

Pt_nNi_m (n+m=6, n, m≠0) 团簇 结构与性质的理论研究*

张秀荣^a, 高从花^b, 洪伶俐^b

(江苏科技大学 a. 高等教育研究所; b. 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003)

摘 要: 采用密度泛函理论(DFT)中的杂化密度泛函 B3LYP 方法在 Lanl2dz 基组水平上对 Pt_nNi_m (n+m=6, n, m≠0) 团簇的各种可能构型进行了几何结构优化, 得出了它们的基态构型, 并对其能量、热力学性质、核独立化学位移、光谱和极化率进行了理论研究. 研究表明, PtNi₅、Pt₂Ni₄ 和 Pt₃Ni₃ 团簇的基态结构都为四角双锥结构, Pt₄Ni₂ 和 Pt₅Ni 团簇的基态结构分别是戴帽三角双锥和三角锥戴四边形结构; Pt_nNi_m 团簇的生成焓都为负值, 表明团簇在热力学上是稳定的; 由核独立化学位移值得, PtNi₅ 团簇具有反芳香性, Pt₂Ni₄ 和 Pt₅Ni 团簇具有芳香性; 从光谱分析来看, Pt₃Ni₃ 团簇的 IR 较强吸收峰的个数最多, PtNi₅ 团簇 IR 和 Raman、Pt₂Ni₄ 团簇的 IR、Pt₃Ni₃ 和 Pt₄Ni₂ 团簇的 Raman 只有一个强吸收峰值, Pt₅Ni 团簇的峰值只出现在频率较大的位置, 频率小的位置几乎为零.

关键词: Pt_nNi_m 团簇; 光谱; 极化率; 密度泛函理论

中图分类号: O641

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2009)12-3109-7

0 引言

近年来, 随着单一成分团簇研究的逐步深入, 混合团簇的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. 由于过渡金属元素中含有 d 电子, 形成的原子簇具有特殊的电子结构和物理化学性质, 而在冶金、磁性和催化等领域占有重要的地位. 高温合金材料、磁光记录材料、形状记忆材料以及化学工业中最重要的催化剂都是过渡金属合金材料, 因此近年来混合材料引起了人们极大的关注^[1-6]. 镍作为一种 3d 过渡金属, 具有磁性, 常用作永磁材料, 也是一种重要的合金元素, 目前实验上已经有一些对 PtNi 合金材料的研究^[7-12], 而对于 PtNi 合金团簇的理论研究尚未见报道. 文献[13]对 Pt_nNi_m (n+m≤5) 合金团簇的结构、光谱以及磁性等性质进行了理论研究, 得出了有价值的结论, 本文对 Pt_nNi_m (n+m=6, n, m≠0) 合金团簇的结构、能量、振动频率、光谱、核独立化学位移(Independent Chemical Shifts, NICS)和极化率进行理论研究, 为实验上制备 PtNi 纳米合金材料提供理论参考依据.

1 计算方法

为了得到 Pt_nNi_m (n+m=6, n, m≠0) 团簇最低

能量结构, 考虑大量可能初始构型, 构造初始构型采用两种方式: 一是直接猜测的初始构型, 二是在 B3LYP 方法优化得到的 Pt 一元团簇稳定构型的基础上在不同的位置以戴帽、置换和填充三种方式构造初始构型. 计算时考虑到交换相关能, 选用 B3LYP 方法, 在赝势基组 Lanl2dz 水平上进行了结构优化和频率计算. 对所有优化好的构型都做了频率分析, 都没有虚频, 说明得到的优化构型都是势能面上局域最小点, 而不会是过渡态或高阶鞍点. 在充分考虑自旋多重度的前提下, 对每一个具体尺寸团簇, 得到了多个平衡结构, 并根据能量高低确定了团簇的基态结构, 所有计算都采用 Gaussian03 程序完成. 本课题组已经用该方法和基组对过渡金属 W_n 团簇及其吸附体系进行了系统的研究, 其结果与实验符合的很好^[14-16], 说明本文采用的方法和基组对过渡金属是合适的. 为了进一步验证所用方法和基组对该体系的有效性, 分别利用 B3LYP 方法在 SDD 基组和 MP2 方法在 Lanl2dz 下对二聚体 PtNi 进行了计算, 所得 Pt-Ni 的键长分别为 0.229 nm 和 0.249 nm, 与在 B3LYP/Lanl2dz 水平上计算的键长(0.230 nm)比较接近, 说明选用该方法和基组对该体系是合适的.

2 结果与讨论

2.1 几何结构和稳定性

本文首先设计了 Pt_nNi_m (n+m=6, n, m≠0) 团簇的多种可能几何结构, 进行了几何参量全优化. 在

* 江苏省高校基金(2005QT010J)资助

Tel: 0511-84403701

Email: zh4403701@126.com

收稿日期: 2009-02-16

修回日期: 2009-07-05

计算的所有结果中,把没有虚频的结构定为稳定结构,把能量最低且没有虚频的结构定为基态稳定结构(简称基态结构),对与基态结构接近的稳定结构称亚稳态.图1给出了 Pt_nNi_m 团簇的基态及其亚稳态构型.以能量为判据,各尺寸团簇其稳定性顺序是 $a>b>c\dots$,能量依次升高.其中 a 为 Pt_nNi_m 团簇的基态结构,其余的为亚稳态结构.图中深色的为 Pt 原子,浅色的为 Ni 原子.

