[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

PdO^{0,±1}, PdH^{0,±1} 及 PdOH 分子结构和电子性质的从头计算

孙希媛 杜际广 蒋 刚*

(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

摘要: 利用多种从头计算方法对 PdO^{0,±1}, PdH^{0,±1} 以及 PdOH 的结构和电子性质进行了理论研究. 优化了 PdO 分子两个能量相近的态(³Π 和 ³Σ⁻), 结果表明 PdO 的 ³Π 态较 ³Σ⁻ 态更为稳定, 在单双激发耦合簇理论(CCS D)水平下 ³Σ⁻ 态的总能量比 ³Π 态的高出 0.286 eV. 在结构优化的基础上计算了 PdO 以及 PdH 的绝热电离能(AIE)和电子亲和能(AEA), 计算结果与实验值符合得很好. PdOH 的基态为 C_s 对称性的角型结构 Pd—OH(²A' 态), 另外还优化得到两个 ²A'' 态的亚稳结构, 分别对应于 Pd—OH 和 O—Pd—H, CCSD 水平下两个亚稳态的总能量较基态分别高 0.405 和 2.284 eV, 优化得到了连接这两个 ²A'' 态的过渡态, 并计算了相应的反应能垒.

关键词: 从头计算; 过渡态; 电子性质; 分子轨道; 能垒; 内禀反应坐标计算

中图分类号: O641

Ab initio Investigation of the Structures and Electronic Properties of PdO^{0,±1}, PdH^{0,±1} and PdOH Molecules

SUN Xi-Yuan DU Ji-Guang JIANG Gang*

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China)

Abstract: Several *ab initio* methods were employed to investigate the structures and electronic properties of PdO^{0,±1}, PdH^{0,±1}, and PdOH. Two states (³Π and ³Σ⁻) with similar energies were found for PdO. Energetically, the ³Π state is more favored compared to the ³Σ⁻ state. At the coupled-cluster method with single and double excitations (CCSD) level of theory, the ³Σ⁻ state is 0.286 eV higher in total energy than the ³Π state. Based on the favored structures, we calculated the adiabatic ionization energies (AIE) and electronic affinities (AEA) of the PdO and PdH molecules. Our calculated values of AIE and AEA are in good agreement with the available experimental values. Geometry optimization result showed the ground state of PdOH to be a non-linear Pd—OH (²A') structure with C_s symmetry. In addition, we obtained two metastable structures Pd—OH (²A'') and O—Pd—H (²A''). We optimized the transition state connecting these two metastable states and calculated the corresponding energy barrier.

Key Words: *Ab initio*; Transition state; Electronic property; Molecular orbital; Energy barrier; Internal reaction coordinate calculation

钯及其化合物具有独特的性质, 一直被广泛应用于表面化学、催化科学等众多领域. 其中, 钯合金膜良好的分离氢的能力使其在氢同位素的纯化与分离、高纯氢的提取、工业生产中氢的分离回收等领域备受关注^[1–3]. 但空气中的杂质气体(CO, H₂O, O₂等)会吸附到钯合金表面, 导致合金膜中毒从而严重影响其渗氢效率, 因此研究杂质气体在金属膜表面的吸

附对于提高合金膜的使用效率具有重要意义.

在众多引起膜中毒的杂质气体中, 水蒸汽在金属膜表面的吸附机理较为复杂. 实验对 H₂O 在多晶钯膜表面的研究表明, 温度为 77 K 时 H₂O 分子可以吸附到膜表面, 但温度升至 473 K 时 H₂O 分子在膜表面会发生解离, 使得膜表面吸附的氧原子增加^[4]. 基于此, Alfonso^[5]曾用密度泛函方法计算了

Received: June 25, 2009; Revised: October 30, 2009; Published on Web: December 2, 2009.

*Corresponding author. Email: gjiang@scu.edu.cn; Tel: +86-28-85408810

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

H₂O分子在钯表面解离时的能垒、吸附热等, 计算结果表明水分子的离解产物O原子可以稳定吸附到膜表面而引起中毒. 在我们以前的研究^[6]中, 理论计算了H₂O分子以及离解产物(OH, O)在Pd表面吸附的热力学行为, 结果同样表明离解产物OH及O较H₂O更容易稳定地吸附在Pd表面. 另外, Cao等^[7]也从理论上计算了H₂O在钯表面的吸附和解离过程, 并给出了H₂O与OH在各种条件下的吸附位置.

