

# 原子团簇离子 $Ti_nP_m^+$ 的几何结构与电子性质研究\*

谭凯 林梦海 吴玮 郑兰荪 张乾二

(厦门大学化学系、物理化学研究所和固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门, 361005)

**摘要** 用量子化学 *ab initio* 方法研究激光等离子体反应生成的  $Ti_nP_m^+$  簇离子, 优化了其可能的几何构型  $Ti_nP_m^+$  簇离子中, 钛连接两个磷原子形成平面体系,  $TiP_4^+$  和  $TiP_6^+$  是较稳定构型  $Ti_2P_4^+ \sim Ti_2P_8^+$  呈现一条生长螺线, 随着磷原子数目的增加, 磷原子构型逐步从四边形和五边形过渡到八面体和立方体等. 钛易与磷形成多钛磷化物, 其中三钛、四钛磷化物较稳定.

**关键词** 钛磷化物, 团簇离子, 等离子体反应, 从头算

**分类号** O641.1

由过渡金属和类金属形成的非晶态合金具有高强度、高传导、强磁性以及耐腐蚀等特性, 在高新技术领域中应用广泛, 其结构具有短程有序长程无序的特点, 热力学上属于一种亚稳态. 至今尚未获得无序固体或无周期性固体微结构研究的普遍理论方法, 因此采用团簇研究可为非晶态结构研究提供某些信息. 质谱是研究团簇常用的方法, 其丰度分布能反映出团簇的热力学稳定性. 郑兰荪等<sup>[1,2]</sup>用脉冲激光溅射纯化金属与红磷粉末的混合物, 生成一系列等离子体过渡金属磷化物团簇  $M_nP_m$ , 在飞行时间质谱仪上分别检测出正负离子信号, 为研究二元非晶团簇的生成提供了很好的机会. 本文就 Ti 与 P 反应生成的  $Ti_nP_m^+$  团簇的几何结构与电子性质进行了研究.

## 1 实验部分

实验在激光等离子体源飞行时间质谱计上进行, 该质谱计可同时检测正负离子, 采用从头算程序进行结构筛选. 质谱计的操作条件见前文<sup>[3]</sup>.

## 2 结果与讨论

反应生成的等离子体团簇  $Ti_nP_m^+$  的信号见图 1. 由于实验条件限制, 单核钛的磷化物具有较强的谱峰, 多核钛化物最高达五钛磷化物.  $Ti_nP_m^+$  中  $m$  为偶数的磷化物的信号比  $m$  为奇数的磷化物的强 ( $TiP_4^+$ 、 $TiP_6^+$ 、 $TiP_{10}^+$  为最强的 3 个信号), 双钛磷化物的信号相对较弱,  $Ti_2P_4^+ \sim Ti_2P_8^+$  呈正态分布. 比较各组信号, 当  $n$  相同,  $m = 4, 5, 7, 8$  时, 信号较强. 我们根据拓扑学原理及化学键理论, 设计了  $Ti_nP_m^+$  的可能结构, 并采用 Gamess 95 从头算程序<sup>[4]</sup>进行结构筛选, 计算中使用 Hay-Wadt 赝势价基<sup>[5,6]</sup>, 对 Ti, P 冻结  $1s, 2s, 2p$  电子. 采用能量梯度法, 对结构进行全优化. 构型优化所得  $Ti_nP_m^+$  团簇几何结构与能量见表 1. 从计算结果得知, 钛与磷易成键, 形成配合物. 三角型或三角锥构型为稳定结构. 对于  $TiP_3^+$ , 三角锥构型较稳定; 对于  $TiP_5^+$ , 三角双锥构型稳定. 当磷原子增加至 5 个以上时, 基本由磷原子组成一个多面

