

# Ti<sub>n</sub>La (n = 1—7) 的密度泛函研究

齐凯天<sup>1)</sup> 杨传路<sup>2)</sup> 李 兵<sup>1)</sup> 张 岩<sup>1)</sup> 盛 勇<sup>1)†</sup>

1) 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065

2) 鲁东大学物理与电子工程学院, 烟台 264025

(2008 年 12 月 2 日收到, 2008 年 12 月 30 日收到修改稿)

采用密度泛函理论(B3LYP)和 LANL2DZ 基组,对 Ti<sub>n</sub> 和 Ti<sub>n</sub>La (n = 1—7)的各种异构体进行优化,并计算了它们的振动频率和电子结构特征.通过分析掺杂 La 原子前后团簇的平均键长、对称性、束缚能、能级间隙和磁矩,讨论了 La 原子引起 Ti<sub>n</sub> (n = 1—7)团簇各种性质的变化及其产生机理.

关键词:密度泛函,基态结构,稳定性,磁矩

PACC:3640B,3640C,7115M

## 1. 引 言

近年来,过渡金属团簇由于不同于一般金属的 3d 不满电子层的存在使其具有奇异的物理及化学特性,在表面吸附、化学催化、磁性等方面有重要应用.人们对过渡金属 Ti 的纯团簇在实验和理论方面做了大量研究. Sakurai 等<sup>[1]</sup>用飞行时间质谱仪研究了 Ti<sub>n</sub> (n = 7, 13, 15, 19, 25)幻数团簇, Doverstal 等<sup>[2]</sup>用双光子共振电离技术研究了 Ti<sub>2</sub> 团簇,得到了它的键长为 1.9429 ± 0.0013 Å. 在理论方面, Zhao 等<sup>[3]</sup>在广义梯度近似下使用平面波赝势方法研究了 Ti<sub>n</sub> (n = 2—14, 19, 55)的结构和电子特性, Wei 等<sup>[4]</sup>用密度泛函方法的局域密度近似研究了 Ti<sub>n</sub> (n = 2—10), 他们得到 n = 7 是幻数, Du 等<sup>[5]</sup>运用密度泛函理论的 BPBE 方法研究了 Ti<sub>n</sub> (n = 2—5)的结合结构和电子特性. 以 Ti 为基体掺入常见金属及非金属的团簇也有所研究,但不是很多, Xiang 等<sup>[6]</sup>研究了 Ti<sub>n</sub>Al (n = 1—13)的结构、稳定性及电子特性, Sheng 等<sup>[7]</sup>使用密度泛函理论的 B3LYP 方法研究了 Ti<sub>n</sub>Mg (n = 1—10)的结构稳定性及电子特性, Lu 等<sup>[8]</sup>研究了 Ti<sub>n</sub>O (n = 1—9)的结构、稳定性及磁性. 但是,据我们所知,目前以 Ti 为基体掺入稀土元素的研究尚未见报道. 由于稀土元素对过渡金属的组织结构、化学性能及磁性有重要影响,本文通过密度泛函理论研究 Ti<sub>n</sub>La (n = 1—7)的结构、稳定性及磁性,并与

相应的 Ti<sub>n</sub> 团簇进行比较,从而说明 La 掺杂对 Ti 团簇的影响,为制备、表征和应用稀土元素掺杂的钛团簇提供支持.

## 2. 计算方法

对 Ti<sub>n</sub>La (n = 1—7)作结构优化和频率计算中,均采用密度泛函理论<sup>[9—11]</sup>的 B3LYP<sup>[12]</sup>方法(将包含梯度修正的 Becke 交换泛函和含梯度修正的 Lee Yang 和 Parr 相关泛函结合在一起)和 LANL2DZ<sup>[13—15]</sup>基组. 计算采用的能量的收敛精度是 10<sup>-7</sup> Hartree, 力常数和位移的收敛精度分别是 10<sup>-4</sup> Hartree/Bohr 和 10<sup>-3</sup> Bohr. 所有计算在 Gaussian03W<sup>[16]</sup>下进行.

