

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2021.05.014

## 铅铁团簇的计算机模拟计算

王文静 邓勇 王红玉

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

**摘要:** 铁作为著名的磁性材料及应用广泛的催化材料, 铁团簇已经在实验和理论上被研究了多年。铅具有高导热性、化学惰性以及高沸点等特点, 且作为目前我国应用最广的铅酸电池的主要材料, 铅团簇的理论研究也一直是一个热点。随着计算机运行速度以及计算机模拟技术的发展, 应用密度泛函理论对其结构以及电子性质的研究日益增多。为了研究铅铁合金团簇的内部结构, 探明铅与铁间相互作用的机理, 进一步提高铅铁合金团簇的稳定性, 综述了近年来国内外应用密度泛函理论对铅铁团簇的研究现状, 同时重点介绍了铅与铁单原子团簇目前的研究进展, 旨在为研究铅铁合金团簇间的相互作用行为提供理论依据。

**关键词:** 合金团簇; 铅团簇; 铁团簇; 密度泛函理论

**中图分类号:** O641.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-7854(2021)05-0085-06

## Research progress of lead-iron clusters

WANG Wen-jing DENG Yong WANG Hong-yu

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:** As a famous magnetic materials and widely applied of catalytic materials, iron clusters have been experimentally and theoretically studied for many years. Lead has the characteristics of high thermal conductivity, chemical inertness, high boiling point and other excellent properties. As the main material of lead-acid batteries in our country, the theoretical research of lead clusters has always been a hot spot. With the development of computer operating speed and simulation technology, the research on its structure and electronic properties by density functional theory is increasing. In order to study the internal structure of the lead-iron alloy clusters, ascertain the mechanism of interaction between lead and iron, and further improve the stability of the lead-iron alloy clusters, the recent domestic and foreign application of density functional theory on the lead-iron clusters are briefly reviewed while the progress of lead and iron single-atom clusters is introduced. It aims to provide a theoretical basis for the study of the interaction between behavior of lead-iron alloy clusters.

**Key words:** Pb-Fe alloy; alloy clusters; the density functional theory

铅是一种具有高导热性和高沸点等特点的惰性金属, 在电池、铅管板等领域都有广泛应用。铁是第一行过渡金属中最重要磁性材料之一, 具有高磁矩和高横向弛豫值等特点, 因此铁及其氧化物是磁性纳米颗粒(MNPS)的首选成分。近年来的研究

结果表明, 铅可以与其他元素结合作为自润滑剂, 铁因其自身的高反应活性, 可以与一些元素结合作为催化剂。此外, 铅在材料与冶金领域还被证实具有富集金属的作用, 对铅与铁的研究引起研究者的浓厚兴趣。

早期, 人们对铅与铁的研究主要在实验层次。然而, 铅是有毒物质, 在实际实验中, 研究者不得不考虑安全性问题, 且液态铅会对直接接触到它的包层和结构材料产生严重腐蚀, 增加了实验的难度。铁具有高活泼性, 这使得在实验中不得不考虑

收稿日期: 2021-01-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51904132)

第一作者: 王文静, 硕士研究生, 研究方向为分子动力学的密度泛函理论。E-mail: ea8278567@qq.com

通信作者: 邓勇, 高级工程师; E-mail: 17221586@qq.com

铁的稳定性问题。如果在相关数据参考不充分的情况下仅仅通过实验探索,不仅耗时耗财,所得的结果也充满不确定性。近些年,随着科技的发展,计算机运行速度得到大幅度提升,与实验相关的理论也在研究人员的不懈努力下得到了飞速发展,因此在开展实验前利用计算机模拟对实验过程以及可能获得的结果进行预测成为探索实验过程中常用的手段。目前,在研究反应动力学以及材料科学中,研究者常用的研究手段主要有从头算分子动力学模拟(Ab Initio Molecular Dynamics)、分子动力学模拟(Molecular Dynamics)以及量子化学等理论计算方法,研究的内容涉及到物质的结构、电子性质等方面<sup>[1-4]</sup>。通过计算机模拟计算可以在理论的基础上设置与实验相近或者相同的实验条件,克服一系列因材料本身性质或难达成的实验条件等带来的困难,最终获得与实际实验基本一致的结果,还可以通过截取反应片段来更好的观察反应机理,在对合金的计算机模拟计算中,应用最广的是对合金团簇的研究,团簇具有特殊的物理化学性质,在析氢抑制剂、催化剂<sup>[5]</sup>、掺杂剂、纳米粒子<sup>[8]</sup>、纳米管<sup>[9]</sup>、磁性数据存储材料<sup>[10]</sup>等方面有着巨大的应用前景及市场价值。通过对团簇的模拟计算,可以为研究纳米材料提供开展实验所需的理论知识,也可以为更好的设计处于分子和凝聚态物质性质之间的纳米材料提供可能<sup>[11]</sup>。因此,开展铅铁实验前在理论层面对铅铁合金团簇进行计算机模拟计算是一种安全、低耗的研究手段。