为了研究团簇的稳定性,表1给出了 Pt_nNi_m

($n+m=6, n, m \neq 0$) 团簇的平均结合能和能隙.平均结合能是反映团簇稳定性的主要依据,对于相同原子数的团簇,其平均结合能越大,结构越稳定,热力学稳定性也越好.其计算公式为

$$E_b = [nE(Pt) + mE(Ni) - E(Pt_nNi_m)] / 6 \quad (1)$$

式中, $E(Pt_nNi_m)$ 表示 Pt_nNi_m 团簇的能量, $E(Pt)$ 、 $E(Ni)$ 分别表示自由 Pt、Ni 原子的能量.

从图1和表1可看出, $PtNi_5$ 团簇的几何结构既有立体型,也有平面型,基态结构是九重态的四角

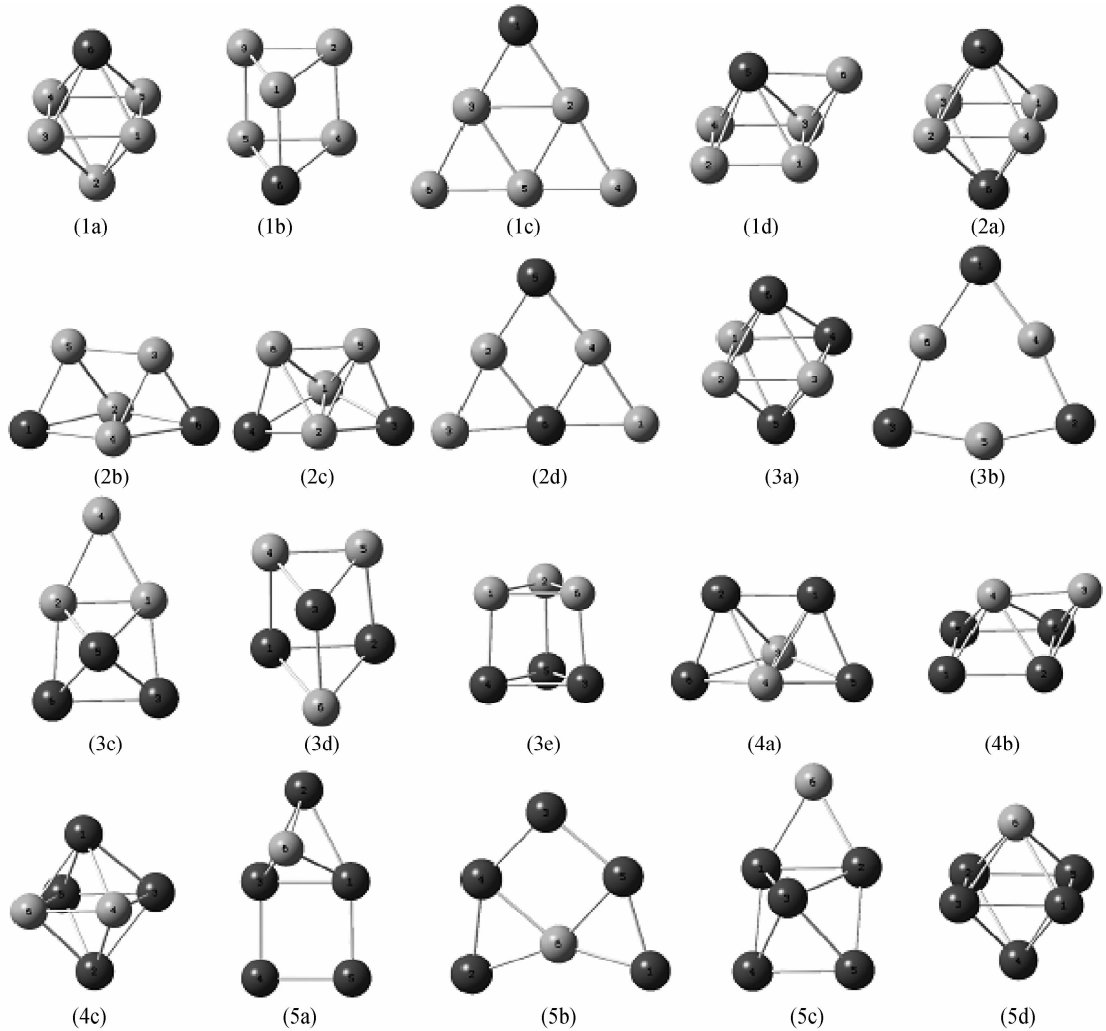


图1 Pt_nNi_m ($n+m=6, n, m \neq 0$) 团簇的几何结构

Fig. 1 Geometrical structures of Pt_nNi_m ($n+m=6, n, m \neq 0$) clusters

表1 Pt_nNi_m ($n+m=6, n, m \neq 0$) 团簇基态结构的几何参量和能量

团簇	点群	多重度	键长/nm	平均结合能/eV	能隙/eV
$PtNi_5$	C_{4v}	9	$R_{12}=R_{23}=R_{24}=R_{25}=0.252, R_{13}=R_{15}=R_{34}=R_{45}=0.240,$ $R_{16}=R_{36}=R_{46}=R_{56}=0.254$	1.798	1.551
Pt_2Ni_4	D_{4h}	5	$R_{15}=R_{16}=R_{25}=R_{26}=R_{35}=R_{36}=R_{45}=R_{46}=0.257,$ $R_{13}=R_{14}=R_{23}=R_{24}=0.243$	2.116	1.279
Pt_3Ni_3	C_{2v}	3	$R_{12}=R_{23}=0.247, R_{14}=R_{34}=0.256, R_{15}=R_{16}=R_{35}=R_{36}=0.253,$ $R_{25}=R_{26}=0.253, R_{45}=R_{46}=0.275$	2.175	1.524
Pt_4Ni_2	C_{2v}	7	$R_{12}=0.255, R_{13}=R_{14}=R_{23}=R_{24}=0.270, R_{15}=R_{26}=0.264, R_{34}=0.232,$ $R_{35}=R_{36}=R_{45}=R_{46}=0.252$	2.239	1.061
Pt_5Ni	C_s	3	$R_{12}=0.271, R_{13}=0.249, R_{15}=0.256, R_{16}=0.249, R_{23}=0.271,$ $R_{26}=0.241, R_{34}=0.256, R_{36}=0.249, R_{45}=0.252$	2.243	1.415

