

正、负和中性 TiP_{10} 团簇结构与 电子性质的密度泛函研究

谭 凯, 吕 鑫, 林梦海, 张乾二

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室理论化学中心, 厦门 361005)

摘要 采用密度泛函理论的 B3LYP方法研究了正、负和中性 TiP_{10} 团簇的几何构型和电子结构. 计算结果表明, 中性 TiP_{10} 团簇的基态构型为金属夹心结构, 正、负离子团簇同样具有该基态稳定结构. 通过对基态稳定结构的分子轨道分析表明, σ 键对形成夹心结构起到重要作用. 理论计算得到的中性 TiP_{10} 团簇的垂直和绝热电离能分别为 7.84和 7.68 eV, 垂直和绝热电子亲和势分别为 3.18和 3.35 eV.

关键词 密度泛函理论; 夹心结构; TiP_{10} 团簇

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)12-2350-04

近年来, 由于过渡金属磷化物在材料合成及催化反应等方面具有广泛的应用而受到关注. 2002年, Um \ddot{a} ius等^[1]合成并表征了五元磷环的非碳夹心金属配合物 $[Ti(\delta^5-P_5)_2]^{2-}$, 该项工作极大地推进了此类多磷配体的金属夹心配合物的材料合成. 郑兰荪研究小组^[2]在 20世纪 90年代利用飞行时间质谱仪 (TOF)发现过渡金属 Ti与磷二元团簇形成了 Ti_nP_m 团簇, 其中 TiP_{10} 正负离子团簇有明显信号. 1999年, 我们曾利用分子轨道自洽场 (SCF)完成了 $Ti_nP_m^+$ 团簇的结构和能量分析^[2], Pan等^[3,4]用 B3LYP完成对 $Ti_3P_6^+$ 和 $Ti_3P_6^+$ 团簇的研究. Um \ddot{a} ius等^[1]通过密度泛函理论计算对 $[Ti(\delta^5-P_5)_2]^{2-}$ 体系的研究表明, 金属和配体的主要相互作用是 δ -相互作用, 与二茂铁相似. 然而 Frenking等^[5]通过研究 $[Ti(\delta^5-E_5)_2]^{2-}$ ($E=N, P, As$)体系, 认为金属与配体成键其共价作用比静电作用强, 是一个 σ 键分子.

本文通过密度泛函方法分析正、负和中性 TiP_{10} 团簇, 探讨 $[Ti(\delta^5-P_5)_2]^{2-}$ 体系失电子后团簇体系结构和稳定性. 同时, 系统地计算和预测了在飞行时间质谱仪中观测到 TiP_{10} 团簇正、负离子团簇几何构型和电子结构.

1 计算方法

所有计算均选取杂化密度泛函 (B3LYP)^[6,7]方法, 其中对过渡金属 Ti采用 LanL2DZ, 磷原子采用 6-311 + G*基组. 首先利用分子力场对尽可能的构型进行优化, 在此基础上进行 B3LYP全优化及频率计算, 所有能量均采用零点能校正 (ZPE), 全部计算工作均使用 Gaussian 03程序^[8]完成. 为了测试方法和泛函的准确性, 计算了 $[Ti(\delta^5-P_5)_2]^{2-}$ 体系. 计算所得的 P—P和 Ti—P键长分别为 0.218和 0.259 nm, 与实验测得 P—P和 Ti—P键长 0.216和 0.256 nm吻合.

2 结果与讨论

2.1 中性 TiP_{10} 团簇

我们得到了 12个异构体结构, 经过计算证实最稳定的结构是电子态为 3A_1 的 D_{5h} 对称性的夹心结

收稿日期: 2008-10-06

基金项目: 国家“九七三”计划 (批准号: 2007CB815307)、国家自然科学基金 (批准号: 20503021)和福建省重大科学基金 (批准号: 2005HZ01-3)资助.