本文首先对计算机模拟现状和合金团簇进行了介绍,然后综述了 $Pb_n$ 团簇、 $Fe_n$ 团簇、 $Fe_nPb_n$ 合金团簇的研究进展,最后对理论计算研究方面的进展进行了总结和展望。系统讨论了 $Fe_n$ 团簇、 $Pb_n$ 团簇的结构及特性,介绍了常用的计算方法,概述了其在各个领域的应用进展。最后,对铅铁合金团簇研究进展进行了总结,并对其发展方向进行了展望。

## 1 计算机模拟与团簇的研究

### 1.1 团簇的研究

#### 1.1.1 团簇的研究方法

目前对团簇的研究主要分为两种,即实验研究与理论研究。在实验研究中,要开展团簇实验,首先要进行团簇的制备,制备团簇的方法目前有两种方式,即直接的化学合成法<sup>[12,13]</sup>与物理合成方法<sup>[14]</sup>。其中受研究人员青睐的制备单一纯金属团

簇以及二元合金团簇的方法是激光蒸发技术。在制备好所需的团簇后,接下来就是对制备好的团簇进行一系列性质的测试,或者根据情况所需做进一步的处理<sup>[15,16]</sup>。在理论研究中,常用的方法包括从头算分子动力学模拟、分子动力学模拟、基因遗传算法、蒙特卡洛法等,研究者对铅铁合金团簇的研究更倾向于使用从头算分子动力学(AIMD)和从分子动力学(MD)的方法,前者计算精度高,适合小团簇,后者计算速度快,更适合大团簇体系,但精度相对较低。随着科技以及理论知识的不断发展,相信未来会有更多研究者将研究扩展到理论算法上来。

#### 1.1.2 团簇的性质

团簇是在微观层面或者是亚微观层面,通过物理或化学的方法合成的一种小到几个大到数千个原子、分子或离子的相对稳定的聚集体,随着团簇尺寸以及比例的改变,其物理化学性质也会随之发生变化。团簇的性质介于原子、分子和宏观物质之间,对团簇的研究为团簇科学的发展打下了理论基础。团簇能为我们研究纳米级的材料提供相关理论知识,同时也为处于分子性质和凝聚态性质的物质之间的纳米材料设计提供可能性。团簇具有十分丰富的性质,例如催化性<sup>[17]</sup>、吸附性<sup>[18,19]</sup>、特殊的光学性质<sup>[20,21]</sup>以及特殊的电子性质<sup>[22]</sup>等,因此团簇在电子设备以及纳米技术等领域被广泛应用。对铅铁团簇的研究主要是对2~40个原子的小团簇体系的研究,研究主体为铅铁的单金属团簇与铅铁合金团簇,内容涉及到铅铁团簇结构的演化规律以及相关电子性质等。

### 1.2 计算机模拟计算的研究

#### 1.2.1 计算机模拟计算的发展

近年来随着计算机运行速度的迅速增长以及相关理论的飞速发展,使得如量子化学、从头算分子动力学模拟、分子动力学模拟等理论计算方法成为材料科学以及反应动力学研究中的常用手段。研究涉及的内容包括物质的结构<sup>[23-25]</sup>、物质间的相互作用<sup>[26-28]</sup>以及物质的稳定性<sup>[29-32]</sup>等方面。计算机模拟可以避免实际实验中因为环境、试剂或者其他原因而带来的困难与危险,比如在对铅铁的研究中,铅具有毒性,而铁具有高活泼性,两者的结合面临着不容忽视的安全问题,而通过计算机模拟计算不仅可以规避这些问题,而且可以获得与实验数据基本一致的结果,因此通过计算机模拟在理论层面对团簇进行计算成为一种重要的研究方法与手

