

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.04.017

# 掺铅锂小团簇的结构、稳定性和化学键研究

蒋群英, 雷克微

(宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

**摘要:** 采用密度泛函理论的 B3LYP 方法, 对锂原子用全电子 6-311++g(d,p) 基组, 铅原子用 sddall 相对论有效实势基组研究了  $\text{Li}_n\text{Pb}$  ( $n=7\sim 9$ ) 二元团簇较低能量构型的几何结构, 并讨论了能量最低的基态构型的化学键和稳定性. 研究表明, 掺入的铅原子与锂原子之间形成的化学键为共价键, 并且成键的价电子对倾向于铅原子.  $\text{Li}_8\text{Pb}$  二元团簇基态构型的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUOMO)之间的能隙比  $\text{Li}_n\text{Pb}$  ( $n=7, 9$ ) 二元团簇基态构型的大. 此外, 基于对  $\text{Li}_n\text{Pb}$  ( $n=7\sim 9$ ) 二元团簇基态构型平均原子化能、垂直电离能和垂直电子亲和能的计算分析, 得出  $\text{Li}_8\text{Pb}$  二元团簇的基态构型最稳定.

**关键词:** 密度泛函理论; 锂团簇; 基态构型; 稳定性

**中图分类号:** O561.1      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2018)04-0757-08

## Study on structure, stability and chemical bonding of small Pb-doped Li clusters

JIANG Qun-Ying, LEI Ke-Wei

(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

**Abstract:** The geometrical structures of lower energies  $\text{Li}_n\text{Pb}$  ( $n=7\sim 9$ ) binary clusters have been investigated through B3LYP method of density functional theory where the basis set includes the all electrons 6-311++g(d,p) to lithium atom and relativistic effective core potentials to lead atom. Simultaneously, we have studied the chemical bond and stability of the lowest energy structures. The investigations suggest that the chemical bond between the impurity lead atom and lithium atoms is covalent bond, bonding valence electron pair tends to lead atom. The energy gap between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital(LUMO) of  $\text{Li}_8\text{Pb}$  cluster's ground state configuration is larger than those of  $\text{Li}_n\text{Pb}$  ( $n=7, 9$ ) clusters' ones. In addition, based on the atomization energy per atom, vertical ionization energy and vertical electron affinity calculations,  $\text{Li}_8\text{Pb}$  cluster's ground state configuration is the most stable one.

**Keywords:** Density functional theory; Lithium clusters; Ground state configuration; Stability

## 1 引言

团簇是原子在纳米尺度聚集时能呈现独特物理和化学性质的材料<sup>[1-2]</sup>. 锂是金属中最轻的元素, 长期被视为一种近自由电子体系模型, 因此锂基团

簇作为一种讨论重金属团簇电子结构的、既经济又简单的模型而成为常用的研究对象. 已经有大量的实验和理论对纯锂团簇进行了研究<sup>[3-13]</sup>, 如: Boustani 等人<sup>[3]</sup> 基于从头算方法对小锂团簇的电子结构与对称性之间的关系进行了系统研究; Gar-

收稿日期: 2018-02-07

基金项目: 王成宽教育基金

作者简介: 蒋群英(1989-), 女, 四川人, 硕士, 主要研究方向为分子结构. E-mail: 766047318@qq.com

通讯作者: 雷克微. E-mail: 120894735@qq.com

det 等人<sup>[4]</sup>用密度泛函理论研究了小锂团簇增加到 20 个原子时的结构和能量特性; Fournier 等人<sup>[5]</sup>根据 Kohn-Sham 理论利用局域自旋密度和修正过的梯度能量泛函对  $\text{Li}_n$  ( $n=5\sim 20$ ) 团簇进行了研究. 此外, 团簇的物理和化学性质除了随其尺寸发生变化外, 掺杂也将导致团簇的对称性、电子结构、能量性质和热稳定性发生根本改变, 因此针对掺杂锂团簇也有广泛研究<sup>[14-25]</sup>. 如: Sentürk 等人<sup>[14]</sup>用密度泛函方法研究了  $\text{Li}_n\text{Br}$  ( $n=1\sim 8$ ) 团簇的对称结构和稳定性, 得出了掺入的溴原子改变了锂团簇的对称性, 增强了锂团簇的稳定性, 并且对称性随着团簇尺寸增大而降低; Velickovic 等人<sup>[15]</sup>观测了带正电荷的  $\text{Li}_n\text{Br}$  ( $n=2\sim 7$ ) 团簇的构型, 并通过热电离质谱确定了其电离能; Hebant 等人<sup>[16]</sup>根据密度泛函理论并结合热力学计算方法对  $\text{Li}_2\text{Br}$  的相对稳定性进行了研究, 发现  $\text{Li}_2\text{Br}$  在  $\text{Li}-\text{Br}$  之间键长为  $2.38 \text{ \AA}$ ,  $\text{Li}-\text{Br}-\text{Li}$  之间键角为  $72.31^\circ$  时具有  $C_{2v}$  对称性; Velickovic 等人<sup>[17]</sup>从实验和理论上研究了新超价分子  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2\sim 4$ ). 然而, 目前系统研究掺铅锂小团簇的结构并比较其稳定性及化学键还未见文献报道. 为此, 本文通过用密度泛函方法 (B3LYP) 对  $\text{Li}_n\text{Pb}$  ( $n=7\sim 9$ ) 二元团簇分子的结构进行了优化; 找出了能量较低的稳定分子构型; 并且比较分析了基态构型的化学键以及它们的稳定性.

