

## TiP<sub>2</sub><sup>+</sup>, TiP<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ti<sub>2</sub>P<sub>4</sub><sup>+</sup> 二元团簇的理论研究

潘革波 封继康\* 任爱民

(吉林大学 理论化学研究所 理论化学计算国家重点实验室 长春 130023)

韩春英 高振

(中国科学院化学研究所 分子反应动力学国家重点实验室 北京 100080)

**摘要** 利用含有电子相关效应校正的密度泛函理论 DFT 中的 B3LYP 方法,选择 LANL2DZ 双  $\zeta$  基组,并考虑极化函数,对 TiP<sub>2</sub><sup>+</sup>, TiP<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ti<sub>2</sub>P<sub>4</sub><sup>+</sup> 二元团簇各种可能存在的几何构型及电子结构进行了密度泛函理论研究,得到了 Ti<sub>m</sub>P<sub>n</sub><sup>+</sup> 二元团簇的最稳定构型,其中 TiP<sub>2</sub><sup>+</sup> 的最稳定构型为具有 C<sub>2v</sub> 对称性的三角形, TiP<sub>4</sub><sup>+</sup> 的最稳定构型亦具有 C<sub>2v</sub> 对称性, Ti<sub>2</sub>P<sub>4</sub><sup>+</sup> 的最稳定构型为具有 D<sub>2d</sub> 对称性的共边双四面体,所得构型很好地说明了激光光解的实验结果。

**关键词** 钛磷二元团簇, 结构, DFT

## Theoretical Studies on TiP<sub>2</sub><sup>+</sup>, TiP<sub>4</sub><sup>+</sup> and Ti<sub>2</sub>P<sub>4</sub><sup>+</sup> Binary Clusters

PAN Ge - Bo FENG Ji - Kang\* REN Ai - Min

(State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry,  
Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, ChangChun, 130023)

HAN Chun - Ying GAO Zhen

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics,  
Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

**Abstract** The possible geometrical structures and relative stability of titanium - phosphorus binary clusters of TiP<sub>2</sub><sup>+</sup>, TiP<sub>4</sub><sup>+</sup> and Ti<sub>2</sub>P<sub>4</sub><sup>+</sup> are explored by means of density functional theory (DFT) quantum chemical calculations. The effects of polarization functions and electron correlation are included in these calculations. The results show that the most stable structures of TiP<sub>2</sub><sup>+</sup>, TiP<sub>4</sub><sup>+</sup> and Ti<sub>2</sub>P<sub>4</sub><sup>+</sup> belong to the C<sub>2v</sub>, C<sub>2v</sub> and D<sub>2d</sub> point group respectively. Our forecast to the properties of the clusters is in good agreement with the experimental results.

**Keywords** titanium - phosphorus binary clusters, structures, DFT

自从 1992 年 Castleman 等<sup>[1,2]</sup>发现金属碳笼 (Met - Cars) 以来,由金属和非金属组成的二元团簇更进一步引起了人们极大的关注<sup>[3~16]</sup>.团簇作为一种介于普通分子和宏观物体之间的特殊物质形态,

具有特殊的电子结构,一般有高熔点、高硬度、超导、润滑及催化等特性,被广泛应用于无机化学、材料化学等领域中.研究二元团簇的结构和性质,无疑对深入了解组成元素的成键特征、化学性能及凝聚相的

\* E-mail: jikangf@yahoo.com

收稿日期: 2000 - 10 - 24, 修回日期: 2001 - 02 - 26, 定稿日期: 2001 - 04 - 20, 国家自然科学基金 (29890210) 资助项目  
(Received October 24, 2000. Revised February 26, 2001. Accepted April 20 2001)

形成机制具有重要意义.

