

Ti_nMg (n = 1—10) 掺杂团簇的密度泛函研究*

盛 勇^{1)†} 毛华平²⁾ 涂铭旌¹⁾

1) 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065)

2) 重庆三峡学院科技处, 万州 404000)

(2007 年 9 月 17 日收到, 2007 年 10 月 23 日收到修改稿)

采用密度泛函(DFT)中的 B3LYP 方法, 选择 sto-3g 基组, 优化并得到了 Ti_nMg (n = 1—10) 小团簇的基态平衡结构, 计算出了掺杂团簇的基态结构的平均键长、对称性、原子化能、能级分布、能级间隙、束缚能、总能量的二阶差分. 结果表明, 随着团簇原子数的增加, 镁原子更容易趋于团簇表面位置, 镁-钛平均键长大于钛-钛平均键长, 以对称性结构为最稳定的基态结构, 且呈多个五角双锥结构. 其中 Ti₅Mg 和 Ti₈Mg 的结构更为稳定.

关键词: 密度泛函, 钛-镁团簇, 基态结构

PACC: 3640, 3640B, 3120A, 3120B

1. 引 言

金属团簇是实验和理论研究的热门课题, 小团簇是模拟固体表面及化学吸附的合适模型. 开展对小团簇的研究, 有助于理解团簇既不同于原子又不同于固体的物理和化学性质, 有利于探讨金属团簇的形成机理, 总结相应的规律. 近年来纯过渡金属团簇以及混合/掺杂过渡金属团簇的研究发展得较快^[1-8]. 以过渡族金属元素为主要基体成分的掺杂金属团簇, 其质谱幻数通常用多面体电子配对理论 (polyhedral skeletal electron pair theory) 来解释^[9], 凝聚态化学的 Zintl 离子是多价的离子, 它具有稳定的几何结构, 其多价电子是为了有合适的电子数以满足稳定的电子构型, 即 Zintl 离子是由几何因素和电子因素共同稳定的, 在所有这些体系中组成混合团簇的二原子均平等地参与了离子几何框架的组成. 因此, 从理论上研究不同种类, 不同比例的掺杂体系, 优化其几何结构, 确定其电子分布, 将有助于一些实验现象的合理解释.

以 Ti 为基体的过渡簇金属团簇人们进行了许多研究^[10-13], 而掺入金属的混合团簇的理论和实验研究文献不多见^[14-16], 特别是在 Ti 基中掺杂 Mg 的掺杂团簇的理论研究文献未见报道. 由于钛镁合金

在汽车工业技术上有较好的应用前景^[17, 18], 为了更好地从微观上探讨在 Ti 基中掺杂 Mg 的形成掺杂团簇的微观机理, 我们选用 Mg 作为掺合原子, 采用 Gaussian03 程序进行 DFT 计算, 研究了单镁原子掺入钛基中的二元金属团簇的结构和电子性质.

2. 计算方法

采用 Gaussian03 程序进行 DFT 计算, 用含有电子相关效应校正的 DFT 中的 B3LYP 方法 (由 Becke^[19] 建议的杂化交换函数和 Lee Yang Parr 相关函数^[20] 组成), 选择带极化函数的 sto-3g 基组. 自洽过程以体系的能量是否收敛为依据, 能量收敛精度优于 10^{-6} a.u., 对于 Ti_nMg (n = 1—10) 的团簇结构, 我们就各种不同的拓扑构型和可能的自旋多重性分别进行键长、键角优化. 为了节省机时, 优化分两个步骤: 首先任意给出某一构型的键长、键角的初始值, 较小的收敛精度 (一般为 10^{-4} a.u.) 进行初优化, 然后在第一步的基础上, 以第一步优化出的键长、键角、二面角作为第二次优化的初始值, 优化精度提高为 10^{-6} a.u., 再进一步进行结构和频率优化, 能量最低, 而且优化结果没有虚频的结构为平衡的基态结构. 表 1 列出了 Ti_nMg (n = 1—10) 的几何结构的平均键长、对称性、原子化能、能级分布、能级间

* 国家自然科学基金 (批准号: 30276028) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: shengyong69@163.com

隙、束缚能、总能量的二阶差分,图 1 为最低团簇的构形图,图 2—4 分别是表 1 的参数曲线.