段，在对铅铁的探索性实验中也广泛应用。

### 1.2.2 计算机模拟软件

随着计算机模拟的发展，模拟软件也越来越多，在量子化学领域，计算机软件有 Gaussian、GAMESS (UK)、Columbus、Turbomole、Spartan、ADF、Q-Chem、CRYSTAL、Materials Studio、AMPAC、Hyperchem 等，利用从头算分子动力学结合量子化学研究铅铁团簇的结构及相关性质时，Gaussian、Materials Studio、VASP 等软件备受研究者青睐，除铅铁团簇外，许多其他团簇的计算中也都应用了这些软件<sup>[33-36]</sup>。大部分耳熟能详的量化软件开发比较早，在科技相对不发达的时候开发出来需要耗费大量的人力物力，所以价格一般比较昂贵，随着科技的飞速发展，目前出现了许多免费的替代软件，且精度也可以达到正常水平，如 Molcas、ORCA、DeMon2K 等，在预算较低且对精度要求不是很高的情况下，开源软件也不失为一个好的选择。

## 2 铅团簇与铁团簇的计算机模拟研究

### 2.1 铅团簇的计算机模拟研究

一直以来，研究者对主族元素的结构、性质等都有浓厚的兴趣，随着计算机模拟计算在团簇研究方面的发展，对位于第四主族的铅单原子团簇和多原子合金团簇的研究也越来越多。LI 等<sup>[37]</sup>在对  $Pb_n$  ( $n=20$ ) 簇的研究中发现， $Pb_7$  和  $Pb_{10}$  是簇分解过程中的优势子簇， $Pb_{10}$  有望成为具有更大破碎能量的特殊稳定簇，研究铅团簇的最稳定结构对实际实验中铅的配比具有很好的参考作用。通过计算机模拟铅与其他元素的相互作用发现铅在很多合金团簇中都表现出了有聚集金属的作用，因此铅在一些稀有金属的提取方面有较大的前景。邓<sup>[38]</sup>在提取铟的研究中通过从头算分子动力学模拟计算发现铟会被铅富集，且计算出在铟回收过程中铅与铟团簇的最佳配比为 3:1，并通过实验验证了在锌还原熔炼提取铟过程中加入铅确实可以有效提高铟的直收率，。利用从头算分子动力学模拟对铅在富集铟过程中的研究也为其他稀有金属的提取提供一种新思路。

不管是纯铅团簇还是铅的合金团簇，在很多研究中已经表明了随着团簇尺寸的增大团簇由非金属性或半金属性逐渐向金属性过渡。LI 等<sup>[39-41]</sup>利用密度泛函理论研究了铅的一些列合金团簇，包括  $Pb_nCu_n$  ( $n=2\sim 14$ ) 团簇、 $Pb_nSb_n$  ( $n=2\sim 12$ ) 团簇

和  $Pb_nSn_n$  ( $n=2\sim 12$ ) 团簇，结果表明，随着团簇尺寸  $n$  的增加，各双原子合金团簇的态密度均有左移的趋势，表明其非金属性减弱而金属性在增强， $Pb_nCu_n$  ( $n\geq 10$ )、 $Pb_nSb_n$  ( $n\geq 4$ ) 和  $Pb_nSn_n$  ( $n\geq 8$ ) 的簇结构变得紧凑，平均结合能趋于稳定。TCHAPLYGUINE 等<sup>[42]</sup>采用 X 射线光电子光谱研究了中性 Pb 团簇的结构演化规律以及电子结构，在实验层面验证了随着团簇尺寸  $n$  的增大，铅团簇的金属性增强而非金属性减弱。WANG 等<sup>[30]</sup>利用密度泛函理论中经验遗传算法(GA)从理论层面模拟了  $Pb_n$  ( $n=2\sim 22$ ) 团簇的原子结构及金属过渡性质，结果表明在  $n=19$  时铅团簇结构从层状转变为致密结构，意味着在此尺寸开始表现出由半金属性到金属性的转变。

通过计算机模拟计算可以发现铅团簇在生长过程中逐渐由非金属性向金属性转变，在稀有金属的提取过程中因它们之间较强的相互作用，铅也可以作为某些与其相互作用较强的稀有金属提取过程中的辅助剂。