为了进一步了解H₂O及其离解产物OH等在钯表面的吸附行为, 本文对Pd与H₂O分子的离解产物O、H以及OH形成的化合物分子进行了研究. 钯的氧化物的基态研究在理论上一直存在争议, 众多理论研究表明PdO存在两个能量相近的态,³Σ⁻和³Π. Chung等^[8]利用梯度修正的相对论密度泛函计算了钯的氧化物, 结果显示³Σ⁻态为基态,³Π在能量上要高0.700 eV左右. 然而, Broclawik等^[9]在随后的理论研究中表明³Π态的能量较³Σ⁻态的能量低0.020–0.040 eV. 1999年, Klopčic等^[10]利用光电子能谱实验得到³Σ⁻态的能量较³Π态低0.210 eV, 同时他们预测得到PdO的基态为³Π_{3/2}. 对于PdH的实验和理论研究均已比较成熟, 我们在以前的理论研究^[11]中也曾用密度泛函方法计算了PdH基态的电子结构等性质. 本文利用不同的从头计算方法系统研究了PdO^{0±1}, PdH^{0±1}和PdOH分子的结构以及电子性质, 并将结果与以前的计算值或实验值进行了比较, 期望对钯表面中毒以及钯氧化物的研究提供一定的理论帮助.

1 计算方法

本文利用Gaussian 03W程序^[12], 对Pd元素采用全电子的双-zeta基组DZVP^[13], 元素O和H使用包含了极化与弥散的三-zeta基组AUG-cc-pVTZ, 用四种不同的从头计算方法对PdO^{0±1}, PdH^{0±1}以及PdOH的结构进行了优化. 其中四种方法分别为组态

相互作用方法CISD, 耦合簇方法CCSD, CCSD(T)以及微扰方法MP4(SDQ). 在优化得到的稳定结构基础上计算了PdO和PdH的绝热电离能(AIE)和电子亲和能(AEA). 对于氢氧化物我们优化得到最稳定结构为Pd—OH(²A'), 另外还找到了两个²A''态的亚稳结构Pd—OH和O—Pd—H, 针对这两个亚稳结构又在CCSD水平下优化计算了连接这两个结构的过渡态, 并对过渡态进行了内禀反应坐标(IRC)计算, 以确定找到的过渡态是正确的.

2 结果与讨论

2.1 钯的氧化物

在对PdO分子的结构优化中得到两个能量相近的态(³Π和³Σ⁻), 表1给出了计算得到的这两个态的平衡键长(*R*_e), 振动频率(*ω*_e), 离解能(*D*₀)以及电子总能量(*E*), 同时还给出了这两个不同态所对应的分子轨道(MO)占据情况. 从表1可以看出, 各种不同方法计算所得到的³Σ⁻态的电子总能量均高于相应的³Π态的能量, 另外分子轨道能量显示6π轨道的能量较12σ轨道的低, 从分子轨道占据可以看出³Π态有3个电子占据6π轨道, 而³Σ⁻态中的6π轨道只有2个电子, 无论是电子总能量, 还是分子轨道占据情况都表明³Π态较³Σ⁻态更稳定.

表2列出了PdO分子最稳定结构³Π态的平衡键长, 振动频率, 离解能等计算数据以及前人的理论计算值^[8,9]和实验数据^[10,14,15]. 从表2可以看出, 优化得到的平衡键长在0.188–0.194 nm范围, 振动频率在523.2–579.9 cm⁻¹之间, 与文献[8,9]的理论计算结果吻合较好. 其中CISD和MP4(SDQ)方法给出了较大的键长对应于较小的频率, 同时给出的离解能较低. 2000年Hildenbrand等^[14]利用质谱实验得到PdO的离解能为(2.430±0.130) eV, 耦合簇方法CCSD和CCSD(T)计算得到的离解能分别为2.144和2.255 eV, 与实验值非常一致.