3. 结果与讨论

3.1. 原子结构

Ti_nMg ($n = 1-10$) 团簇的基态几何结构如图 1 所示,图中掺杂镁原子用深色表示,图中显示出镁原子总是占据着团簇的表面位置,这可理解为是基于组成原子半径及相互之间键强关系,二价镁原子的泡里电离半径 (1.36 a. u.) 大于钛原子的泡里电离半径 (1.285 a. u.), 由于二原子系统的相关性,钛-镁键

(1.2 eV) 弱于钛-钛键 (1.92 eV), 随着钛原子的增加, 镁原子则更趋于表面以改善体系的稳定性.

图 1 显示出 Ti_nMg ($n = 1-10$) 的构形, 对于 Ti_2Mg 构形, 并没有形成如 Ti_3 的等边三角形结构, 而是形成等腰三角形, 镁原子占据三角形顶点的位置, 镁-钛键长大于钛-钛键长, 而此处的钛-钛键长又大于 Ti_2Mg 的键长, 并由此开始了镁占据表面中心位置的构形. 第一个三维结构出现在 Ti_3Mg , 为四面三角锥体结构, 镁占据在 C_{3v} 构形的四面体顶点. 而通常 Ti_4 的结构为平面菱形, 由此显示出掺入镁原子后, 更趋向于表面以获得最稳定的结构. 五角双锥是 Ti_6Mg 能量最低的结构, 而此后的所有结构都是以五角双锥为基础构形展开. Ti_8Mg 中的 Mg 为