### 2.2 铁团簇的计算机模拟研究

#### 2.2.1 磁性纳米颗粒的首选

目前太阳能电池的效率和容量一直备受诟病，加入磁性纳米粒子可以提高高聚物太阳能电池的性能且不至于改变太阳能电池的结构，而铁团簇是磁性纳米粒子的首选，大量的研究者开始通过计算机模拟计算从理论层面对铁团簇的结构及相关性质进行探索。CERVANTES-SALGUERO 等<sup>[8]</sup>利用从头算分子动力学结合密度泛函理论计算了小铁团簇的结构与能量，发现  $Fe_6$  是最稳定的簇。YUAN 等<sup>[43]</sup>通过密度泛函理论计算了  $Fe_n$  ( $n=2\sim 20$ ) 团簇的自旋和轨道距，发现铁的二十面体形态是一个很有前途的候选基态结构，中性铁簇和阳离子铁簇的最低能量结构几乎是相同的，在键长变化可以忽略不计的情况下保持相同的结构对称性，这表明铁团簇的稳定性主要归因于原子排列而不是电子构型，铁的自旋磁矩分布在  $2.69\sim 3.50 \mu B$ /原子，与计算方法无关，随着团簇尺寸  $n$  的增大，轨道磁矩略有减小。

#### 2.2.2 良好的催化剂

铁的低成本以及高存储量使其在我国乃至世界都备受研究者青睐，但是因为铁的高活泼性与易氧化生锈的问题在很多领域不得被排除在外，而高活泼性在催化剂领域十分受欢迎。有大量的研究者开始在理论层面研究利用铁的活泼性使铁与其他元

素结合作为催化剂的可行性。ALI 等<sup>[44]</sup>基于第一性原理在对铁催化石墨烯检测 CO<sub>2</sub> 的催化剂团簇效应研究中发现, 铁催化剂的存在, 无论是分散的原子还是团簇形式, 都使石墨烯有了铁磁性, 并显著增加了 CO<sub>2</sub> 分子与石墨烯之间的相互作用, 最后得出结论: 铁原子及铁团簇催化石墨烯可以作为一次性的固态和磁性传感器, 用于在室温下高灵敏度的 CO<sub>2</sub> 检测。在 LI 等<sup>[5]</sup>对铁硼合金的研究中得出了当 Fe 和 B 结合成铁硼合金时, Fe-H 的相互作用能增加, 铁硼合金 HER 活性显著提高的结论, 且在合金上装饰金属铁团簇可以保护核心铁硼合金在大气中的氧化, 铁硼合金可以作为一种有效的光催化析氢催化剂。CUI 等<sup>[45]</sup>在对氮在小铁团簇支持的氮掺杂石墨烯还原反应中原子精确活性位点的理论研究里指出, 金属团簇的电子态和被吸附的反应物分子之间的杂化可以通过团簇的几何/电子结构以及团簇之间的相互作用进行调整, 从而实现量子控制的催化系统, 结果表明铁基材料除了本身具有的低成本优势外, 还具有高的反应活性, 可以有效抑制竞争性析氢反应通道。

### 3 对铅铁合金团簇的计算机模拟研究

#### 3.1 铁掺杂对铅团簇的影响

通过研究者不停的探索与研究发现, 过渡金属(TM)掺杂入 Si、Ge、Sn 团簇的骨架中不但可以提高结构的稳定性, 而且可以改变团簇的几何构型。在 ZHAO 等<sup>[6]</sup>的研究中也证实了这个结论, 他们发现掺杂铁原子有助于增强锗团簇的稳定性。因此在对铅铁的研究中, BAI 等<sup>[7]</sup>将铁作为铅团簇的掺杂剂利用密度泛函理论对 FePb<sub>n</sub> ( $n=1\sim 14$ ) 团簇进行了研究, 通过对结构演化规律以及电子性质的分析发现, 随着铅原子数的增加, 铅铁团簇内部发生了明显的电子转移, 铁与铅的原子轨道出现杂化, 使得原子间相互作用增强, 团簇的平均结合能呈上升趋势, 铁原子逐渐进入铅团簇骨架的内部, 团簇的结构由简单的几何构型向致密结构转变, 种种现象表明铁的加入增加了铅骨架的稳定性, 当  $n=12$  时, 团簇成为对称的二十面体结构, 拥有最高的稳定性。