收稿日期: 1998-04-03 联系人: 林梦海 第一作者: 谭凯, 男, 27岁, 硕士研究生

\* 国家自然科学基金(批准号: 29892166)和国家教育部博士点基金资助课题

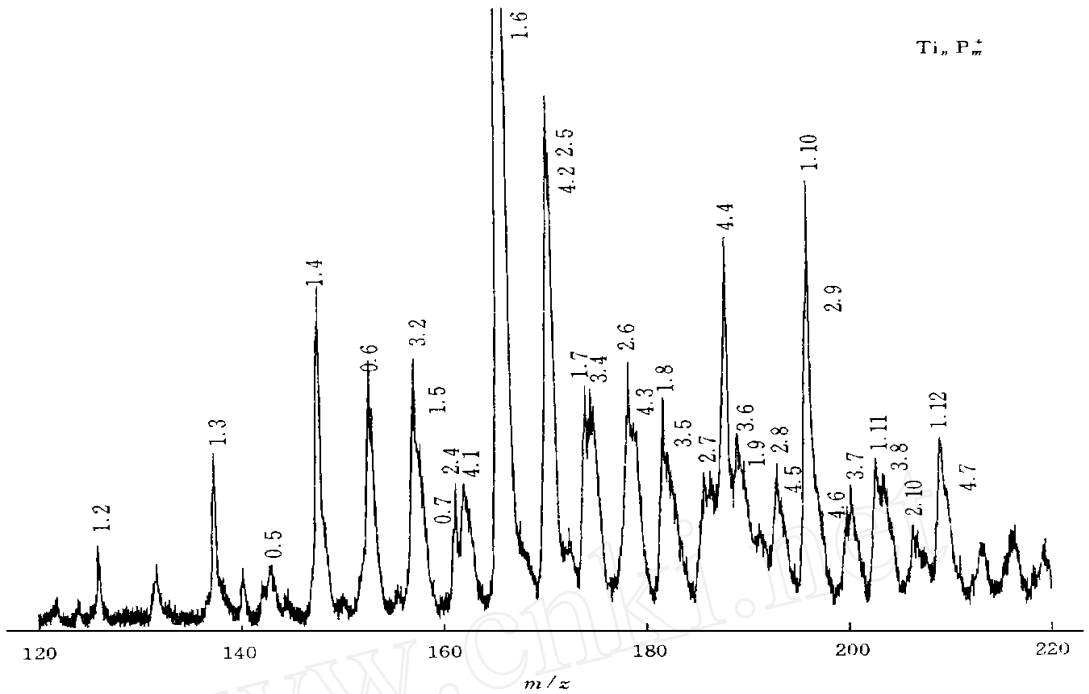


Fig 1 TOFMS of  $Ti_nP_m^+$  generated by laser plasma reaction

体, 钛原子位于其中。

计算结果表明, 双钛磷化物倾向于 2 个钛原子通过磷桥原子相连, 而不易得到钛-钛金属间相互作用。例如  $Ti_2P_6^+$  团簇结构, 作为两个三角锥的顶点, Ti 与 Ti 之间彼此并不连接, 而是通过磷桥相连。不论哪种结构, Ti 与 Ti 之间都隔着一个或数个 P 原子。对  $Ti_2P_4^+ \sim Ti_2P_8^+$  构型, 双钛之间间隔逐渐增大, 这些磷原子相互连接成畸变的四边形、五边形、三棱柱和立方体等, 每个 Ti 原子仅与其中部分磷原子成键。

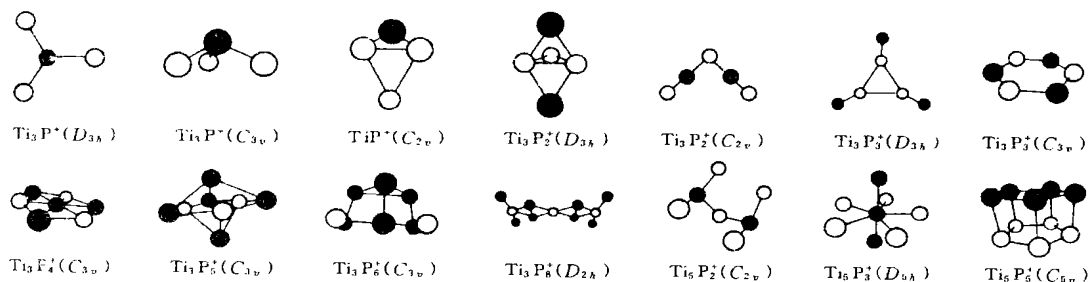
Table 1 Geometrical parameter and energy for  $TiP_m^+$  and  $Ti_2P_m^+$