为寻找 Ti<sub>n</sub>La (n = 1—7)的基态结构,依据文献报道的相似工作和我们的计算经验,设计尽可能多的初始构型,分别在不同的自旋多重度下进行结构优化,并计算频率和其他电子结构等性质. 对于相同原子构成的团簇异构体,取能量最低且没有虚频的结构为基态结构. 在设计初始构型时,一种方法是参考 Sakurai 等<sup>[1]</sup>, Zhao 等<sup>[3]</sup>, Wei 等<sup>[4]</sup>, Du 等<sup>[5]</sup>等计算得到的纯 Ti 团簇的基态结构及其异构体,在此基础上将 La 添加到不同位置分别进行优化;同时,参考 Ti<sub>n</sub>Al<sup>[6]</sup>, Ti<sub>n</sub>Mg<sup>[7]</sup>, Ti<sub>n</sub>O<sup>[8]</sup>的结构及异构体,用 La 替代 Al, Mg, O 原子进行优化;然后,考虑到掺杂原子的差异,设计了直线、平面及 La 原子处在结构中

† 通讯联系人, E-mail: shengyong69@163.com

心或内部的结构,这样就尽可能地保证了结果的可靠性.

为了评估计算水平的准确性,我们对  $Ti_2$  做了计算,其优化结构的键长为  $1.949 \text{ \AA}$ ,与 Doverstål 等<sup>[2]</sup>用共振双光子电离技术研究  $Ti_2$  得到的键长  $1.9429 \pm 0.0013 \text{ \AA}$  相当符合,这说明我们采用的计算方法和基组可以取得理想的计算结果.

### 3. 计算结果与讨论

#### 3.1. 几何特性

图 1 列出了  $Ti_n$  ( $n = 2-7$ ) 的基态结构和  $Ti_nLa$  ( $n = 1-7$ ) 的基态结构及其异构体. 从图 1 中可以看出团簇从直线结构演化到平面结构再到立体结

构.  $Ti_1La$  为对称性是  $C_{\infty v}$  的直线结构,其键长为  $2.628 \text{ \AA}$ ,远大于  $Ti_2$  的  $1.949 \text{ \AA}$ .  $Ti_2La$  (a) 的稳定结构是等腰三角形,属于  $C_{2v}$  群,其异构体  $Ti_2La$  (b) 为直线结构,La 原子处于两 Ti 原子中间,但能量比  $Ti_2La$  (a) 高  $1.442 \text{ eV}$ ,属于  $D_{\infty h}$  群.  $Ti_3La$  (a) 的稳定结构为四面体,由于 La 原子的加入及 La—Ti 原子之间的作用和 Ti—Ti 之间的不同,使其结构对称性降低为  $C_s$ ,其异构体  $Ti_3La$  (b) 是对称性为  $C_{2v}$  的平面结构,能量比基态高  $0.517 \text{ eV}$ .  $Ti_4La$  (a) 的稳定结构是对称性为  $C_{3v}$  的三角双锥,其异构体  $Ti_4La$  (b) 是对称性为  $C_2$  的扇形结构,能量比  $Ti_4La$  (a) 高  $0.680 \text{ eV}$ .  $Ti_5La$  的稳定结构如图所示,由于 Ti—La 原子之间的相互作用,结构的对称性很低,属于  $C_s$  群.  $Ti_6La$  的稳定结构如图  $Ti_6La$  (a) 所示,其对称性由初始结构的  $C_{2v}$  降低至  $C_1$ ,与纯  $Ti_7$  的五角双锥结