#### 3.2 铅掺杂对铁团簇的影响

液态铅具有化学惰性、高导热性以及高沸点等优良性能, 也会对直接接触到它的包层和结构材料

产生严重的腐蚀, 在研究铅铁时, 研究者通过计算机模拟探索铅在铁中与铁之间的相互作用, 合理利用铅的性质可以为开展实验寻找新的突破口。如 HENG 等<sup>[46]</sup>通过分子动力学模拟研究了铅原子对铁 bcc 堆积中位移的影响, 研究结果表明, 高浓度铅的掺杂会影响铁的复合过程, 使铁本身的复合速率降低, 且铅的复合速率小于铁, 这也降低了整体的复合速率, 铅的渗透率增加了缺陷和集群的数量, 可在材料内部形成“腐蚀通道”, 腐蚀通道将加强渗透行为, 从而导致结构材料更严重的腐蚀问题, 防止在材料表面形成稳定氧化物, 这一研究的发现可以拓展应用于铁的防氧化领域。

## 4 结论与展望

铅团簇在稀贵金属富集方面有很大的发展前景, Pb<sub>10</sub> 簇有望成为具有更大破碎能量的特殊稳定簇。随着团簇尺寸的增大, 无论是纯铅团簇还是铅的合金团簇, 稳定性都在增强, 且非金属性在减弱而表现出更强的金属性。

铁因为具有铁磁性, 可以作为磁性纳米材料, 铁的二十面体形态是一个很有前途的候选基态结构。铁具有很高的反应活性, 在催化剂领域可以有更广阔的发展前景, 铁及其合金已经被发现可以作为析氢反应抑制剂以及 CO<sub>2</sub> 检测剂。

铅铁合金的等比团簇目前少有人研究, 在单个铁原子掺杂入铅团簇的研究中表明铁的掺入增强了铅团簇结构的稳定性, 铁原子逐渐进入团簇内部; 在铅原子掺杂入铁的研究中, 发现铅的加入会影响铁的复合过程, 铅的渗透率使铁中缺陷和集群数量增加。在往后的研究中可以考虑铅铁等比时团簇的变化情况。

采用从头算分子动力学模拟并结合量子化学计算方法进行理论计算, 探索铅铁合金体系的微观结构和电子性质, 采用密度泛函理论继续对铅铁的不同配比或等比团簇进行结构和电子性质的模拟计算, 以了解铅铁团簇的稳定结构以及原子间的相互作用, 为铅铁单原子团簇或双原子合金团簇在实际实验中的应用提供理论基础。

#### 参考文献

- [1] SANDI W. A density functional theory study of nucleation and growth of pt nanoparticles on MoS<sub>2</sub> (001) surface[J]. American Chemical Society, 2015, 15(2): 642-652.