## 2 理论方法

对  $\text{Li}_n\text{Pb}$  ( $n=7\sim 9$ ) 二元团簇的稳定构型进行理论预测使用的理论是密度泛函、电子相关效应是 B3LYP 方法<sup>[26,27]</sup>, 即 Beck 提出的 3 参数交换泛函和 Lee-Yang-Parr 提出的相关泛函. 锂原子由于电子结构比较简单, 仅 3 个电子, 对其用  $6-311++g(d,p)$  全电子基组; 而铅原子的电子数较多, 有 82 个电子, 所以对它采用 sddall 相对论有效实势基组. 首先用 Gaussian 09 附带的 Gaussview 软件对可能的空间构型进行合理构造, 得到输入原子的坐标, 然后用 Gaussian 09 软件包<sup>[28]</sup>提供的 B3LYP 方法进行稳定几何构型优化. 为了验证是否为稳定构型, 对所得到的所有收敛构型都进行了频率计算, 并对有虚频的一阶或多阶鞍点构型都进行了虚频消除. 本文讨论的所有构型均为无虚频稳定构型, 同时对每种构型的多种自旋多重度也进行了研究, 得到能量较低的稳定构型. 然后对构型稳定的分子的能量进行了比较, 将每一个化学组分的

最低能量构型定义为其基态构型, 并对基态构型的电子结构、前线分子轨道及稳定性进行了讨论.

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Li}_9\text{Pb}$ 二元团簇稳定构型的几何分析

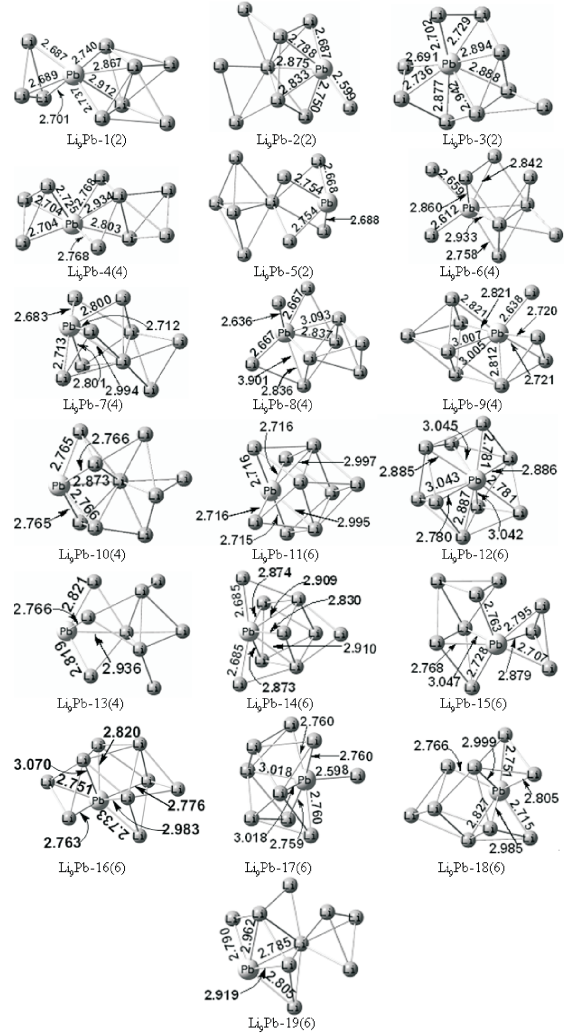


图 1  $\text{Li}_9\text{Pb}$  二元团簇的较低能量稳定构型  
Fig. 1 The lower energy stable geometrical configurations of binary clusters of  $\text{Li}_9\text{Pb}$

$\text{Li}_9\text{Pb}$  锂基掺铅团簇可能的较低能量构型有 19 个, 其中二重态 4 个, 四重态 7 个, 六重态 8 个.  $\text{Li}_9\text{Pb}$  二元团簇的 19 个稳定构型按能量由低到高依次排列于图 1 中, 表 1 列出了它们的总能量 ( $E_T$ )、与基态构型的能量差 ( $\Delta E$ )、总自旋平方的平均值 ( $\langle S^2 \rangle$ ) 以及最低振动频率 ( $\nu$ ). 二重态的  $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$  构型的能量最低, 为其基态构型, 它的最低振动频率为  $23 \text{ cm}^{-1}$ . 该构型以铅原子为连接桥梁, 由左右两部分立体结构组成. 铅原子与左边的 3 个锂原子形成 1 个四面体, 与右边的 6 个锂原子形成 1 个十面体. 其中铅原子与 7 个锂原子距离

较近, 分别为 2.687、2.689、2.701、2.737、2.912、2.867 和 2.740 Å。也就是说, 7 个锂原子与铅原子成键, 它们应该都是一重键。在其它可能的稳定构型中, 四重态的  $\text{Li}_9\text{Pb}-4(4)$  构型与基态构型  $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$  的结构相似, 但其能量比二重态的  $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$  高  $9.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 最低振动频率也增大到  $31 \text{ cm}^{-1}$ , 而且铅原子与它周围相应的锂原子之间的键长也稍有增加, 分别为 2.725、2.704、2.704、2.768、2.803、2.934 和 2.768 Å, 同时它具有比  $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$  构型更高的  $C_s$  对称性。二重态的  $\text{Li}_9\text{Pb}-2(2)$  构型其能量比基态构型的高  $3.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该构型中有 4 个锂原子与铅原子接近于 1 个平面, 平面上下接近中心位置各有 1 个锂原子, 这样就构成一个十面体, 剩下 3 个锂原子分别与十面体表面的 3 个三角形构成 3 个四面体。

表 1  $\text{Li}_9\text{Pb}$  二元团簇稳定构型的总能量、能量差、总自旋平方的平均值以及最低振动频率

Tab. 1 Total energies, energy differences, average value of square of total spin magnetic moment and lowest vibrational frequencies of binary clusters of  $\text{Li}_9\text{Pb}$