在自然界中,单质磷存在多种同素异形体:黑磷、单斜磷、三方磷、立方磷、红磷、白磷及不定型磷等,目前只测定了前四种单质磷的晶体结构,其它的结构还未研究清楚.近年来,对磷原子团簇的研究已引起广泛的兴趣,用激光或高能电子轰击固体表面方法得到了大小和组分不同的磷原子团簇<sup>[17-20]</sup>,尽管可以从质谱实验中推测出团簇的元素组成和原子数目,但要想得到具体的结构,相应的理论研究仍是一种十分重要的手段.对磷原子团簇的理论研究已经持续了相当长的时间,Häser等<sup>[21-23]</sup>使用从头算和MP2方法计算了直至 $P_{28}$ 的偶数中性磷原子团簇,Jones等<sup>[24-26]</sup>采用密度泛函理论结合分子动力学方法计算了至 $P_{11}$ 中性及正负离子的磷原子团簇,Gimarc等<sup>[27]</sup>用从头计算方法研究了3种单键构型的 $P_8$ 原子团簇,Hu等<sup>[28]</sup>对十二面体的 $P_{20}$ 进行了从头计算研究,Yilmaz等<sup>[29]</sup>使用MNDO方法计算了从 $P_2$ 到 $P_{10}$ 的原子团簇,Otto等<sup>[30]</sup>预测了 $P_{13}^+$ 的最稳定结构,林振扬等<sup>[20]</sup>使用从头计算方法计算到 $P_{21}^+$ 原子团簇.随着对磷团簇研究的不断深入,含磷二元团簇的研究也日益深入,尤其是金属磷化物,由于其丰富而独特的结构特性及在众多领域的广泛应用,而在无机化学和结构化学中自成一系,倍受人们的瞩目.许多过渡金属可形成多种磷化物,磷与过渡金属之间可形成离子键、共价键或金属键,而且能够以单独或聚合的形式形成链状、环状、笼状或层状等多种结构与金属进行配位<sup>[31]</sup>.郑兰荪等<sup>[32,33]</sup>利用激光溅射和飞行时间质谱仪得到银磷、金磷离子二元团簇的质谱峰,高振、孔繁放等系统研究了磷与第四主族元素(C, Si, Ge, Sn, Pb)形成的二元团簇,得到并分析了相应的质谱和激光光解规律.但目前有关含磷二元团簇系统理论研究的报道还不很多.

最近,我们利用激光直接溅射红磷与钛的粉末混合物,发现了 $Ti_mP_n^+$ 阳离子团簇的质谱峰,证明了钛磷二元团簇的存在,发现不同比例的样品所形成的Ti/P二元团簇正离子的组成基本一致,簇离子的分布不受样品组成的影响并通过紫外激光光解实验,得到了团簇离子的光解通道和产物.由质谱图中可观测到 $TiP_2^+$ ,  $TiP_4^+$ ,  $Ti_2P_4^+$ 等强度很大.在紫外激光光解实验中,发现 $Ti_mP_n^+$ 团簇离子,主要以失去 $P_2$ ,  $P_4$ 的方式进行光解.

为了进一步了解这些新型团簇 $Ti_mP_n^+$ 的结构,本文利用密度泛函理论方法对 $TiP_2^+$ ,  $TiP_4^+$ ,  $Ti_2P_4^+$ 二元团簇的各种可能结构进行了理论研究,并将计算

结果与实验结果相比较、印证.

## 1 理论与计算方法

用Gaussian98程序进行了密度泛函理论(DFT)计算.用含有电子相关效应校正的DFT中的B3LYP方法(由Becke建议的杂化交换函数和Lee-Yang-Parr相关函数组成),选择LANL2DZ双Zeta基组,并考虑极化函数,对 $TiP_2^+$ ,  $TiP_4^+$ ,  $Ti_2P_4^+$ 二元团簇各种可能存在的几何构型和电子结构进行了理论研究.在此基础上,通过计算能量的二阶导数,得到直角坐标的力常数,然后把它们转化为内坐标的力常数,再用 $F-G$ 矩阵方法对 $TiP_2^+$ ,  $TiP_4^+$ ,  $Ti_2P_4^+$ 二元团簇各种可能存在的几何构型在相应的方法和水平下进行了振动频率的计算, $F$ 为力常数, $G$ 是包含原子质量和原子空间关系的矩阵. $|FG - E\lambda| = 0$ ,  $E$ 是单位矩阵, $\lambda = 4\pi^2c^2\nu^2$ ,  $\nu$ 是振动频率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $TiP_2^+$ 的理论研究

