

Ti_2B_n ($n = 1-10$) 团簇的结构与稳定性: 基于从头算的研究

王转玉 康伟丽 贾建峰 武海顺

Structure and stability of Ti_2B_n ($n = 1-10$) clusters: an *ab initio* investigation

Wang Zhuan-Yu Kang Wei-Li Jia Jian-Feng Wu Hai-Shun

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica 63, 233102 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.233102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.233102>

当期内容 View Table of Contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/volumn/home.shtml>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{Al}_2\text{S}_n^{\pm}$ ($n=2-10$) 团簇结构特征和稳定性的密度泛函理论研究

吕瑾, 杨丽君, 王艳芳, 马文瑾

2014, 63(16): 163601. 全文: [PDF](#) (1235KB)

W_n ($n=1-6$) 团簇吸附 CO 的密度泛函研究

张秀荣, 王杨杨, 李维军, 袁爱华

2013, 62(5): 053603. 全文: [PDF](#) (2425KB)

BiXO_3 ($X = \text{Cr, Mn, Fe, Ni}$) 结构稳定性的第一性原理研究

骆最芬, 陈星源, 林诗源, 赵宇军

2013, 62(5): 053102. 全文: [PDF](#) (723KB)

$\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x=1-5$) 团簇的结构及稳定性研究

金蓉, 谌晓洪

2012, 61(9): 093103. 全文: [PDF](#) (2405KB)

异质富勒烯 C_{19}M ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) 的结构和电子性质的计算研究

张秀荣, 包虹璐, 李扬

2012, 61(4): 043601. 全文: [PDF](#) (1414KB)

Ti₂B_n ($n = 1—10$) 团簇的结构与稳定性: 基于从头算的研究*

王转玉 康伟丽 贾建峰[†] 武海顺

(山西师范大学化学与材料科学学院, 临汾 041004)

(2014年6月20日收到; 2014年7月25日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的B3LYP方法, 结合从头算的CCSD(T)方法对Ti₂B_n ($n = 1—10$) 团簇的稳定性和电子性质进行了研究. 发现两个Ti原子的掺杂导致B_n团簇结构发生了根本性变化. 随着 n 的增大, Ti₂B_n团簇结构生长非常规律. 所有的最稳定结构都可看成双锥结构, 并且两个Ti原子处在双锥结构的锥顶. 根据二阶差分能量分析, 得出Ti₂B_n ($n = 1—10$) 团簇的幻数是6, 7和8. 进一步分析了团簇的Ti原子解离能、B原子解离能以及团簇的电子亲和势和电离势. 这些能量分析表明Ti₂B₆团簇既有良好的热力学稳定性, 又有良好的动力学稳定性. 应用前线轨道理论, 对Ti原子与B₆之间的成键进行了分析, 了解其稳定性的根源.

关键词: Ti₂B_n 团簇, 稳定性, 从头计算, 电子结构

PACS: 31.15.A-, 36.40.Qv

DOI: 10.7498/aps.63.233102

1 引言

在过去的几十年中, 硼和金属硼化物的体材料由于在耐火材料、超硬材料方面的应用, 一直受到广大研究者的关注. 硼原子的缺电子性质, 使硼材料在结构与性质上显示出许多独特性. 在体材料及硼烷中, 由于硼原子倾向于生成多中心键, 使硼形成复杂的三维笼状结构. 但对于小的硼团簇, 光电子能谱结合不同的理论计算研究表明, 它们倾向于生成平面或准平面结构^[1-5]. 对更大尺寸的硼团簇及硼材料的新型结构, 人们还在不断地探索着^[6-11]. 如Zhao等^[6]提出B₈₀和其他中等尺寸的硼团簇倾向于形成以小硼簇为核心的核壳结构, 而非高对称的空笼. Quarles等^[7]指出B₈₀的稳定结构应该是由12个被填充的五边形和6个空的六边形构成. Lu等^[9,10]也报道了一系列新的硼团簇和硼单层结构.

另一方面, 过渡金属(TM)掺杂硼团簇的结构也一直深受广大实验与理论工作者的关注^[12-24]. 人们在实验上合成了一系列轮状单TM原子掺杂的硼团簇, 如FeB₈⁻, FeB₉⁻^[12], CoB₈⁻, RuB₉⁻^[13], TaB₁₀⁻, NbB₁₀⁻^[14], RhB₉⁻, IrB₉⁻^[15]. 这类化合物的稳定性可以通过 σ - π 双芳香性得以解释^[16]. 理论计算方面, 罗有华等^[17]研究了NiB_n ($n = 6—12$) 团簇的结构与稳定性, 指出当镍掺杂在B_n团簇中, 除NiB₁₂团簇的基态结构为平面结构外, 其余均为三维结构; 杨致等^[18]研究了FeB_n ($n = 1—6$) 团簇的结构和磁性; Liu等^[19]利用密度泛函理论讨论了3d TM掺杂硼簇TMB_n (TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, $n \leq 7$) 的结构, 发现当 $n \leq 5$ 时, 相应TMB_n团簇为平面构型, 由TM原子直接取代B_{n+1}团簇中一个B原子而得到. 当 $n = 6$ 时, 其结构为一个近似的带中心六边形. 当 $n = 7$ 时, 大多数结构是三维结构. Yao等^[20]计算了ZrB_n ($n = 1—12$) 团簇, 发现从 $n = 4$, ZrB_n基态结构就出现了三维构

* 国家自然科学基金(批准号: 21031003)、国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 21103101)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-12-1035)和教育部科学技术研究重大项目基金(批准号: 212022)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: jiajf@dns.sxnu.edu.cn

型; 本课题组也分别研究了 $\text{TiB}_n (n = 1-12)$ ^[21] 和 $\text{ScB}_n (n = 1-12)$ ^[22] 的结构, 发现当 $n = 7, 8$ 时, 相应团簇较为稳定, 它们都具有单锥状三维结构.