表1 PdO的³Π态和³Σ⁻态的平衡键长(*R*_e), 振动频率(*ω*_e), 离解能(*D*₀), 总电子能量(*E*)以及分子轨道(MO)
Table 1 Equilibrium bond lengths (*R*_e), vibrational frequencies (*ω*_e), dissociation energies (*D*₀), total energies (*E*), and molecular orbitals (MO) of the ³Π and ³Σ⁻ states of PdO molecule

Method	PdO(³ Π)				PdO(³ Σ ⁻)			
	<i>R</i> _e /nm	<i>ω</i> _e /cm ⁻¹	<i>D</i> ₀ /eV	<i>E</i> (a.u.)	<i>R</i> _e /nm	<i>ω</i> _e /cm ⁻¹	<i>D</i> ₀ /eV	<i>E</i> (a.u.)
CISD	0.194	529.1	1.589	-5012.33489	0.186	645.8	1.020	-5012.31423
CCSD	0.189	554.8	2.144	-5012.35795	0.187	642.0	1.852	-5012.34743
CCSD(T)	0.188	579.9	2.255	-5012.37320	0.193	491.1	2.170	-5012.36987
MP4(SDQ)	0.193	523.2	1.823	-5012.34998	0.183	751.7	1.588	-5012.34186
MO	[core](11σ) ² (5π) ⁴ (2δ) ⁴ (6π) ³ (12σ) ¹				[core](11σ) ² (5π) ⁴ (2δ) ⁴ (6π) ² (12σ) ²			

表 2 $\text{PdO}^{0\pm1}$ 稳定结构的平衡键长, 振动频率, 总能量, 离解能以及绝热电离能和电子亲和能
Table 2 Bond lengths, vibrational frequencies, total energies, dissociation energies, the adiabatic ionization energies (AIE), and electronic affinities (AEA) of $\text{PdO}^{0\pm1}$ molecules

Method	$\text{PdO}({}^3\Pi)$						$\text{PdO}({}^2\Pi)$			$\text{PdO}^+({}^4\Sigma^-)$		
	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	D_0/eV	AIE (eV)	AEA(eV)	E (a.u.)	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	E (a.u.)	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	E (a.u.)
CISD	0.194	529.1	1.589	8.289	0.672	-5012.335	0.184	699.1	-5012.339	0.201	256.9	-5012.031
CCSD	0.189	554.8	2.144	8.280	0.986	-5012.358	0.185	622.8	-5012.384	0.183	621.8	-5012.055
CCSD(T)	0.188	579.9	2.255	8.259	1.100	-5012.373	0.186	659.7	-5012.410	0.182	710.4	-5012.071
MP4(SDQ)	0.193	523.2	1.823	8.634	1.580	-5012.350	0.188	1087.6	-5012.400	0.208	246.2	-5012.034
Ref. value	0.185 ^[8] , 0.192 ^[9]	615 ^[8] , 546 ^[9]	2.430 ^[14]	9.100 ^[15]	1.570 ^[10]							

我们还对 PdO^+ 阳离子以及 PdO^- 阴离子的基态结构进行了优化, 计算得到 PdO^- 的基态为 ${}^2\Pi$, 这与文献[10]中的实验结果相符, PdO^+ 的基态为 ${}^4\Sigma^-$ 态, 计算结果在表 2 中给出. 基于 PdO 分子的中性结构和离子结构计算了 PdO 基态的绝热电离能以及电子亲和能, 计算结果同样列于表 2. 从表 2 可以发现, 不同方法计算得到的电离能相差不大, 在 8.259–8.634 eV 范围内, 略低于实验值(9.100 eV)^[15]. CISD、CCSD 和 CCSD(T)方法预测的电子亲和能与实验数据相比明显偏低, 而微扰方法 MP4(SDQ)得到的电子亲和能为 1.580 eV, 非常接近文献中的实验值((1.570±0.006) eV)^[10].

