

# TiP<sub>6</sub><sup>+</sup>, Ti<sub>2</sub>P<sub>6</sub><sup>+</sup> 二元团簇的密度泛函理论研究

潘革波<sup>1</sup>, 封继康<sup>1</sup>, 任爱民<sup>1</sup>, 韩春英<sup>2</sup>, 高 振<sup>2</sup>

(1. 吉林大学理论化学计算国家重点实验室, 长春 130023;

2. 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>6</sub><sup>+</sup>, Ti<sub>2</sub>P<sub>6</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>6</sub><sup>+</sup> 的最稳定构型为具有 C<sub>3v</sub> 对称性的半笼状结构, Ti<sub>2</sub>P<sub>6</sub><sup>+</sup> 的最稳定构型为具有 D<sub>6h</sub> 对称性的六角双锥, 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; 几何结构; 密度泛函理论

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)05-0893-04

自从 1992 年 Castleman 等<sup>[1,2]</sup>发现金属碳簇 (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的极大关注<sup>[37]</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, 一般具有高熔点、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和化学性能及凝聚相的形成机制具有重要意义<sup>[816]</sup>.

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<sub>m</sub>P<sub>n</sub><sup>+</sup> 阳离子团簇的质谱峰, 证明存在钛磷二元团簇, 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, 簇离子分布不受组成的影响. 通过激光光解实验, 得到团簇离子的光解通道和光解产物. 由质谱图中观测到 TiP<sub>6</sub><sup>+</sup> 和 Ti<sub>2</sub>P<sub>6</sub><sup>+</sup> 等强度很大. 在紫外激光光解实验中, 发现 Ti<sub>m</sub>P<sub>n</sub><sup>+</sup> 团簇离子主要以失去 P<sub>2</sub> 和 P<sub>4</sub> 的方式进行光解. 为了进一步了解这些新型团簇 Ti<sub>m</sub>P<sub>n</sub><sup>+</sup> 的结构及性质, 本文利用密度泛函理论方法对 TiP<sub>6</sub><sup>+</sup> 和 Ti<sub>2</sub>P<sub>6</sub><sup>+</sup> 二元团簇的各种可能结构进行了理论研究, 并将计算与实验的结果相比较加以印证.

## 1 理论与计算方法

用 Gaussian 98 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<sup>[17]</sup>建议的杂化交换函数和 Lee-Yang-Parr 相关函数<sup>[18]</sup>组成), 选择 LANL2DZ 双  $\zeta$  基组, 并考虑极化函数, 对 TiP<sub>6</sub><sup>+</sup> 和 Ti<sub>2</sub>P<sub>6</sub><sup>+</sup> 二元团簇的各种可能存在的几何构型和电子结构进行了理论研究.

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiP<sub>6</sub><sup>+</sup> 的理论研究

设计并优化 TiP<sub>6</sub><sup>+</sup> 团簇可能存在的几何构型, 如图 1 所示. 从图 1 中可以看出各种可能存在的几何构型的稳定性顺序为 2 > 7 > 3 > 1 > 4 > 5 > 6 > 8. 由 TiP<sub>6</sub><sup>+</sup> 的激光光解实验得出, TiP<sub>6</sub><sup>+</sup> 的光解通道主要有两个, 其一为 TiP<sub>6</sub><sup>+</sup> → TiP<sub>4</sub> + P<sub>2</sub>, 其二为 TiP<sub>6</sub><sup>+</sup> → TiP<sub>2</sub><sup>+</sup> + P<sub>4</sub> 或 TiP<sub>2</sub><sup>+</sup> + 2P<sub>2</sub>, 并没有奇数 P 原子剥离. 从构型 7 的结构分析中可以看出, 由于构型 7 中 P—P 之间具有较强的相互作用, 键长为 0.201 520.190 54 nm, 重叠布居为 0.328 20.562 2, 磷原子基本上都以 P<sub>2</sub> 的形式与钛原子结合, 但 Ti—P 之间的成键作用相对较弱, 键长为 0.245 040.256 01 nm, 重叠布居为 0.199 10.115 4, 所以在一定的能量作用下可以 2 个磷原子以 P<sub>2</sub> 的形式被剥离, 生成 TiP<sub>4</sub><sup>+</sup>, 也可以 4 个磷原子一起以 2P<sub>2</sub> 团簇的形式被剥离, 生成

收稿日期: 2000-12-09.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 29890210) 资助.