对于双 TM 掺杂的硼团簇, Wang 及其研究小组^[25] 在 2006 年就观察到了 Au_2B_7^- 团簇, 结合实验与理论计算, 指出 Au_2B_7^- 团簇的结构与 B_7H_2^- 非常相似, 仅将 B_7H_2^- 中的两个 H 原子替换为 Au 原子, 为平面结构, 其稳定性与较强的 B—Au 共价键及平面芳香性有关. 最近 Wang 及其研究小组^[26] 观察到了金属 Ta 形成的双金属掺杂硼团簇 $\text{Ta}_2\text{B}_n^- (n = 2-5)$, 结合光电子能谱实验与密度泛函理论计算, 得到了这些团簇的基态结构. 与 Au_2B_7^- 不同, Ta_2B_n^- 团簇具有三维结构, 如 Ta_2B_5^- 团簇可以看成是一个不完整的双锥结构, 两个 Ta 原子处于双锥的锥顶. Au_2B_7^- 与 Ta_2B_n^- 不同的结构特征提示我们, 需要对双 TM 掺杂 B_n 团簇的结构变化规律进行深入的研究. 然而, 不同于对 TMB_n 团簇结构的大量理论研究, 对 TM_2B_n 团簇结构的理论研究比较少. 我们最近研究了两个 Sc 原子掺杂的 $\text{Sc}_2\text{B}_n (n = 1-10)$ 团簇^[27], 发现它们的最稳定结构基本都可看成是双锥结构, 并且金属原子处于两个锥顶, 特别是 $\text{Sc}_2\text{B}_n (n = 2-5)$ 的结构与相应 Ta_2B_n 相似. 本文对 $\text{Ti}_2\text{B}_n (n = 1-10)$ 的结构进行了分析, 主要目的是了解两个 Ti 原子如何改变 B_n 团簇的结构, 以及 Ti_2B_n 团簇的稳定性规律及生长规律. 据我们了解, 目前还没有 Ti_2B_n 团簇结构的有关报道.

2 计算方法

首先利用密度泛函 B3LYP^[28,29] 方法结合 6-31G(d) 基组对所有考虑到的 $\text{Ti}_2\text{B}_n (n = 1-10)$ 同分异构体进行了结构优化. 当 n 为奇数时, 考虑了自旋多重度为 2, 4, 6 的情况; 当 n 为偶数时, 考虑了自旋多重度为 1, 3, 5 的情况. 对得到的一些稳定结构, 进一步在 B3LYP/6-311+G(d) 水平下进行了结构优化与频率计算. 频率计算确认所得到的结构为势能面上的极小点结构, 在这一水平上可得到体系的零点能. 为了得到更准确的电子能量, 在 CCSD(T)/6-311+G(2df) 水平下对不同 n 时的最稳定与次稳定结构进行了单点能的计算. 下文中对于能量的讨论都是指 CCSD(T)/6-311+G(2df) 水平下计算得到的单点能量, 并且用

B3LYP/6-311+G(d) 水平下得到的零点能进行了矫正. 轨道分析则在 B3LYP/6-311+G(d) 水平完成. 我们之前的研究已经证实这套计算方法适合 TM 修饰的硼团簇计算^[21,22,27]. 所有计算都采用 Gaussian09 程序^[30] 完成.

为了得到最稳定的 Ti_2B_n 团簇, 除了独立设计了一些 Ti_2B_n 团簇外, 我们还考虑了在最稳定的 B_{n+2} 团簇^[1-3] 中用两个 Ti 原子替换两个 B 原子的各种结构; 在 TiB_{n+1} 中^[21] 用一个 Ti 原子替换一个 B 原子的各种结构; 在 B_n 团簇中引入两个 Ti 原子的各种结构; 在得到的 $\text{Ti}_2\text{B}_{n-1}$ 团簇中再添加一个 B 原子的各种结构. 对于较小的团簇, 本文几乎考虑了所有的结构, 对于 $n \geq 6$ 的团簇, 在以上设计的基础上, 我们还采用 CALYPSO 程序^[31] 进行了全局结构搜索, 尽量保证所得到的结构是最稳定结构.

3 结果与讨论

图 1 给出了所有 $\text{Ti}_2\text{B}_n (n = 1-10)$ 的最稳定和次稳定结构, 并标出了所得团簇的对称性、多重度 (M) 及它们的相对能量 (相对于最稳定结构).

3.1 团簇的几何结构

当 $n = 1, 3$ 时, 相应团簇的多重度为 4, Ti_2B_2 的多重度为 3. 对于其他团簇, n 为偶数时, 多重度为 1; n 为奇数时, 多重度为 2. 与 Sc_2B_n 相似, 当 B_n 团簇中掺杂了两个 Ti 原子时, 其结构发生明显变化. Ti_2B_n 团簇中, B_n 的局域结构明显不同于最稳定的纯 B_n 团簇结构. 但在 TiB_n , ScB_n 和其他 TMB_n 中, B_n 局域结构与基态 B_n 相似^[19,21,22].

Ti_2B 的最稳定结构是顶角为 76.2° 的等腰三角形, Ti—B 键长为 $1.948 \text{ \AA}$ (见图 1 中的结构 1a), 小于 TiB 基态结构的 Ti—B 键长 ($2.044 \text{ \AA}$), 也小于 Sc_2B 结构中 Sc—B 键长 ($2.096 \text{ \AA}$). Ti—Ti 间的距离是 $2.403 \text{ \AA}$. 结构 1b 为直线性结构, 其能量比结构 1a 的能量高 1.57 eV . 另一个 B 处于两个 Ti 原子中间的线性结构, 在 B3LYP/6-311+G(d) 水平下, 有两个虚频, 消除虚频后, 其结构优化为结构 1a. Ti_2B_2 的最稳定结构如图 1 中结构 2a 所示, 为具有 C_{2v} 对称性的四面体结构, 次稳定结构如图 1 中结构 2b 所示, 是一个 D_{2h} 对称性的菱形, 结构 2b 的能量比结构 2a 的能量高 0.28 eV . 结构