双锥结构(如图 1(a)),对称性为 C_{4v},结合能为 1.798 eV/atom;其亚稳态 1b、1c、1d 的能量比基态分别高出 0.194 eV、0.302 eV、0.372 eV. Pt₂Ni₄ 团簇的几何结构既有立体型,也有平面型,基态结构是五重态的四角双锥结构(如图 1(2a)),对称性是 D_{4h},结合能为 2.116 eV/atom;其亚稳态 2b、2c、2d 的能量比基态分别高出 0.410 eV、0.718 eV、0.739 eV. Pt₃Ni₃ 团簇的几何结构既有立体型,也有平面型,基态结构是三重态的四角双锥结构(如图 1(3a)),对称性为 C_{2v},结合能为 2.175 eV/atom;其亚稳态 3b、3c、3d、3e 的能量比基态分别高出 0.254 eV、0.731 eV、0.794 eV、0.854 eV. Pt₄Ni₂ 团簇的几何结构都为立体型,基态结构是七重态的戴帽三角双锥结构(如图 1 中的 4a),对称性为 C_{2v},结合能为 2.239 eV/atom,可在 Pt₃Ni₂ 团簇的基态结构上加一个 Pt 原子得到;其亚稳态 4b、4c 的能量比基态分别高出 0.223 eV、0.243 eV. Pt₅Ni₁ 团簇的几何结构既有立体型,也有平面型,基态结构是三重态的三角锥戴四边形结构(如图 1(5a)),对称性为 C_s,结合能为 2.243 eV/atom;其亚稳态 5b、5c、5d 的能量比基态分别高出 0.248 eV、0.464 eV、0.668 eV. 从结合能和能隙上可看出,结合能随 Pt 原子数的增加而增加,能隙随 Pt 原子数作奇偶振荡.

2.2 热力学性质和核独立化学位移

表 2 是在温度为 298.15 Kelvin,大气压为 1.00 atm 下,由 B3LYP/Lanl2dz 方法计算得到的基态 Pt_nNi_m 团簇的生成焓 ΔH_r、热容 C_v、标准熵 S⁰,其中,团簇的生成焓 ΔH_r 常常被作为说明团簇稳定性的佐证,定义生成焓为

$$\Delta H_r = E - nE_1 - mE_2 \quad (2)$$

式中 E、E₁ 和 E₂ 分别为基态的 Pt_nNi_m 团簇能量、单个 Pt、Ni 原子团簇的能量. 计算得到的生成焓的数值都是负值,说明生成的团簇都是放热反应,热力学上是稳定的. Pt_nNi_m 团簇的热容随 Pt 成份的增加而增加(除 Pt₄Ni₂ 外),同样,标准熵也随 Pt 成份的增加(或 Ni 成份的减少)而增加(Pt₂Ni₄ 处突然减小).

表 2 还列出了由 GIAO-B3LYP/Lanl2dz 方法计算的 NICS, NICS 是分子芳香性的判据,对于有机化合物、无机化合物及团簇均有很好的适用性. 计算 NICS 值的参考点是试探原子 B_q 位于笼或环的中心(0.000 nm)、距面 0.025 nm、0.050 nm、0.075 nm 和 0.100 nm 处,负值表示芳香性,正值表示反芳香性,负值的绝对值越大芳香性越强. 可以看出, PtNi₅ 团簇具有反芳香性, Pt₂Ni₄ 和 Pt₅Ni 团簇具有芳香性, Pt₂Ni₄ 团簇在距面 0.100 nm 处的芳香性最强.