Cluster	Geometry	Symmetry	Bond length/nm		$E_T/a.u.$
			Ti—P	P—P	
$TiP_2^+$	Linear	$D_{2h}$	0.222 3		- 15.422 4
	V-shape	$C_{2v}$	0.317 4	0.211 6	- 15.705 8
$TiP_3^+$	Trigpyramid	$C_{3v}$	0.257 3	0.244 4	- 21.885 3
	Quadrilateral	$C_{2v}$	0.282 5	0.223 0	- 21.814 0
$TiP_4^+$	Square	$D_{4h}$	0.235 9	0.333 6	- 27.945 9
	Pentagon	$C_{2v}$	0.306 9	0.210 3	- 28.191 6
	Rectangle	$D_{2h}$	0.280 5	0.217 8	- 28.130 5
	Tetrahedron	$T_d$	0.235 8	0.384 5	- 27.677 6
$TiP_5^+$	Pentagon	$D_{5h}$	0.222 5	0.261 5	- 36.051 9
	Quadripyramid	$D_{4v}$	0.287 8	0.242 3	- 34.284 7
	Trig. bipyramid	$D_{3h}$	0.231 2, 0.233 3	0.328 5, 0.400 5	- 34.244 4
$TiP_6^+$	Hexagon	$D_{6h}$	0.252 8	0.259 1	- 43.299 9
	Octahedron	$D_{4h}$	0.249 7, 0.223 2	0.334 9, 0.353 1	- 43.158 0
$TiP_7^+$	Hex. pyramid	$C_{6v}$	0.263 2	0.268 4	- 46.639 1
$TiP_8^+$	Hex. bipyramid	$D_{3d}$	0.253 5, 0.243 6	0.277 6	- 53.036 8
	Quad. prism	$D_{4h}$	0.299 0	0.237 5	- 55.454 2
$TiP_9^+$	Trig. prism	$D_{3h}$	0.252 5, 0.300 7	0.297 4	- 59.369 7

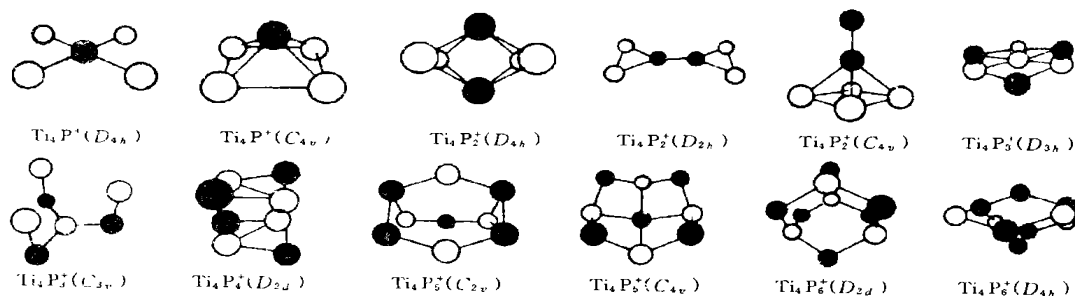
Continued

Cluster	Geometry	Symmetry	Bond length/nm		$E_T/a.u.$
			Ti—P	P—P	
TiP <sub>10</sub> <sup>+</sup>	Capped quad. prism	$D_{4h}$	0.258 4, 0.296 4	0.277 2, 0.308 4	- 65.506 6
TiP <sub>11</sub> <sup>+</sup>	Capped quinqprism	$C_{5v}$	0.267 5, 0.323 8	0.260 1	- 72.076 5
TiP <sub>12</sub> <sup>+</sup>	Capped quinqprism	$D_{5h}$	0.258 6	0.277 2	- 78.057 4
Ti <sub>2</sub> P <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Octahedron	$D_{4h}$	0.228 6	0.254 8	- 31.578 5
Ti <sub>2</sub> P <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Pentagon bipyramid	$D_{5h}$	0.277 4	0.248 1	- 37.670 3
	Net-like	$D_{3h}$	0.261 2, 0.208 6	0.264 8	- 37.599 9
	Planar	$D_{2h}$	0.233 7, 0.284 2	0.214 5	- 37.746 3
Ti <sub>2</sub> P <sub>6</sub> <sup>+</sup>	Quad. bipyramid	$D_{2h}$	0.237 0, 0.267 2	0.254 7	- 43.930 7
	Capped trigprism	$D_{3h}$	0.255 0	0.227 7	- 43.949 9
Ti <sub>2</sub> P <sub>7</sub> <sup>+</sup>	Net-like	$D_{5h}$	0.217 4	0.266 7	- 49.846 9
Ti <sub>2</sub> P <sub>8</sub> <sup>+</sup>	Capped quad. prism	$D_{4h}$	0.265 8	0.2349	- 56.468 6