- [2] PAPADIMITROU I, UTTON C, TASKIROPOULOS P. Ab initio investigation of the intermetallics in the Nb-Sn binary system [J]. *Acta Materialia*, 2015, 86: 23-33.
- [3] MATULIS V E. DFT study of electronic structure and geometry of neutral and anionic silver clusters[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2003, 664-665: 291-308.
- [4] CATALANO J, ANNA M, YAO Y. 207Pb and 119Sn solid-state NMR and relativistic density functional theory studies of the historic pigment lead-tin yellow type I and its reactivity in oil paintings[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 118(36): 7952-7958.
- [5] LI Y X, LI H, LI Y F. Fe-B alloy coupled with Fe clusters as an efficient cocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 506-513.
- [6] ZHAO W J, WANG Y X. Geometries, stabilities, and electronic properties of FeGe<sub>n</sub> ( $n = 9-16$ ) clusters; Density-functional theory investigations[J]. *Chemical Physics*, 2008, 352: 291-296.
- [7] BAI Y J, CHENG H Y, SUN H Q. Structures, stabilities and electronic properties of FePb<sub>n</sub> ( $n = 1-14$ ) clusters; Density-functional theory investigations [J]. *Physical B: Condensed Matter*, 2011, 406 (20): 3781-3787.
- [8] CERVANTES-SALGUERO K, SEMINARIO J M. Structure and energetics of small iron clusters[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2012, 18: 4043-4052.
- [9] GUSTSEV L G, BAUSCHLICHER C W. Electron affinities, ionization energies, and fragmentation energies of Fe<sub>n</sub> clusters ( $n = 2-6$ ); A density functional theory study[J]. *The Journal of Chemical Physics*, A2003, 107(36): 7013-7023.
- [10] CASTRO M, CHRISTINE J, SALAHUB D R. Structure, bonding, and magnetism of small Fe<sub>n</sub>, Co<sub>n</sub>, and Ni<sub>n</sub> clusters,  $n \leq 5$ [J]. *Chemical Physics Letters*, 1997, 271(1/2/3): 133-142.
- [11] CORTES-ARRIAGADA D, OYARZUN M P, SANHUEZA L. Binding of trivalent arsenic onto tetrahedral Au<sub>20</sub> and Au<sub>19</sub>Pt clusters; Implications in adsorption and sensing[J]. *The Journal of Chemical Physics*, A2015, 119(26): 6909-6918.
- [12] KAUFFMAN D R, ALFONOSO D, MATRANGA C. A quantum alloy: the ligand-protected Au<sub>25-x</sub>Ag<sub>x</sub>(SR)<sub>18</sub> clusters[J]. *The Journal of Chemical Physics C*, 2013, 117(15): 7914-7923.
- [13] ZHU M Z, LANNI E, GARG N K. Inetically controlled, high-yield synthesis of Au<sub>25</sub> clusters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(4): 1138-1139.
- [14] YERETZIAN C, ROTHLSBERGER U, SCHUMACHER E. Na<sub>6</sub>Pb bimetallic cluster of striking stability [J]. *Chemical Physics Letters*, 1995, 237(3/4): 334-338.
- [15] LIU X J, LI B, HAN K L. Experimental and theoretical studies of complexes of [Pb<sub>m</sub>Ag]<sup>-</sup> ( $m = 1-4$ ) [J]. *Physical Chemistry*, 2009, 11: 1043-1049.
- [16] DENG X J, KONG X Y, XU H G. Photoelectron spectroscopy and density functional calculations of VGe<sup>n-</sup> ( $n = 3-12$ ) clusters [J]. *The Journal of Chemical Physics*, C2015, 119(20): 11048-11055.
- [17] CHANG C R, WANG Y G, LI J. Theoretical investigations of the catalytic role of water in propene epoxidation on gold nanoclusters; A hydroperoxyl-mediated pathway [J]. *Nano Research*, 2011, 4: 131-142.
- [18] HEACK J D, VELDMAN N, CLAES O. Carbon monoxide adsorption on silver doped gold clusters[J]. *The Journal of Chemical Physics*, A2011, 115(11): 2103-2109.
- [19] SAMANTA P N, DAS K K. First principle study of the sensitivity of CO adsorption on pure and binary clusters of lead and silicon [J]. *The European Physical Journal D*, 2014, 68(7): 201-211.
- [20] OLDENBURG S J, JACKSON J B, WESTCOTT S L. Infrared extinction properties of gold nanoshells[J]. *American Institute of Physics*, 1999, 75(19): 2897-2899.
- [21] MA W Q, CHEN F Y. Optical and electronic properties of Cu doped Ag clusters[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 541: 79-83.
- [22] SAMANTA P N, DAS K K. Electronic transport properties of thiol-ended Ge<sub>4</sub>, Sn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, and Sn<sub>1</sub> nanoclusters; A DFT-NEGF study[J]. *Computational Materials Science*, 2015, 110: 182-190.
- [23] ALBERT K, KONSTANTIN M. On the electronic and geometric structure of bimetallic clusters[J]. A comparison of the novel cluster Na<sub>6</sub>Pb to Na<sub>6</sub>Mg. *Chemical Physics Letters*, 1995, 245(6): 671-678.
- [24] FENG C J, ZHANG X Y. Structures and electronic properties of Cu<sub>n</sub> ( $n \leq 13$ ) clusters[J]. *Atomic and Molecular Physics*, 2009, 52(4): 675.
- [25] GUZMAN-RAMIREZ G, AGUILERA-GRANJA F. DFT study of the fragmentation channels and electronic properties of Cu<sub>m</sub> ( $v = +1, 0, 2; n = 3-13$ )