表 2 Pt_nNi_m 团簇的热力学参量和核独立化学位移

团簇	生成焓	热容 /(Cal · mol ⁻¹ · k ⁻¹)	标准熵 /(Cal · mol ⁻¹ · k ⁻¹)	NICS/×10 ⁻⁶				
				0.000 nm	0.025 nm	0.050 nm	0.075 nm	0.100 nm
PtNi ₅	-10.776	28.438	108.834	33.408	46.456	119.829	347.423	719.787
Pt ₂ Ni ₄	-12.709	28.480	108.723	-54.495	-289.020	-366.120	-589.084	-1205.250
Pt ₃ Ni ₃	-13.062	28.730	113.971	-27.487	-34.098	-40.828	-13.717	175.234
Pt ₄ Ni ₂	-13.470	28.703	121.274	13.688	7.590	-3.287	-19.641	-39.942
Pt ₅ Ni	-13.500	28.730	124.229	-81.033	-83.865	-89.206	-87.949	-85.600

2.3 振动光谱

对本文研究的 Pt_nNi_m (n+m=6, n, m≠0) 体系,计算了其全部振动频率. 表 3 列出了 Pt_nNi_m

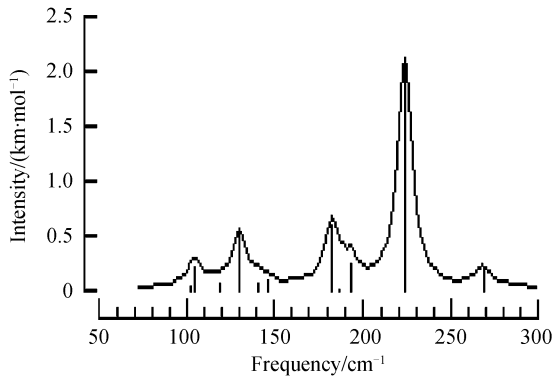
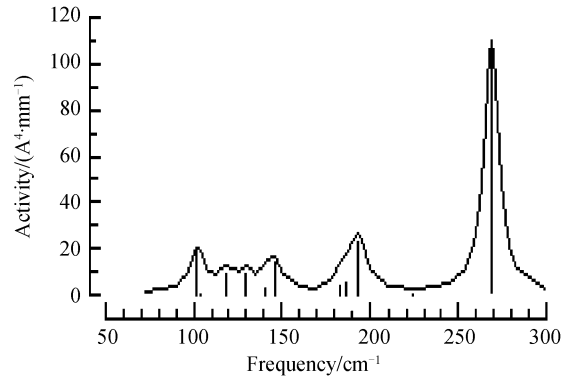
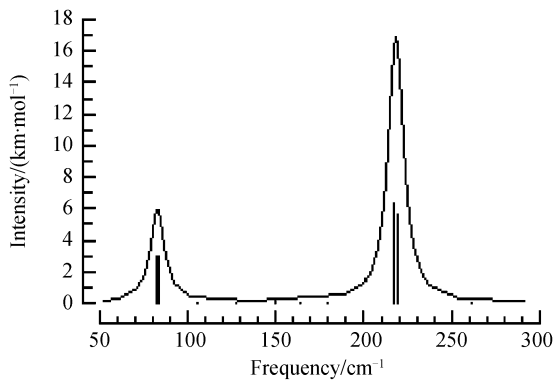
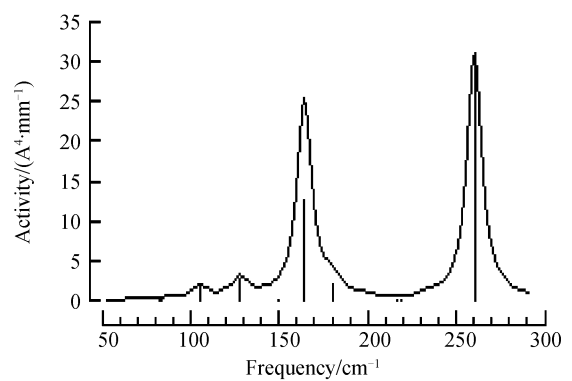
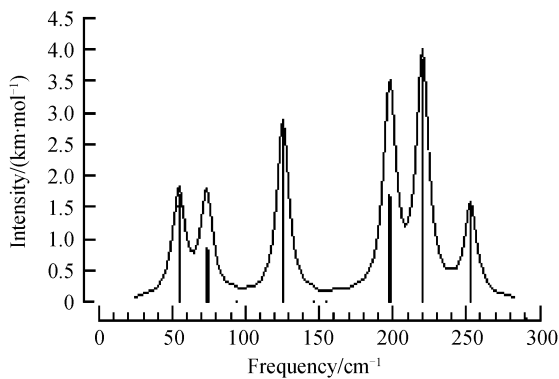
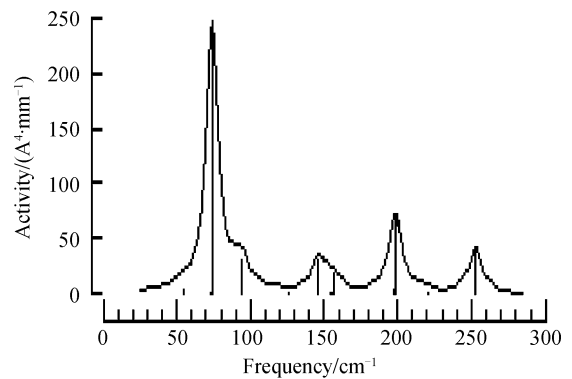
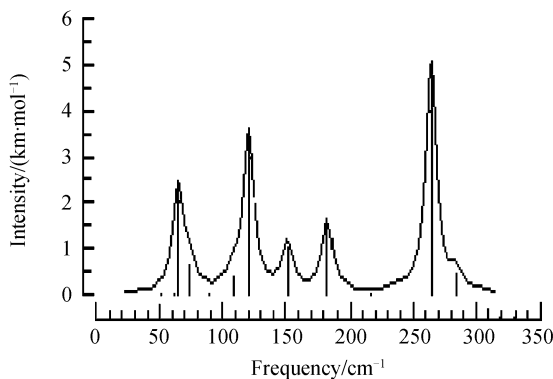
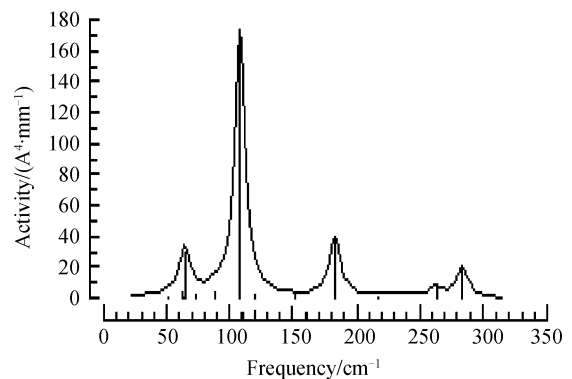
(n+m=6, n, m≠0) 团簇基态构型的振动频率,在括号中标明了对应的振动模式,未表明振动模式的就是无法判断. 振动模式是判断其活性的依据,红外