| 构型                           | $E_T / (\text{a. u.})$ | $\Delta E / (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\langle S^2 \rangle$ | $\nu / \text{cm}^{-1}$ |
|------------------------------|------------------------|--|-----------------------|------------------------|
| $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$  | -71.23704              | 0.0  | 0.76                  | 23                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-2(2)$  | -71.23151              | 3.5  | 0.81                  | 52                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-3(2)$  | -71.22701              | 6.3  | 0.93                  | 36                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-4(4)$  | -71.22134              | 9.9  | 3.78                  | 31                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-5(2)$  | -71.22059              | 10.3   | 0.80                  | 43                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-6(4)$  | -71.21654              | 12.9   | 3.76                  | 47                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-7(4)$  | -71.21556              | 13.5   | 3.80                  | 50                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-8(4)$  | -71.21435              | 14.2   | 3.78                  | 25                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-9(4)$  | -71.21270              | 15.3   | 3.79                  | 15                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-10(4)$ | -71.20771              | 18.4   | 3.79                  | 50                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-11(6)$ | -71.19780              | 24.6   | 8.76                  | 61                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-12(6)$ | -71.19616              | 25.7   | 8.76                  | 79                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-13(4)$ | -71.19465              | 26.6   | 3.87                  | 28                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-14(6)$ | -71.19363              | 27.2   | 8.76                  | 39                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-15(6)$ | -71.19308              | 27.6   | 8.76                  | 46                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-16(6)$ | -71.19177              | 28.4   | 8.76                  | 48                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-17(6)$ | -71.19161              | 28.5   | 8.77                  | 20                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-18(6)$ | -71.18359              | 33.5   | 8.76                  | 26                     |
| $\text{Li}_9\text{Pb}-19(6)$ | -71.17444              | 39.3   | 8.77                  | 49                     |

比较  $\text{Li}_9\text{Pb}$  二元团簇所有稳定构型的几何结构发现, 六重态的  $\text{Li}_9\text{Pb}-11(6)$  构型具有比其它构型更高的  $C_{2v}$  对称性, 六重态的  $\text{Li}_9\text{Pb}-12(6)$  构型具有  $C_3$  对称性, 而  $\text{Li}_9\text{Pb}-4(4)$ 、 $\text{Li}_9\text{Pb}-5(2)$ 、 $\text{Li}_9\text{Pb}-7(4)$ 、 $\text{Li}_9\text{Pb}-10(4)$  和  $\text{Li}_9\text{Pb}-17(6)$  构型

都具有  $C_s$  对称。  $\text{Li}_9\text{Pb}-11(6)$  构型中铅原子与右边的 5 个锂原子构成一个八面体, 另外与铅原子共面的 4 个锂原子分别与八面体表面的 4 个三角形构成 4 个四面体。此外, 所有的稳定构型虽然几何构型有所不同, 但有些构型的能量很接近。  $\text{Li}_9\text{Pb}-5(2)$  构型的能量比基态构型的高  $13.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而仅比  $\text{Li}_9\text{Pb}-4(4)$  构型的能量高  $0.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。三个四重态的构型  $\text{Li}_9\text{Pb}-6(4)$ 、 $\text{Li}_9\text{Pb}-7(4)$  和  $\text{Li}_9\text{Pb}-8(4)$  相邻两者之间能量差相近,  $\text{Li}_9\text{Pb}-7(4)$  构型的能量比  $\text{Li}_9\text{Pb}-6(4)$  构型的高  $0.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Li}_9\text{Pb}-8(4)$  构型的能量比  $\text{Li}_9\text{Pb}-7(4)$  构型的高  $0.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。  $\text{Li}_9\text{Pb}-12(6)$ 、 $\text{Li}_9\text{Pb}-13(4)$ 、 $\text{Li}_9\text{Pb}-14(6)$ 、 $\text{Li}_9\text{Pb}-15(6)$ 、 $\text{Li}_9\text{Pb}-16(6)$  和  $\text{Li}_9\text{Pb}-17(6)$  六个构型相邻两者之间能量差也很接近, 并呈现出逐渐减小的趋势, 其中  $\text{Li}_9\text{Pb}-16(6)$  构型和  $\text{Li}_9\text{Pb}-17(6)$  构型的能量最为相近, 前者只比后者低  $0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

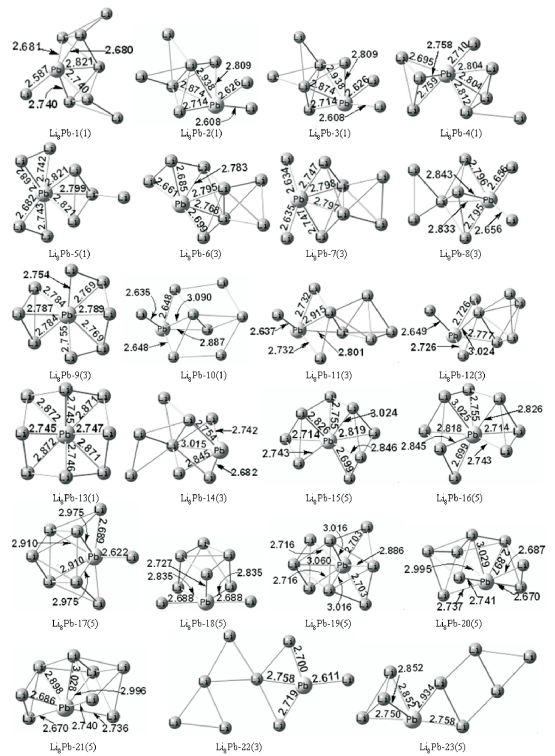


图 2  $\text{Li}_9\text{Pb}$  二元团簇的较低能量稳定构型  
Fig. 2 The lower energy stable geometrical configurations of binary clusters of  $\text{Li}_9\text{Pb}$

### 3.2 $\text{Li}_8\text{Pb}$ 二元团簇稳定构型的几何分析

$\text{Li}_8\text{Pb}$  锂基掺铅团簇共得到 23 个较低能量构型, 其中一重态有 7 个, 三重态有 8 个, 五重态有 8 个。图 2 为  $\text{Li}_8\text{Pb}$  二元团簇的 23 个稳定构型, 并按能量由低到高排列, 其中能量最低的一重态的

$\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$  构型为其基态构型, 它的最低振动频率为  $24\text{ cm}^{-1}$ . 表 2 列出了  $\text{Li}_8\text{Pb}$  二元团簇稳定构型的总能量( $E_T$ )、与基态构型的能量差( $\Delta E$ )、总自旋平方的平均值( $\langle S^2 \rangle$ )以及最低振动频率( $\nu$ ). 一重态的  $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$  构型具有  $C_s$  对称性, 其中有 4 个锂原子近似构成 1 个四边形, 在这个四边形大约中心位置的左右两侧各有 1 个铅原子与 1 个锂原子, 它们与近似共面的 4 个锂原子构成八面体结构, 另外 3 个锂原子分别与这个八面体表面的 3 个三角形构成 3 个四面体. 在所有的 8 个锂原子中有 6 个与铅原子距离较近, 即与铅原子成键, 键长分别为  $2.680$ 、 $2.681$ 、 $2.587$ 、 $2.740$ 、 $2.740$  和  $2.821\text{ \AA}$ .