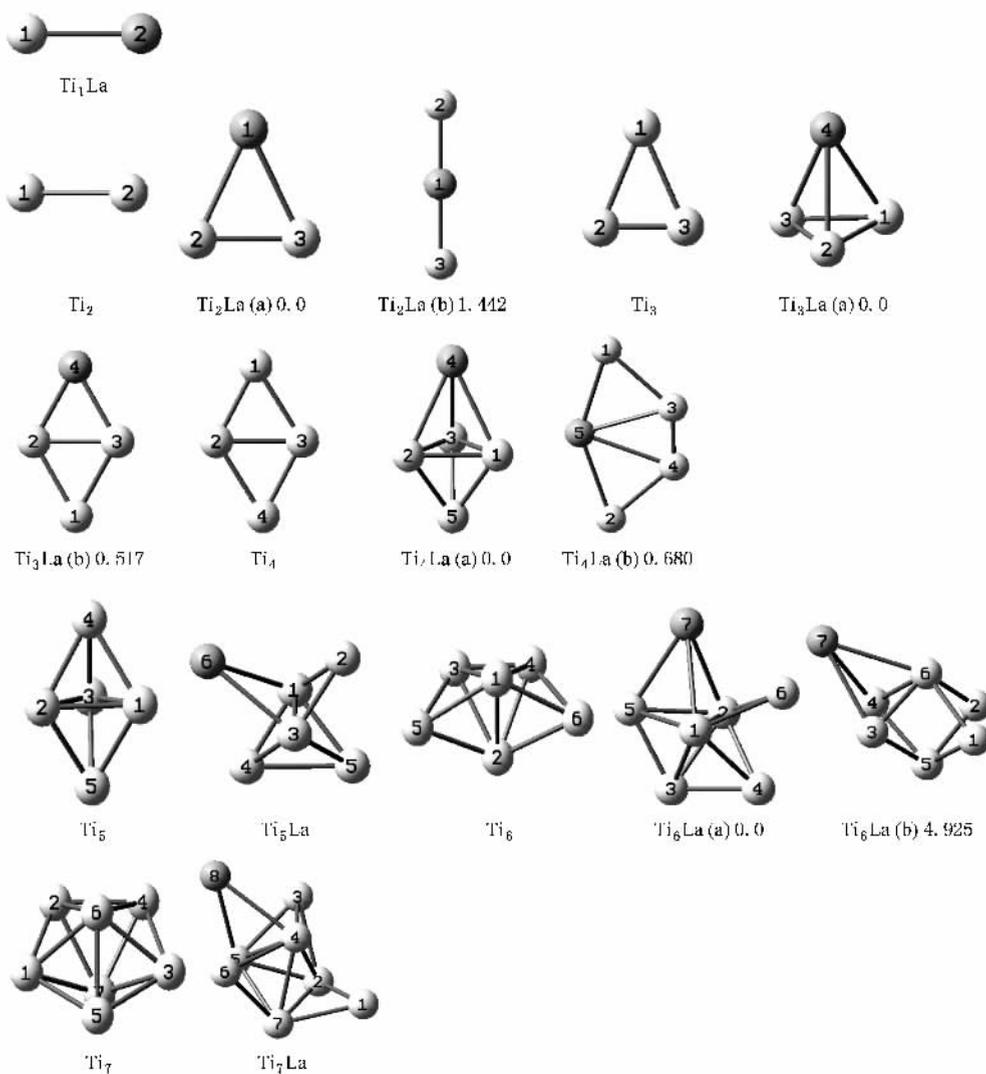


图 1  $Ti_n$  ( $n = 2-7$ ) 及  $Ti_nLa$  ( $n = 1-7$ ) 团簇的平衡结构示意图 浅色代表 Ti 原子,深色代表 La 原子

构的对称性  $D_{5h}$  相比降低幅度更大, 其异构体  $Ti_6La$  (b) 的对称性为  $C_{2v}$ .  $Ti_7La$  的稳定结构如图所示, 属于  $C_s$  群, 与  $Ti_6La$  相比较, 可以看做是在  $Ti_6La$  的基础上戴帽增加一个 Ti 原子而成, 结构的主体并未改变. 这种现象普遍存在于  $Ti_nLa$  的其他稳定结构中, 这表明在前一个团簇结构的基础上戴帽增加一个 Ti 原子是形成新团簇主要而有效的途径. 这是因为 Ti 的基态最外层电子分布为  $4s^23d^2$ , 而 La 的最外层电子分布为  $6s^24f^1$ ,  $d$  层分 5 个方向, 可排布 10 个电子,  $f$  层分 7 个方向可排布 14 个电子, Ti 和 La 原子的电子可排布的方向很多但各不相同, 即原子之间的成键有强烈的方向性, 所以在已经优化形成的稳定结构上添加一个原子形成新的团簇很难改变原来的母体结构, 而只能在原来的结构上戴帽形成. 从  $Ti_nLa$  ( $n = 2-7$ ) 的基态结构及其异构体可以看出, La 原子处于中心位置的结构能量都较高, 而所有基态结构的 La 原子都处在结构的表面或者顶点, 表明 La 原子倾向于处在团簇的表面或顶点, 而不是团簇的中心位置. 比较团簇基态结构及其异构体发现, 平面结构的能量低于直线结构(如  $Ti_2La$ ), 而立体结构的能量又低于平面结构(如  $Ti_3La$ ,  $Ti_4La$ ), 因此对于相同原子数和原子类型的团簇来说, 平面结构比直线更加稳定, 而立体结构比平面结构更加稳定. 随着原子数的增加, 团簇结构的这种倾向性由直线到平面再到立体结构, 可能就是团簇结构由直线演化到立体的宏观动力所在.