联系人简介: 谭 凯, 男, 博士, 副教授, 主要从事量子化学研究. E-mail: ktan@xmu.edu.cn

吕 鑫, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事量子化学研究. E-mail: xinlu@xmu.edu.cn

构 n-1 (见图 1), 优化的重叠型和交错型夹心结构的键长和能量见表 1. 次稳定结构 n-2 同样为一个畸变的夹心结构, 依然保持一个磷的五元环, 而畸变的五元环上 P—P 键长为 0.225 和 0.233 nm. n-3 在能量上比最稳定结构高 46.02 kJ/mol, 结构类似 n-2, 其中一个 P 原子连接五元磷环和四元磷环. n-7 和 n-10 结构具有类似的五元环结构, 这些磷环上的 P—P 键介于单键 (0.221 nm) 和双键 (0.202 nm) 之间. 其它异构体也被证实能量比较高, 不是中性 TiP_{10} 团簇的最稳定构型.

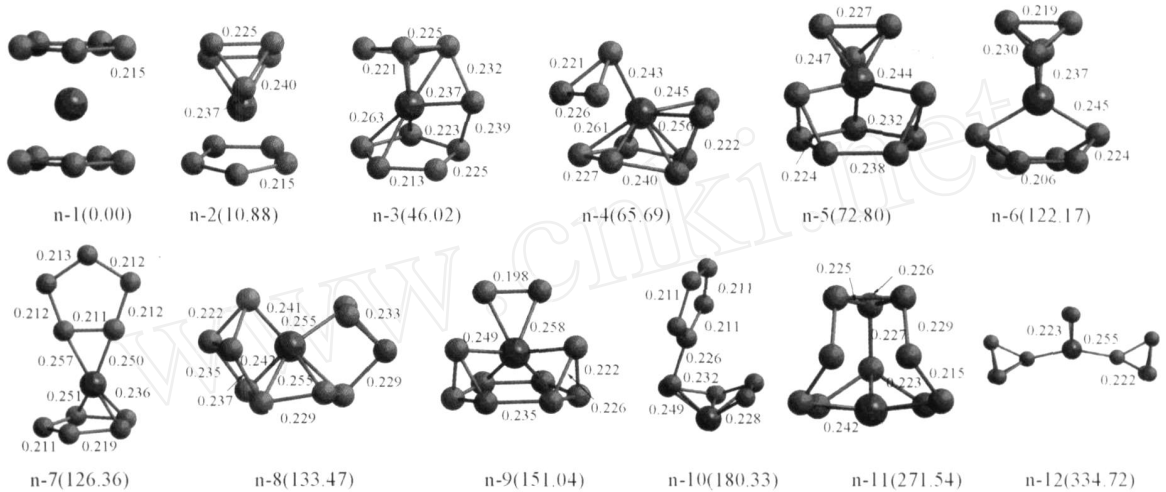


Fig 1 Optimized structures and relative energies(in parentheses) for the TiP_{10} neutral clusters
(Bond length in nm, energy in kJ/mol)

Table 1 Calculated bond lengths(nm) and relative energies(kJ/mol) of sandwich TiP_{10} cluster
(i is number of imaginary frequencies)

Structural type	Symmetry	State	Ti—P	P—P	i	E_{rel}
Eclipsed	D_{5h}	Triplet	0.267	0.215	0	0.00
	C_{2v}	Singlet	0.266	0.216	1	6.82
Staggered	D_{5d}	Triplet	0.268	0.215	1	3.39
	C_{2h}	Singlet	0.266	0.216	0	2.51

2.2 TiP_{10} 负离子团簇

对于负离子团簇结构, 其基本上保持了中性团簇的结构类型. 在这些异构体中, 重叠型夹心结构是最稳定的基态构型 (见图 2). 磷五元环上 P—P 键长与中性相当, 而 Ti—P 键长则伸长 0.02 nm. 夹心畸变结构 a-2 和 a-3 能量上比最稳定的构型高 79.50 和 99.58 kJ/mol. 其它的网络状结构 a-6, a-9, a-10 在能量上均较不稳定.