联系人简介: 封继康 (1938 年生), 男, 教授, 博士生导师, 从事理论化学研究. E-mail: fengjiekang@263.net

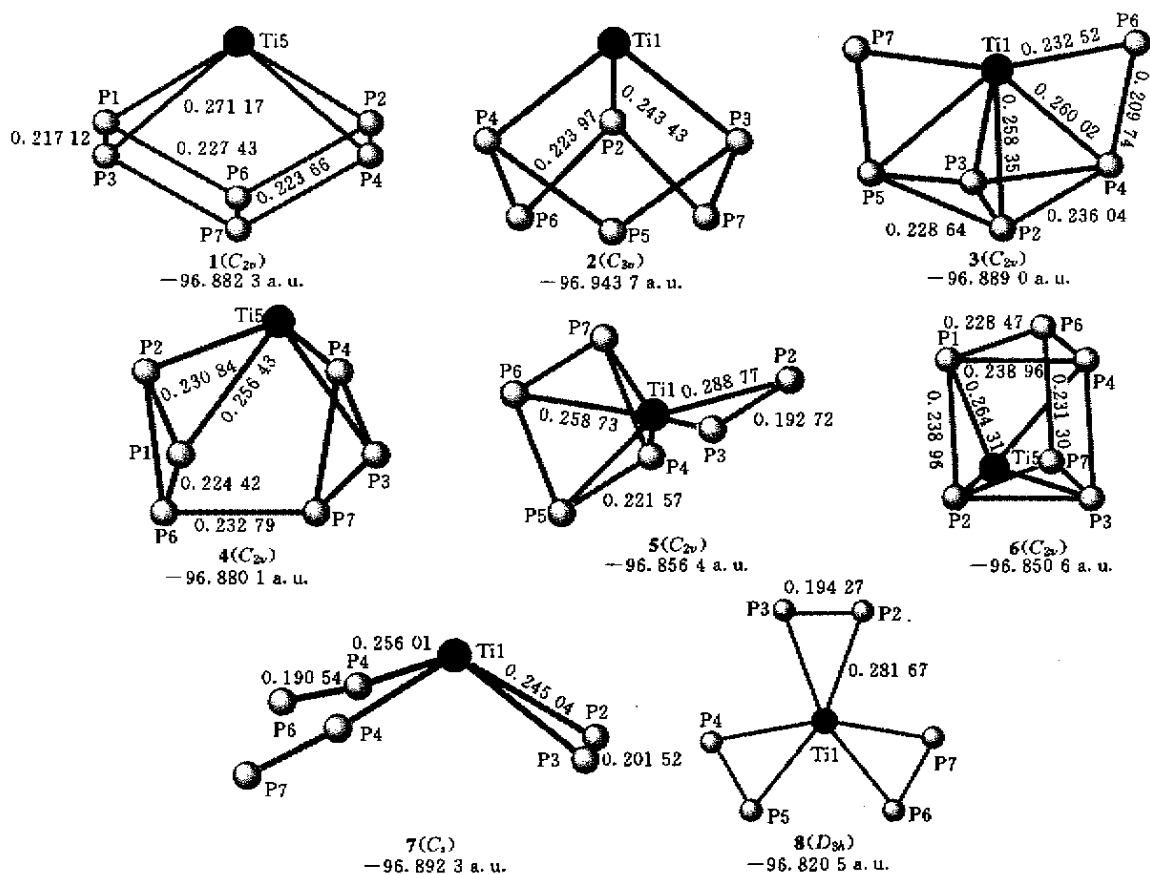


Fig.1 The possible geometric structures of  $\text{TiP}_6^+$  clusters

$\text{TiP}_2^+$  还可以 6 个磷原子一起以  $3\text{P}_2$  的形式被剥离,但其光解效率较低.由此可见,从构型 7 的结构特点出发可以很好地解释以上两种激光光解通道.因此,构型 7 虽不是各种可能构型中最稳定的构型(其能量为  $-96.8923 \text{ a.u.}$ ,略高于构型 2),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.另外, $\text{TiP}_6^+$  除了以上两种主要光解通道之外,还存在  $\text{TiP}_6^+ \rightarrow \text{TiP}_3^+ + \text{P}_3$  或  $\text{TiP}_3^+ + \text{P}_2 + \text{P}$ .从构型 2 的结构分析中不难看出,在一定的能量作用下,未与 Ti 原子成键的 3 个磷原子可以一起被剥离,生成  $\text{TiP}_3^+$ .但当 3 个磷原子都被剥离后,剩余的磷原子由于与钛原子直接相连,具有较强的相互作用,很难进一步被剥离.由此可见,从构型 2 出发,可以很好地解释以上的光解通道,因此,构型 2 也是可能存在的.同时,考虑到磷原子的反应活性,在 1 个磷原子被剥离的情况下,很容易与  $\text{TiP}_3^+$  上的另一个未与钛成键的磷原子结合,剥离出另一个磷原子,即以  $\text{P}_2$  的形式被剥离,可以很好地解释  $\text{TiP}_6^+ \rightarrow \text{TiP}_4^+ + \text{P}_2$  这一光解通道.