另外, 我们计算了  $Ti_n$  和  $Ti_nLa$  的 Ti—Ti 平均键长, 结果如表 1 所示, 可以看出, La 原子的加入均不同程度的增加了 Ti—Ti 平均键长, 但键长增加幅度逐渐减小, 表明 La 原子虽然不进入团簇内部, 但它的加入依然影响了团簇键长, 只是这种影响随着 Ti 原子数的增加逐渐减弱.

表 1  $Ti_n$  和  $Ti_nLa$  团簇的 Ti—Ti 平均键长 单位: Å

$n$	2	3	4	5	6	7
$Ti_n$	1.9490	2.4506	2.4004	2.5205	2.6203	2.5752
$Ti_nLa$	2.5893	2.6325	2.5439	2.5541	2.6282	2.6805

### 3.2. 稳定性

团簇每个原子束缚能  $E_b$  可以反映团簇能量方面的稳定性, 其计算公式如下所示<sup>[4,17]</sup>:

$$E_b(Ti_nLa) = [nE(Ti) + E(La) - E(Ti_nLa)] / (n + 1), \quad (1)$$

而与电子得失能力相关的化学稳定性可由能级间隙  $E_g$  来衡量,

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}, \quad (2)$$

其中 LUMO 表示最低未占据轨道, HOMO 表示最高占据轨道.

图 2 表示纯  $Ti_n$  团簇和  $Ti_nLa$  团簇的束缚能随原子数的变化关系, 可以看出, 两种团簇的束缚能均随着原子数的增加而逐渐增加, 而且与  $Ti_n$  团簇相比较,  $Ti_nLa$  的束缚能有所增加, 表明 La 原子的掺入使得团簇的能量稳定性增强, 这是因为 La 原子的加入提高了团簇中与 La 相关联原子的配位数. 但到 Ti 原子数较多时, 这种效应就减弱了. 与  $Ti_n$  的束缚能呈线性上升不同, 从  $n = 2$  到 3,  $Ti_nLa$  的束缚能有很大的增加, 在曲线上形成一个台阶, 这对应着团簇结构从平面演化到立体, 表明结构维数的变化对稳定性有显著影响. 从  $n = 5$  开始, 束缚能的增加趋于平缓, 表明原子之间的成键趋于饱和, 原子无剩余可供成键的方向和电子, 束缚能变化趋缓. 同时, 随着原子数的增加,  $Ti_nLa$  与  $Ti_n$  团簇束缚能之间的差距逐步减小, 表明 La 原子对团簇的影响作用逐渐减弱.

