

Ti₃P₆⁺ 团簇结构的理论研究

潘革波^a 封继康^{*,a} 任爱民^a 韩春英^b 高 振^b

(^a 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)

(^b 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 利用密度泛函理论中的 B3LYP 方法,选择 LANL2DZ 双 Zeta 基组,并考虑极化函数,对 Ti₃P₆⁺ 团簇可能存在的几何构型进行了理论计算研究,得到了 Ti₃P₆⁺ 具有 C₃ 对称性的最稳定构型,所得构型很好地说明了激光光解的实验结果.

关键词 Ti₃P₆⁺ 团簇,几何构型,DFT

Theoretical Studies on the Structures of Ti₃P₆⁺ Cluster

PAN, Ge-Bo^a FENG, Ji-Kang^{*,a} REN, Ai-Min^a HAN, Chun-Ying^b CAO, Zhen^b

(^a State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

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

Abstract The possible geometrical structures and relative stability of Ti₃P₆⁺ cluster are explored by means of density functional theory (DFT) calculations. The effects of polarization functions and electron correlation are included in these calculations. The results show that the most stable structure of Ti₃P₆⁺ belongs to the C₃ point group. The properties of Ti₃P₆⁺ is in good agreement with the experimental results.

Keywords Ti₃P₆⁺ clusters, geometric structure, DFT

团簇是一种介于普通分子或原子与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.研究团簇的结构和性质,无疑对深入了解组成元素的成键特性、化学键性能及凝聚相的形成机制具有重要的意义.

自从 1992 年 Castleman 等^[1,2]发现金属碳笼 (Met-Cars)以来,由金属和非金属组成的二元团簇引起了人们的极大关注^[3-10].最近,我们在利用激光直接溅射红磷与钛的粉末混合物实验中,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

簇阳离子的组成基本保持一致,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.为了进一步了解这些新型 Ti_mP_n⁺ 二元团簇的结构,成键特性及其形成规律,本文利用量子化学中的密度泛函理论(DFT)方法,对 Ti₃P₆⁺ 团簇进行了理论计算研究.

1 理论与计算方法

利用 Gaussian 98 程序中的 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

* E-mail: fenjikan@public.cc.jl.cn

Received December 31, 2001; accepted May 18, 2002.

国家自然科学基金(No. 29890210)资助项目.

数,对 Ti₃P₆⁺ 团簇可能存在的几何构型进行了理论研究.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 矩阵方法计算了 Ti₃P₆⁺ 团簇可能结构的振动频率.

2 结果与讨论

通过分析激光溅射实验中得到的 Ti_mP_n⁺ 团簇

质谱图可以看出,当 P 原子为偶数时,质谱峰的强度相对较大.另外,在紫外激光光解实验中,Ti/P 团簇中的磷原子,主要以 P₂, P₄ 或 P₆ 的形式被剥离,这就说明 Ti/P 二元团簇中的磷原子趋向于成对地出现,很少存在孤立的磷原子.因此我们以 P₂, P₄ 或 P₆ 为母体,来设计 Ti₃P₆⁺ 团簇的初始构型,在计算中同时也考虑了其它可能存在的稳定构型,优化所得的键长、Mulliken 电荷、重叠布居和能量列于表 1 中.图 1 中给出了优化所得的几何构型及其能量.