下面给出了 PdO 、 PdO^+ 以及 PdO^- 离子的电子组态, 由于不同方法给出的电子排布是一致的, 因此我们只分析了 CCSD 水平下的计算结果, 在后面 PdH 分子分析中同样只讨论了 CCSD 水平下的结果. PdO 以及它的离子基态的电子组态如下所示:

${}^3\Pi$ (PdO): $[\text{core}](11\sigma)^2(5\pi)^4(2\delta)^4(6\pi)^3(12\sigma)^1$

${}^4\Sigma^-$ (PdO^+): $[\text{core}](11\sigma)^2(5\pi)^4(2\delta)^4(6\pi)^2(12\sigma)^1$

${}^2\Pi$ (PdO^-): $[\text{core}](11\sigma)^2(5\pi)^4(2\delta)^4(6\pi)^3(12\sigma)^2$

电子组态显示 PdO^+ 失去的电子来自 6π 轨道, 而 PdO^- 得到的电子占据 12σ 轨道, 图 1 给出了 PdO 的 6π 分子轨道以及 PdO^- 的 12σ 分子轨道. 分子轨道图显示 6π 是 Pd 的 $4d$ 轨道与 O 的 $2p$ 原子轨道形

图 1 PdO 稳定结构 ${}^3\Pi$ 态的 6π 轨道、 PdO^- 的 12σ 轨道以及 PdH 的 10σ 轨道

Fig.1 The 6π molecular orbital of ${}^3\Pi$ state of PdO , 12σ molecular orbital of PdO^- , and 10σ molecular orbital of PdH

成的反键轨道, 而 12σ 轨道主要是来自于 Pd 的 $5s$ 原子轨道. 另外, 还做了自然键轨道(NBO)分析^[16–18], 从而得到自然电荷组态情况, 相应的结果在表 3 中给出. 自然电荷组态表明 PdO^- 得到的电子主要分布于 Pd 的 $5s$ 轨道, 伴随少量 O 的 $2p$ 轨道; PdO^+ 失去的电子主要来源于 Pd 的 $4d$ 轨道以及 O 的 $2p$ 轨道, 这与分子轨道分析的结果相一致.

2.2 钯的氢化物

各种不同方法优化得到 PdH 的基态均为 ${}^2\Sigma$ 态, PdH 基态结构的平衡键长、振动频率、离解能等结构参数列于表 4. 表 4 显示的平衡键长和振动频率分别在 0.150–0.153 nm 和 1944.2–2093.3 cm^{-1} 范围, 与实验值 $R_e=0.154$ nm^[19] 以及 $\omega_e=1952.8$ cm^{-1} ^[20] 吻合得很好, 同时我们计算得到的离解能在 2.129–2.303 eV 范围, 与文献[21]的实验值((2.420±0.260) eV)符合得也非常好. 表 4 同时给出了 PdH^+ 离子的平衡键长和振动频率的计算值, 基于 PdH 以及 PdH^+ 的平衡结构计算的绝热电离能和电子亲和能列于表 4. 各种方法得到的 PdH 分子的绝热电离能和电子亲和能分别在 7.649–7.735 eV 和 0.554–0.946 eV 范围

表 3 $\text{PdO}^{0\pm1}$ 和 $\text{PdH}^{0\pm1}$ 稳定结构的自然电荷分布
Table 3 Natural electron configurations of the stable structures of $\text{PdO}^{0\pm1}$ and $\text{PdH}^{0\pm1}$

Molecule	Electron configuration
$\text{PdO}({}^3\Pi)$	Pd $[\text{core}]5s^{0.12}4d^{9.13}5p^{0.04}5d^{0.02}$ O $[\text{core}]2s^{1.96}2p^{4.61}3s^{0.02}3p^{0.03}3d^{0.02}$
$\text{PdO}({}^2\Pi)$	Pd $[\text{core}]5s^{0.93}4d^{8.99}5p^{0.09}5d^{0.04}$ O $[\text{core}]2s^{1.93}2p^{4.87}3s^{0.02}3p^{0.07}3d^{0.03}$
$\text{PdO}^+({}^4\Sigma)$	Pd $[\text{core}]5s^{0.05}4d^{8.79}5p^{0.01}5d^{0.01}$ O $[\text{core}]2s^{1.96}2p^{4.02}3s^{0.02}3p^{0.03}3d^{0.02}$
$\text{PdH}({}^2\Sigma)$	Pd $[\text{core}]5s^{0.52}4d^{9.34}5p^{0.01}5d^{0.03}$ H $1s^{1.24}2s^{0.02}2p^{0.04}3d^{0.01}$
$\text{PdH}^+({}^1\Sigma)$	Pd $[\text{core}]5s^{0.88}4d^{9.57}5p^{0.05}6s^{0.01}5d^{0.04}$ H $1s^{1.35}2s^{0.05}2p^{0.04}3p^{0.01}3d^{0.01}$
$\text{PdH}^+({}^1\Sigma)$	Pd $[\text{core}]5s^{0.05}4d^{9.08}5p^{0.01}5d^{0.01}$ H $1s^{0.84}2p^{0.02}3d^{0.01}$