由此可见,从构型 2 的结构出发不仅可以很好地解释以上的光解通道,也可以解释  $\text{TiP}_6^+ \rightarrow \text{TiP}_4^+ + \text{P}_2$ .同时考虑到构型 2 的能量为  $-96.9437 \text{ a.u.}$ ,故它是各种可能构型中能量最低的.因此,我们认为实验中发现的  $\text{TiP}_6^+$  二元团簇有较大可能是构型 2.

## 2.2 $\text{Ti}_2\text{P}_6^+$ 的理论研究

设计并优化  $\text{Ti}_2\text{P}_6^+$  团簇可能存在的几何构型,如图 2 所示.从图 2 中可以看出,各种可能存在的几何构型的稳定性顺序为  $4 > 6 > 7 > 5 > 8 > 1 > 2 > 3$ .由  $\text{Ti}_2\text{P}_6^+$  的激光光解实验得出, $\text{Ti}_2\text{P}_6^+$  的光解通道主要有 2 条,其一为  $\text{Ti}_2\text{P}_6^+ \rightarrow \text{Ti}_2\text{P}_4^+ + \text{P}_2$ ,其二为  $\text{Ti}_2\text{P}_6^+ \rightarrow \text{Ti}_2\text{P}_2^+ + \text{P}_4$  或  $\text{Ti}_2\text{P}_2^+ + 2\text{P}_2$ .从构型 4 的结构分析中可以看出,每个钛原子均和 6 个磷原子和另外的 1 个钛原子相连,而使得钛磷之间的相互作用较弱,Ti—P 键的键长为  $0.26537 \text{ nm}$ ,重叠布居为  $0.0835$ ,考虑到单个磷原子的反应活性及  $\text{P}_2$  分子的稳定性,当只有一个磷原子被剥离时,很容易与  $\text{TiP}_5^+$  上的另一个磷原子结合成  $\text{P}_2$ ,剥离出另一个磷原子,所以在一定的能量作用下 2 个磷原子可以  $\text{P}_2$  的形式被剥离,生成  $\text{Ti}_2\text{P}_4^+$ ,或 4 个磷原子一起以  $2\text{P}_2$  团