设计并优化 $TiP_2^+$ 团簇可能存在的几何构型,如图1所示.从中可以得出,具有 $C_{2v}$ 对称性的构型1能量较低,从几何构型的分析中可以看出,两构型中的Ti-P键均为双键,键长分别为0.2326 nm, 0.2278 nm,重叠布居分别为0.2587, 0.3194,但具有 $C_{2v}$ 对称性的构型中两个磷原子之间形成较强的单键,键长为0.2062 nm,重叠布居为0.1914,而具有 $D_{\infty h}$ 对称性的构型中两个磷原子之间互不相成键.从 $C_{2v}$ 构型的Mulliken电荷分布可以看出,Ti原子上集中了大量的正电荷(0.7733),说明 $TiP_2^+$ 团簇( $C_{2v}$ )中的Ti原子可以作为亲电反应的活性中心.相应的频率计算说明,这两种构型的振动频率皆无虚频.

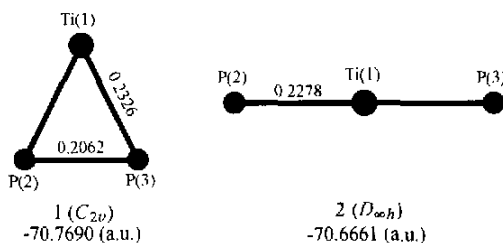
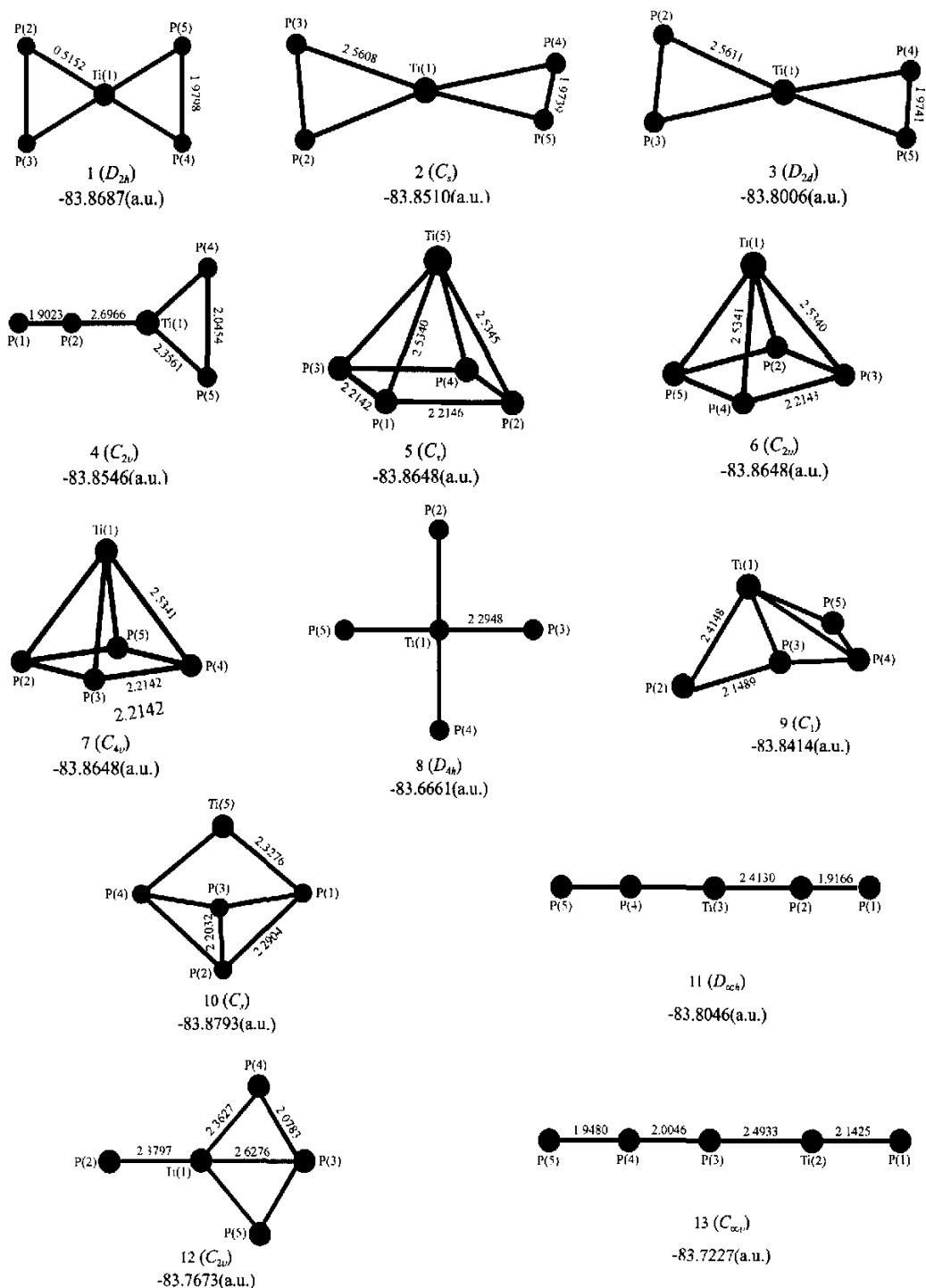