表 4 PdH^{0±1} 稳定结构的平衡键长, 振动频率, 总能量, 离解能以及绝热电离能和电子亲和能
Table 4 Bond length, vibrational frequencies, total energies, dissociation energies, and the adiabatic ionization energies and electronic affinities of PdH^{0±1} molecules

Method	PdH(² Σ)						PdH(¹ Σ)			PdH ⁺ (¹ Σ)		
	<i>R</i> _e /nm	<i>ω</i> _e /cm ⁻¹	<i>D</i> ₀ /eV	AIE (eV)	AEA (eV)	<i>E</i> (a.u.)	<i>R</i> _e /nm	<i>ω</i> _e /cm ⁻¹	<i>E</i> (a.u.)	<i>R</i> _e /nm	<i>ω</i> _e /cm ⁻¹	<i>E</i> (a.u.)
CISD	0.153	1955.4	2.197	7.649	0.554	-4937.888	0.153	1842.2	-4937.908	0.146	2239.0	-4937.607
CCSD	0.153	1944.2	2.303	7.677	0.657	-4937.891	0.151	1896.1	-4937.915	0.146	2219.1	-4937.610
CCSD(T)	0.152	1972.2	2.241	7.735	0.870	-4937.897	0.153	1849.3	-4937.928	0.146	2218.1	-4937.613
MP4(SDQ)	0.150	2093.3	2.129	7.664	0.946	-4937.890	0.153	1911.2	-4937.924	0.145	2300.6	-4937.608
Expt.	0.154 ^[19]	1952.8 ^[20]	2.420 ^[21]									

内, 与预测的 PdO 分子的亲和能类似, CISD、CCSD 方法给出相对较小的亲和能.

下面给出的是 PdH 以及 PdH⁺在 CCSD 水平下计算得到的电子组态:

²Σ (PdH): [core](9σ)²(5π)⁴(2δ)⁴(10σ)¹

¹Σ (PdH⁺): [core](9σ)²(5π)⁴(2δ)⁴

¹Σ (PdH⁻): [core](9σ)²(5π)⁴(2δ)⁴(10σ)²

电子组态分布显示, PdH⁺得失电子均发生在 10σ 分子轨道上, PdH 分子的 10σ 分子轨道同样在图 1 中给出, 从分子轨道图可以看出 10σ 分子轨道主要是由 Pd 的 5s 轨道贡献, 也就是说电子转移主要发生在了 Pd 的 5s 轨道上, 这与自然电荷组态分析所得的结果一致. PdH 以及 PdH⁺离子的自然电荷组态分布情况见表 3.

2.3 钯的氢氧化物

我们用不同的从头计算方法对 PdOH 可能的几何构型进行了优化, 最终得到最稳定结构为角型的

Pd—OH(²A'), 另外还优化得到两个角型的异构体, 分别对应于 Pd—OH(²A'')和 O—Pd—H(²A'')形式, 详细的结构参数见表 5. 其中 Pd—OH(²A'')和 O—Pd—H(²A'')在总能量上分别高出基态结构 Pd—OH(²A') 0.405 和 2.284 eV (CCSD), 这与文献[7]得到的晶体表面 H₂O 的吸附解离结果一致.

对基态结构 Pd—OH(²A')来说, CCSD 水平下优化得到的 O—H 键长为 0.096 nm, 比 OH 自由分子的键长(0.097 nm)略短, 对应的伸缩振动频率(3877.0 cm⁻¹)略大于自由分子的振动频率(3757.0 cm⁻¹); 优化得到的 Pd—OH 中 Pd—O 的键长为 0.198 nm. 而亚稳结构 Pd—OH(²A'')与基态 Pd—OH(²A')有着类似的结构参数, CCSD 水平下 Pd—OH(²A'')分子的 Pd—O 键长为 0.200 nm, 略大于基态键长, O—H 键长与基态结构的相当. 对 O—Pd—H(²A'')结构而言, O—H 键断裂, 新的化学键 Pd—H 形成, CCSD 水平下 Pd—H 键的键长为 0.149 nm, 比前面给出的 PdH