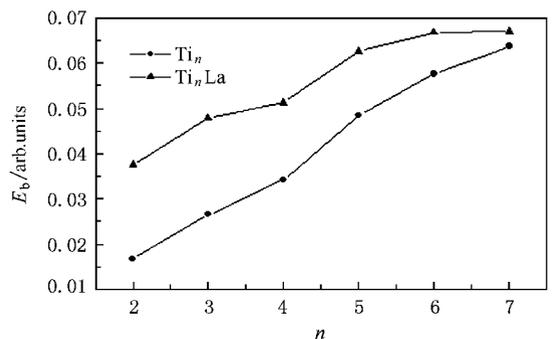


图 2 束缚能和原子数的关系

图 3 表示  $Ti_n$  团簇和  $Ti_nLa$  的 HOMO 与 LUMO 能级间隙随原子数变化的关系. 因为团簇形成的能谱具有分立能级的特征, 能级间隙将随原子团簇的大小而变化, 所以研究能级间隙可以反映团簇的相对稳定性. 显然, 能隙越大, 团簇活性越小, 化学性质越稳定. 另外, 在一定程度上, 能隙反映了束缚电子能力的强弱, 能隙小, 束缚能力弱, 能隙大, 束缚能力就强<sup>[18,19]</sup>. 从图中可以看出,  $Ti_4La$  的能级间隙最小,  $n = 1, 3$  和 6 处形成了能级间隙的局部最大值, 表明  $Ti_4La$  的化学活性最强, 而  $Ti_1La$ ,  $Ti_3La$  较

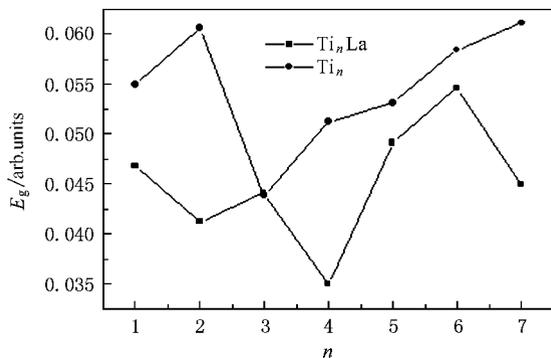


图3 能级间隙和原子数的关系

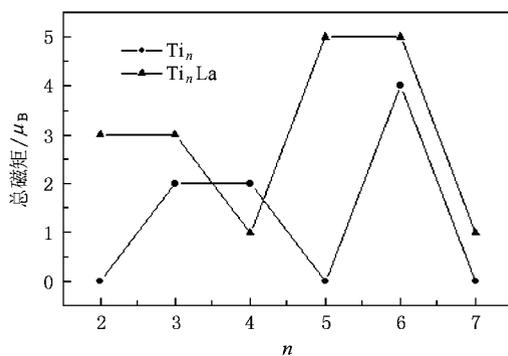


图4 团簇磁矩和原子数的关系

弱,  $Ti_6La$  最弱. 这与它的结构特点密切相关, 因为它可以看做是一个 Ti 原子被取代的扭曲五角双锥, Wei 等<sup>[3]</sup>和 Sakurai 等<sup>[1]</sup>从理论和实验证明此结构为幻数结构, 性质稳定. 与  $Ti_n$  的能隙曲线相比较发现, 除  $Ti_3La$  外, La 原子的加入使得团簇的能级间隙都有不同程度的减小, 表明 La 原子的加入增强了团簇的化学活性, 这可能是因为 La 原子外层电子所在轨道能量较高, 使得最高占据轨道的能级水平大大提高从而减小了能级间隙.

### 3.3. 磁性

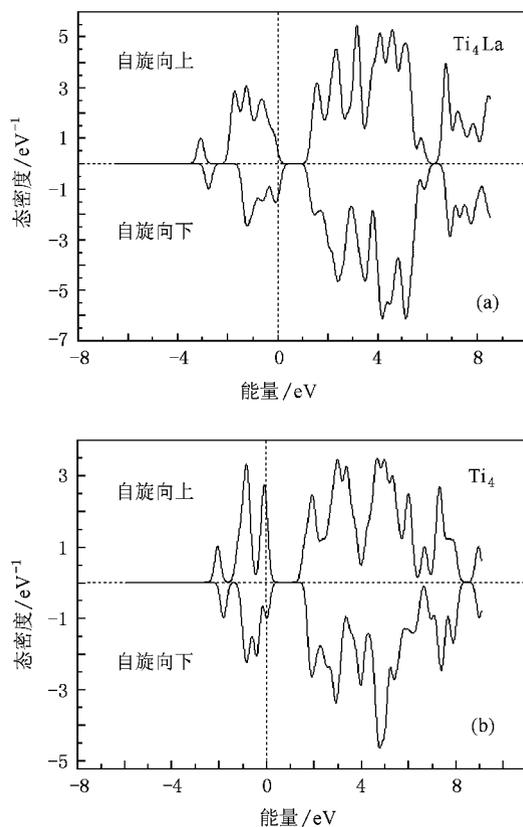
表 2 列出了  $Ti_n$  和  $Ti_nLa$  的总磁矩、平均键长和 La 原子上的电荷分布. 磁矩通过自旋向上和自旋向下电子数之差得到<sup>[20]</sup>. 为了便于比较, 我们还将磁矩随原子数的变化以图的形式表示(见图 4). 虽然 Ti 的块体材料没有磁性, 但是 Ti 的小团簇有显著的磁矩, 且对团簇结构很敏感<sup>[4, 8, 21]</sup>, 我们的计算结果也证实了这一点.

