

# 自旋多重度对钛三聚体 原子结构的影响\*

常志文<sup>1)</sup> 王清林<sup>2)</sup> 罗有华<sup>3) 通讯</sup>

1) 昆明冶金高等专科学校, 昆明 650033)

2) 河南大学理论物理研究所, 开封 475001)

3) 华东理工大学理学院, 上海 200237)

(2005 年 12 月 28 日收到, 2006 年 3 月 12 日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 获得了钛三聚体在不同自旋多重度下的原子结构, 并计算了对应的振动频率. 发现自旋多重度对钛三聚体的原子结构有重要的影响, 特别是对键长和振动频率. 考虑自旋多重度后, 钛三聚体的基态结构为自旋七重态.

关键词: 钛三聚体, 自旋多重度, 原子结构

PACC: 3640B, 3640C, 3520D

## 1. 引 言

20 世纪 80 年代中期, 两个里程碑性的工作, 即碱金属团簇幻数结构和  $C_{60}$  足球结构的实验发现, 直接推动了团簇物理学的蓬勃发展. 到目前为止, 人们对元素周期表第二至第六周期中大多数元素的原子团簇及部分掺杂团簇进行了理论和实验研究. 尤其是对二、三周期小团簇及其掺杂团簇的理论研究较多<sup>[1, 2]</sup>. 对于第四周期即过渡金属元素, 由于其电子组态有  $4s3d$  开壳层, 使得对应的过渡金属团簇具有复杂的电子结构. 无论是理论还是实验, 要确定和理解这些团簇的几何和电子性质都富有极大的挑战性. 特别是过渡金属钛团簇, 尽管先前人们对钛的小团簇理论上进行过研究<sup>[3, 4]</sup>, 但是彼此的结果不一致. 二聚体结合能的计算结果与实验值有较大的偏差. Wei 等人使用密度泛函理论研究了小钛团簇的原子结构和电子性质<sup>[3]</sup>. 在他们的工作中, 对钛二聚体键长的计算结果虽然与实验符合得很好, 但结合能的计算结果却超出实验值近 2.5 倍. 赵等人使用平面波超软赝势方法也对钛团簇的几何和电子性质进行了研究<sup>[4]</sup>, 对钛二聚体结合能的计算结果超出

实验值 3 倍多. 这些作者没有计算振动频率. 对于钛三聚体, Wu 等人虽然考虑了自旋多重度, 但他们计算的振动频率有一个是负值<sup>[5]</sup>, 表明得到的是一个鞍点结构, 真正的基态结构并没有获得. 本文考虑自旋多重度后, 对钛二聚体键长和结合能的计算结果均与实验值符合. 在此基础上, 我们用密度泛函理论确定了钛三聚体的基态原子结构. 本文给出计算方法和计算结果并加以讨论.

## 2. 计算方法

本文使用版本号为 C.02 的 Gaussian 03 程序<sup>[6]</sup>完全优化钛二聚体和三聚体的原子结构. 计算中采用泛函 B3LYP<sup>[7]</sup>描述交换-关联相互作用; 所用的基组为赝势价层劈裂基 CEP-121G. 对钛原子, 所考虑的价电子是  $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ . 体系总能量的收敛精度为  $10^{-6}$  a. u.. 考虑自旋多重度后, 我们用这个方法计算的钛二聚体的键长为  $1.92 \text{ \AA}$  (实验值为  $1.94 \text{ \AA}$ <sup>[8]</sup>), 结合能为  $1.02 \text{ eV}$  (实验值是  $1.54 \text{ eV}$ <sup>[8]</sup>), 振动频率为  $496.2 \text{ cm}^{-1}$  (实验值是  $407.9 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[8]</sup>). 显然, 键长、结合能和振动频率都与实验值符合, 这表明本文所用方法对钛的团簇体系是合适的.

\* 华东理工大学科研启动基金(批准号: YK0142109)和国家自然科学基金(批准号: 10174086)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: yhluo@ecust.edu.cn

### 3. 结果与讨论

我们采用密度泛函理论的 B3LYP 方法在 CEP-121G 基组水平上对钛二聚体和三聚体的原子结构进行了计算. 对于钛三聚体, 在不同自旋多重度下结构优化的步骤是这样: 第一步, 对三个钛原子的几何构型作对称性限制, 比如, 分别以直线, 等腰三角形和等边三角形为初始构型进行优化; 第二步不作任何对称性限制, 进行无偏的优化, 即以任意三角形为初始构型. 无论是上述第一步或是第二步, 初始构型中钛三聚体原子间的距离是随机给定的. 为了确信最后得到的是基态结构, 在每一个初始构型随机给定的原子间距离基础上, 我们又通过改变原子间的距离, 即同时增长一些或缩短一些, 有的增长有的缩短进行优化. 这样原先的一个初始构型就变为若干