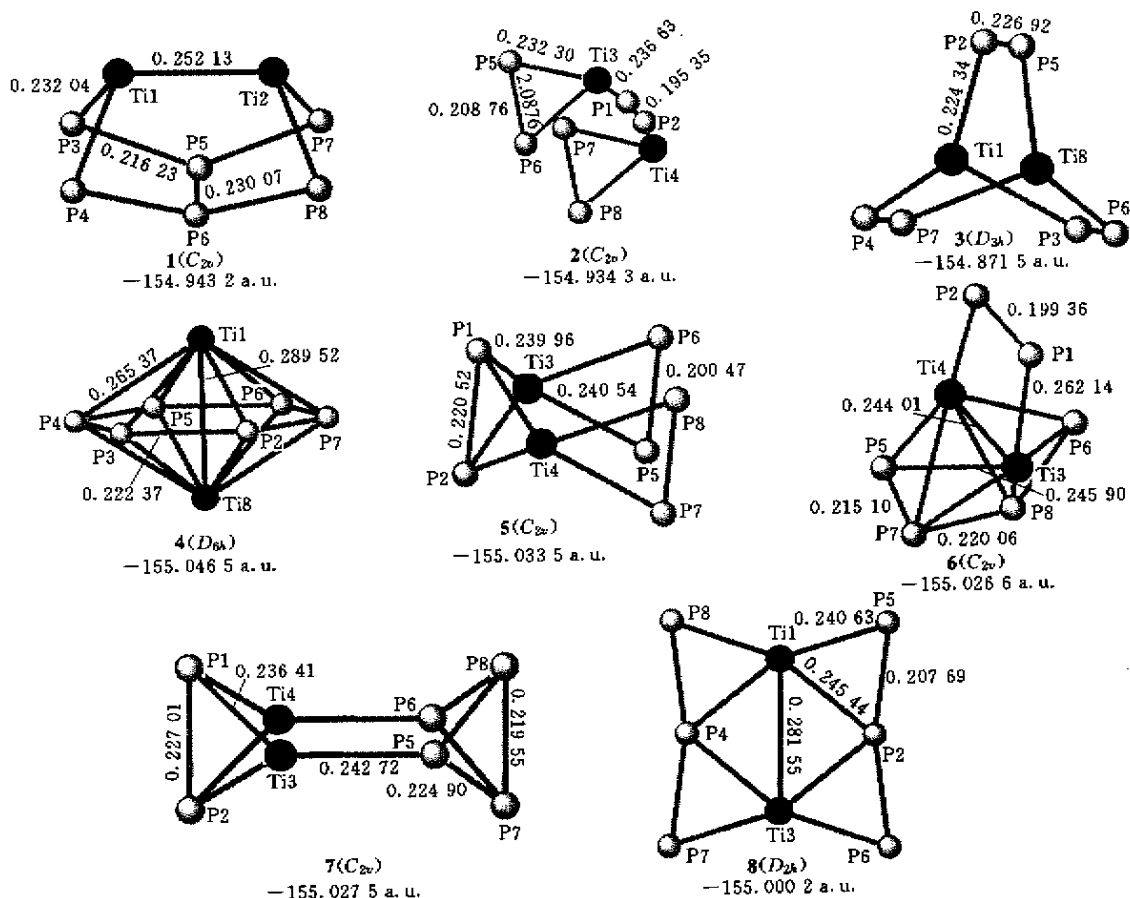


Fig.2 The possible geometric structures of  $\text{Ti}_2\text{P}_6^+$

簇的形式被剥离,生成  $\text{Ti}_2\text{P}_2^+$ . 构型 4 的能量为  $-155.0465$  a.u. 也是各种可能构型中能量最低的构型,因此,实验中发现的  $\text{Ti}_2\text{P}_6^+$  二元团簇很可能就是构型 4. 另外,从构型 6 和 7 的结构分析中不难看出,构型 6, 7 中的 P 原子,也可以  $\text{P}_2$  的形式被剥离,在更高能量作用下,可进一步剥离另一个  $\text{P}_2$ ,由此可见,从构型 6, 7 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 6, 7 虽不是各种可能构型中最稳定的构型(其能量分别为  $-155.0335$ ,  $-155.0275$  a.u., 略高于构型 4),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,也可能存在.