图1  $TiP_2^+$  团簇可能存在的几何构型

Fig.1 Possible Geometrical Structures of  $TiP_2^+$  Clusters

图 2  $TiP_4^+$  团簇可能存在的几何构型Fig. 2 Possible Geometrical Structures of  $TiP_4^+$  Clusters

## 2.2 $TiP_4^+$ 的理论研究

设计并优化  $TiP_4^+$  二元团簇可能存在的几何构型,如图 2 所示,从中可以看出,各种可能存在的几何构型的稳定性顺序为:10 > 1 > 5 = 6 = 7 > 4 > 2 > 9 > 11 > 3 > 12 > 13 > 8. 分析各个构型的结构特点可

以得出,构型 5,6,7 相似,不同之处仅在于由四个 P 原子组成的平面的形状不同,这三种构型的能量完全相同,我们认为这三种不同构型之间很容易相互转换,但由于 Ti—P 的成键作用不是很强,键长为 0.2534 nm,重叠布居为 0.1225 ~ 0.1226,所以整个

构型不是十分稳定;构型 1,2,3 相似,不同之处仅在于由钛磷组成的两个三角形的相对位置不同,构型 1 中两个三角形在同一个平面上,而构型 2,3 中的两个三角形平面互相垂直,考虑到  $P_2$  分子本身的稳定性,同时 Ti—P 之间成键也不是很强,所以整个构型不是很稳定;另外,对于构型 4,8,11,12,13 来说,它们都至少有一个磷原子未完全成键,即磷原子中还含有未成对的电子,具有较大的活性,其能量也应该普遍较高;而构型 10 中,每一个 P 原子都与三个原子成键,满足经典的价键理论,由图 2 可以看出, Ti—P 的键长为 0.2328 nm,重叠布居为 0.2710,具有较强的成键作用,其能量是各种可能存在的几何构型中最低的.由各种可能几何构型的结构特点及能量顺序可以得出,在  $TiP_4^+$  团簇的稳定构型中,应满足 P 原子与三个原子成键,而 Ti 原子基本上与两个 P 原子成键.

$P_4$  团簇的主要稳定构型为具有  $T_d$  对称性的正四面体结构和具有  $C_s$  或  $C_{2v}$  对称性的蝶式结构,而  $TiP_4^+$  团簇的较稳定构型为具有  $C_s$  对称性的构型 10 和具有  $D_{2h}$  对称性的构型 1,对  $TiP_4^+$  团簇的稳定构型与  $P_4$  团簇的稳定构型进行比较,可以得出两者的关系,其中构型 10 既可看作是蝶式结构的  $P_4$  与  $Ti^+$  作用的结果,也可看作是正四面体结构的  $P_4$  与  $Ti^+$  作用的结果,而构型 1 可看成是两个  $P_2$  分子与  $Ti^+$  形成的  $\sigma-\pi$  配位化合物.由  $TiP_4^+$  二元团簇的激光光解实验得出,  $TiP_4^+$  的光解通道主要有两个,其一为  $TiP_4^+ \rightarrow Ti^+ + P_4$  或  $Ti^+ + 2P_2$ ,其二为  $TiP_4^+ \rightarrow TiP_2^+ + P_2$ ,并没有奇数 P 原子剥离.从构型 10 的结构特点分析中可以看出, Ti 原子直接与两个 P 原子结合,所以在一定的能量作用下,只可能是两个磷原子被剥离,或四个磷原子一起以  $P_4$  团簇的形式被剥离,可以很好地解释激光光解通道,同时该构型也是各种可能构型中能量最低的构型,其能量为 -83.8792.因此,我们认为实验中发现的  $TiP_4^+$  二元团簇很可能就是构型 10.另外,从构型 1 的结构分析中不难看出, P—P 之间存在较强的相互作用,其键长为 0.1980 nm,重叠布居为 0.3558,很难断裂,在光解时, P 原子以  $P_2$  形式被剥离的可能性较大,或直接剥离出两个  $P_2$ .由此可见,从构型 1 的结构特点出发也可以很好地解释以上两种激光光解通道.因此我们认为构型 1,虽不是各种可能构型中最稳定的构型,其能量为 -83.8687,略高于构型 10,但考虑