表 2  $\text{Li}_8\text{Pb}$  二元团簇稳定构型的总能量、能量差、总自旋平方的平均值以及最低振动频率

Tab. 2 Total energies, energy differences, average value of square of total spin magnetic moment and lowest vibrational frequencies of binary clusters of  $\text{Li}_8\text{Pb}$

| 构型                           | $E_T/(\text{a. u.})$ | $\Delta E/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\langle S^2 \rangle$ | $\nu/\text{cm}^{-1}$ |
|------------------------------|----------------------|--|-----------------------|----------------------|
| $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$  | -63.70389            | 0.0  | 0.00                  | 24                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-2(1)$  | -63.70287            | 0.6  | 0.00                  | 30                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-3(1)$  | -63.70287            | 0.6  | 0.00                  | 30                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-4(1)$  | -63.70207            | 1.1  | 0.00                  | 32                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-5(1)$  | -63.69993            | 2.5  | 0.00                  | 46                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-6(3)$  | -63.69363            | 6.4  | 2.02                  | 44                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-7(3)$  | -63.69208            | 7.4  | 2.03                  | 50                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-8(3)$  | -63.69086            | 8.2  | 2.02                  | 24                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-9(3)$  | -63.68882            | 9.5  | 2.07                  | 39                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-10(1)$ | -63.68695            | 10.6   | 0.00                  | 49                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-11(3)$ | -63.68535            | 11.6   | 2.04                  | 52                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-12(3)$ | -63.68518            | 11.7   | 2.04                  | 55                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-13(1)$ | -63.68366            | 12.7   | 0.00                  | 14                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-14(3)$ | -63.67843            | 16.0   | 2.05                  | 29                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-15(5)$ | -63.67476            | 18.3   | 6.01                  | 33                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-16(5)$ | -63.67476            | 18.3   | 6.01                  | 33                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-17(5)$ | -63.67292            | 19.4   | 6.01                  | 61                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-18(5)$ | -63.67224            | 19.9   | 6.01                  | 42                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-19(5)$ | -63.67090            | 20.7   | 6.01                  | 37                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-20(5)$ | -63.67025            | 21.1   | 6.01                  | 17                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-21(5)$ | -63.67025            | 21.1   | 6.01                  | 17                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-22(3)$ | -63.64596            | 36.4   | 2.04                  | 13                   |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-23(5)$ | -63.64017            | 40.0   | 6.03                  | 21                   |

比较所有稳定构型的几何结构可知, 三重态的  $\text{Li}_8\text{Pb}-7(3)$  构型和一重态的  $\text{Li}_8\text{Pb}-13(1)$  构型具

有  $C_2$  对称性, 而基态构型  $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$  和较低能量构型  $\text{Li}_8\text{Pb}-4(1)$ 、 $\text{Li}_8\text{Pb}-5(1)$ 、 $\text{Li}_8\text{Pb}-10(1)$ 、 $\text{Li}_8\text{Pb}-11(3)$ 、 $\text{Li}_8\text{Pb}-12(3)$ 、 $\text{Li}_8\text{Pb}-17(5)$ 、 $\text{Li}_8\text{Pb}-18(5)$ 、 $\text{Li}_8\text{Pb}-19(5)$ 、 $\text{Li}_8\text{Pb}-22(3)$  和  $\text{Li}_8\text{Pb}-23(5)$  具有  $C_s$  对称. 该构型中所有原子基本上都处于 1 个平面上, 其中 3 个锂原子近似与铅原子在 1 条线上. 离铅原子较近的有 4 个锂原子, 距离分别为  $2.700$ 、 $2.758$ 、 $2.719$  和  $2.611\text{ \AA}$ . 五重态的  $\text{Li}_8\text{Pb}-23(5)$  构型中铅原子与左边的 3 个锂原子构成 1 个四面体, 与右边的 5 个锂原子近似处于 1 个平面上, 形成的这个平面结构由 2 个三角形和 1 个四边形组成.

### 3.3 $\text{Li}_7\text{Pb}$ 二元团簇稳定构型的几何分析

$\text{Li}_7\text{Pb}$  锂基掺铅团簇的较低能量构型有 3 个, 其中二重态 2 个, 四重态 1 个. 图 3 为  $\text{Li}_7\text{Pb}$  二元团簇按能量由低到高排列的稳定构型, 基态构型为能量最低的二重态  $\text{Li}_7\text{Pb}-1(2)$  构型. 表 3 列出了各构型的总能量( $E_T$ )、与基态构型的能量差( $\Delta E$ )、总自旋平方的平均值( $\langle S^2 \rangle$ )以及最低振动频率( $\nu$ ). 二重态  $\text{Li}_7\text{Pb}-1(2)$  构型中所有的锂原子均和铅原子成键, 键长分别为  $2.810$ 、 $2.765$ 、 $2.765$ 、 $2.717$ 、 $2.716$  和  $2.765\text{ \AA}$ , 其最低振动频率为  $39\text{ cm}^{-1}$ . 它具有  $C_{2v}$  对称性, 其中铅原子与上面的 5 个锂原子形成 2 个共用 1 条棱边的四面体, 剩下的 2 个锂原子分别与这 2 个四面体表面的 1 个三角形构成 2 个四面体结构.