当磷原子较少时, 三钛磷化物多为平面形结构 如 Ti<sub>3</sub>P<sup>+</sup> 有三角形与四边形结构, 四边形结构较稳定(总能量为- 15.964 3 a.u.), Ti<sub>3</sub>P<sub>3</sub><sup>+</sup> 与 Ti<sub>3</sub>P<sub>4</sub><sup>+</sup> 都有六边形构型(图 2). Ti<sub>3</sub>P<sub>3</sub><sup>+</sup> 的 Ti—P 间距为 0.389 5 nm, P—P 间距为 0.392 8 nm, Ti<sub>3</sub>P<sub>4</sub><sup>+</sup> 团簇比前者多一个在六边形中央的 P 原子, 原子间距大大缩小, Ti—P 间距为 0.284 5 nm, P—P 间距为 0.240 5 nm, 总能量为- 33.954 0 a.u. Ti<sub>3</sub>P<sub>5</sub><sup>+</sup> 与 Ti<sub>3</sub>P<sub>6</sub><sup>+</sup> 为层形结构, 3 个 Ti 一层, 3 个 P 一层交错排列, Ti—Ti 之间不成键, P—P 之间电荷重叠集居为 0.404 6, 0.633 8, Ti—P 之间电荷集居分别为 0.526 8 和 0.397 2 Ti<sub>3</sub>P<sub>8</sub><sup>+</sup> 则是 3 个 Ti 原子间由 2 个双 P 桥连接成链状结构, 总能量为 - 59.849 3 a.u.

Fig 2 Diagram of geometries for clusters Ti<sub>3</sub>P<sub>m</sub><sup>+</sup> and Ti<sub>3</sub>P<sub>m</sub><sup>+</sup>

Ti atom; P atom.

Fig 3 Diagram of geometries for clusters Ti<sub>4</sub>P<sub>m</sub><sup>+</sup>

Ti atom; P atom.

四钛磷化物有一磷至七磷化合物, 其中 Ti<sub>4</sub>P<sub>2</sub><sup>+</sup> 信号较强 研究表明, 四钛磷化物有两种

成键趋势, 一种是 4 个钛原子分布成平面四边形, 另一种是 4 个钛位于四面体顶点位置, 两者均通过 P 原子成键(图 3). P 原子较少时, 平面型结构较稳定. 如  $Ti_4P_2^+$  ( $D_{4h}$ ), Ti 原子位于四边形顶点, P 原子在上下方(总能量为 - 25.505 7 a.u.), 这种构型比 P 原子位于钛四面体中央位置( $D_{2h}$ )构型稳定(总能量为 - 25.274 4 a.u.). 随着 P 原子增多, 四面体构型稳定性逐步提高(表 2).  $Ti_4P_4^+$  团簇中, 4 个钛原子形成一个四面体, 4 个 P 原子亦形成一个四面体, 两个四面体套成一个类立方体, Ti—Ti 间距 0.341 2 nm, P—P 间距 0.345 0 nm, 整个结构中只有 Ti—P 间电荷集居为 0.56, Ti—Ti, P—P 间未成键(表 3).  $Ti_4P_6^+$  团簇, 一种构型( $D_{4h}$ )四个钛原子形成四边形框架, P 原子居四周桥位和上下顶位, 能量为 - 50.543 0 a.u. 另一种构型( $D_{2d}$ )4 个钛原子位于四面体顶点, 6 个 P 原子位于四面体 6 条棱的上方, 总能量比前一构型低(- 50.652 7 a.u.). 综观四钛磷化物, 随着 P 原子增多, Ti 原子上的电荷集居从 3.20 降至 2.60 左右, 但 P 原子上电荷集居一直保持在 4.6~ 4.8 左右. P 原子较少时, Ti—Ti 之间有一定的电荷集居,  $Ti_4P_4^+$  以上, Ti 原子间电荷重迭集居趋于零, 仅有 Ti—P 间电荷集居, 所以, 四钛磷化物中  $Ti_4P_2^+$  团簇最稳定

Table 2 The energy of  $Ti_nP_m^+$  (a.u.)