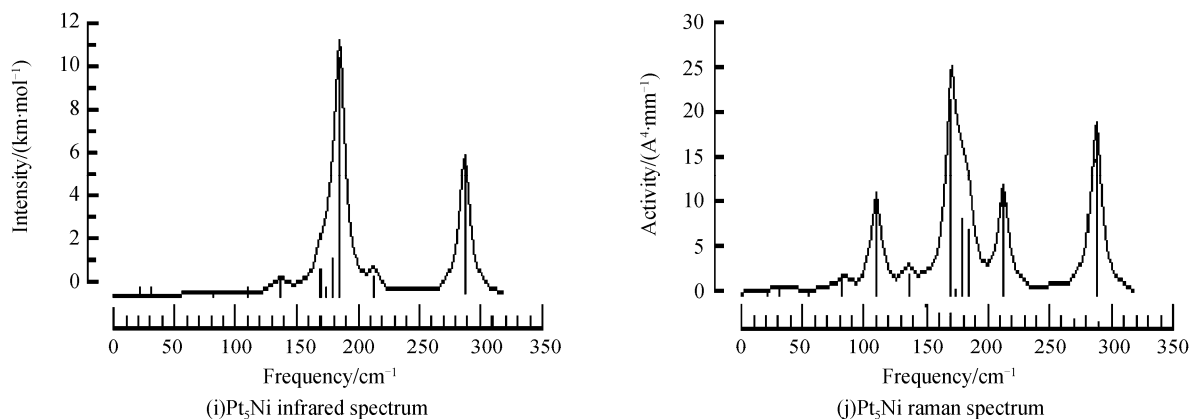
表 3 Pt_nNi_m 团簇基态结构的振动频率

Clusters	Sym	Frequencies/cm ⁻¹
PtNi ₅	C _{4v}	102(b ₂), 103(b ₂), 104(b ₂), 118(b ₂), 129(b ₂), 141(b ₂), 145(b ₂), 182(b ₂), 186(b ₂), 193(b ₂), 223(b ₂), 268(b ₂)
Pt ₂ Ni ₄	D _{4h}	82(b _{2u}), 82(b _{2u}), 105(b _{2u}), 127(b _{2u}), 150(b _{2u}), 164(b _{2u}), 164(b _{2u}), 180(b _{2u}), 216(b _{2g}), 218(b _{2u}), 218(b _{2u}), 260(b _{2u})
Pt ₃ Ni ₃	C _{2v}	54(b ₂), 72(b ₂), 74(b ₂), 94(b ₂), 125(b ₂), 146(b ₂), 155(b ₂), 155(b ₂), 197(b ₂), 198(b ₂), 220(b ₂), 253(b ₂)
Pt ₄ Ni ₂	C _{2v}	51, 61(b ₂), 64(b ₂), 73, 88(b ₂), 108(a ₁), 120(b ₁), 151(a ₁), 182(a ₁), 216, 264(b ₂), 283
Pt ₅ Ni	C _s	21(a''), 30(a'), 54(a''), 82(a''), 110(a'), 136(a''), 170(a'), 173(a''), 178(a'), 184(a'), 212(a'), 287(a')

活性或者拉曼活性决定了是否可以在实验上观测到它们. 这样计算得到的振动频率, 都可以为今后的光谱实验提供理论依据. 对称性为 C_{4V} 具有 b_2 振动模式的表现既有红外活性又有拉曼活性; D_{4H} 具有 b_{2u} 振动模式的表现既有红外活性, b_{2g} 振动模式的表现

