

文章编号:1001-5132 (2009) 04-0539-06

小体系 $[\text{Ti}_n\text{-}m\text{H}_2]^x(x = -1, 0, +1)$ 的几何 结构和电子性质

尚明辉¹, 韦世豪^{1,2}, 诸跃进^{1*}

(1. 宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211; 2. 复旦大学 物理系, 上海 200433)

摘要: 利用基于广义梯度近似的密度泛函理论, 计算了小体系的 $[\text{Ti}_n\text{-}m\text{H}_2]^x(n=2\sim 7; m=0\sim 22; x = -1, 0, +1)$ 团簇. 通过分析各原子的密立根占据数(Atomic Mulliken Occupation, AMO), 发现当 $\text{Ti}_n\text{-}m\text{H}_2$ 团簇带电后, 团簇中电荷将重新分配, 从而导致了团簇中 Ti—Ti 和 Ti—H 化学键键长发生了明显的变化, 并且团簇的几何结构发生了一定的畸变. 同时发现团簇 $\text{Ti}_n\text{-}m\text{H}_2$ 具有较大的电离能和电子亲和能, 因此这些团簇有很强的稳定性.

关键词: 团簇; 广义梯度近似; 密度泛函理论; 密立根占据数

中图分类号: O469

文献标识码: A

氢是自然界储量最丰富的元素, 自然界中绝大多数的氢与氧结合以水的形式存在, 或者以碳氢化合物形式存在. 目前, 最常见的也是最容易实现的储氢方式是常温或低温下的压缩气体、常压或高压下的低温液氢和固体储存. 但是这种储氢方式的危险性较大, 且由于该方式储氢的质量密度比和体积密度均比较小, 会导致储氢占用的空间相对较多, 阻碍氢能的利用. 近些年来, 为了寻找经济、安全、有效的储氢方式, 科学家们开展了大量的研究. 纳米结构材料因其在储氢方面具有较高的质量密度比和体积密度比引起了越来越多人的关注^[1-5]. 如 Lee 等人^[6-7]利用第一性原理计算研究了 Ti 掺杂的聚乙烯在高聚物中具有最高的储氢质量密度比和体积密度比, 并且发现 Ti 的掺入可

以显著提高这种材料储氢的可循环利用性. Zhao 等人^[8]提出了一种新的储氢理念: 在富勒烯中添加过渡金属作为储氢材料, 并预言 Ti 的掺入可以使储氢材料的可循环利用性得到明显的改善. 与此同时, Yildirim 等^[9]报道了结合在单壁碳纳米管(SWNT)上的 Ti 原子可以吸附多达 4 个氢分子.

Liang 等^[10]发现 Ti, V, Fe, Ni 或者 Mn 等金属作为催化剂或者杂质被掺入 MgH_2 之后, 这种储氢材料吸附氢和释放氢的速度被明显提高, 尤其是在掺入了 Ti 或者 V 之后的效果更显著. Anton^[11]则发现了在储氢材料 NaAlH_4 中通过球磨的方式掺入 Ti^{2+} , Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 离子可以使其更多地释放其中的氢. 此外, 有研究发现把单壁碳纳米管、多壁碳纳米管(MWNT)、活性炭(AC)、 C_{60} 或者石墨(G)掺入已有

收稿日期: 2009-04-09.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://3xb.nbu.edu.cn>

基金项目: 国家自然科学基金(10774079, 10804058); 浙江省自然科学基金(7080401, 607546).

第一作者: 尚明辉(1983 -), 男, 河南开封人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 纳米材料. E-mail: smh2875@163.com

*通讯作者: 诸跃进(1958 -), 男, 浙江临安人, 博士/教授, 主要研究方向: 凝聚态物理、纳米材料. E-mail: zhuyuejin@nbu.edu.cn

Ti 掺杂的 NaAlH₄, 结果显示这几种碳结构材料都具有显著而持久的催化作用, 其中 SWNT 的催化效果最明显, 而 G 的催化效果在所研究的几种碳结构材料中最弱. 但是在没有 Ti 的情况下这几种碳结构材料都没有表现出催化作用^[12].