表 2  $Ti_nLa$  及  $Ti_n$  的总磁矩、键长及  $Ti_nLa$  中 La 原子的 Mulliken 电荷数

n	总磁矩/ $\mu_B$		键长/ $\text{\AA}$		La 原子上的 Mulliken 电荷数
	$Ti_nLa$	$Ti_n$	$Ti_nLa$	$Ti_n$	
2	3	0	2.8408	1.9490	0.085538
3	3	2	2.8375	2.4506	0.185512
4	1	2	2.6795	2.4004	-0.050622
5	5	0	2.6516	2.5205	0.077605
6	5	4	2.7233	2.6203	0.091258
7	1	0	2.7297	2.5752	0.172046

从表 2 和图 4 可知, 总磁矩随着团簇原子数的增加和结构的变化而变化. 重要的是, 与纯  $Ti_n$  团簇相比, 除  $Ti_4La$  的磁矩减小外,  $Ti_nLa$  的磁矩均有不同程度的增加, 表明 La 原子的加入可以调节  $Ti_n$  团簇的磁性, 这可增加  $Ti_n$  团簇的用途.

$Ti_nLa$  团簇磁矩的变化和 Ti—Ti 键受 La 的影响有关, 因为 La 的加入使 Ti—Ti 键长增加, 从而减弱了不同原子之间的重叠, 使得团簇出现更多未配对电子从而导致磁矩的增加.

图 5  $Ti_4$  和  $Ti_4La$  的自旋向上和向下电子的态密度图. 0 eV 处为费米能级. (a)  $Ti_4La$  (b)  $Ti_4$ 

$Ti_nLa$  团簇磁矩的变化也可通过分析其中 La 原子所带电荷的不同得到理解. Mulliken 电荷分析发现, 只有  $Ti_4La$  中 La 原子带负电荷, 而其余团簇的 La 原子带正电荷. 对应于  $Ti_4La$  磁矩的减小, 我们认

为电荷的转移影响了原有电荷分布使得磁矩发生变化,即 La 原子的电荷向 Ti 转移增加了团簇的磁矩,而反向转移减小了团簇磁矩.为了进一步理解  $Ti_4La$  的磁矩减小现象,我们计算了  $Ti_4$  和  $Ti_4La$  的自旋向上及向下电子的态密度,如图 5 所示.从中可以看出,与  $Ti_4$  相比,La 原子的加入使得  $Ti_4La$  自旋向上电子在费米能级处的简并消除,而且扩展了峰的宽度,降低了峰的高度,这使得电子的离域化增强,而电子离域化增强可改善体系电子配对状况使得磁矩减小,所以我们认为电荷转移、电子离域化增强和键长增加的共同作用导致了  $Ti_4La$  磁矩的减小.

## 4. 结 论

通过对  $Ti_nLa$  ( $n = 1-7$ ) 团簇的稳定结构搜寻,

能量、电子特性计算和分析,我们发现:在结构方面,掺杂的 La 原子倾向于处在团簇的表面或者顶点,而不是团簇的中心位置;团簇演化的途径是在优化形成的稳定结构上戴帽形式添加一个原子形成新的团簇,基本不改变原来的母体结构.通过对掺杂前后团簇键长的对比分析发现,La 原子的加入增加了 Ti—Ti 的键长,但因配位数的增多,导致原子平均束缚能增加.在化学稳定性方面, $Ti_3La$ 、 $Ti_6La$  化学活性较弱,而  $Ti_4La$  具有高的化学活性.除  $Ti_4La$  外,团簇磁性亦有所增强.总之,与相应的纯  $Ti_n$  团簇相比发现,La 原子的加入对 Ti 团簇多方面的性质都有调节作用,这为开发利用  $Ti_n$  团簇提供了一条新的思路.