为既有红外活性又有拉曼活性; 对称性为 C_{2V} 具有 a_1 、 b_1 和 b_2 振动模式的都表现为既有红外活性又有拉曼活性; 对称性为 C_s 具有 a' 、 a'' 振动模式的表现既有红外活性又有拉曼活性. 频率是判断稳定点的本质, 最低振动频率可以反应所得结构是否存在

(a)PtNi₃ infrared spectrum(b)PtNi₃ raman spectrum(c)Pt₂Ni₄ infrared spectrum(d)Pt₂Ni₄ raman spectrum(e)Pt₅Ni₃ infrared spectrum(f)Pt₅Ni₃ raman spectrum(g)Pt₄Ni₂ infrared spectrum(h)Pt₄Ni₂ raman spectrum

图 2 Pt_nNi_m(n+m=6,n,m≠0)团簇基态结构的 IR 谱和 Raman 谱图Fig. 2 Infrared and Raman spectra of Pt_nNi_m(n+m=6,n,m≠0)clusters at ground state

虚频,强度最大的振动频率可以反映红外光谱中最强吸收峰的位置.从表 3 可以看出,所有的振动频率的波数都为正值,表明各结构均为势能面上的稳定点,而不会是过渡态或高阶鞍点.同时,本文也给出了 Pt_nNi_m(n+m=6,n,m≠0)团簇基态结构的 IR 和 Raman 谱图(如图 2).然后,通过 GaussView 比较各团簇峰值所对应频率的振动方式.

从图 2 可看出,PtNi₅ 团簇的 IR 最强振动峰对应的频率为 223 cm⁻¹,其振动模式是(1)、(3)、(4)和(5)Ni 原子组成的四边形的变形振动;Raman 最强振动峰在 268 cm⁻¹,其振动模式是(1)、(3)、(4)和(5)Ni 原子组成的四边形的呼吸振动.

Pt₂Ni₄ 团簇的 IR 最强振动峰对应的频率为 216 cm⁻¹,其振动模式是两个 Pt 原子与四个 Ni 原子组成的四边形的拉伸振动,而对应的 Raman 强度为零;Raman 最强振动峰对应的频率为 260 cm⁻¹,其振动模式是四个 Ni 原子组成的四边形的呼吸振动,对应的 IR 强度为零.

Pt₃Ni₃ 团簇的 IR 最强振动峰对应的频率为 220 cm⁻¹,其振动模式是(5)、(6)Pt 原子与三个 Ni 原子组成的三角形的拉伸振动;Raman 最强振动峰对应的频率为 74 cm⁻¹,其振动模式是(1)、(3) Ni 与三个 Pt 原子组成的四棱锥的变形振动.

Pt₄Ni₂ 团簇的 IR 最强振动峰对应的频率为 264 cm⁻¹,其振动模式是 Pt-Ni 键的拉伸振动;Raman 最强振动峰对应的频率为 108 cm⁻¹,其振动

模式是 Pt-Ni、Pt-Pt 键的伸缩振动.

Pt₅Ni 团簇的 IR 最强振动峰对应的频率为 184 cm⁻¹,其振动模式是 Ni 原子与(1)、(3)Pt 原子间的拉伸振动;Raman 最强振动峰对应的频率为 170 cm⁻¹,其振动模式是 Pt-Ni 键的拉伸和 Pt-Pt 键的伸缩振动.

总的来看,Pt₃Ni₃ 团簇的 IR 较强吸收峰的个数最多,PtNi₅ 团簇的 IR 和 Raman、Pt₂Ni₄ 团簇的 IR、Pt₃Ni₃ 和 Pt₄Ni₂ 团簇的 Raman 只有一个较强吸收峰值,Pt₅Ni 团簇的峰值只出现在频率较大的位置,频率小的位置几乎为零.

2.4 极化率

用 B3LYP 方法在 Lanl2dz 基组水平上对 Pt_nNi_m(n+m=6,n,m≠0)团簇的基态构型的极化率进行了计算.极化率表征着体系对外电场的响应,决定了体系的非线性光学特性,同时它还能够影响分子间诸如诱导力、色散力等长程相互作用以及碰撞过程中的散射界面等重要的物理量.原则上,要精确计算极化率应采用大基组,但计算量会急剧增加.鉴于本文的目的在于研究极化率的变化趋势,而不是精确计算极化率,所以采用的基组是 Lanl2dz.由式(1)和(2)^[15]可计算极化率张量的平均值⟨α⟩、极化率的各向异性不变量 Δα 和每个原子的平均线性极化率⟨α⟩/6(可以用来表征团簇电子结构的相对动力学稳定性),以此来衡量分子产生非线性光学性质的能力的强弱,如表 4.