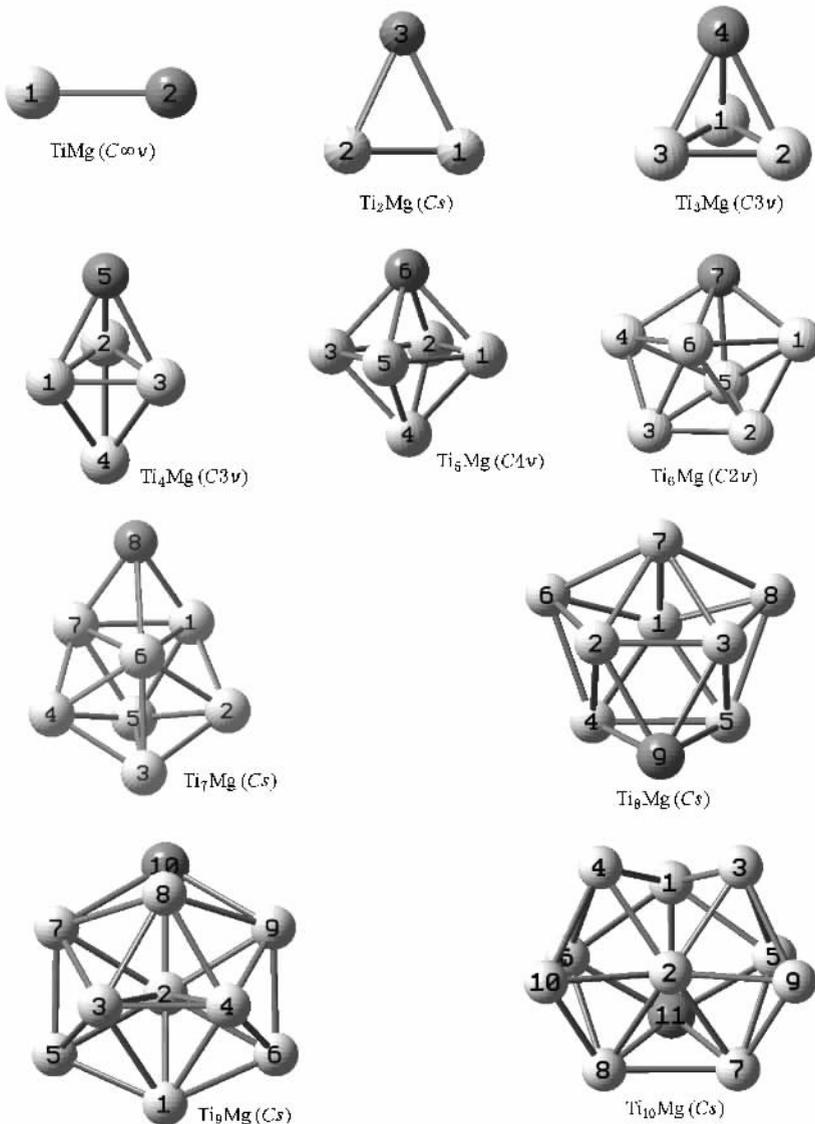


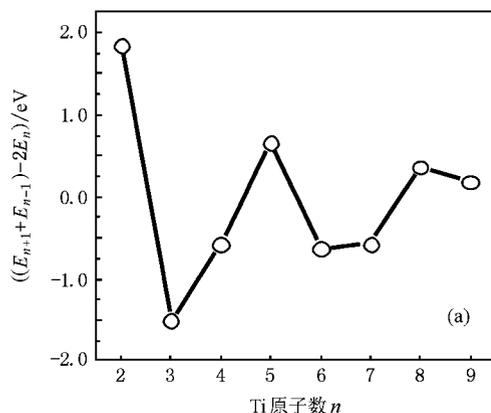
图 1 Ti_nMg ($n = 1-10$) 掺杂团簇的基态结构示意图

两个五角双锥的顶点,并兼有一个“2 3 4 5 9 号原子”的四角锥结构,而 Ti_5Mg 中的双四角锥为稳定的结构. 因此, Ti_8Mg 也是 Ti_nMg ($n=2-10$) 中最稳定的构成, Ti_9Mg 和 $Ti_{10}Mg$ 的 Mg 皆为三个五角双锥的结构共有点, Mg 原子占据最外表的顶点.

从稳定性方面来看, Ti_5Mg 和 Ti_8Mg 为两个最为稳定的结构,其共同的特点都是 Mg 原子成 4 个键,这从第一个五角双锥的构成 Ti_6Mg 也可看出, Mg 原子不是处于锥顶角 6 或 5 的位置,而是处于 7 的位置,与“1 4 5 6 号” Ti 原子形成四个键,在 Ti_9Mg 的三个五角双锥结构中,处于 10 号位置的 Mg 原子也是形成四个键,也就是说,在 Ti 中掺入 Mg 的团簇中, Mg 与 Ti 原子更趋于形成五角双锥构形,而且 Mg 原子趋于表面,并优先形成四个键的结合形式.

3.2. 稳定性和电子特性

团簇的稳定性可以用每个电子的束缚能 E_b , 能量的二阶差分 $\Delta^2 E$ 及分裂能级 ΔE 来讨论,其表达式为



$$E_b[Ti_nMg] = (nE[Ti] + E[Mg] - E[Ti_nMg]) / (n+1),$$

$$\Delta^2 E[Ti_nMg] = E[Ti_{n+1}Mg] + E[Ti_{n-1}Mg] - 2E[Ti_nMg],$$

$$\Delta E[Ti_nMg] = E[Ti_nMg] - (E[Ti_{n-1}Mg] + E[Ti]),$$

E_b 代表体系的每个原子束缚能,图 2(b) 的结果显示,束缚能随团簇原子数的增多而单调增加,但与块体的理论值还相差较远,对于表面效应突出的小团簇而言,其束缚能收敛于块体材料显然是缓慢的. $\Delta^2 E$ 和 ΔE 随原子数的变化是复杂的(见图 2(a), (c)) $\Delta^2 E$ ($n=2-9$) 以正负为界呈振荡变化,并逐步趋于平缓,而 Ti_nMg ($n=3-10$) 的 ΔE 变化由小幅振荡趋近于 $-8 eV$ 的值. 结合这些结果可以看出 Ti_5Mg 和 Ti_8Mg 具有较高的稳定性. $\Delta^2 E$ 和 ΔE 都趋于振荡的收敛值,表明对于中大团簇而言将以五角双锥的构形为主.