2a 中 Ti—Ti 间距是 2.498 Å, 比结构 1a 中 Ti—Ti 间距长. Ti—B 键长为 2.097 Å, 大于基态 TiB_2 和 TiB 中的 Ti—B 键长. 在结构 2a 中添加了一个 B 原子后得到 Ti_2B_3 的最稳定结构 3a, 对称性为 C_{2v} . 结构 3a 中 Ti—Ti 间的距离是 2.946 Å, 大于 Ti_2B_2 中 Ti—Ti 间距. 次稳定结构 3b 是一个平面结构, 其通过在最稳定的 B_5 结构中用两个 Ti 原子替代 B 原子而得到, 能量比结构 3a 的能量高 0.46 eV. 最稳定的 Ti_2B_4 结构 4a 是在结构 3a 上继续增加一个 B 原子而得到, 其也具有 C_{2v} 对称性. Ti_2B_4

结构中 Ti—Ti 间距为 2.823 Å, 与结构 3a 中 Ti—Ti 间距相比有所缩短. 次稳定结构 4b 为四棱双锥结构, 其能量比结构 4a 能量高 0.93 eV. Ti_2B_5 的最稳定结构如图 1 中结构 5a 所示, 其可看成一个不完整的双棱锥, 由结构 4a 在边上增加一个 B 原子而得到. 结构 5a 中 Ti—Ti 间距为 2.558 Å. 次稳定结构 5b 是五棱锥结构, 一个 Ti 原子处于锥顶, 另一个 Ti 原子处于边上, 其能量比结构 5a 的能量高 0.60 eV.

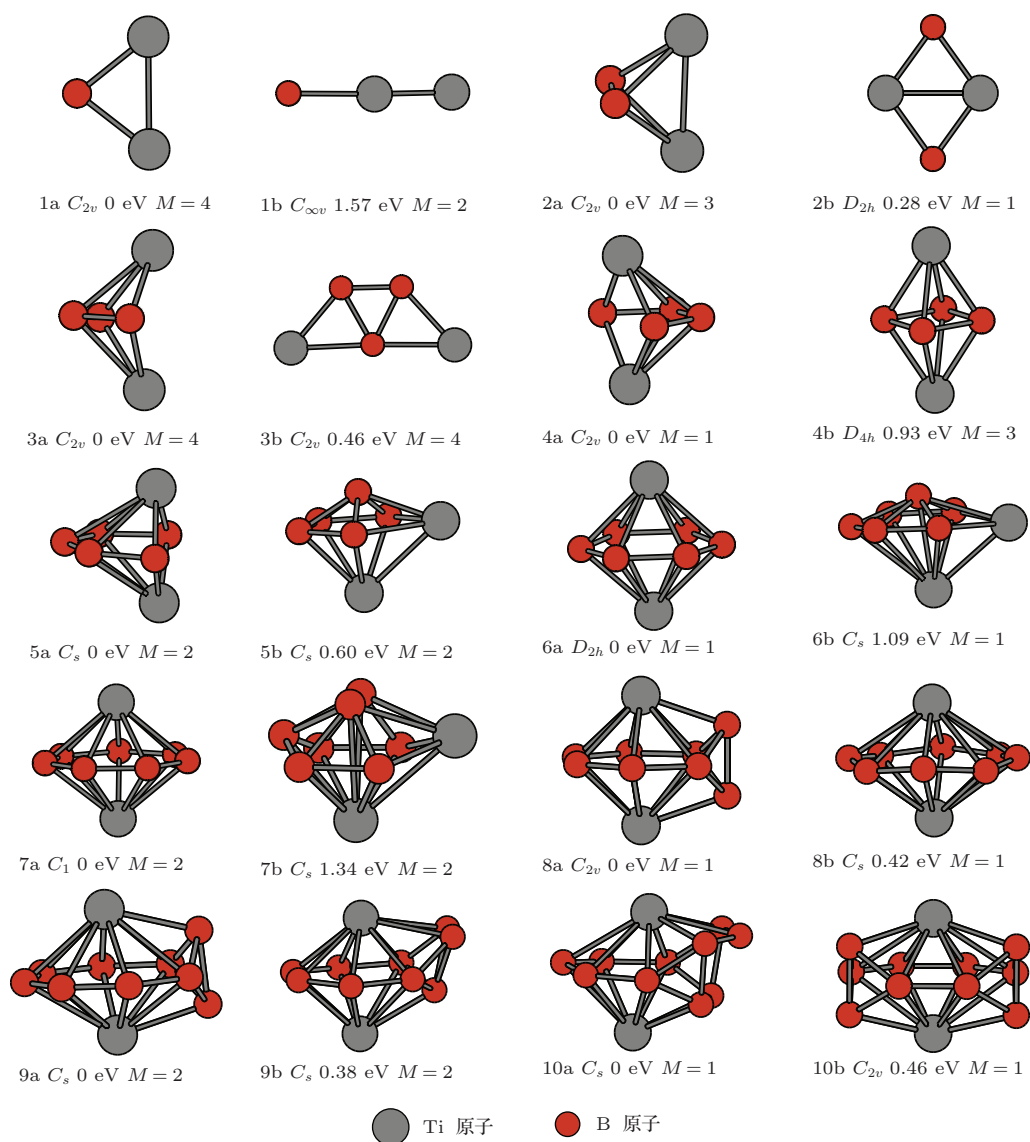


图1 CCSD(T)/6-311+G(2df)//B3LYP/6-311+G(d) 水平下 Ti_2B_n ($n = 1-10$) 团簇最稳定与次稳定结构、对称性、相对能量和多重度 M

Ti_2B_6 和 Ti_2B_7 的最稳定结构分别为完整的六棱双锥 (结构 6a) 和七棱双锥 (结构 7a). 在结构 6a 中, B_6 保持平面结构, 但在单 TM 硼化物 TMB_6 ^[19]

和碱金属硼化物 LiB_6 ^[32], NaB_6 , Na_2B_6 ^[33] 中, B_6 都为非平面结构. 对于非金属硼化物 B_6C_2 ^[34] 来说, 整个分子呈平面结构. 在结构 6a 和结构 7a 中,

两个Ti原子都处于双锥的顶部, Ti—Ti间距分别为3.096 Å和2.851 Å. Ti_2B_6 的次稳定结构6b通过在结构5b的边上增加一个B原子而得到, 其能量比结构6a的能量高出1.09 eV. Ti_2B_7 的次稳定结构7b是在结构6b的B顶点处再加一个B原子而得, 其能量比结构7a的能量高出1.34 eV.