Framework	$Ti_4P^+$	$Ti_4P_2^+$	$Ti_4P_3^+$	$Ti_4P_4^+$	$Ti_4P_5^+$	$Ti_4P_6^+$
Plane	- 19.008 5	- 25.505 7	- 31.934 7	- 37.950 9	- 44.370 2	- 50.543 0
Tetrahedron	- 18.924 7	- 25.274 4	- 31.788 1	- 38.211 3	- 44.574 8	- 50.652 7

Table 3 The Mulliken overlap population analysis for  $Ti_nP_m^+$

$ln$	$Ti^2$	$P^2$	Ti—Ti	Ti—P	P—P	$ln$	$Ti^2$	$P^2$	Ti—Ti	Ti—P	P—P	
$Ti_4P^+$	3.204 5	4.902 4	0.400 0	0.464 4		$Ti_4P_4^+$	2.756 5	4.745 1		0.564 2		
	3.128 8	5.019 6	0.283 6	0.463 4						0.568 2		
	3.165 7	4.965 4	0.491 6	0.450 6			$Ti_4P_5^+$	2.658 2	4.850 1	0.831 4	0.313 8	0.521 8
$Ti_4P_2^+$	3.128 5	4.890 0	0.184 4	0.337 4	0.138 4			2.673 2	4.686 1		0.357 8	
	3.155 3	4.713 4	0.151 4	0.551 2							0.695 2	
	3.108 9	4.635 9	0.089 2	0.809 0		$Ti_4P_6^+$	2.603 7	4.978 7	0.012 8	0.628 8	0.034 4	
$Ti_4P_3^+$	3.057 2	4.884 9		0.598 0				2.574 0	4.823 3	0.033 4	0.563 8	
	$Ti_4P_3^+$	2.964 5	4.734 2	0.305 0	0.626 4		0.019 6					

比较多钛磷化物构型时, 我们发现一个特殊现象, 即  $Ti_4P_6^+$  与  $Ti_6P_4^+$  有相同的几何构型: 如  $Ti_3P_3^+$  与  $Ti_3P^+$  都是三角锥构型;  $Ti_5P_4^+$  与  $Ti_4P_5^+$  相同, 可形成六边形和三角锥构型;  $Ti_4P_2^+$  与  $Ti_2P_4^+$  结构也可互换. 再观察一下  $Ti_nP_m^+$  质谱图,  $Ti_4P_4^+$  与  $Ti_4P_2^+$  团簇信号强度相差很大, 而  $Ti_3P_4^+$  与  $Ti_4P_3^+$  强度相仿. 现以  $Ti_4P_3^+$  和  $Ti_3P_4^+$  为例, 比较一下它们的异同. 从几何构型分析, 两者均可形成环状、立体构型.  $Ti_4P_3^+$  环型结构最稳定, 三棱柱较差;  $Ti_3P_4^+$  平面环最稳定, 立体构型较差.  $Ti_4P_3^+$  环型结构的电子组态为单态 $^1A_1$ , Ti、P 原子电荷总集居分别为 3.207 0 和 5.732 1.  $Ti_3P_4^+$  以平面环构型存在时, 电子组态为单态 $^1A_2$ , Ti 与 P 的原子电荷总集居分别为 2.953 1, 5.573 1, 相比之下, Ti 转移给 P 的电荷仅 0.17. 三角双锥结构的  $Ti_4P_3^+$ , Ti 的电荷总集居为 3.207 1, 向两种 P 原子分别转移了 0.29 或 0.02 电荷. 而在  $Ti_3P_4^+$  的三角双锥结构中, Ti 原子电荷总集居分别为 3.128 6, 每个 P 原子得到 0.27 电荷.