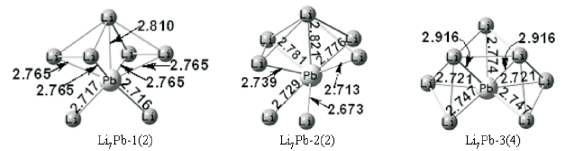


图 3  $\text{Li}_7\text{Pb}$  二元团簇的较低能量稳定构型

Fig. 3 The lower energy stable geometrical configurations of binary clusters of  $\text{Li}_7\text{Pb}$

表 3  $\text{Li}_7\text{Pb}$  二元团簇稳定构型的总能量、能量差、总自旋平方的平均值以及最低振动频率

Tab. 3 Total energies, energy differences, average value of square of total spin magnetic moment and lowest vibrational frequencies of binary clusters of  $\text{Li}_7\text{Pb}$

| 构型                          | $E_T/(\text{a. u.})$ | $\Delta E/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\langle S^2 \rangle$ | $\nu/\text{cm}^{-1}$ |
|-----------------------------|----------------------|--|-----------------------|----------------------|
| $\text{Li}_7\text{Pb}-1(2)$ | -56.16741            | 0.0  | 0.86                  | 39                   |
| $\text{Li}_7\text{Pb}-2(2)$ | -56.16485            | 1.6  | 0.89                  | 37                   |
| $\text{Li}_7\text{Pb}-3(4)$ | -56.15210            | 9.6  | 3.76                  | 20                   |

二重态的  $\text{Li}_7\text{Pb}-2(2)$  构型与前一个构型的结构相似, 也是铅原子与 5 个锂原子形成 2 个共用



1 条棱边的四面体,但剩下的 2 个锂原子与其中 1 个四面体的 1 条棱边形成 1 个四面体,而且它不具有对称性. 四重态的  $\text{Li}_7\text{Pb}-3(4)$  构型具有  $C_s$  对称性,铅原子与周围的 7 个锂原子形成 3 个四面体,左右两边的 2 个四面体与中间的四面体可由另外 2 个四面体连接. 它的能量比基态构型的高  $9.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 4 基态构型的总电子密度、化学键分析

用 Gaussian 软件的附带软件 Gaussianview 分别计算了  $\text{Li}_9\text{Pb}$ 、 $\text{Li}_8\text{Pb}$ 、 $\text{Li}_7\text{Pb}$  三个二元团簇的基态构型  $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$ 、 $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$  和  $\text{Li}_7\text{Pb}-1(2)$  的总电子密度,并分别取密度值 0.015、0.025、0.035 绘制这三个基态构型的等电子密度面,如图 4 所示. 从图中可以看出,随着总电子密度依次增大,三个基态构型的等电子密度面都逐渐向着铅原子收缩,表明铅原子周围的总电子密度比与它成键的锂原子要大.

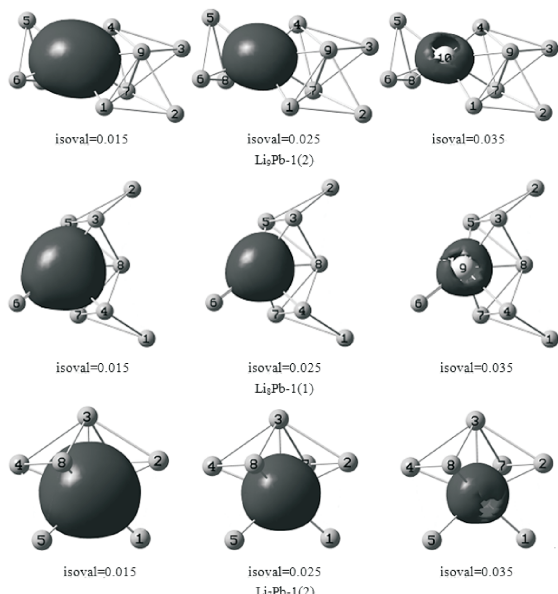


图 4  $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$ 、 $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$ 、 $\text{Li}_7\text{Pb}-1(2)$  基态构型的等电子密度图  
Fig. 4 The isoelectronic density maps of ground binary clusters of  $\text{Li}_n\text{Pb}$  ( $n=7\sim 9$ )

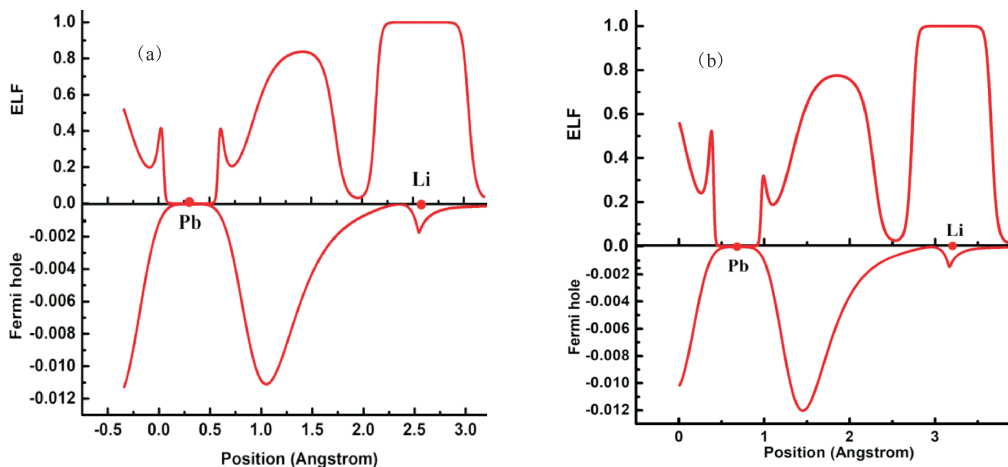


图 5  $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$  基态构型的 ELF 和费米空穴函数: (a)最短 Pb-Li 键; (b)最长 Pb-Li 键  
Fig. 5 The values of ELF functions and fermi hole functions of ground  $\text{Li}_9\text{Pb}$ : (a) the shortest bond length of Pb-Li bond; (b) the longest bond length of Pb-Li bond

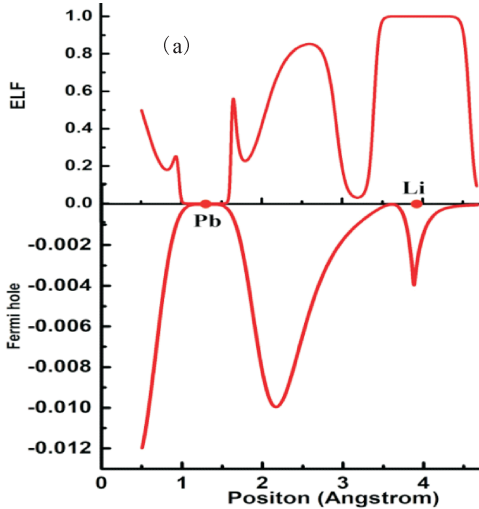
讨论了  $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$ 、 $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$ 、 $\text{Li}_7\text{Pb}-1(2)$  基态构型的电子局域化函数(ELF)和费米空穴函数. 因为在计算时对铅原子采用了 sddall 相对论有效实势基组理论,忽略其内层电子,所以在下面的图中铅原子周围的 ELF 和费米空穴函数均为 0. 在这里只讨论键长最短和最长的铅、锂原子之间的 ELF 和费米空穴函数.