当 $n = 8, 9, 10$ 时, 最稳定和次稳定的 Ti_2B_n 都是双锥结构, 并且两个Ti原子都处于双锥的顶部. 这一结构特征不同于碱金属硼化物如 Li_2B_{10} ^[35]. Ti_2B_8 的最稳定结构8a是在结构7a上增加一个B原子得到的, 但这个B原子加在原 B_7 环的一侧, 而不是环内, 每个Ti依然只与7个B原子相邻. 次稳定结构8b是一个稍微变形的八棱双锥结构, 其能量比结构8a的能量高0.42 eV. 结构8a的Ti—Ti间距为2.974 Å. Ti_2B_9 的最稳结构9a与结构8a很相似, 是在结构8a的B环内增加一个B原子得到. 结构9a中Ti—Ti间的距离是2.801 Å, 与结构8a相比键长缩短了. 次稳定结构9b比结构9a能量高出0.38 eV, 其可认为是在结构8a中B环的一侧再增加一个B原子而得到. Ti_2B_{10} 的最稳定结构10a是在结构9b的基础上再增加一个B原子而得到, 结构10a中Ti—Ti间距为2.948 Å. 结构10b能量比结构10a的能量高0.46 eV, 其是在结构9a上再增加一个B原子而得到.

如上所述, 所有的最稳定 Ti_2B_n 都可以看成双锥结构, 只不过当 $n = 1-5$ 时, 是不完整的双锥结构, $n = 6$ 和7时, 是标准的双锥结构, $n = 8, 9, 10$ 时, 为“冗余”的双锥结构. Ti_2B_n 的结构与 Sc_2B_n ^[27]较为相似, 也与最近得到的 Ta_2B_n ($n = 1-5$)团簇结构特征相似^[26], 远不同于只有一个TM时的 TMB_n 团簇^[19]. 与 Sc_2B_n 略有不同的是, Sc_2B_8 的最稳定结构是标准的双锥结构, 但这一结构对 Ti_2B_n 来说是次稳定结构. 这主要与Ti原子半径(1.47 Å)略小于Sc原子半径(1.62 Å)有关^[36]. 在所有的这些双锥结构中, 两个Ti原子分别占据了双锥的两个顶点位置. 是否大部分TM形成的 TM_2B_n 团簇都具有双锥结构, 值得进一步研究.

3.2 团簇的稳定性

接下来讨论团簇的稳定性. 在团簇研究领域, 团簇的二阶差分能量是研究团簇相对稳定性最直

观的方法^[37-39]. 二阶差分能量的定义为

$$\Delta_2 E = E_{\text{Ti}_2\text{B}_{n+1}} + E_{\text{Ti}_2\text{B}_{n-1}} - 2E_{\text{Ti}_2\text{B}_n}, \quad (1)$$

其中, $E_{\text{Ti}_2\text{B}_n}$, $E_{\text{Ti}_2\text{B}_{n+1}}$ 和 $E_{\text{Ti}_2\text{B}_{n-1}}$ 分别是 Ti_2B_n , $\text{Ti}_2\text{B}_{n+1}$ 和 $\text{Ti}_2\text{B}_{n-1}$ 团簇的总能量. $\Delta_2 E$ 的含义是当两个 Ti_2B_n 团簇歧化为一个 $\text{Ti}_2\text{B}_{n+1}$ 和一个 $\text{Ti}_2\text{B}_{n-1}$ 团簇时的能量变化, 此能量为正值时, 表明 Ti_2B_n 团簇较相邻团簇稳定. 为了更全面地反映 Ti_2B_n 的相对稳定性, 我们又定义了两种二阶差分能量:

$$\Delta_2 E(2) = E_{\text{Ti}_2\text{B}_{n+2}} + E_{\text{Ti}_2\text{B}_{n-2}} - 2E_{\text{Ti}_2\text{B}_n}, \quad (2)$$

$$\Delta_2 E(3) = E_{\text{Ti}_2\text{B}_{n+3}} + E_{\text{Ti}_2\text{B}_{n-3}} - 2E_{\text{Ti}_2\text{B}_n}, \quad (3)$$

$\Delta_2 E(2)$ 表示两个 Ti_2B_n 团簇歧化为一个 $\text{Ti}_2\text{B}_{n+2}$ 和一个 $\text{Ti}_2\text{B}_{n-2}$ 团簇时的能量变化; $\Delta_2 E(3)$ 表示两个 Ti_2B_n 团簇歧化为一个 $\text{Ti}_2\text{B}_{n+3}$ 和一个 $\text{Ti}_2\text{B}_{n-3}$ 团簇时的能量变化.

图2给出了 Ti_2B_n ($n = 1-10$)的 $\Delta_2 E$, $\Delta_2 E(2)$ 和 $\Delta_2 E(3)$ 随 n 的变化趋势. 如图2所示, 从 $\Delta_2 E$ 看, 当 $n = 2, 4, 6, 7, 8$ 和9时, 相应的团簇较为稳定. 不过 $\Delta_2 E(2)$ 和 $\Delta_2 E(3)$ 都显示出 Ti_2B_4 的稳定性较差, $\Delta_2 E(2)$ 显示出 Ti_2B_6 , Ti_2B_7 和 Ti_2B_8 的稳定性较好, $\Delta_2 E(3)$ 进一步证明了 Ti_2B_6 和 Ti_2B_7 稳定性较好. 基于以上分析可以得出6, 7和8是 Ti_2B_n 团簇的幻数. 对于 Sc_2B_n 团簇, 其团簇幻数为 $n = 7, 8$. Ti_2B_6 有很好的稳定性, Sc_2B_6 则不具有很好的稳定性, 又一次表明金属原子半径的重要性. Ti原子较小, 可以与较小的B环形成稳定的化合物.