到激光溅射时产生的团簇离子本身是亚稳态的情况,也是可能存在的.相应的振动频率计算也说明了这一点,构型 1,2 和 10 的振动频率无虚频,而其余构型均存在虚频.另外,构型 2 虽然也有类似构型 1 的光解通道,但其能量要比构型 1 和 10 的能量高很多,所以我们认为构型 2 存在的可能性较小,实验中发现的  $TiP_4^+$  二元团簇很可能就是构型 1 和 10.

### 2.3 $Ti_2P_4^+$ 的理论研究

设计并优化  $Ti_2P_4^+$  二元团簇的可能几何构型,如图 3 所示,从中可以看出,各种可能存在的几何构型的稳定性顺序为:1 > 2 > 4 > 7 > 3 > 5 > 6 > 8.分析各种构型的结构特点可以看出,构型 4,5,7 极其相似,不同之处在于,构型 7 中四个磷原子不在同一个平面上,而构型 4,5 中的四个磷原子处于同一个平面上,但其形状有所不同,4 中四个磷原子成长方形,而 5 中为正方形,对构型 5,7 来说,磷原子均与四个原子相连,而构型 4 中,磷原子虽然仍与四个原子相连,但其中的  $P_2-P_3$  键非常弱,键长为 0.2368 nm,重叠布居为 0.0034,可认为不成键,这样,每个磷原子实际只与另外三个原子相连,符合经典的价键理论,所以较构型 5,7 稳定;构型 6,8 均是平面六元环, Ti 原子与 P 原子成多重键, Ti—P 键的键长分别为 0.2205 ~ 0.2205 nm,重叠布居分别为 0.4041 ~ 0.4038,考虑到钛原子上电子云的角度分布,我们认为钛原子与磷原子形成多重键时,具有部分弯键的性质,使得整个六元环具有较大的环张力,所以整个构型具有较高的能量,稳定性较差.另外,6,8 之间的能量差非常小,为 0.0003 a. u.,我们认为这两种构型之间很容易相互转换;构型 1,2 中的 Ti—Ti 之间均有一定的相互作用,但构型 2 中的两个 Ti 原子与两个 P 原子组成一个四元环平面,具有较大的环张力,所以能量较高,另外,构型 1 中两个 Ti 原子之间的相互作用也强于构型 2,从图 3 中可以看出构型 1 的 Ti—Ti 键的键长为 0.2439 nm,重叠布居为 0.2380,成键作用较强,而构型 2 的 Ti—Ti 键的键长为 0.2988 nm,重叠布居为 0.1223,成键作用相对较弱,所以构型 1 的能量要低于构型 2 的能量,其稳定性较高,也是各种可能几何构型能量最低的构型.由各种可能几何构型的结构特点及能量顺序可以分析得出,在  $Ti_2P_4^+$  团簇的稳定构型中,应满足 P 原子与三个原子成键,而 Ti 原子之间也应具有一定的成键作用.