表 4 Pt_nNi_m(n+m=6,n,m≠0)团簇的基态构型的极化率

Cluster	Str	极化率								
		α _{xx}	α _{xy}	α _{yy}	α _{xz}	α _{yz}	α _{zz}	⟨α⟩	⟨α⟩/6	Δα
PtNi ₅	1a	214.736	0.000	214.740	0.000	0.000	216.868	215.448	35.908	2.130
Pt ₂ Ni ₄	2a	169.628	0.000	169.628	0.000	0.000	197.213	178.823	29.804	27.585
Pt ₃ Ni ₃	3a	208.298	-0.001	167.677	-0.002	0.000	213.542	196.506	32.751	43.481
Pt ₄ Ni ₂	4a	144.097	0.000	272.987	0.000	0.000	213.092	210.059	35.010	111.715
Pt ₅ Ni	5a	154.014	-17.588	323.126	0.000	0.000	191.667	222.936	37.156	153.782

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ}) \quad (1)$$

$$\Delta \alpha = \{ [(\alpha_{XX} - \alpha_{YY})^2 + (\alpha_{YY} - \alpha_{ZZ})^2 + (\alpha_{ZZ} - \alpha_{XX})^2] / 2 \}^{1/2} \quad (2)$$

由表 4 可看出: 在 $n \geq 2$ 时, $Pt_n Ni_m$ 团簇的极化率张量的平均值随 Pt 成份 n 的增加而增加, 表明原子间的成键相互作用随 n 的增加而加强, $Pt_2 Ni_4$ 团簇的极化率张量的平均值最小, 表明原子间的成键相互作用最弱; 极化率的各向异性不变量随 Pt 成份 n 的增加而单调增加, 说明团簇 $Pt_n Ni_m$ 还没有形成密堆积结构。

3 结论

本文利用密度泛函理论中的杂化密度泛函 (B3LYP) 方法, 在 LanL2dz 基组水平上对 $Pt_n Ni_m$ ($n+m=6, n, m \neq 0$) 团簇的几何结构、振动频率、光谱和极化率等性质进行了理论研究, 研究结果表明:

1) 从几何结构上分析, $Pt_n Ni_m$ ($n+m=6, n, m \neq 0$) 合金团簇的基态结构趋向于立体结构, $PtNi_5$ 、 $Pt_2 Ni_4$ 、 $Pt_3 Ni_3$ 团簇的基态结构都为四角双锥结构, $Pt_4 Ni_2$ 和 $Pt_5 Ni_1$ 团簇分别是戴帽三角双锥和三角锥戴四边形结构。

2) 从结合能和能隙上可看出, 结合能随 Pt 原子数的增加而增加, 能隙随 Pt 原子数作奇偶振荡。

3) $Pt_n Ni_m$ 团簇的生成焓都为负值, 表明团簇在热力学上是稳定的。

4) 由 NICS 值可得, $PtNi_5$ 团簇具有反芳香性, $Pt_2 Ni_4$ 和 $Pt_5 Ni_1$ 团簇具有芳香性, $Pt_2 Ni_4$ 团簇在距面 0.100 nm 处的芳香性最强。

5) 从光学上分析, $Pt_3 Ni_3$ 团簇的 IR 较强吸收峰的个数最多, $PtNi_5$ 团簇的 IR 和 Raman、 $Pt_2 Ni_4$ 团簇的 IR、 $Pt_3 Ni_3$ 和 $Pt_4 Ni_2$ 团簇的 Raman 只有一个较强峰值, $Pt_5 Ni_1$ 团簇的峰值只出现在频率较大的位置, 频率小的位置几乎为零; $Pt_n Ni_m$ ($n+m=6, n, m \neq 0$) 团簇中原子间的成键相互作用随 Pt 成份的增加而加强, $Pt_2 Ni_4$ 团簇的极化率张量的平均值最小, 原子间的成键相互作用最弱, 极化率的各向异性不变量随 Pt 成份的增加而单调增加。

参考文献

[1] SHIBLI S M A, BEENAKUMARI K S. Electrodeposited nickel/platinum alloy as a biosensor for acetyl choline [J]. *Electroanalysis*, 2006, **18**(5): 465-470.

[2] WEI Yong-hui, CHENG Jian-bo, ZHAO Bing, *et al.* Density functional theory studies on structure and spectrum of $Cu_3 Ti$ cluster [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(7): 1488-1491.

魏永慧, 程建波, 赵冰, 等. $Cu_3 Ti$ 原子簇结构与光谱的密度泛函理论研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(7): 1488-1491.

[3] MA Yu-guang, Balbuena Perla B. Surface segregation in bimetallic $Pt_3 M$ ($M=Fe, Co, Ni$) alloys with adsorbed oxygen [J]. *Surf Sci in Press*, 2008, **602**: 107-113.

[4] LI En-ling, MA Hong, MA De-ming, *et al.* Structure and vibrational spectroscopy about $Si_{n-1} N$ and $Si_{n-2} N_2$ ($n=3 \sim 9$) clusters [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(10): 4202-0302.

李恩玲, 马红, 马德明, 等. $Si_{n-1} N$ 和 $Si_{n-2} N_2$ ($n=3 \sim 9$) 团簇结构与光振动能谱 [J]. *光子学报*, 2008, **37**(10): 4202-0302.

[5] DENG Zhou-hu, YAN Jun-feng, ZHANG Fu-chun, *et al.* First-principle calculation of effects of Sb doping on electrical conductivity of Sn O_2 transparent film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(sup): 110-115.

[6] XIONG Zhi-hua, ZHONG Du-du, WANG Jian-min, *et al.* Density functional crystal structure and electronic structure calculations on Co and Ti-doped CdS [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(sup): 99-102.

熊志华, 钟都堵, 王建敏, 等. CdS 掺 Ti 和 Co 几何结构及电子结构的密度泛函理论研究 [J]. *光子学报*, 2007, **36**(增刊): 99-102.