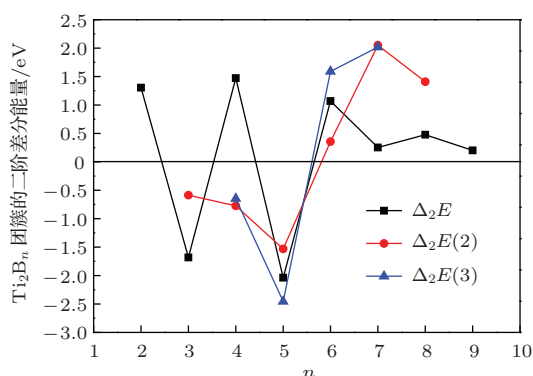


图2 CCSD(T)/6-311+G(2df)//B3LYP/6-311+G(d)水平下 Ti_2B_n ($n = 1-10$)团簇的二阶差分能量

Ti_2B_n 团簇中Ti的解离能是反映 Ti_2B_n 团簇稳定性的重要指标之一. 我们计算了 Ti_2B_n 团簇中

第一个Ti原子的解离能 $E_{\text{fd,Ti}}$ 以及Ti原子的平均解离能 $E_{\text{ad,Ti}}$, 具体定义如下:

$$\begin{aligned} \text{Ti}_2\text{B}_n &= \text{TiB}_n + \text{Ti}, \\ E_{\text{fd,Ti}} &= E_{\text{TiB}_n} + E_{\text{Ti}} - E_{\text{Ti}_2\text{B}_n}; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{Ti}_2\text{B}_n &= \text{B}_n + 2\text{Ti}, \\ E_{\text{ad,Ti}} &= (E_{\text{B}_n} + 2 \times E_{\text{Ti}} - E_{\text{Ti}_2\text{B}_n})/2. \end{aligned} \quad (5)$$

其中, E_{TiB_n} , $E_{\text{Ti}_2\text{B}_n}$, E_{B_n} 和 E_{Ti} 分别是最稳定的 TiB_n , Ti_2B_n , B_n 团簇及Ti原子的总能量. B_n 团簇的最稳定结构源于文献[1], TiB_n 团簇的最稳定结构源于我们之前的工作[21]. 从图3可以看出, 当 $n < 8$ 时, $E_{\text{fd,Ti}}$ 随着 n 的增大在奇偶振荡中逐渐增大. 其中 n 为偶数时, 解离能较大, 从 $n = 8$ 开始, 解离能又开始减小. Ti_2B_n 团簇的 $E_{\text{ad,Ti}}$ 也随着 n 的增大在奇偶振荡中逐渐增大. 由图3可见, 当 $n > 5$ 后, Ti_2B_n 团簇的 $E_{\text{ad,Ti}}$ 和 $E_{\text{fd,Ti}}$ 都大于Ti金属的内聚能(4.85 eV), 也远大于相应Ti团簇中Ti原子之间的平均结合能. 在密度泛函理论下, Salazar-Villanueva等[40]计算得到 Ti_n ($n = 2-13$) 团簇的平均Ti原子结合能从1.92 eV增大到3.77 eV. 由此可见 B_n 团簇与Ti原子之间的结合能力要大于Ti原子之间的结合能力, 所以Ti原子更容易与 B_n 团簇结合在一起, 而不是团聚成小的Ti团簇.

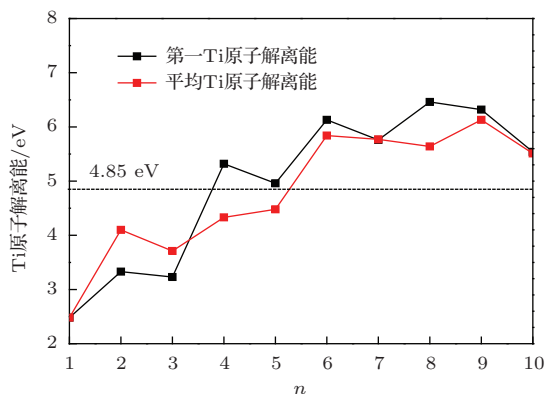


图3 CCSD(T)/6-311+G(2df)//B3LYP/6-311+G(d) 水平下 Ti_2B_n ($n = 1-10$) 团簇第一Ti原子解离能和平均Ti原子解离能

除了 $E_{\text{fd,Ti}}$ 和 $E_{\text{ad,Ti}}$ 以外, 我们还对 Ti_2B_n 中B原子的解离能 $E_{\text{d,B}}$ 进行了计算, 其定义如下:

$$\begin{aligned} \text{Ti}_2\text{B}_n &= \text{Ti}_2\text{B}_{n-1} + \text{B}, \\ E_{\text{d,B}} &= E_{\text{Ti}_2\text{B}_{n-1}} + E_{\text{B}} - E_{\text{Ti}_2\text{B}_n}. \end{aligned} \quad (6)$$

如图4所示, B_n 团簇与 Ti_2B_n 团簇的 $E_{\text{d,B}}$ 随

n 的变化明显不同, 这从另一个方面说明掺杂两个Ti原子极大地改变了 B_n 团簇的结构. Ti_2B_n 团簇的 $E_{\text{d,B}}$ 变化规律较为明显, 当 $n \leq 7$ 时, $E_{\text{d,B}}$ 随着 n 的变化而奇偶交替变化. 如同 $E_{\text{fd,Ti}}$ 和 $E_{\text{ad,Ti}}$, n 为偶数时 $E_{\text{d,B}}$ 较大, 团簇更稳定. 从 $n = 8$ 开始, 团簇的结构发生了变化, $E_{\text{d,B}}$ 的变化规律也发生了变化, $E_{\text{d,B}}$ 逐渐减小, 这说明在冗余的双锥结构中, 冗余的B原子相对较易解离. 值得注意的是, 从 $E_{\text{d,B}}$ 来看, Ti_2B_6 团簇最稳定, 不易解离出B原子.