HOMO-LUMO 能隙值也有利于显示团簇的稳定性,通常具有较大 HOMO-LUMO 能隙的体系,则活性更小,因此本文中图 3 给出了 Ti_nMg 团簇的 HOMO-LUMO 能隙随原子数 n 的变化关系, HOMO-LUMO 能隙在 Ti_5Mg 和 Ti_8Mg 出现了两个小峰,图 2 和图 3

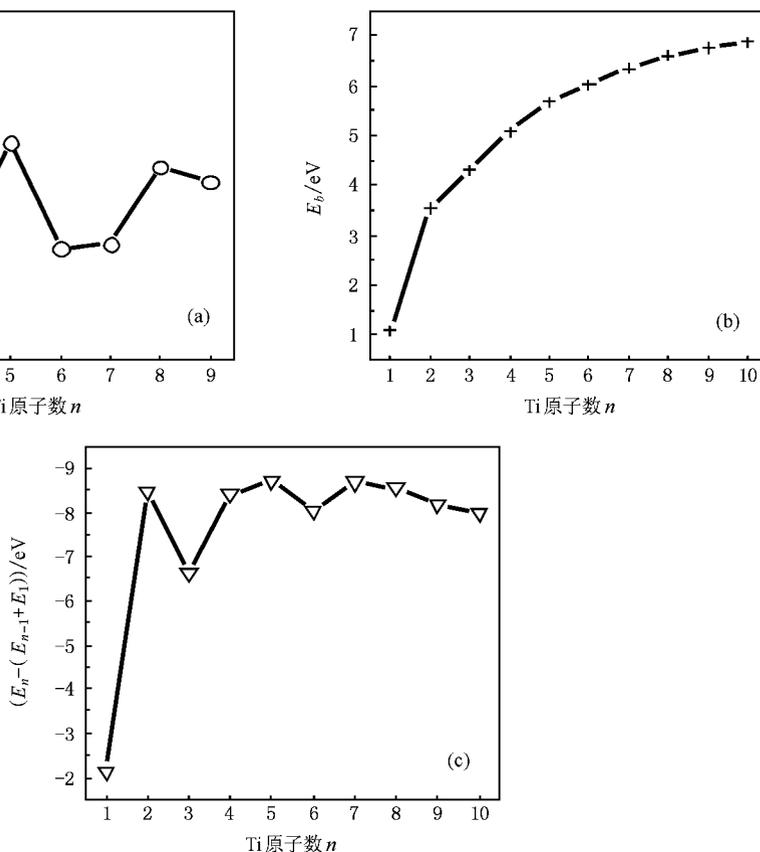


图 2 (a) 能量二次差分与原子数的关系 (b) 束缚能随团簇原子数的增多而单调增加 (c) ΔE 与原子数的关系

中反映出的明显共性表明从 Ti_4Mg 到 Ti_5Mg 八面体四角双锥结构是非常稳定的, Ti_7Mg 到 Ti_8Mg 也是稳定的四角锥角结构. 然而, 我们认为 Ti_6Mg 和 Ti_7Mg 中包含有 Ti_nMg 小团簇的主要稳定构形, 这可以解释为在 Ti_7Mg 中包含有 Ti_4Mg 结构, 而 Ti_9Mg , $Ti_{10}Mg$ 中包含有 Ti_6Mg 的结构. 对于 Ti_8Mg , 其中 C_{4v} (-1.6911 a.u.) 的束缚能高于 C_s (-1.8817 a.u.), 说明 Ti_8Mg 的构形存在异构体的亚稳态结构.