个. 虽然计算工作量迅速增大, 但保证了结果的可靠性. 表 1 给出了最后的优化结果. 从表 1 可以清楚地看到, 钛二聚体的基态构型是自旋三重态而不是单重态. 自旋单重态的能量比三重态高出 0.42 eV, 与自旋五重态接近. 钛二聚体的键长、结合能以及振动频率的计算值均与实验值符合, 这表明本文的结果是可靠的. 在此基础上, 我们得到的钛三聚体的基态结构是自旋七重态, 其几何构型是内角分别为  $72.6^\circ$ ,  $62.1^\circ$  和  $45.3^\circ$  的三角形, 既不等边也不等腰. 而前人得到的结果要么是等边三角形<sup>[3,4]</sup>, 要么是等腰三角形<sup>[5]</sup>. 我们的计算结果表明, 对于钛三聚体, 如果自旋多重度是 1, 3 和 5 时, 那么对应的几何构型就是等腰三角形, 并且自旋三重态的能量只比七重态高出 0.03 eV. 这在一定程度上反映了确定钛小团簇基态结构富有挑战性.

为了进一步证明钛三聚体的基态是自旋七重

表 1 在不同自旋多重度  $S$  下钛二聚体和三聚体的键长 ( $\text{\AA}$ ), 振动频率  $\omega$  及相对能量  $\Delta E$

$S$	$R(1,2)$	$R(1,3)$	$R(2,3)$	$\omega/\text{cm}^{-1}$	$\Delta E/\text{eV}$			
$\text{Ti}_2$	1	1.946		551.8		0.42		
	3	1.922		496.2		0.00		
	5	1.990		404.3		0.55		
	7	2.347		302.5		0.75		
	9	2.365		273.2		1.43		
$\text{Ti}_3$	1	2.303	2.302	2.575	76.7	261.4	368.5	1.13
	3	2.863	2.867	2.692	87.2	119.1	154.1	0.03
	5	2.835	2.285	2.285	78.4	166.1	220.0	0.24
	7	2.718	2.022	2.517	114.4	176.1	381.0	0.00
	9	2.597	2.828	3.320	94.5	107.5	187.4	0.21

态, 在图 1 中给出了该体系在不同自旋多重度下最高占据分子轨道 (HOMO) 与最低未占据分子轨道 (LUMO) 之间的能隙 (gap). 从图 1 看到, 当自旋多重度  $S = 7$  时体系的能隙最大. 这说明相对其他自旋态而言, 电子不易从占据轨道向未占据轨道跃迁, 即自旋七重态是最稳定的结构.

钛三聚体原子间键合的本性问题, 是理解钛三聚体原子结构的关键. 在不同自旋多重度下对优化好的钛三聚体进行了自然成键轨道分析 (natural bond orbital analysis, NBOA). 在所考虑的钛原子的价电子组态  $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$  中, 我们发现  $4s$  轨道中的一个电子进入  $3d$  轨道, 而  $3s$  和  $3p$  轨道上的电子数没有改变. 这表明, 在钛三聚体中钛原子的  $3d$  轨道与  $4s$  轨道发生了杂化, 从而导致一个成键的  $4s^1 3d^3$  电

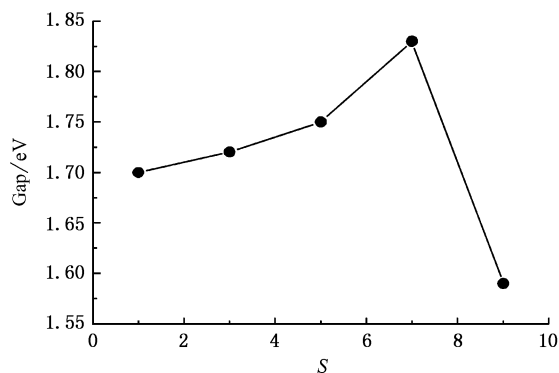


图 1 不同自旋多重度下钛三聚体的能隙

子组态, 也就是说钛三聚体中每个钛原子有 4 个未配对电子, 而成键之前只有 2 个未配对  $d$  电子. 为了

直观地展示轨道杂化的情况,在图 2 中给出了不同自旋多重度下钛三聚体 HOMO 的电荷等密度表面。可以看出,不同自旋多重度下钛三聚体中所有原子都发生了轨道杂化。但是,不同自旋多重度下钛三聚体中原子间的成键特征有较大的区别。NBOA 表明,  $Ti_2$  的基态是 Ti—Ti 三键:两个 3d—3d 键和一个 4s—4s 键。每个 Ti 原子剩下一个未配对 3d 电子,这与钛二聚体的基态是自旋三重态相一致。而  $Ti_3$  的基态是 Ti—Ti 单键,一共有三个单键,其中一个单键是纯的 3d—3d 键,一个单键是纯的 4s—4s 键,而另一个则是 3d 和 4s 的混合键。这也就是钛三聚体