通过对  $\text{Ti}_m\text{P}_n^+$  二元团簇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  $\text{TiP}_6^+$  团簇的最稳定构型为具有  $C_{3v}$  对称性的半笼状结构,  $\text{Ti}_2\text{P}_6^+$  团簇的最稳定构型为具有  $D_{6h}$  对称性的六角双锥,而且,所得  $\text{TiP}_6^+$  和  $\text{Ti}_2\text{P}_6^+$  的稳定构型很好地说明了激光光解的实验结果.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Guo B., Kerns K., Calteman Jr. A. W.. *Science*[ J ], 1992, **255** : 1 411—1 414
- [ 2 ] Guo B., Wei S., Purnell J. *et al.*. *Science*[ J ], 1992, **256** : 515—516
- [ 3 ] Yu Z., Zhang N., Gao Z. *et al.*. *J. Chem. Phys.*[ J ], 1993, **99** : 1 765—1 770
- [ 4 ] Zhang N., Yu Z., Wu X. *et al.*. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*[ J ], 1993, **89** : 1 779—1 782
- [ 5 ] Zhang N., Shi Y., Gao Z. *et al.*. *J. Chem. Phys.*[ J ], 1994, **101** : 1 219—1 224
- [ 6 ] Musselman I. H., Linton R. W., Simons D. S.. *Anal. Chem.*[ J ], 1988, **60** : 110—114
- [ 7 ] Shi Y., Zhang N., Gao Z. *et al.*. *J. Chem. Phys.*[ J ], 1994, **101** : 9 528—9 533
- [ 8 ] Wang C. R., Huang R. B., Liu Z. Y. *et al.*. *Chem. Phys.*[ J ], 1995, **201** : 23—34
- [ 9 ] CUI Meng( 崔 勤 ), FENG Ji-Kang( 封继康 ), GE Mao-Fa( 葛茂发 ) *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities*( 高等学校化学学报 [ J ] ), 1999, **20**( 3 ): 436—439
- [ 10 ] GE Mao-Fa, FENG Ji-Kang, CUI Meng *et al.*. *Acta Chimica Sinica*[ J ], 1999, **57** : 672—675

- [ 11 ] WANG Su-Far(王素凡), FENG Ji-Kang(封继康), CUI Meng(崔 勳) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [ J ]), 2000, **21**(2): 255—259
- [ 12 ] Wang Su-Fan, Feng Ji-Kang, Yu Kun-Qian *et al.*. J. Molecular Structure( Theochem. [ J ]), 2000, **499**: 241—255
- [ 13 ] WANG Su-Far(王素凡), FENG Ji-Kang(封继康), LIU Jiang-Jun(刘建军) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [ J ]), 2000, **21**(8): 1 273—1 277
- [ 14 ] CUI Meng(崔 勳), FENG Ji-Kang(封继康), WANG Su-Far(王素凡) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [ J ]), 2000, **21**(2): 260—262
- [ 15 ] WANG Su-Far(王素凡), FENG Ji-Kang(封继康), SUN Chia-Chung(孙家锺) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [ J ]), 2001, **22**(8): 1 355—1 358
- [ 16 ] WANG Su-Far(王素凡), FENG Ji-Kang(封继康), SUN Chia-Chung(孙家锺) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [ J ]), 2002, **23**(2): 263—266
- [ 17 ] Becke A. D. . J. Chem. Phys.[ J ], 1992, **96**: 2 155
- [ 18 ] Gill P. M. W. , Johnson B. G. , Pople J. A. *et al.*. Chemical Physics Letters[ J ], 1992, **197**: 499

## Theoretical Studies on $\text{TiP}_6^+$ and $\text{Ti}_2\text{P}_6^+$ Binary Clusters

PAN Ge-Bo<sup>1</sup>, FENG Ji-Kang<sup>1\*</sup>, REN Ai-Min<sup>1</sup>, HAN Chun-Ying<sup>2</sup>, GAO Zhen<sup>2</sup>

( 1. State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry ,  
Institute of Theoretical Chemistry , Jilin University , Changchun 130023 , China ;

2. State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics ,  
Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

**Abstract** The possible geometrical structures and relative stability of titanium/phosphorus binary clusters of  $\text{TiP}_6^+$  and  $\text{Ti}_2\text{P}_6^+$  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  $\text{TiP}_6^+$  and  $\text{Ti}_2\text{P}_6^+$  belong to the  $C_{3v}$  and  $D_{6h}$  point group respectively. Our forecast to the properties of the clusters is in good agreement with the experimental results.

**Keywords** Titanium/phosphorus binary clusters ; Geometric structures ; DFT

( Ed. : I , X )