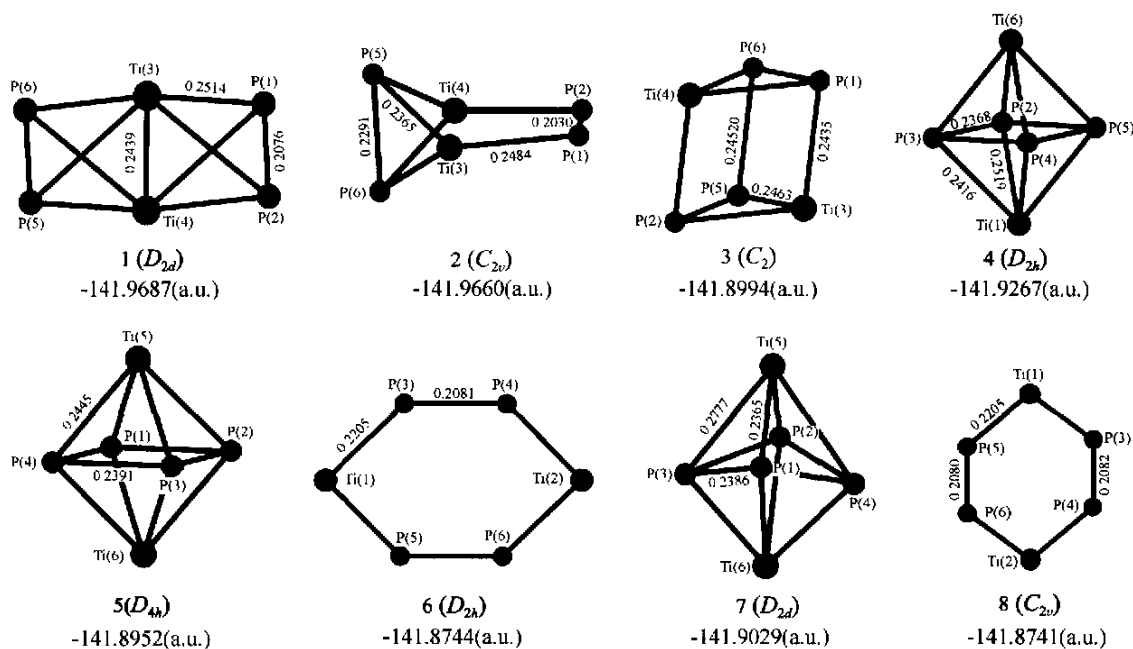


图 3  $Ti_2P_4^+$  团簇可能存在的几何构型

Fig. 3 Possible Geometrical Structures of  $TiP_4^+$  Clusters

由  $Ti_2P_4^+$  的激光光解实验得出,  $Ti_2P_4^+$  的光解通道主要有两条,其一为  $Ti_2P_4^+ \rightarrow Ti_2P_2^+ + P_2$ ,其二为  $Ti_2P_4^+ \rightarrow Ti_2^+ + P_4$  或  $Ti_2^+ + 2P_2$ ,并没有奇数 P 原子剥离.从构型 1 的结构分析中可以得出,由于构型 1 中 Ti-Ti 之间较强的相互作用,所以在一定的能量作用下可以是两个磷原子以  $P_2$  的形式被剥离,生成  $Ti_2P_2^+$ ,或四个磷原子一起以  $2P_2$  团簇的形式被剥离,生成  $Ti_2^+$ ,同时构型 1 也是各种可能构型中能量最低的构型,其能量为 -141.9687 a.u..相应的振动频率计算也说明了这一点,构型 1 和 3 的振动频率无虚频,而其余构型均存在虚频.但构型 3 的光解通道不符合  $Ti_2P_4^+$  的激光光解实验,因此,我们认为实验中发现的  $Ti_2P_4^+$  二元团簇很可能就是构型 1.

通过对  $TiP_2^+$ ,  $TiP_4^+$ ,  $Ti_2P_4^+$  二元团簇各种可能存在的几何构型和电子结构的 DFT 研究,得到了各种团簇的最稳定构型,其中  $TiP_2^+$ ,  $TiP_4^+$ ,  $Ti_2P_4^+$  团簇的最稳定构型具有  $C_{2v}$  对称性,  $Ti_2P_4^+$  的最稳定构型是  $D_{2d}$  对称性,且所得  $TiP_4^+$  和  $Ti_2P_4^+$  稳定构型能很好地说明激光光解的实验结果.