- clusters [J]. *The European Physical Journal*, D2020, 57: 335-342.
- [26] WANG N G, WANG R C, PENG G Q. Discharge behavior of Mg-Al-Pb and Mg-Al-Pb-In alloys as anodes for Mg-air battery[J]. *Electrochimical Acta*, 2014, 149: 193-205.
- [27] DONG L H, YIN B, ZHANG L. Theoretical study of the effect of nickel and tin doping in copper clusters[J]. *Synthetic Metals*, 2012, 162(1-2): 119-125.
- [28] BAKSI A, BOOTHARAJU M S, CHEN X. Ag<sub>11</sub>(SG)<sub>7</sub>: A new cluster identified by mass spectrometry and optical spectroscopy [J]. *The Journal of Chemical Physics*, C2014, 118 (37): 21722-21729.
- [29] CALAMINICI P. A density functional study of small copper clusters: Cu<sub>n</sub> (n ≤ 5) [J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1996, 105: 9546.
- [30] WANG B L, ZHAO J J, CHEN X S. Atomic structures and covalent-to-metallic transition of lead clusters Pb<sub>n</sub> (n = 2-22) [J]. *Physical Review A*, 2005, 71(3): 033201, 1-10.
- [31] LI C G, YUAN Y Q, HU Y F. Density-functional theory study of the structures and electronic properties of copper and sulfur doped copper clusters [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2016, 1080: 47-55.
- [32] SHAO P, KUANG X Y, DING L P. Density-functional theory study of structures, stabilities, and electronic properties of Cu<sub>2</sub>-doped silicon clusters: comparison with pure silicon clusters[J]. *Physical B: Condensed Matter*, 2012, 407(21): 4379-4386.
- [33] SHI S P, LIU Y L, LI Y. A density functional study of small neutral, anionic, and cationic indium clusters In<sub>n</sub>, In<sub>n</sub><sup>-</sup>, and In<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 2-15) [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2016, 1079: 47-56.
- [34] LI G F, ZHOU Z Q, CHEN X M. Structural, relative stable, and electronic properties of Pb<sub>n</sub>Sn<sub>n</sub> (n = 2-12) clusters were investigated using density functional theory [J]. *Journal of Cluster Science*, 2017, 28: 2503-2516.
- [35] HAN C C, ZHOU Z Q, CHEN X M, et al. Structures and electronic properties of Al<sub>n</sub>V<sub>n</sub> (n = 2-12) clusters from ab initio calculations [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2020, 1176: 112746. [2020-07-26]. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112746>.
- [36] JOSHUA J M, ONG S V, GUPTA U. Resilient aromaticity in lead-indium clusters[J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 500(4-6): 196-201.
- [37] LI X P, LU W C, ZANG Q J. Structures and stabilities of Pb<sub>n</sub>(n=20)clusters[J]. *The Journal of Chemical Physics*. A 2009, 113(22): 6217-6221.
- [38] 邓勇. 高铁闪锌矿中铜、锌、镉的综合利用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- DENG Y. Study on comprehensive utilization of indium, zinc and cadmium in high-speed iron sphalerite [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [39] LI G F, WANG L J, CHEN X M. Bimetallic Pb<sub>n</sub>Cu<sub>n</sub>(n=2-14) clusters were investigated by density functional theory [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2017, 1106(15): 21-27.
- [40] LI G F, ZHOU Z Q, CHEN X M. The density functional theory investigation on the structural, relative stable and electronic properties of bimetallic Pb<sub>n</sub>Sb<sub>n</sub> (n = 2-12) clusters[J]. *Journal of Cluster Science*, 2018, 29(6): 1305-1311.
- [41] LI G F, ZHOU Z Q, CHEN X M. Structural, relative stable, and electronic properties of Pb<sub>n</sub>Sn<sub>n</sub> (n = 2-12) clusters were investigated using density functional theory [J]. *Journal of Cluster Science*, 2017, 28(5): 2503-2516.
- [42] TCHAPLYGUINE M, OHRWALL G, ANDERSSON T. Size-dependent evolution of electronic structure in neutral Pb clusters-As seen by synchrotron-based X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2014, 195: 55-61.
- [43] YUAN H K, CHEN H H, KUANG A L. The spin and orbital moment of Fe<sub>n</sub>(n=2-20)clusters[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2013, 139(3), 034-314.
- [44] ALI M, TIT N, YAMANI Z H. First principles study on the function alization of grapheme with Fe catalyst for the detection of CO<sub>2</sub>: effect of catalyst clustering[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 502: 144-153.
- [45] CUI C H, ZHANG H C, LUO Z X. Nitrogen reduction reaction on small iron clusters supported by N-doped graphene: A theoretical study of the atomically precise active-site mechanism [J]. *Nano Research*, 2020, 13: 2280-2288.
- [46] HENG R, ZHU H P, CHANG B C. Effect of lead atom penetration on displacement cascade in bcc iron studied by molecular dynamics simulation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2020, 475: 33-38.