表 5 PdOH 稳定结构以及 CCSD 水平下过渡态的结构参数和离解能
Table 5 Structural parameters, dissociation energies of three stable isomers of PdOH molecules at different levels, and those of transition state of PdOH molecule calculated at CCSD level

	Method	<i>E</i> (a.u.)	Geometry			Frequency			<i>D</i> _e /eV
			<i>R</i> _{PdO} /nm	<i>R</i> _{OH} /nm	θ _{PdOH} /(°)	ω ₁ /cm ⁻¹	ω ₂ /cm ⁻¹	ω ₃ /cm ⁻¹	
PdOH(² A')	CISD	-5013.007	0.198	0.095	114.07	555.7	713.5	3972.8	6.301
	CCSD	-5013.030	0.198	0.096	112.53	555.0	717.1	3877.0	6.868
	CCSD(T)	-5013.046	0.198	0.096	110.90	552.7	715.0	3823.7	6.988
	MP4(SDQ)	-5013.030	0.198	0.096	112.49	553.3	722.4	3867.9	6.766
PdOH(² A'')			<i>R</i> _{PdO} /nm	<i>R</i> _{OH} /nm	θ _{PdOH} /(°)	ω ₁ /cm ⁻¹	ω ₂ /cm ⁻¹	ω ₃ /cm ⁻¹	
	CISD	-5012.990	0.202	0.095	117.60	516.6	549.3	3982.7	5.861
	CCSD	-5013.015	0.200	0.096	115.41	524.4	559.1	3880.5	6.463
	CCSD(T)	-5013.032	0.200	0.096	113.35	524.7	572.0	3811.2	6.617
OPdH(² A'')			<i>R</i> _{PdO} /nm	<i>R</i> _{PdH} /nm	θ _{OPdH} /(°)	ω ₁ /cm ⁻¹	ω ₂ /cm ⁻¹	ω ₃ /cm ⁻¹	
	MP4(SDQ)	-5013.015	0.201	0.096	115.09	513.9	567.2	3869.4	6.345
	CISD	-5012.906	0.189	0.146	88.01	655.2	699.7	2336.1	3.575
	CCSD	-5012.946	0.185	0.149	89.80	585.0	658.7	2212.9	4.584
TS(² A'')			<i>R</i> _{PdO} /nm	<i>R</i> _{PdH} /nm	θ _{OPdH} /(°)	ω ₁ /cm ⁻¹	ω ₂ /cm ⁻¹	ω ₃ /cm ⁻¹	
	CCSD(T)	-5012.965	0.184	0.149	89.94	598.5	660.2	2157.5	4.796
	MP4(SDQ)	-5012.938	0.187	0.146	86.61	607.0	672.8	2428.2	4.268
	CCSD	-5012.932	0.192	0.151	53.15	1107.1i	516.9	2111.7	4.193

图2 CCSD水平下PdOH亚稳结构以及过渡态的相对能量
Fig.2 Relative energies between the metastable structures and transition state of PdOH molecule at CCSD level

Values with zero-point correlation are given in parentheses.

分子的键长(0.153 nm)略短, 对应于较大的伸缩振动频率 2212.9 cm^{-1} ; 优化得到的 Pd—O 键的键长为 0.185 nm, 明显小于 Pd—OH($^2A'$ 态和 $^2A''$ 态)中的 Pd—O 键长(0.198 和 0.200 nm). 自然键轨道(NBO)分析表明, O—Pd—H 中 Pd 的 d 轨道与 O 的 p 轨道形成两个成键轨道, 而 Pd—OH 中只有 Pd 的 d 轨道与 O 的 p 轨道形成的一个成键轨道, 这可能导致 O—Pd—H 中 Pd—O 键长小于 Pd—OH 中相应的键长.