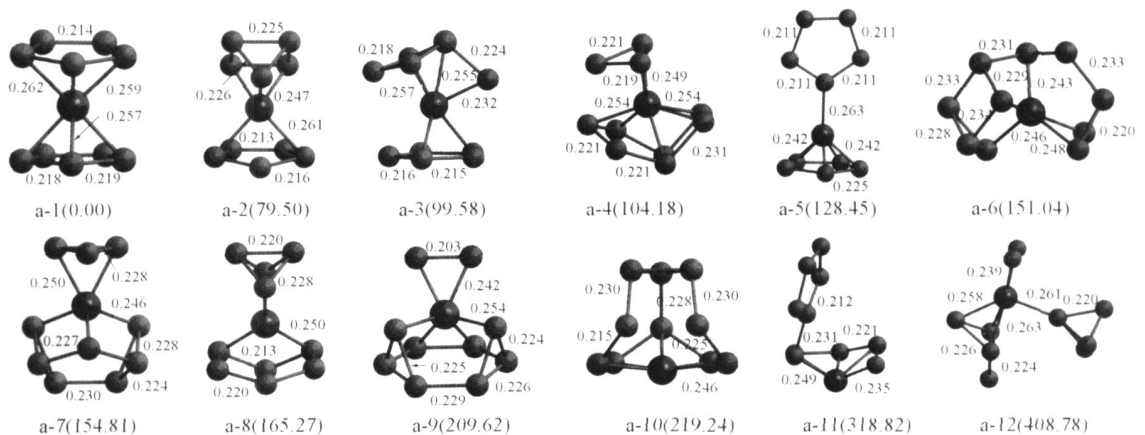


Fig 2 Optimized structures and relative energies(in parentheses) for the TiP_{10} anionic clusters
(Bond length in nm, energy in kJ/mol)

2.3 TiP_{10}^+ 正离子团簇

计算得到 TiP_{10}^+ 正离子团簇的 12 种异构体见图 3. 在这些异构体中, 重叠型夹心结构依然是最稳定的基态构型, 磷五元环上 P—P 键长与中性团簇相当. 与负离子团簇有很大区别的是正离子团簇存在很多能量相近的低位态 (Low-lying state), 例如畸变夹心结构 c-2 和 c-3 能量仅高出 5.52 和 15.73 kJ/mol

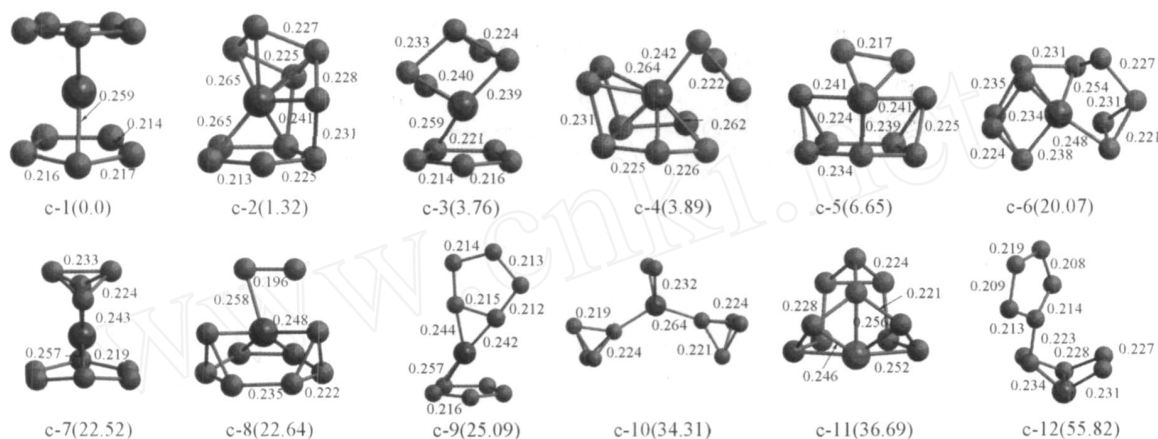


Fig 3 Optimized structures and relative energies(in parentheses) for the TiP_{10} cationic clusters
(Bond length in nm, energy in kJ/mol)

2.4 成键和电子性质

从计算中证实夹心结构是中性或正负离子团簇最稳定的构型, 将团簇的前线分子轨道显示于图 4. 中性 (n-1) 和负离子 (a-1) 团簇的分子轨道很类似, 最高占据轨道 HOMO 都是 σ 轨道成键, 这归因于 Ti 原子和磷原子的 e_2 轨道相互作用. 对于中性的 TiP_{10} 团簇, 有 2 个电子填充在该轨道上, 因而其基态为一个开壳层的三重态. 若进一步填入 2 个电子, 体系成为一个闭壳层, 因而 TiP_{10}^{2-} 非常稳定的存在.