过渡金属和类金属非晶结构通常用传统 Bernal 非晶结构模型加以解释. 显然, 多钛磷化物构型与 Bernal 模型不同. Bernal 非晶结构模型原子位于多面体顶点, 多面体的各个边长大致等于原子半径, 最多不能超过 15%. 过渡金属或类金属原子进入空洞, 使结构稳定化. 以理想八面体为例, 空洞放入类金属原子, 两者半径比为 0.42. 对二元 Ti—P 非晶合金, Gold-

schmidt 直径相差不大, 类金属原子太大, 不能进入空洞 再比较 Ti—P, Ti—Ti, P—P 原子间成键倾向, 哪一种成键较稳定, 或不稳定将决定其结构 例如,  $TiP_4^+$  构型有链状、四面体和长方形等, 链状 P—P 键长 0.210 3 nm, Ti—P 键长 0.306 9 nm, 能量最低; 四面体 P—P 键长 0.384 5 nm, Ti—P 键长 0.235 5 nm, 能量最高 可见在 P—P 原子间成键后结构发生拓扑畸变 显然, 共价键在此起了重要作用, 过渡金属中的 *d* 电子的作用亦不可忽视 我们可以认为由于 P 为第三周期元素, 原子价电子层有 5 个电子, 容易形成 P—P 共价键 因为过渡金属原子直径较大, 无法使过渡金属原子稳定地放在其中 根据 Seifert<sup>[7]</sup> 关于  $P_4^+$ ,  $P_6^+$ ,  $P_7^+$ ,  $P_{10}^+$ ,  $P_{11}^+$  的研究表明钛磷簇化物结构的重要特性: 类金属原子是局域单元的骨架, 这些单元具有一定的结构, 其结构特征取决于过渡金属-类金属, 类金属-类金属之间共同作用<sup>[8]</sup>.

### 参 考 文 献

- 1 L N Meng-Hai(林梦海), L U Zhao-Yang(刘朝阳), CHEN Fei-Yan(陈飞燕) *et al.* J. Xiamen University(厦门大学学报), 1998, 37(2): 217
- 2 LU Yun-Peng(刘云鹏), L N Meng-Hai(林梦海), WANG Yin-Gui(王银桂) *et al.* Chinese J. Structural Chemistry(结构化学), 1998, 17(3): 187
- 3 L U Chao-Yang(刘朝阳), HUANG Rong-Bin(黄荣彬), ZHENG Lan-Sun(郑兰荪). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1997, 18(2): 293
- 4 Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A. *et al.* J. Comput. Chem., 1993, 14: 1347
- 5 Hay P. J., Wadt W. R. J. Chem. Phys., 1985, 82: 273
- 6 Wadt W. R., Hay P. J. J. Chem. Phys., 1985, 82: 284
- 7 Jones R. O., Seifert G. J. Chem. Phys., 1992, 96: 7564
- 8 MO Yi-Rong(莫亦荣), WU Wei(吴 玮), ZHANG Qian-Er(张乾二). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1996, 17(7): 1119

## A Theoretical Study on Geometric Structures and Electronic Properties of Cluster Ions $Ti_nP_m^+$

TAN Kai, L N Meng-Hai<sup>\*</sup>, WU Wei, ZHENG Lan-Sun, ZHANG Qian-Er

(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, The State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen, 361005)

**Abstract** The cluster ions  $Ti_nP_m^+$  generated by laser plasma reaction have been studied by using quantum chemistry *ab initio* method. The possible geometric structures were examined and optimized. For  $TiP_m^+$ , titanium atom tends to combine with two phosphorus atoms to form planar systems, while  $TiP_4^+$  and  $TiP_6^+$  are more stable than another. There is one growing helix for  $Ti_2P_4^+—Ti_2P_8^+$ , the number of phosphorus atoms between two titanium atoms grows from four to eight, and these phosphorus take the shapes of tetrahedron, pentagon, octahedron or cube, etc. It is found that  $Ti_3P_m^+$  and  $Ti_4P_m^+$  in many titanium phosphide are more stable.

**Keywords** Titanium phosphorus compound, Cluster ions, Plasma reaction, *Ab initio*

(Ed: F, X)