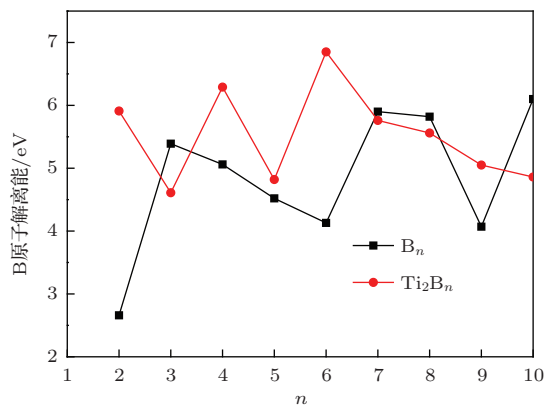


图4 CCSD(T)/6-311+G(2df)//B3LYP/6-311+G(d) 水平下 Ti_2B_n ($n = 2-10$) 和 B_n ($n = 2-10$) 团簇的B原子解离能

3.3 团簇的电子结构

尽管根据Koopman原理, 对于闭壳层分子, 其最高占据分子轨道(HOMO)及最低未占分子轨道(LUMO)能反映电子的得失能力. 我们对 Sc_2B_n 的计算表明[27], 特别对开壳层结构, 密度泛函理论计算下的HOMO和LUMO与团簇的垂直电离势(VIP) U_{VIP} 和垂直电子亲和势(VEA) U_{VEA} 之间并无明显关联. 为了更准确地反映 Ti_2B_n 团簇的电子得失能力, 在CCSD(T)水平下计算了 Ti_2B_n 团簇的VIP, VEA. VIP是采用中性团簇几何结构计算得到的+1价阳离子团簇与中性团簇之间的能量差值, VEA是中性团簇与采用中性团簇几何结构计算得到的-1阶阴离子之间的能量差值. 我们还计算了 Ti_2B_n 团簇的化学硬度 η , 其定义为 $\eta = (U_{\text{VIP}} - U_{\text{VEA}})/2$ [41], 计算结果如图5所示.

如图5所示, VIP和VEA的变化明显地对电子多重度有依赖性. 当 $n \geq 5$ 时, 偶数团簇(闭壳层电子结构)具有较大的VIP和较小的VEA, 它们的电子结构更稳定. 当 $n < 5$ 时, 它们的VIP和VEA变化并不是十分规律, 相应地, 它们的电子态也较

为复杂. 化学硬度是反映分子反应活性与稳定性的一个指标, 一般认为, 也可以反映团簇HOMO与LUMO的能隙. 图5所示数据表明, Ti_2B_n 团簇的化学硬度也与团簇的多重度有关, 当 $n \geq 5$ 时, n 为偶数的团簇有着较大的化学硬度, 动力学稳定性更好一些. 特别是 Ti_2B_6 团簇, 其有着最大的VIP和较小的VEA. 较高的化学硬度表明其具有稳定的电子结构.

从上述讨论中, 我们发现 Ti_2B_6 , Ti_2B_7 和 Ti_2B_8 有着较好的热力学稳定性. 如果再考虑到动力学稳定性, 则 Ti_2B_6 和 Ti_2B_8 为稳定的团簇, 特别是 Ti_2B_6 团簇. 图6给出了 Ti_2B_6 团簇的前线轨道, 同时, 也给出了相应 B_6 环的前线轨道. B_6 环的HOMO, HOMO-1, LUMO+3, LUMO+4与苯的前线轨道相似, 但由于B原子比碳原子少一个电子, 所以存在平面内的未占据轨道LUMO和LUMO+1 (如图6所示), 并且HOMO-1与HOMO轨道都只有一个电子. 当与两个Ti原子形成 Ti_2B_6 时, 每个Ti原子提供4个电子, 共8个电子. 如图6所示, 有4个电子分别进入 B_6 环的LUMO

和LUMO+1, 两个电子进入 B_6 环的LUMO+3, 同时, 还有两个电子分别与原 B_6 环的HOMO和HOMO-1上的电子配对. B_6 上的HOMO-2轨道与Ti原子上空的 d_{z^2} 轨道对称性匹配, 可以反馈一部分电子到Ti原子上, 从而使整个结构更稳定. Ti_2B_7 的前线轨道与 Ti_2B_6 非常的相似, 正如二阶差分能量所示, 其热力学稳定性也较好, 但由于单电子的存在, 其化学硬度小于 Ti_2B_6 .

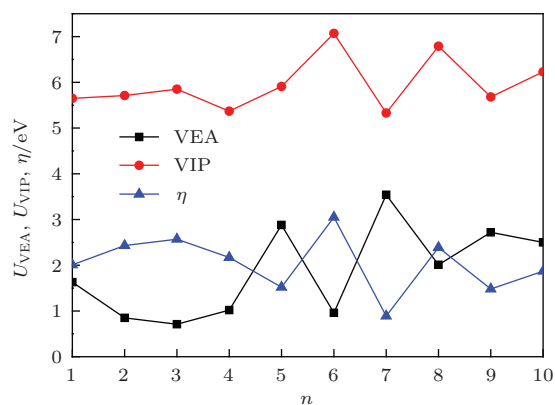


图5 CCSD(T)/6-311+G(2df)//B3LYP/6-311+G(d) 水平下 Ti_2B_n ($n = 1-10$) 团簇 VEA, VIP 和化学硬度 η 随尺寸的变化