计算了中性 TiP_{10} 团簇的电离能和电子亲和势, 见表 2. 结果表明, 其垂直电离能 (VIP) 和绝热电离能 (AIP) 分别为 7.84 和 7.68 eV, 垂直电子亲和势 (VEA) 和绝热电子亲和势 (AEA) 分别为 3.18 和 3.35 eV. 非常大的 VIP 表明团簇中 σ 键是相当强的相互作用.

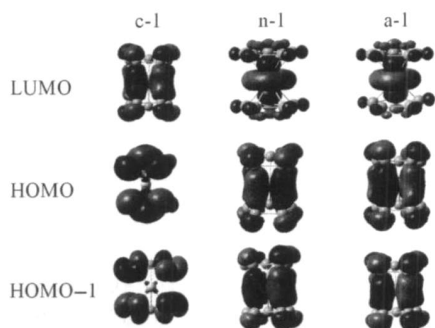


Fig 4 Molecular orbital pictures of cationic, neutral and anionic TiP_{10} clusters

Table 2 Adiabatic and vertical values(eV) for the electron affinity and ionization potential for the TiP_{10} isomer

Energy	n-1	n-2	n-3	n-4	n-5
AEA	3.35	2.65	2.82	2.97	2.80
VEA	3.18	2.50	2.56	2.24	2.04
AIP	7.68	7.62	7.36	7.16	7.21
VIP	7.84	8.09	7.62	7.31	7.48

综上所述, 本文通过对 TiP_{10} 中性和正负离子团簇的计算, 获得了它们的几何构型和电子结构, 并通过分析其成键特征阐明了该团簇的夹心结构为稳定结构.

参 考 文 献

- [1] Um Ćius E, Brennessle W. W., Cramer C. J., et al. Schleyer P. von R. Science[J], 2002, 295: 832—834
 [2] TAN Kai(谭凯), LN Meng-Hai(林梦海), WU Wei(吴玮), et al. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999,

20(4): 598—602

- [3] PAN Ge-Bo(潘革波), FENG Ji-Kang(封继康), REN Ai-Min(任爱民), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(5): 893—896
- [4] Li W. Q., Tian W. Q., Feng J. K., *et al.* J. Phys. Chem. A [J], 2005, **109**: 8391—8397
- [5] Lein M., Frunzke J., Frenking G. Inorg. Chem. [J], 2003, **42**: 2504—2511
- [6] Becke D. J. Chem. Phys. [J], 1993, **98**: 5648—5652
- [7] Lee C., Yang W., Parr R. G. Phys. Rev. B [J], 1988, **37**: 785—789
- [8] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., *et al.* Gaussian 03 [CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003

Density Functional Study of the Structural and Electronic Properties of $\text{TiP}_{10}^{+/0/-}$ Clusters

TAN Kai*, LU Xin*, LI Meng-Hai, ZHANG Qian-Er

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface & Center for Theoretical Chemistry,
Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The geometric structures, stabilities of various isomers in TiP_{10} anion, neutral and cation were studied *via* density functional theory (DFT-B3LYP) method. At the levels of calculations employed, a sandwich structure is found to be the global minimum for neutral TiP_{10} cluster. The most stable TiP_{10}^+ and TiP_{10}^- clusters have sandwich structures similar to the neutral global minimum. Frontier molecular orbital (FMO) investigation suggests that the most important metal-ligand bond in sandwich structure is indeed a σ bond. The calculated vertical and adiabatic ionization potentials from the neutral global minimum (n-1) are 7.84 eV and 7.68 eV, respectively. The adiabatic and vertical electron affinity of the global minimum anion is predicted to be 3.35 eV and 3.18 eV.

Keywords Density functional theory (DFT); Sandwich structure; TiP_{10} cluster

(Ed : D, I)