- [ 1 ] Sakurai M , Watanabe K J , Sumiyama K J , Suzuki K J 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 4048
- [ 2 ] Doverstål M , Karlsson L , Lindgren B , Sassenberg U 1997 *Chem. Phys. Lett.* **270** 273
- [ 3 ] Zhao J J , Qiu Q , Wang B L , Wang J L , Wang G H 2001 *Solid State Commun.* **118** 157
- [ 4 ] Wei S H , Zeng Z , You J Q , X H Yan , Gong X G 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 11127
- [ 5 ] Du J G , Wang H Y , Jiang G 2007 *J. Mol. Stru : THEOCHEM* **817** 47
- [ 6 ] Xiang J , Wei S H , Yan X H , You J Q , Mao Y L 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4251
- [ 7 ] Sheng Y , Mao H P , Tu M J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4153 ( in Chinese ) [ 盛 勇、毛华平、涂铭旌 2008 物理学报 **57** 4153 ]
- [ 8 ] Lu Z H , Cao J X 2008 *Chin. Phys. B* **17** 336
- [ 9 ] Parr R G , Yang W 1989 *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* ( Oxford : Oxford Univ. Press ) p22
- [ 10 ] Labanowski J K , Andzelm J W 1997 *Density Functional Methods in Chemical* ( New York : Springer Verlag ) p10
- [ 11 ] Andzelm J , Wimmer E 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 128
- [ 12 ] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [ 13 ] Hay P J , Wadt W R 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 270
- [ 14 ] Wadt W R , Hay P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 284
- [ 15 ] Hay P J , Wadt W R 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 299
- [ 16 ] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B , et al 2003 *Gaussian 03. Revision B.02.* ( Pittsburgh PA : Gaussian Inc. )
- [ 17 ] Bulumoni K , Ramesh C D 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 244306
- [ 18 ] Wang G H 2003 *Clusters of Physics* ( Shanghai : Shanghai Science and Technology Press ) p173 ( in Chinese ) [ 王广厚 2003 团簇物理学 ( 上海 : 上海科学技术出版社 ) 第 173 页 ]
- [ 19 ] Zhao J J , Han M , Wang G H 1993 *Phys. Rev.* **1348** 15297
- [ 20 ] Ren F Z , Wang Y X , Tian F Y , Zhao W J , Luo Y H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2165 ( in Chinese ) [ 任凤竹、王渊旭、田付阳、赵文杰、罗有华 2008 物理学报 **57** 2165 ]
- [ 21 ] Castro M , Liu S R , Zhai H J , Wang L 2002 *J. Chem. Phys.* **118** 2116

# Density functional theory study on $Ti_nLa$ ( $n = 1-7$ ) clusters

Qi Kai-Tian<sup>1)</sup> Yang Chuan-Lu<sup>2)</sup> Li Bing<sup>1)</sup> Zhang Yan<sup>1)</sup> Sheng Yong<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

<sup>2)</sup> College of Physics and Electronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China)

( Received 2 December 2008 ; revised manuscript received 30 December 2008 )

## Abstract

The geometrical structures of  $Ti_n$  and  $Ti_nLa$  ( $n = 1-7$ ) clusters are optimized by using density functional theory( B3LYP ) and LANL2DZ basis sets , and the vibrational frequency and electronic properties are calculated. The effect of La atom on the pure  $Ti_n$  clusters is discussed by analyzing the changes of average bond length , binding energy , HOMO-LUMO gaps , and magnetic moments between  $Ti_nLa$  and  $Ti_n$  clusters . Furthermore , the reason of the changes caused by La atom is also studied .

**Keywords** : density functional theory , ground state of structures , stability , magnetic moment

**PACC** : 3640B , 3640C , 7115M

† Corresponding author. E-mail : shengyong69@163.com