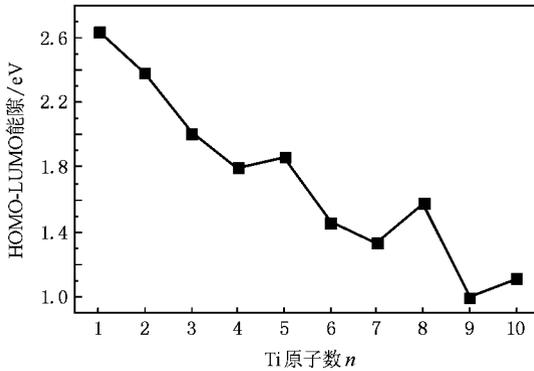


图 3 HOMO-LUMO 能隙随原子数的变化关系

3.3. 键结合

一般而言, 键结合的改变与结构变化是紧密相连的, 为了获得键结合的参数, 我们给出了平均键长

(ABL), 最近距离的钛-钛和钛-镁平均键长, 分别用图 4 的 (a) (b) (c) 表示出来. 除了 $TiMg$ 和 $Ti_{10}Mg$ 外, 平均键长都是随 n 增加而逐渐增大. $n = 5$ 以后的变化趋缓, $n = 6-10$ 的平均键长变化不足 1%, 总平均键长与钛-钛平均键长随着 n 的增大而趋于一致. 但镁-钛的平均键长均大于前两者. 比较图 4 (b) 和 (c), 很容易看出, 从 $n = 3-9$, 在 $Ti_{n-1}Mg$ 的最稳定的基态结构上每增加一个钛原子, 对于 $Ti-Mg$ 的键长的影响大于对 $Ti-Ti$ 键长的影响, 这表明 Ti_nMg 团簇 $n = 3-10$ 的结构是与 $Ti-Ti$ 结合键和 $Ti-Mg$ 离子键紧密相联系的.

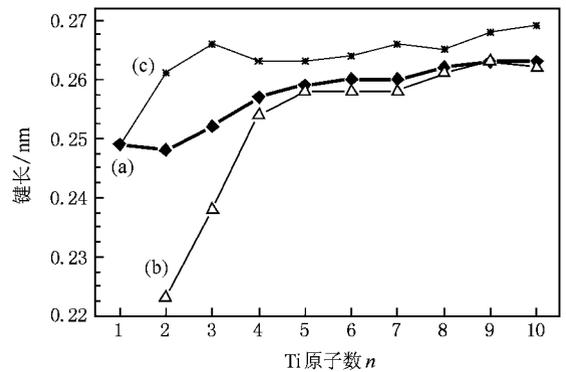


图 4 (a) 总平均键长; (b) $Ti-Ti$ 平均键长; (c) $Ti-Mg$ 平均键长

表 1 Ti_nMg ($n = 1-10$) 团簇的几何和电子特性参数

团簇	多重性	对称性	$E/a.u.$	\bar{R}/nm	\bar{R}_{Ti-Ti}/nm	\bar{R}_{Ti-Mg}/nm	E_b/eV	$\Delta E/eV$	$\Delta^2 E/eV$	gap/eV
$TiMg$	3	$C_{\infty v}$	-1037.9043	0.2491		0.2491	1.0775	-2.1551		2.8411
Ti_2Mg	3	C_s	-1878.5765	0.2484	0.2226	0.2614	3.5401	-8.4653	1.8367	2.3831
Ti_3Mg	3	C_{3v}	-2719.1811	0.2523	0.2383	0.2663	4.3115	-6.6258	-1.5156	2.0092
Ti_4Mg	3	C_{3v}	-3559.8414	0.2573	0.2545	0.2630	5.0775	-8.1415	-0.5768	1.7975
Ti_5Mg	3	C_{4v}	-4400.5229	0.2595	0.2577	0.2631	5.6843	-8.7184	0.6666	1.8631
Ti_6Mg	3	C_{2v}	-5241.1799	0.2596	0.2579	0.2643	6.0225	-8.0517	-0.6285	1.4590
Ti_7Mg	3	C_s	-6081.8599	0.2596	0.2584	0.2659	6.3544	-8.6775	-0.5687	1.3306
Ti_8Mg	3	C_s	-6922.5351	0.2616	0.2607	0.2651	6.5978	-8.5468	0.3657	1.5750
Ti_9Mg	3	C_s	-7763.1968	0.2634	0.2626	0.2679	6.7562	-8.1811	0.1847	0.9959
$Ti_{10}Mg$	3	C_s	-8603.8518	0.2629	0.2615	0.2686	6.8689	-7.9964		1.1116

4. 结 论

用密度泛函理论中的局域自旋密度近似方法研究了在 Ti 基中掺入 Mg 形成掺杂小团簇 Ti_nMg ($n = 1-10$) 的基态结构和电子性质. 研究结果表明: 掺

杂小团簇 Ti_nMg ($n = 1-10$) 的对称性、原子化能、能级分布、能级间隙、束缚能、总能的二阶差分数据中最显著的特点是随着团簇原子数的增大而增加, 镁原子更容易趋于团簇表面位置, 镁-钛平均键长大于钛-钛平均键长, 以对称性结构为最稳定的基态结构, 且呈多个五角双锥结构. 其中 Ti_5Mg 和 Ti_8Mg

的结构更为稳定.