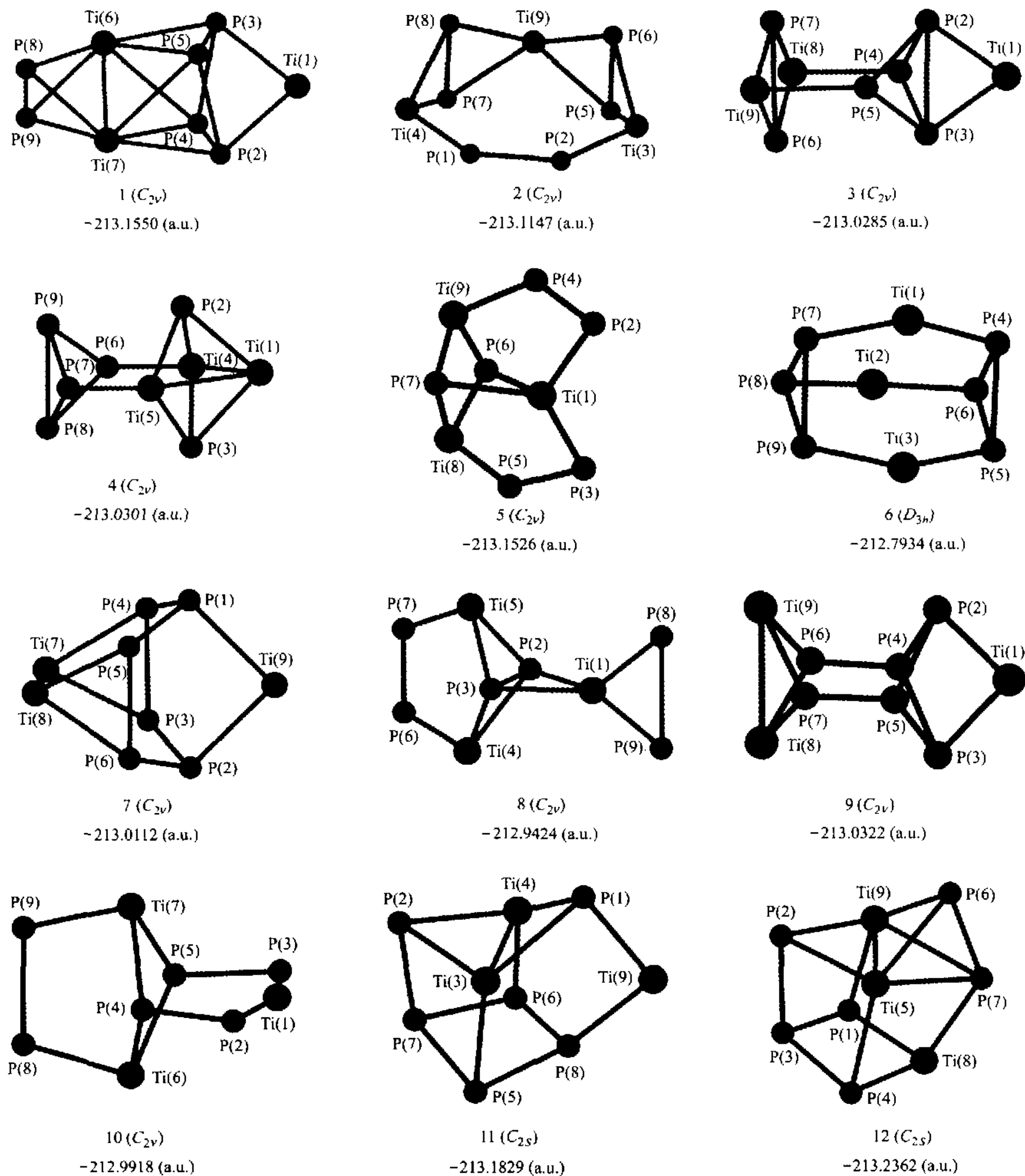
表 1 Ti₃P₆⁺ 团簇可能构型的键长、Mulliken 电荷、重叠布居和能量

Table 1 The bond lengths, Mulliken charges, overlap populations and energies of the possible geometrical structures of Ti₃P₆⁺ cluster