针对两个亚稳结构的异构反应, CCSD 水平下优化得到了一个过渡态结构, 频率分析发现有一个虚频 1107.1 i cm^{-1} , 对应于 O—Pd—H 的弯曲振动. 为了确保过渡态的正确性还对其进行了内禀反应坐标(IRC)计算, 结果表明我们找到的过渡态是正确的. CCSD 水平下过渡态的相应结构参数见表 5, 图 2 给出的是 CCSD 水平下两个亚稳结构以及过渡态相对于基态的相对能量(ΔE). 从表 5 不难看出, 过渡态与 O—Pd—H($^2A''$)有着类似的几何结构, 它们最大的区别就是 O—Pd—H 之间的夹角, 过渡态具有较小的键角. 另外还计算了它们的反应能垒, 对于正方向存在较大的能垒 2.270 eV, 考虑零点能修正的能垒为 2.125 eV. 而反方向计算得到的能垒为 0.400 eV, 考虑零点能修正后为 0.349 eV.

3 结 论

用四种不同的从头计算方法对 $\text{PdO}^{0,\pm 1}$, $\text{PdH}^{0,\pm 1}$ 以及 PdOH 的几何结构和电子性质等进行了理论计算. 计算结果表明 PdO 分子的 3I 态比 $^3\Sigma$ 态更为稳定, CCSD 水平下 $^3\Sigma$ 态的总能量高出 0.286 eV, 另外还优化了 $\text{PdO}^{\pm}$ 离子并计算了 PdO 分子的绝热电

离能和电子亲和能. 不同方法计算得到的电离能均低于实验值, CISD 和 CCSD 水平下的电子亲和能比实验值略低, 对 PdH 分子, 理论计算的结果与实验值符合得很好, CISD 和 CCSD 水平下也给出了较小的电子亲和能. PdOH 分子的基态为角型结构的 Pd—OH($^2A'$), 另外两个亚稳结构分别对应于 Pd—OH($^2A''$)和 O—Pd—H($^2A''$), 在这两个亚稳结构的基础上还优化得到了异构化反应的过渡态 O—Pd—H($^2A''$) 并计算了反应能垒. CCSD 水平下正方向 Pd—OH→O—Pd—H 的反应能垒为 2.270 eV, 考虑零点能修正后能垒变为 2.125 eV; 对反方向 O—Pd—H→Pd—OH 计算得到的能垒为 0.400 eV, 进行零点能修正后变为 0.349 eV.

References

- Sakamoto, Y.; Kajihara, K. I.; Kikumura, T.; Flanagan, T. B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, *86*: 377
- Wang, H. Y.; Fu, Y. B. *Membrane Science and Technology*, **2002**, *22*: 41 [王和义, 傅依备. 膜科学与技术, **2002**, *22*: 41]
- Roa, F.; Way, J. D.; McCormick, R. L.; Paglieri, S. N. *Chem. Eng. J.*, **2003**, *93*: 11
- Heras, J. M.; Estiú, G.; Viscido, L. *Appl. Surf. Sci.*, **1997**, *108*: 455
- Alfonso, D. R. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*: 051908
- Sun, X. Y.; Kong, F. J.; Jiang, G.; Zhu, Z. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*: 651 [孙希媛, 孔凡杰, 蒋刚, 朱正和. 物理化学学报, **2007**, *23*: 651]
- Cao, Y. L.; Chen, Z. X. *Surf. Sci.*, **2006**, *600*: 4572
- Chung, S. C.; Krüger, S.; Pacchioni, G.; Rösch, N. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*: 3695
- Broclawik, E.; Yamauchi, R.; Endou, A.; Kubo, M.; Miyamoto, A. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*: 4098
- Klopčič, S. A.; Moravec, V. D.; Jarrold, C. C. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*: 10216
- Ni, Y.; Jiang, G.; Mao, H. P.; Zhu, Z. H.; Wang, H. Y. *J. At. Mol. Phys.*, **2004**, *21*: 649 [倪羽, 蒋刚, 毛华平, 朱正和, 王艳. 原子与分子物理学报, **2004**, *21*: 649]
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03. Revision B.02. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 2003
- Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.*, **1992**, *70*: 560
- Hildenbrand, D. L.; Lau, K. H. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *319*: 95
- Norman, J. H.; Staley, H. G.; Bell, W. E. *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*: 662
- Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*: 7211
- Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.*, **1983**, *78*: 4066
- Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.*, **1988**, *88*: 899
- Malmberg, C.; Scullman, R.; Nylén, P. *Ark. Fys.*, **1969**, *39*: 495
- Andrews, L.; Wang, X. F.; Alikhani, M. E.; Manceron, L. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*: 3052
- Tolbert, M. A.; Beauchamp, J. L. *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*: 5015