## References

- Guo, B. C.; Kerns, K. P.; Castleman, Jr. A. W. *Science*, **1992**, 255, 1411.
- Guo, B. C.; Wei, S.; Purnell, J.; Buzza, S.; Castleman, Jr. A. W. *Science*, **1992**, 256, 515.
- Yu, Z.; Zhang, N.; Gao, Z.; Zhu, Q. H.; Kong, F. A. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, 1765.
- Zhang, N.; Yu, Z.; Wu, X.; Gao, Z.; Kong, F. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1993**, 89, 1779.
- Zhang, N.; Shi, Y.; Gao, Z.; Kong, F. A.; Zhu, Q. H. *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, 1219.
- Musselman, I. H.; Linton, R. W.; Simons, D. S. *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 110.
- Shi, Y.; Zhang, N.; Gao, Z.; Kong, F. A.; Zhu, Q. H. *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, 9528.
- Shi, Y.; Zhang, N.; Gao, Z.; Kong, F. A.; Zhu, Q. H. *Chemistry*, **1993**, 8, 27 (in Chinese).
- Peng, B.-S.; Cui, W.-D.; Yu, Z.-D.; Gao, Z.; Zhu, Q.-H. *Sci. China, Ser. B*, **1993**, 27, 221 (in Chinese).
- Wang, C. R.; Huang, R. B.; Liu, Z. Y.; Zheng, L. S. *Chem. Phys.*, **1995**, 201, 23.
- Huang, W.-J.; Liu, C.-Y.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Acta Chim. Sinica*, **1998**, 56, 200 (in Chinese).
- Cui, M.; Feng, J.-K.; Ge, M.-F.; Wang, S.-F.; Sun, J.-Z.; Kong, F.-A. *Chem. J. Chinese Universities*, **1999**, 20, 436 (in Chinese).
- Ge, M.-F.; Feng, J.-K.; Cui, M.; Wang, S.-F.; Tian, W.-Q. *Acta Chim. Sinica*, **1999**, 57, 672 (in Chinese).
- Wang, S.-F.; Feng, J.-K.; Cui, M.; Sun, J.-Z.; Liu, P.; Gao, Z.; Kong, F.-A. *Chem. J. Chinese Universities*, **2000**, 21, 260 (in Chinese).
- Wang, S.-F.; Feng, J.-K.; Yu, K.-Q.; Cui, M.; Ren,

- A. - M.; Sun, C. - C.; Liu, P.; Gao, Z.; Kong, F. - A. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2000**, 499, 241.
- 16 Wang, S. - F.; Feng, J. - K.; Liu, J. - J.; Sun, J. - Z.; Liu, P.; Gao, Z.; Kong, F. - A. *Chem. J. Chinese Universities*, **2000**, 21, 1273 (in Chinese).
- 17 Martin, T. P. *Z. Phys. D*, **1986**, 3, 211.
- 18 Liu, C. Y.; Huang, R. B.; Zheng, L. S. *Z. Phys. D*, **1996**, 38, 171.
- 19 Huang, R. - B.; Liu, C. - Y.; Zhang, P.; Zhuo, Y. - B.; Lin, F. - C.; Zhao, J. - H.; Zhen, L. - S. *Chin. J. Struct. Chem.*, **1993**, 12, 180 (in Chinese).
- 20 Huang, R. B.; Li, H. D.; Lin, Z. Y.; Yang, S. H. *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 1418.
- 21 Häser, M.; Schneide, U.; Ahlrichs, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9551.
- 22 Häser, M.; Treutler, O. *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102, 3703.
- 23 Häser, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 6925.
- 24 Jones, R. O.; Hon. D. I. *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 6710.
- 25 Jones, R. O.; Steofert, G. *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 7564.
- 26 Ballone, P.; Jones, R. O. *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 4941.
- 27 Gimarc, B. M.; Warren, D. S. *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1850.
- 28 Hu, C. H.; Shen, M.; Sefaefer, H. H. F. *Theor. Chim. Acta*, **1994**, 88, 29.
- 29 Yilmaz, H. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1992**, 257, 285.
- 30 Feng, J. N.; Cui, M.; Huang, X. R.; Otto, P.; Gu, F. L. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1998**, 425, 202.
- 31 Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, London, **1975**, p.673.
- 32 Huang, R. - B.; Liu, C. - Y.; Lin, F. - C.; Zhen, L. - S. *Chemistry*, **1993**, 8, 26 (in Chinese).
- 33 Liu, C. - Y.; Huang, R. - B.; Zhen, L. - S. *Chem. J. Chinese Universities*, **1997**, 18, 293 (in Chinese).

(Ed. XIE Hui - Qin)

(ZHENG Guo - Cheng)