几何构型	对称性	键长(× 10 ⁻¹ nm)		Mulliken 电荷		重叠布居		能量(a. u.)
1	C _{2v}	Ti(1)—P(2)	2.4179	Ti(1)	0.5283	Ti(1)—P(2)	0.2151	- 213.1550
		Ti(1)—P(4)	2.6771	P(2)	-0.0742	Ti(1)—P(4)	0.1547	
		P(2)—P(4)	2.3474	P(4)	0.1104	P(2)—P(4)	0.0597	
		Ti(6)—P(3)	2.5141	Ti(6)	0.1228	Ti(6)—P(3)	0.1161	
		Ti(6)—P(4)	2.8502	P(8)	0.0768	Ti(6)—P(4)	0.2254	
		Ti(6)—P(8)	2.3892			Ti(6)—P(8)	0.2092	
		Ti(6)—Ti(7)	2.4874			Ti(6)—Ti(7)	0.0952	
		P(8)—P(9)	2.2084			P(8)—P(9)	0.1447	
2	C _{2v}	Ti(3)—P(2)	2.1933	P(1)	-0.0931	Ti(3)—P(2)	0.3849	- 213.1147
		P(1)—P(2)	2.0964	Ti(3)	0.5447	P(1)—P(2)	0.3695	
		Ti(3)—P(5)	2.3814	P(5)	-0.08678	Ti(3)—P(5)	0.2469	
		P(5)—P(6)	2.2263	P(7)	-0.0868	P(5)—P(6)	0.0828	
		Ti(9)—P(5)	2.3866	Ti(9)	0.4440	Ti(9)—P(5)	0.2372	
3	C _{2v}	Ti(1)—P(2)	2.5388	Ti(1)	0.6282	Ti(1)—P(2)	0.2044	- 213.0285
		P(2)—P(3)	2.2513	P(2)	-0.0036	P(2)—P(3)	-0.0663	
		P(2)—P(4)	2.2922	P(4)	-0.1368	P(2)—P(4)	0.1290	
		Ti(8)—P(4)	2.6049	P(6)	-0.0623	Ti(8)—P(4)	0.2667	
		Ti(8)—P(6)	2.3475	Ti(8)	0.3887	Ti(8)—P(6)	0.2962	
		P(6)—P(7)	2.3121			P(6)—P(7)	0.0228	
4	C _{2v}	Ti(1)—P(2)	2.4611	Ti(1)	0.3596	Ti(1)—P(2)	0.2000	- 213.0301
		Ti(1)—Ti(4)	2.6858	P(2)	-0.0338	Ti(1)—Ti(4)	0.0749	
		Ti(4)—P(2)	2.3348	Ti(4)	0.2471	Ti(4)—P(2)	0.3259	
		Ti(4)—Ti(5)	3.4745	P(6)	-0.0661	Ti(4)—Ti(5)	-0.1349	
		Ti(4)—P(6)	2.6050	P(8)	0.1730	Ti(4)—P(6)	0.2512	
		P(6)—P(8)	2.3033			P(6)—P(8)	0.1743	
		P(8)—P(9)	2.3816			P(8)—P(9)	0.0138	
5	C _{2v}	Ti(1)—P(2)	2.5478	Ti(1)	0.2091	Ti(1)—P(2)	0.2042	- 213.1526
		Ti(1)—P(4)	2.7076	P(2)	0.1123	Ti(1)—P(4)	-0.0293	
		P(2)—P(4)	1.9997	P(4)	-0.0107	P(2)—P(4)	0.3916	
		Ti(1)—P(6)	2.7553	P(6)	-0.0490	Ti(1)—P(6)	0.1067	
		Ti(8)—P(5)	2.3952	Ti(8)	0.3430	Ti(8)—P(5)	0.2506	
		Ti(8)—P(7)	2.3079			Ti(8)—P(7)	0.3272	
Ti(8)—Ti(9)	3.1928			Ti(8)—Ti(9)	0.0527			