[7] GAO Qun-yang, LV Gong-xuan. The effect of Pt, Pd promoters on the dispersion of Ni and the ability to coke resistance of Ni-based catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis (china)*, 2008, **22**(4): 294-300.

高群仰, 吕功煊. Pt, Pd 助剂对 Ni 基催化剂中 Ni 的分散度及抗积碳性能的影响 [J]. *分子催化*, 2008, **22**(4): 294-300.

[8] ANTOLINI E, SALQADO J R C, Dos SANTOS A M, *et al.* Carbon-supported Pt-Ni alloys prepared by the borohydride method as electrocatalysts for DMFCs [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2005, **8**(4): 226-230.

[9] DEIVARAJ T C, CHEN W X, LEE J Y. Preparation of PtNi nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of methanol [J]. *J Mater Chem*, 2003, **13**: 2555-2560.

[10] TADAHITO N, SHINJI N, HIROSHI H, *et al.* A new simple preparation of platinum-nickel alloy nanoparticles and their characterization as an electrocatalyst for methanol oxidation [J]. *Chemical Intermediate*, 2006, **32**(5-6): 561-573.

[11] YU Gu-yan, CHEN Wei-xiang, ZHAO Jie. Synthesis of PtNi/C electrocatalysts and their electrocatalytic performance for methanol electrooxidation [J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2007, **41**(12): 2107-2111.

俞贵艳, 陈卫祥, 赵杰. PtNi/C 催化剂的合成及其对甲醇氧化的电催化性能 [J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2007, **41**(12): 2107-2111.

[12] ZHU Dao-bao, FENG De-xiang, ZHANG Jin-hua. Novel system of direct methanol fuel cell anode catalysts; nanoTiO₂-CNT-PtNi complex catalysts [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, **63**(22): 2027-2031.

褚道葆, 冯德香, 张金花. 直接甲醇燃料电池阳极催化剂的新体系: 纳米 TiO₂-CNT-PtNi 复合纳米催化剂 [J]. *化学学报*, 2005, **63**(22): 2027-2031.

[13] ZHANG Xiu-rong, HONG Ling-li, GAO Cong-hua. DFT study of the structures and properties of $Pt_n Ni_m$ ($n+m \leq 5, n, m \neq 0$) clusters [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2009, **26**(2): 257-265.

张秀荣, 洪伶俐, 高从花. $Pt_n Ni_m$ ($n+m \leq 5, n, m \neq 0$) 团簇结构

- 与性质的密度泛函理论研究[J]. 原子与分子物理学报, 2009, **26**(2):257-265.
- [14] ZHANG X R, DING X L. Density functional theory study of W₅ clusters[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2005, **19**(15):2427-2432.
- [15] ZHANG X R, DING X L, YANG J L. Density functional theory study of W₂ and W₄ clusters[J]. *Journal of Molecular Structure: Throchem*, 2005, **757**:113-118.
- [16] ZHANG X R, DING X L, FU Q, *et al.* Theoretical study of molecular nitrogen adsorption on W_n clusters[J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2008, **867**:17-21.
- [17] LI Chun-sen, CAO Ze-xing, WU Wei, *et al.* DFT studies on the Pd_n(n=2~13) clusters[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2005, **26**(1):116-120.
- 李春森, 曹泽星, 吴玮, 等. Pd_n(n=2~13)团簇的密度泛函理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, **26**(1):116-120.

Theoretical Study of Geometrical Structures and Properties of Pt_nNi_m(n+m=6,n,m≠0) clusters

ZHANG Xiu-rong^a, GAO Cong-hua^b, HONG Ling-li^b

(a. *Research Institute of Higher Education*; b. *School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang Jiangsu 212003, China*)

Abstract: All the possible geometrical structures of Pt_nNi_m(n+m=6,n,m≠0) clusters are optimized with a hybrid Density functional theory (B3LYP) at Lanl2dz level. For the ground state structures, the energy, thermodynamic properties, Nucleus Independent Chemical Shifts (NICS), spectrum and polarizability are studied. The calculated results show that: the ground state structures of PtNi₅, Pt₂Ni₄ and Pt₃Ni₃ clusters are quadrangular bi-pyramid, and Pt₄Ni₂ and Pt₅Ni clusters are triangular bi-pyramid with hat and triangular pyramid with quadrilateral, respectively. From the point of view of thermodynamics, Pt_nNi_m clusters are stable because of the negative enthalpy of formation; the positive NICS of PtNi₅ clusters show anti-aromaticity, the negative NICS of Pt₂Ni₄ and Pt₅Ni clusters show aromaticity. The number of the IR absorption peak of Pt₃Ni₃ is the most. The IR and Raman absorption peak of PtNi₅, IR of Pt₂Ni₄, Raman of Pt₃Ni₃ and Pt₄Ni₂ have only one. The absorption peak of Pt₅Ni appears in the bigger frequencies only, and is zero almost in the small frequencies.

Key words: Pt_nNi_m clusters; Spectrum; Polarizability; Density functional theory (DFT)



ZHANG Xiu-rong was born in 1957. She is a professor at Jiangsu University of Science and Technology, and her research interests focus on condensed state physics and optical property of materials.