图 5(a)显示了  $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$  基态构型中铅原子标号为 5 的锂原子与标号为 10 的铅原子成键方向的 ELF 和费米空穴函数,这两个原子距离最近,为  $2.687 \text{ \AA}$ . 在 X 轴方向上  $2.120 \text{ \AA}$  处,铅、锂原子

之间的 ELF 值取得最大值,为  $0.837 \text{ a. u.}$  图 5 (b)为该构型中原子标号为 7 的锂原子和标号为 10 的铅原子连线上的 ELF 和费米空穴函数. 这个锂原子与铅原子之间的键长是所有 Pb-Li 键中最长的,为  $2.912 \text{ \AA}$ . 该图中 ELF 和费米空穴函数的曲线形状与图 5(a)的很相似,只是铅、锂原子之间的 ELF 最大值右移到  $2.161 \text{ \AA}$ ,即偏离铅原子,并且最大值也减小为  $0.775 \text{ a. u.}$ ,而费米空穴函数绝对值的最大值增大.

在  $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$  基态构型中,与铅原子成键的 6 个锂原子中键长最短的是原子标号为 6 的锂原子,

键长最长的是原子标号为 8 的锂原子,相应的键长分别为 2.587 和 2.821 Å. 图 5(a)和图 5(b)分别展示了铅原子标号为 6、8 的锂原子与标号为 9 的铅原子成键方向的 ELF 和费米空穴函数. 图 6(a)正半部分中,在 X 轴的值等于 2.093 Å 的位置,



铅、锂原子之间的 ELF 取最大值 0.852 a. u., 而图 6(b)正半部分中铅、锂原子之间的 ELF 的最大值减小为 0.780 a. u., 并右移到 2.150 Å. 对于图 6(a)、6(b)负半部分,明显后者铅、锂原子之间的费米空穴函数绝对值的最大值更大.

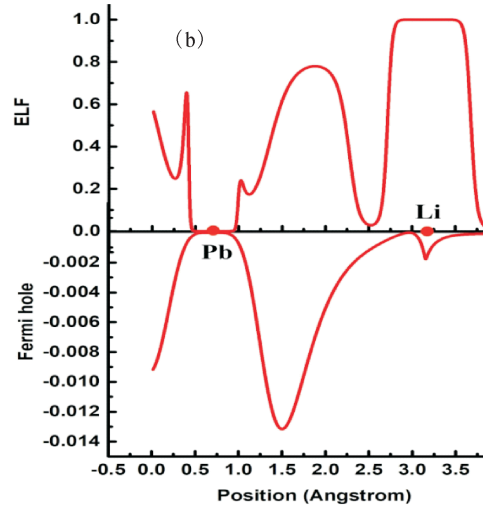


图 6  $\text{Li}_8\text{Pb-1(1)}$ 基态构型的 ELF 和费米空穴函数: (a)最短 Pb-Li 键; (b)最长 Pb-Li 键

Fig. 6 The values of ELF functions and fermi hole functions of ground  $\text{Li}_8\text{Pb}$ ; (a) the shortest bond length of Pb-Li bond; (b) the longest bond length of Pb-Li bond

在  $\text{Li}_7\text{Pb-1(2)}$ 基态构型中,原子标号为 1、3 的锂原子分别与铅原子形成最短和最长的 Pb-Li 键. 铅原子与和它形成最短、最长化学键的锂原子之间的 ELF 曲线大致相同,只是前者铅、锂原子之间的 ELF 最大值 0.839 a. u. 在 X 轴的值 2.133 Å 处取得,而后者两原子之间的 ELF 最大值在略微左

移至 2.113 Å 的同时减小为 0.782 a. u., 如图 7(a)、7(b)正半部分所示. 两图负半部分的费米空穴函数差别很大,键长最短的铅、锂原子之间的费米空穴函数绝对值比键长最长的铅、锂原子之间的费米空穴函数绝对值小很多.

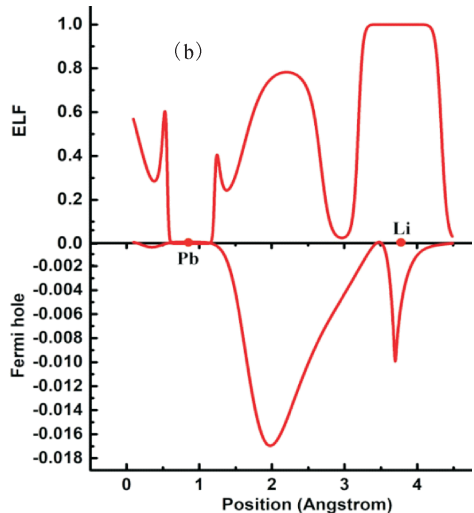
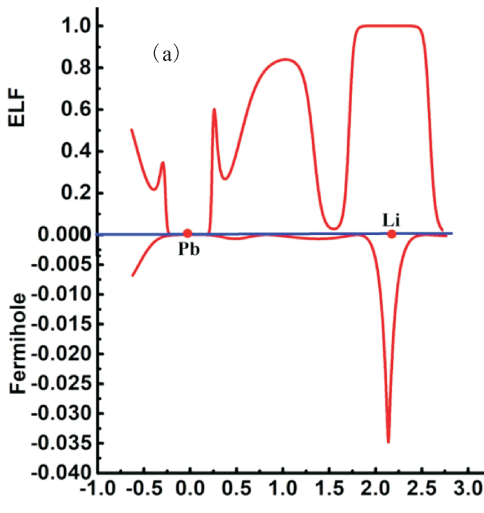