续表

几何构型	对称性	键长 ($\times 10^{-1}$ nm)		Mulliken 电荷		重叠布居		能量(a. u.)
6	D_{3h}	Ti(1)—P(4)	2.5911	Ti(1)	0.2482	Ti(1)—P(4)	0.1735	- 212.7934
		Ti(1)—Ti(2)	3.3028	P(4)	0.0056	Ti(1)—Ti(2)	0.0565	
		P(4)—P(5)	2.2520			P(4)—P(5)	0.1762	
7	C_{2v}	P(1)—P(4)	2.1886	P(1)	-0.0599	P(1)—P(4)	0.2130	- 213.0112
		P(3)—P(4)	2.3959	P(3)	-0.0197	P(3)—P(4)	0.0630	
		P(1)—Ti(9)	2.4799	Ti(7)	0.2911	P(1)—Ti(9)	0.2811	
		Ti(7)—P(3)	2.4425	Ti(9)	0.6164	Ti(7)—P(3)	0.2853	
		Ti(7)—Ti(8)	2.2683			Ti(7)—Ti(8)	0.1549	
8	C_{2v}	Ti(1)—P(2)	2.6024	Ti(1)	0.1473	Ti(1)—P(2)	0.1348	- 212.9424
		P(2)—P(3)	2.3384	P(2)	-0.0944	P(2)—P(3)	-0.0790	
		P(2)—Ti(4)	2.4367	Ti(4)	0.4596	P(2)—Ti(4)	0.2820	
		Ti(4)—P(6)	2.2194	P(6)	0.0128	Ti(4)—P(6)	0.4037	
		P(6)—P(7)	2.3507	P(8)	0.0483	P(6)—P(7)	0.1518	
		Ti(1)—P(8)	2.2317			Ti(1)—P(8)	0.3170	
		P(8)—P(9)	2.4100			P(8)—P(9)	0.0572	
9	C_{2v}	Ti(1)—P(2)	2.5426	Ti(1)	0.6381	Ti(1)—P(2)	0.2356	- 213.0322
		P(2)—P(4)	2.2943	P(2)	-0.0779	P(2)—P(4)	0.1105	
		P(4)—P(6)	2.2042	P(4)	0.0683	P(4)—P(6)	0.2445	
		P(6)—Ti(8)	2.4373	P(6)	-0.1948	P(6)—Ti(8)	0.2784	
		Ti(8)—Ti(9)	2.6665	Ti(8)	0.3854	Ti(8)—Ti(9)	0.1595	
10	C_{2v}	Ti(1)—P(2)	2.3575	Ti(1)	0.2258	Ti(1)—P(2)	0.3794	- 212.9918
		Ti(1)—P(4)	2.8872	P(2)	-0.0030	Ti(1)—P(4)	-0.0187	
		P(2)—P(4)	2.1196	P(4)	-0.0745	P(2)—P(4)	0.2470	
		P(4)—Ti(6)	2.4457	Ti(6)	0.4256	P(4)—Ti(6)	0.2566	
		Ti(6)—P(8)	2.2609	P(8)	0.0390	Ti(6)—P(8)	0.3748	
		P(8)—P(9)	2.4269			P(8)—P(9)	0.1050	
11	C_s	P(1)—Ti(3)	2.5002	P(1)	-0.1096	P(1)—Ti(3)	0.1994	- 213.1829
		P(1)—Ti(9)	2.2490	Ti(3)	0.1853	P(1)—Ti(9)	0.4296	
		Ti(3)—Ti(4)	2.5396	P(2)	0.0128	Ti(3)—Ti(4)	-0.0429	
		Ti(3)—P(2)	2.4022	P(5)	0.0743	Ti(3)—P(2)	0.2302	
		P(2)—P(7)	2.2513	P(7)	0.1530	P(2)—P(7)	0.1515	
		P(5)—P(7)	2.3613	P(8)	-0.0984	P(5)—P(7)	0.1167	
		P(5)—P(8)	2.2367	Ti(9)	0.5054	P(5)—P(8)	0.1526	
		P(8)—Ti(9)	2.4456			P(8)—Ti(9)	0.2685	
12	C_s	P(1)—P(3)	2.2669	P(1)	-0.0264	P(1)—P(3)	0.1360	- 213.2362
		P(1)—Ti(8)	2.3206	P(2)	-0.0258	P(1)—Ti(8)	0.3186	
		P(2)—P(3)	2.2931	P(3)	0.2172	P(2)—P(3)	0.1216	
		P(4)—Ti(5)	2.4477	P(6)	0.0821	P(4)—Ti(5)	0.2836	
		P(6)—Ti(5)	2.4567	P(7)	-0.0259	P(6)—Ti(5)	0.2077	
		P(7)—Ti(5)	2.6412	Ti(5)	0.2946	P(7)—Ti(5)	0.0407	
		P(7)—Ti(8)	2.2662	Ti(8)	0.2156	P(7)—Ti(8)	0.3441	
		P(6)—P(7)	2.1157			P(6)—P(7)	0.2191	
		Ti(5)—Ti(9)	2.7570			Ti(5)—Ti(9)	0.0383	

图 1 $Ti_3P_6^+$ 团簇可能存在的几何构型Figure 1 The possible geometrical structures of $Ti_3P_6^+$ cluster

从表 1 中可以看出, $Ti_3P_6^+$ 各种可能存在的几何构型的稳定性顺序为: $12 > 11 > 1 > 5 > 2 > 9 > 4 > 3 > 7 > 10 > 8 > 6$. 从图 1 中各个构型的结构特点分析可以看出, 构型 1、4 和 9 具有相似的结构, 均有两个部分组成, 一个四面体和一个三角双锥, 构型 1 通过六

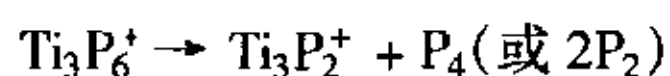
个 Ti—P 键连接, 而构型 9 仅通过两个 P—P 键连接, 所以构型 1 的稳定性明显高于构型 9. 考虑到构型 4 中的 P_4 是一个稳定结构, 易于从构型 4 中分离出来, 同时钛原子之间距离较近, 具有较大的排斥作用, 其重叠布居为 -0.1349 , 所以构型 4 的能量要高