-
- [1] Lombardi J R , Davis B 2002 *Chem. Rev.* **102** 2431
- [2] Alonso J A 2000 *Chem. Rev.* **100** 637
- [3] Vijay K , Yoshiyuki K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 125403
- [4] Zhang Lin , Qiyang , Zhang Caipei. 2006 *Chinese Physics* **15** 2001
- [5] Hübener O , Himmel H J , Manceron L , Klopper W 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7195
- [6] Chen Y H , Zhang C R , Ma J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 0171 (in Chinese) [陈玉红、张材荣、马 军 2006 物理学报 **55** 0171]
- [7] Wang H Y , Li X B , Zhu Z H *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3565 (in Chinese) [王红艳、李喜波、朱正和等 2005 物理学报 **54** 3565]
- [8] Himmel H N , Gaerter B 2004 *Chem.-Eur. J.* **10** 5936
- [9] Martin J P 1986 *Z. Phys.* **D 3** 211
- [10] Doverstal M , Lindgren B , Sassenberg U , Arrington C A , Morse M D 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 7087
- [11] Russon L M , Heidecke S A , Birke M K , Conceicao J , Morse M D , Armentrout P B 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 4747
- [12] Wu X Y , Ray A K 1999 *J Chem. Phys.* **110** 2437
- [13] Wei S H , Zeng Z , You J Q , Yan X H , Gong X G 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 11127
- [14] Tomonari M , Tanaka K 2003 *Mol. Phys.* **101** 111
- [15] Pan G B , Feng J K , Ren A M , Han C Y , Gao Z 2002 *Acta Chim. Sinica* **60** 1586 (in Chinese) [潘革波、封继康、任爱民、韩春英、高 振 2002 化学学报 **60** 1586]
- [16] Zhu C , Li C S , Tang K , Lin M H 2005 *Acta Chim. Sin.* **63** 1807 (in Chinese) [朱 纯、李春森、谭 凯、林梦海 2005 化学学报 **63** 1807]
- [17] Yao X 2003 *Powder Metallurgy Industry* **13** (4) 1 (in Chinese) [耀 星 2003 粉末冶金工业 **13** (4) 1]
- [18] Lu G 2006 *Shanghai Nonferrous Metals* **27** (2) 43 (in Chinese) [陆刚 2006 上海有色金属 **27** (2) 43]
- [19] Becke A D 1992 *Chem. Phys.* **96** 2155
- [20] Gill P M 1992 *Chem. Lett.* **197** 499

DFT study on the Mg-doped Ti_nMg ($n = 1—10$) clusters^{*}

Sheng Yong^{1)†} Mao Hua-Ping²⁾ Tu Ming-Jing¹⁾

¹⁾ *Material Science and Engineering College, Sichuan University, Chengdu 610065, China*

²⁾ *Department of Science & Technology Chong Qing Tree Groves College, Wanzhou 404000, China*

(Received 17 September 2007; revised manuscript received 23 October 2007)

Abstract

The possible geometrical and electronic structures of small Ti_nMg ($n = 1—10$) clusters have been optimized by using B3LYP method of density functional theory (DFT). The binding energies, energy level distribution, energy gaps, electron affinities, dissociation energy and second difference in energy are calculated and discussed. The resulting geometries show that the magnesium atom remains on the surface of clusters. The geometric effect and electronic effect clearly indicate the Ti_5Mg cluster to be endowed with special stability.

Keywords : density functional theory, titanium-magnesium clusters, structure of ground state

PACC : 3640, 3640B, 3120A, 3120B

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10276028).

[†] E-mail : Shengyong69@163.com