的基态原子结构是一个既不等边也不等腰的三角形的根源所在。另一方面,由于 Ti 原子的配位数由二聚体中的一个增加为两个,因此每个 Ti 原子剩下两个未配对电子,总共有六个未配对电子,这与钛三聚体的基态是自旋七重态相一致。NBOA 还表明,自旋多重度为 1, 3, 5 和 9 时,钛三聚体中原子间的成键特征与自旋七重态相比有很大差别。因此,我们确信自旋多重度对钛三聚体的原子结构有重要影响,并且可以预见,自旋多重度在钛的其他小团簇体系中也会有较大影响。

本文从第一性原理出发,在考虑自旋多重度后

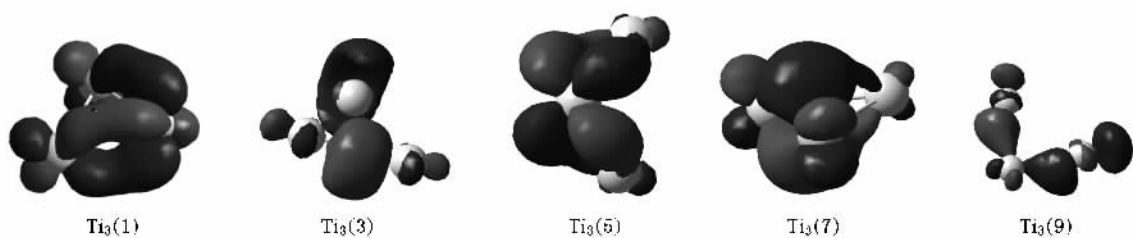


图 2 不同自旋多重度下钛三聚体 HOMO 的电荷等密度表面

得到了钛三聚体的基态结构。结论是:钛三聚体的基态结构是自旋七重态,其几何构型是一个既不等边

也不等腰的锐角三角形;自旋多重度对钛三聚体的原子结构有重要影响。

- [ 1 ] He C L, Yuan Z, Shen X Y, Xu Y G, Li J M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 162 ( in Chinese ) [ 何春龙、袁 、申旭阳、许雅歌、李家明 2006 物理学报 **55** 162 ]
- [ 2 ] Chen Y H, Zhang C R, Ma J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 171 ( in Chinese ) [ 陈玉红、张材荣、马 军 2006 物理学报 **55** 171 ]
- [ 3 ] Wei S H, Zeng Z, You J Q, Yan X H, Gong X G 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 11127
- [ 4 ] Zhao J, Qiu Q, Wang B, Wang J, Wang G 2001 *Solid State*

*Communications* **118** 157

- [ 5 ] Wu Z J, Zhang H J, Meng J, Dai Z W, Han B, Jin P C 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 4699
- [ 6 ] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al 2004 *Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT*
- [ 7 ] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [ 8 ] Hübner O, Himmel H J, Manceron L, Klopffer W 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7195

# Effects of spin multiplicity on atomic structure of titanium trimer<sup>\*</sup>

Chang Zhi-Wen<sup>1)</sup> Wang Qing-Lin<sup>2)</sup> Luo You-Hua<sup>3)†</sup>

<sup>1)</sup> Kunming Advanced School of Metallurgy, Kunming 650033, China )

<sup>2)</sup> Institute for Theoretical Physics, Henan University, Kaifeng 475001, China )

<sup>3)</sup> School of Science, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China )

( Received 28 December 2005 ; revised manuscript received 12 March 2006 )

## Abstract

Atomic structures of titanium trimer have been obtained at different spin multiplicities by means of density functional theory (DFT) method. Also, vibrational frequencies of corresponding atomic structures were calculated. The results indicate that effects of spin multiplicity on atomic structure of titanium trimer are remarkable, especially for bond distances and vibrational frequencies. After taking account of spin multiplicities, the ground state of titanium trimer is a septet.

**Keywords** : titanium trimer, spin multiplicity, atomic structure

**PACC** : 3640B, 3640C, 3520D

---

<sup>\*</sup> Project supported by the Scientific Research Foundation, East China University of Science and Technology ( Grant No. YK0142109 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10174086 ).

<sup>†</sup> Correspondence should be addressed. E-mail : yhluo@ecust.edu.cn