于构型 9. 构型 2 和构型 5 中的磷原子, 由于钛原子成键的饱和性, 集中了较大的负电荷, 使得整个构型具有较大活性, 稳定性也相对较差. 构型 3 和构型 1 具有相似之处, 但构型 3 中由钛和磷组成的平面四边形, 具有较大的环张力, 两个子体系也仅靠 Ti—P 键连接, 所以能量要高于构型 1. 构型 6 中, 虽然 Ti—Ti 之间存在一定的相互作用, 但从计算可知 P—Ti—P 的键角为 153.2°, 我们对 TiP_2^+ 的研究结果表明, TiP_2^+ 团簇最稳定结构为 C_{2v} 对称性, P—Ti—P 键角为 52.6°, 因此构型 6 具有较大的角张力, 所以构型 6 是稳定性最差的构型. 构型 8 和构型 10 中的磷原子均以 P_2 的形式出现, 除两个磷原子成键饱和之外, 其余四个磷原子均只与两个原子成键, 即这四个磷原子存在未成对电子, 具有较大的活性, 所以稳定性较差. 构型 11 和构型 12 相似, 均可看作是立方体外加一个磷原子或钛原子得到, 整个构型比较紧凑, 而且钛原子和磷原子的成键都符合经典的价键理论, 所以这两个构型是所有可能存在的几何构型中最稳定的构型. 相应的振动频率计算也说明了这一点, 构型 11 和 12 的振动频率无虚频.

由 $Ti_3P_6^+$ 二元团簇的激光光解实验得出, $Ti_3P_6^+$ 的光解通道主要有两条, 其一为



其二为



可见并没有奇数磷原子被剥离. 从构型 12 的结构分析中可以得出, 构型 12 中的磷原子基本保持了四面体结构的 P_4 或 P_2 , 所以在一定能量作用下可以两个磷原子以 P_2 的形式被剥离, 生成 $Ti_3P_4^+$, 或四个磷原子以 P_4 的形式被剥离, 生成 $Ti_3P_2^+$. 同时构型 12 是各种可能构型中能量最低的构型, 其能量为 -213.2362 a.u., 因此我们认为实验中发现的 $Ti_3P_6^+$ 二元团簇很可能就是构型 12. 另外从构型 11 的结构分析中不难看出, 构型 11 中的磷原子也可以以 P_4 的形式被剥离, 可以很好地解释第二条光解通道, 因此我们认为构型 11 虽不是最稳定构型, 其能量为 -213.1829 a.u., 稍高于构型 12, 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.

由各种可能几何构型的结构特点及能量顺序可以得出, 在 $Ti_3P_6^+$ 团簇的稳定构型中, 应满足 P 原子与三个原子成键, 同时由于 Ti/P 比值较大, Ti 原子之间应趋向于互相成键, 而且所得最稳定构型相对比较紧凑, 以使其表面积最小.

最后我们还可以通过分析团簇的价电子是否可以填满过渡金属的 d 轨道来说明 $Ti_3P_6^+$ 团簇的稳定性. Ti 的外层电子组态为 $3d^24s^2$, 可以认为有 4 个价电子, P 的外层电子组态为 $3s^24p^3$, 可假定 P 原子在成键时提供 3 个价电子, 因此 Ti_3P_6 共有 $3 \times 4 + 6 \times 3 = 30$ 个价电子, 三个 Ti 共有 15 个 d 轨道, 30 个价电子正好填满 15 个 d 轨道, 因此 Ti_3P_6 是稳定的. $Ti_3P_6^+$ 有 29 个价电子, 也基本填满 15 个 d 轨道, 因此也是稳定的.

References

- 1 Guo, B.-C.; Kerns, K. P.; Castleman, Jr. A. W. *Science* **1992**, 255, 1411.
- 2 Guo, B.-C.; Wei, S.; Purnell, J.; Buzza, S.; Castleman, Jr. A. W. *Science* **1992**, 256, 515.
- 3 Yu, Z.; Zhang, N.; Gao, Z.; Zhu, Q.-H.; Kong, F.-A. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 1765.
- 4 Zhang, N.; Yu, Z.; Wu, X.; Gao, Z.; Kong, F.-A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, 89, 1779.
- 5 Zhang, N.; Shi, Y.; Gao, Z.; Kong, F.-A.; Zhu, Q.-H. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 1219.
- 6 Musselman, I. H.; Linton, R. W.; Simons, D. S. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 110.
- 7 Shi, Y.; Zhang, N.; Gao, Z.; Kong, F.-A.; Zhu, Q.-H. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9528.
- 8 Wang, C.-R.; Huang, R.-B.; Liu, Z.-Y.; Zheng, L.-S. *Chem. Phys.* **1995**, 201, 23.
- 9 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.
- 10 Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, London, **1975**, p. 673.

(A0112312 SHEN, H.; FAN, Y. Y.)