图 7  $\text{Li}_7\text{Pb-1(2)}$ 基态构型的 ELF 和费米空穴函数: (a)最短 Pb-Li 键; (b)最长 Pb-Li 键

Fig. 7 The values of ELF functions and fermi hole functions of ground  $\text{Li}_7\text{Pb}$ ; (a) the shortest bond length of Pb-Li bond; (b) the longest bond length of Pb-Li bond

## 5 基态构型的稳定性

为研究  $\text{Li}_n\text{Pb}(n=7\sim 9)$  二元团簇基态构型的稳定性, 表 4 分别列出了  $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$ 、 $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$ 、 $\text{Li}_7\text{Pb}-1(2)$  基态构型的平均原子化能 ( $\langle E_a \rangle$ )、垂直电离能 ( $E_{V1}$ )、垂直电子亲和能 ( $E_{VA}$ )。从给出的数据可以看出, 锂原子数目从 9 个减少到 7 个时, 相应基态构型的平均原子化能也减小, 分别为 26.05、26.03 和 25.74  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。平均原子化能越高表明将该构型分解为单个原子所需要的能量越大。  $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$  构型和  $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$  构型的平均原子化能很相近, 只相差 0.02  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 说明两者都不易被分解。在表 4 第二列中  $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$  基态构型的垂直电离能最大, 为 99.11  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 说明该基态构型较另外两个构型更不易失去一个电子, 而  $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$  基态构型的垂直电离能最小, 最易失去一个电子而带一个单位正电荷。同时由表 4 第 3 列可知,  $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$  构型的垂直电子亲和能最小, 为 15.25  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因为垂直电子亲和能越小表明该构型在得到一个电子时所放出的能量越小, 所以  $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$  构型相对更不易得到一个电子。通过以上分析可以得出  $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$  构型稳定性最高。此外比较三者的摩尔热容 ( $C_V$ ) 可知, 随着锂原子数目的减少, 相应基态构型的摩尔热容也减小。同时从表 5 给出的各 HOMO、LUMO 的能量及能隙可知,  $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$  基态构型的 HOMO 和 LUMO 之间的能隙最大, 为 4.37 eV, 说明它在参与化学反应时需要比另外两个基态构型更大的能量才能把电子激发到新的轨道上。

表 4  $\text{Li}_n\text{Pb}(n=7\sim 9)$  团簇基态构型的平均原子化能、垂直电离能、垂直电子亲和能和摩尔热容

Tab. 4 The average atomization energies, vertical detachment energies, vertical electron affinity and molecular heat capacities of binary clusters of  $\text{Li}_n\text{Pb}(n=7\sim 9)$

| 构型                          | $\langle E_a \rangle /$<br>( $\text{kcal} \cdot$<br>$\text{mol}^{-1}$ ) | $E_{V1} /$<br>( $\text{kcal} \cdot$<br>$\text{mol}^{-1}$ ) | $E_{VA} /$<br>( $\text{kcal} \cdot$<br>$\text{mol}^{-1}$ ) | $C_V /$<br>( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot$<br>$\text{K}^{-1}$ ) |
|-----------------------------|---|--|--|--|
| $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$ | 26.05   | 90.50  | 21.14  | 49.29  |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$ | 26.03   | 99.11  | 15.25  | 43.83  |
| $\text{Li}_7\text{Pb}-1(2)$ | 25.74   | 91.75  | 16.98  | 38.72  |

表 5  $\text{Li}_n\text{Pb}(n=7\sim 9)$  二元团簇基态构型的 HOMO 和 LUMO 的能量及其能隙

Tab. 5 HOMO and LUOMO energies and its gaps between them of binary clusters of  $\text{Li}_n\text{Pb}(n=7\sim 9)$

| 构型                          | $E_{\text{HOMO}} / (\text{eV})$ | $E_{\text{LUMO}} / (\text{eV})$ | $E_g / (\text{eV})$ |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$ | -2.88                           | -1.57                           | 1.32                |
| $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$ | -3.15                           | 1.22                            | 4.37                |
| $\text{Li}_7\text{Pb}-1(2)$ | -2.81                           | -1.65                           | 1.16                |

## 6 结 论

采用密度泛函 (DFT) 对掺铅锂小团簇的结构、稳定性和化学键研究。得到以下结论:  $\text{Li}_9\text{Pb}$ 、 $\text{Li}_8\text{Pb}$ 、 $\text{Li}_7\text{Pb}$  三个二元团簇的基态构型分别为  $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$ 、 $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$ 、 $\text{Li}_7\text{Pb}-1(2)$ 。  $\text{Li}_9\text{Pb}-1(2)$  构型分别由铅原子与 3 个锂原子形成的 1 个四面体和铅原子与 6 个锂原子形成的 1 个十面体组成;  $\text{Li}_8\text{Pb}-1(1)$  构型具有  $C_s$  对称性, 铅原子与 5 个锂原子构成 1 个八面体, 剩下的 3 个锂原子分别与这个八面体表面的 3 个三角形构成 3 个四面体;  $\text{Li}_7\text{Pb}-1(2)$  构型具有更高的  $C_{2v}$  对称性, 它的铅原子与所有的锂原子均成键; 铅原子与其中 5 个锂原子形成 2 个共用 1 条棱边的四面体, 剩下的 2 个锂原子则分别与这 2 个四面体表面的 1 个三角形构成 2 个四面体结构; 掺铅锂小团簇中铅原子与锂原子之间形成的化学键为共价键, 并且成键的价电子对倾向于铅原子;  $\text{Li}_8\text{Pb}$  二元团簇基态构型的 HOMO 和 LUMO 之间的能隙最大, 说明它在参与化学反应时需要比  $\text{Li}_7\text{Pb}$ 、 $\text{Li}_9\text{Pb}$  二元团簇基态构型更大的能量才能把电子激发到新的轨道上; 基于对  $\text{Li}_n\text{Pb}(n=7\sim 9)$  二元团簇基态构型平均原子化能, 垂直电离能, 垂直电子亲和能的计算分析, 得出  $\text{Li}_8\text{Pb}$  二元团簇的基态构型最稳定。