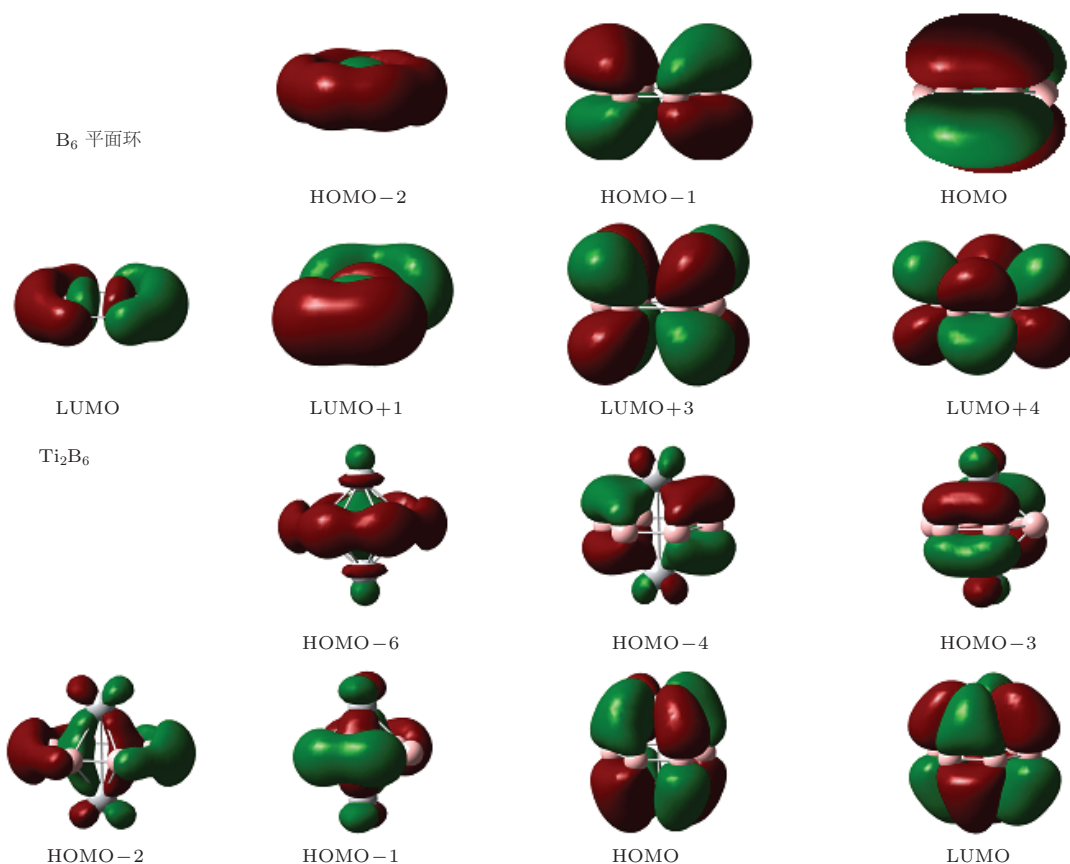


图6 (网刊彩色) Ti_2B_6 团簇及相应 B_6 环的前线轨道

4 结 论

本文采用密度泛函理论 B3LYP 方法, 结合从头算的 CCSD(T) 方法对 Ti_2B_n ($n = 1-10$) 团簇的结构与稳定性进行了详细的分析. 发现 Ti_2B_n 不同于 TiB_n 团簇, 当在 B_n 团簇中掺入两个 Ti 原子后, B_n 团簇的结构发生了很大的变化. 所有最稳定的 Ti_2B_n 团簇都呈双锥结构, 并且两个 Ti 原子处于双锥的锥顶. 当 $n = 1-5$ 时, 结构为不完整双锥; 当 $n = 6, 7$ 时, 分别为六棱双锥和七棱双锥结构; 当 $n = 8-10$ 时, 为冗余的双锥结构. 二阶差分能量分析表明, 当 $n = 6, 7, 8$ 时, 它们具有较高的相对稳定性. 当 $n \geq 6$ 时, Ti_2B_n 团簇的 Ti 解离能大于钛金属体材料 Ti 的内聚能 (4.8 eV), 说明 Ti 原子更倾向与 B_n 团簇结合在一起. 通过对 Ti 原子解离能、B 原子解离能以及团簇的 VEA、VIP、化学硬度的进一步分析, 发现 Ti_2B_6 团簇既有良好的热力学稳定性, 也有良好的动力学稳定性. 当 $n \geq 5$ 后, 团簇的 VIP、VEA 和化学硬度呈明显的奇偶交替变化. 闭壳层结构有较大的 VIP、较小的 VEA 和较高的化学硬度, 它们动力学稳定性更好一些.