### 参考文献:

- [1] 谢建明, 汪恒, 刘成林. Mn 掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇结构和磁性质 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 129.
- [2] 陈红霞, 巢丽洁. 中等尺寸 ZnSe 团簇结构稳定性和电子性质研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 1250.
- [3] Boustani I, Pewestorf W, Fantucci P, *et al.* Systematic ab initio configuration-interaction study of alkali-metal clusters: relation between electronic structure and geometry of small Li clusters [J]. Phys Rev B, 1987, 35: 9437.
- [4] Gardet G, Rogemond F, Chermette H J. Density functional theory study of some structural and energetic properties of small lithium clusters [J]. J Chem Phys, 1996, 105: 9933.
- [5] Fournier R, Cheng J B Y, Wong A. Theoretical study of the structure of lithium clusters [J]. J Chem Phys, 2003, 119: 9444.
- [6] Jones R O, Lichtenstein A I, Hutter J. Density functional study of structure and bonding in lithium clusters

- $\text{Li}_n$  and their oxides  $\text{Li}_n\text{O}$  [J]. *J Chem Phys*, 1997, 106: 4566.
- [7] Temelso B, Sherrill C D. High accuracy ab initio studies of  $\text{Li}_6^+$ ,  $\text{Li}_6^-$ , and three isomers of  $\text{Li}_6$  [J]. *J Chem Phys*, 2005, 122: 064315.
- [8] Jose K V J, Gadre S R. Electrostatic guidelines and molecular tailoring for density functional investigation of structures and energetics of  $(\text{Li})_n$  clusters [J]. *J Chem Phys*, 2008, 129: 1643314.
- [9] Goel N, Gautam S, Dharamvir K. Density functional studies of  $\text{Li}_N$  and  $\text{Li}_N^+$  ( $N=2-30$ ) clusters: structure, binding and charge distribution [J]. *Int J Quantum Chem*, 2012, 112: 575.
- [10] Yepes D, Kirk S R, Jenkins S, *et al.* Structures, energies and bonding in neutral and charged Li microclusters [J]. *J Mol Model*, 2012, 18: 4171.
- [11] Rousseau R, Marx D. Ab initio calculations on small lithium clusters [J]. *Phys Rev A*, 1997, 56: 617.
- [12] Grassi A, Lombardo G M, Angilella G G N, *et al.* Equilibrium geometries of low-lying isomers of some Li clusters, within Hartree-Fock theory plus bond order or MP2 correlation corrections [J]. *J Chem Phys*, 2004, 120: 11615.
- [13] Wang F, Andriopoulos N, Wright N, *et al.* The electronic structure of small lithium clusters [J]. *J Cluster Sci*, 1991, 2: 203.
- [14] Sentürk S, Ünal A, Kalfa O M. Density functional study of bromine-doped lithium clusters [J]. *Comput Theor Chem*, 2013, 1023: 46.
- [15] Velickovic S R, Dustebek J B, Veljkovic F M, *et al.* Formation of positive cluster ions  $\text{Li}_n\text{Br}$  ( $n=2\sim 7$ ) and ionization energies studied by thermal ionization mass spectrometry [J]. *J Mass Spectrom*, 2012, 47: 627.
- [16] Hebant P, Picard G S. Conformational and thermodynamic studies of alkaline subhalides  $M_2X$  ( $M=\text{Li, Na, K, Rb}$ ;  $X=\text{F, Cl, Br, I}$ ) [J]. *J Mol Struct: Theochem*, 1997, 390: 121.
- [17] Velickovic S R, Koteski V J, Beloševic Cavor J N, *et al.* Experimental and theoretical investigation of new hypervalent molecules  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2-4$ ) [J]. *Chem Phys Lett*, 2007, 448: 151.
- [18] Şentürk S. A density functional study of  $\text{Li}_n\text{Cl}$  ( $n=1-7$ ) clusters [J]. *Z Naturforsch*, 2011, 66: 372.
- [19] Dustebek J, Milovanovic M, Jerosimic S, *et al.* Theoretical and experimental study of the non-stoichiometric  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n=3$  and 5) clusters [J]. *Chem Phys Lett*, 2013, 556: 380.
- [20] Aguado A, Ayuela A, Lopez J M, *et al.* Structure and bonding in small neutral alkali halide clusters [J]. *Phys Rev B*, 1997, 56: 15353.
- [21] Gautam S, Dharamvir K, Goel N. Structural evolution and stability of hydrogenated  $\text{Li}_n$  ( $n=1-30$ ) clusters: a density functional study [J]. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 6383.
- [22] Xi Y J, Li Y, Wu D, *et al.* Theoretical study of the  $\text{COLi}_n$  complexes: interaction between carbon monoxide and lithium clusters of different sizes [J]. *Comput Theor Chem*, 2012, 994: 6.
- [23] Cheng V K W, Rose J P, Berry R S. Isomers of  $(\text{LiBr})_n$   $n=4, 5, 8$  and their interconversion [J]. *Z Phys D*, 1993, 26: 195.
- [24] Chauhan R S, Sharma S C, Sharma S B, *et al.* Analysis of polarizabilities, potentials, and geometries of alkali-halide dimers [J]. *J Chem Phys*, 1991, 95: 4397.
- [25] Velickovic S, Djordjevic V, Cveticanin J, *et al.* Ionization energies of  $\text{Li}_n\text{X}$  ( $n=2, 3$ ;  $X=\text{Cl, Br, I}$ ) molecules [J]. *Rapid Commun Mass Sp*, 2006, 20: 3151.
- [26] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648.
- [27] Lee T J, Rendell A P, Taylor P R. Comparison of the quadratic configuration interaction and coupled-cluster approaches to electron correlation including the effect of triple excitations [J]. *J Phys Chem*, 1990, 94: 5463.
- [28] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 09, Revision A. 02 [CP/OL]. Wallingford CT: Gaussian Inc, 2009.

#### 引用本文格式:

中文: 蒋群英, 雷克微. 掺铅锂小团簇的结构、稳定性和化学键研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 757.

英文: Jiang Q Y, Lei K W. Study on structure, stability and chemical bonding of small Pb-doped Li clusters [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2018, 55: 757.