参考文献

- [1] Alexandrova A N, Boldyrev A I, Zhai H J, Wang L S 2006 *Coord. Chem. Rev.* **250** 2811
- [2] Boustani I 1997 *Phys. Rev. B* **55** 16426
- [3] Tai T B, Grant D J, Nguyen M T, Dixon D A 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 994
- [4] Zhai H J, Alexandrova A N, Birch K A, Boldyrev A I, Wang L S 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 6004
- [5] Zhai H J, Kiran B, Li J, Wang L S 2003 *Nat. Mater.* **2** 827
- [6] Zhao J, Wang L, Li F, Chen Z 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 9969
- [7] Quarles K D, Kah C B, Gunasinghe R N, Musin R N, Wang X Q 2011 *J. Chem. Theory Comput.* **7** 2017
- [8] Li F, Jin P, Jiang D, Wang L, Zhang S B, Zhao J, Chen F 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 074302
- [9] Lu H, Mu Y, Bai H, Chen Q, Li S D 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 024701
- [10] Lu H, Li S D 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 224307
- [11] Piazza Z A, Hu H S, Li W L, Zhao Y F, Li J, Wang L S 2014 *Nat. Commun.* **5** 3113
- [12] Romanescu C, Galeev T R, Sergeeva A P, Li W L, Wang L S, Boldyrev A I 2012 *J. Organomet. Chem.* **722** 148
- [13] Romanescu C, Galeev T R, Li W L, Boldyrev A I, Wang L S 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 9334
- [14] Galeev T R, Romanescu C, Li W L, Wang L S, Boldyrev A I 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 2101
- [15] Li W L, Romanescu C, Galeev T R, Piazza Z A, Boldyrev A I, Wang L S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 165
- [16] Romanescu C, Galeev T R, Li W L, Boldyrev A I, Wang L S 2012 *Acc. Chem. Res.* **46** 350
- [17] Luo Y H, Ge G X, Lei X L, Zhu H J, Wang X M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5491 (in Chinese) [罗有华, 葛桂贤, 雷雪玲, 祝恒江, 王先明 2008 物理学报 **57** 5491]
- [18] Yang Z, Yan Y L, Zhao W J, Lei X L, Ge G X, Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2590 (in Chinese) [杨致, 闫玉丽, 赵文杰, 雷雪玲, 葛桂贤, 罗有华 2007 物理学报 **56** 2590]
- [19] Liu X, Zhao G F, Guo L J, Jing Q, Luo Y H 2007 *Phys. Rev. A* **75** 063201
- [20] Yao J G, Wang X W, Wang Y X 2008 *Chem. Phys.* **351** 1
- [21] Wang J F, Jia J F, Ma L J, Wu H S 2012 *Acta Chim. Sin.* **70** 1643 (in Chinese) [王剑锋, 贾建峰, 马丽娟, 武海顺 2012 化学学报 **70** 1643]
- [22] Jia J, Ma L, Wang J F, Wu H S 2013 *J. Mol. Model.* **19** 3255
- [23] Cheng S B, Berkdemir C, Castleman A W 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 533
- [24] Li W L, Ivanov A S, Federiĉ J, Romanescu C, Ćrnušák I, Boldyrev A I, Wang L S 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 104312
- [25] Zhai H J, Wang L S, Zubarev D Y, Boldyrev A I 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 1689
- [26] Xie L, Li W L, Romanescu C, Huang X, Wang L S 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 034308
- [27] Jia J, Li X, Li Y, Ma L, Wu H S 2014 *Comput. Theoret. Chem.* **1027** 128
- [28] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [29] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [30] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian H P, Izmaylov A F, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg J L, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J A, Peralta J E, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd J J, Brothers E, Kudin K N, Staroverov V N, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant J C, Iyengar S S, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam J M, Klene M, Knox J E, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Martin R L, Morokuma K, Zakrzewski V G, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Dapprich S, Daniels A D, Farkas O, Foresman J B, Ortiz J V, Cioslowski J, Fox D J 2010 *Gaussian 09* (Revision C.01) (Wallingford: Gaussian Inc.)
- [31] Lü J, Wang Y, Zhu L, Ma Y 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 084104

- [32] Ruan W, Luo W L, Yu X G, Xie A D, Wu D L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 053103 (in Chinese) [阮文, 罗文浪, 余晓光, 谢安东, 伍冬兰 2013 物理学报 **62** 053103]
- [33] Ruan W, Wu D L, Luo W L, Yu X G, Xie A D 2014 *Chin. Phys. B* **23** 023102
- [34] Wang R X, Zhang D J, Zhu R X, Liu C B 2007 *Acta Chim. Sin.* **65** 2092 (in Chinese) [王若曦, 张冬菊, 朱荣秀, 刘成卜 2007 化学学报 **65** 2092]
- [35] Ruan W, Xie A D, Wu D L, Luo W L, Yu X G 2014 *Chin. Phys. B* **23** 033101
- [36] Dean J A 1992 *Lange's Handbook of Chemistry* (14 Ed.) (New York: McGraw-Hill) pp4.33–4.34
- [37] Lin K H, Chen H T, Chen H L, Lin J S, Ju S P, Tseng C F 2013 *J. Nanosci. NanoTechnol.* **13** 1414
- [38] Gu J B, Yang X D, Wang H Q, Li H F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 043102
- [39] Zhang S, Qin Y, Ma M F, Lu C, Li G Q 2014 *Chin. Phys. B* **23** 013601
- [40] Salazar-Villanueva M, Hernández Tejeda P H, Pal U, Rivas-Silva J F, Rodríguez Mora J I, Ascencio J A 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 10274
- [41] Makov G 1995 *J. Phys. Chem. A* **99** 9337

Structure and stability of Ti_2B_n ($n = 1-10$) clusters: an *ab initio* investigation*

Wang Zhuan-Yu Kang Wei-Li Jia Jian-Feng[†] Wu Hai-Shun

(School of Material and Chemistry Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China)

(Received 20 June 2014; revised manuscript received 25 July 2014)

Abstract

Structures and stabilities of Ti_2B_n ($n = 1-10$) clusters have been systematically investigated by using the density-functional theory B3LYP method and *ab initio* CCSD(T) method. It is found that the ground state structures of the B_n clusters are substantially modified by doping two Ti atoms. Ti_2B_n clusters have very clear growth patterns, namely to form bipyramid. All the most stable Ti_2B_n can be visualized as bipyramids with the two Ti atoms located at the two apexes. Ti_2B_6 , Ti_2B_7 and Ti_2B_8 are confirmed to be the magic number clusters based on the analysis of the second-order difference of energies. The dissociation energies, vertical ionization potentials and vertical electron affinities of Ti_2B_n isomers are discussed. Ti_2B_6 cluster is found to be stable both kinetically and thermodynamically.

Keywords: Ti_2B_n cluster, stability, *ab initio* calculation, electronic structure

PACS: 31.15.A–, 36.40.Qv

DOI: 10.7498/aps.63.233102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21031003), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21103101), the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-12-1035), and the Foundation for Key Program of Ministry of Education, China (Grant No. 212022).

[†] Corresponding author. E-mail: jiajf@dns.sxnu.edu.cn