以上研究中 Ti 作为杂质或者催化剂很显著地改进了储氢材料的储氢性能, 但是时至今日, Ti 催化作用机理仍没有被研究清楚.

已有实验结果表明^[13], Ti₇, Ti₁₃, Ti₁₅, Ti₁₉ 具有很强的稳定性, 这些稳定性超强的团簇被称为幻数团簇, 理论研究方面也发现了这些团簇的超强稳定性^[14-16]. 另外, 有实验结果表明^[17-18]: 小尺度 Ti 团簇对改善储氢材料(复合金属氢化合物)的储氢性能具有重要作用. 紧接着就有了关于 Ti_n-H₂ ($n=2\sim 15$), Ti₄-mH₂, Ti₇-mH₂ 和 Ti₁₃-mH₂ 的研究^[19-21]. 有趣的是当团簇带电后, 团簇的结构会发生明显的畸变^[22-23]. 在前人工作的基础上, 我们将对带电团簇 Ti_n-mH₂ 的结构变化及其稳定性进行探讨, 以期理解 Ti 作为杂质或者催化剂能显著地改进储氢材料的储氢性能这一现象提供帮助.

1 第一性原理简介

笔者利用局域密度泛函理论的 DMol³ 方法, 在计算过程中采用了双数值轨道基 DNP(Double-numeric Quality Basis with Polarization Functions)基组. 交换关联势采用 PW91^[24]的 GGA(Generalized Gradient Approximation)近似, 计算不考虑相对论效应. 为了印证我们所选参数对于研究体系的适用性, 计算了 Ti₂ 和 H₂ 的键长, 计算所得的 Ti₂ 的键长是 1.958 Å(约合 3.701 a.u.), 与实验和理论值吻合^[15-16,25]; 在选择同样参数的情况下计算得到氢分子的键长为 0.74 Å. 在计算中, 当离子步收敛时, 通过态密度(Density of States, DOS)表示分子轨道谱, 给出了分子波函数能量本征值的信息. 对于分子系统, 通常是以分子轨道本征值的函数作 DOS

图. 能量本征值函数的表达式可以写作一个 δ 函数之和:

$$D_d(E) = \sum_i \delta(E - E_i). \quad (1)$$

为了更好地与实验结果相结合, 我们用洛伦兹函数对 DOS 进行了展宽. 对于每个能级, 洛伦兹展宽如下:

$$D_L(E) = \sum_i^N \alpha / ((E - E_i)^2 + \sigma^2). \quad (2)$$

参数 σ 大小影响展开波函数半峰的宽度. σ 值可以任意选择, 以给出与实验最好的拟合.

2 计算结果与讨论

首先, 我们对基态和亚稳态的 Ti_n-mH₂ 团簇的带电结构, 即 [Ti_n-mH₂]^x ($n=2\sim 7$; $m=0\sim 22$; $x = -1, +1$) 进行了结构优化, 优化后基态结构如图 1 所示. 图 1 中黑色球表示 Ti, 灰色及深灰色球代表 H, 球中的数字仅仅是区别团簇中不同原子的标记. 图 1 只显示了 Ti—Ti 键和最长的 Ti—H 键以及部分 H—H 键. 沿着键长方向的数值是与该键对应的键长(Å). 下方标注中 G 表示基态, 字母 NS 表示中性团簇在没有对称性限制情况下计算所得到的结构, p 和 n 分别表示正电和负电性团簇结构.

图 1 中, 除少数 Ti—H 键长较长外, 其余每个团簇中 Ti—H 化学键键长都在 2.0 Å 左右, 曾有研究表明^[19], 当 H 到 Ti 团簇的距离小于 2.40 Å 时, H 与 Ti 团簇之间是化学作用, 这一点已得到证实(另文发表). 因此, 图 1 各团簇中处在这个距离范围内的 Ti 和 H 是通过化学键作用紧密结合的.

Ti₂-10H₂-G_p 结构中, 虽然 2 个 Ti 原子之间的距离缩短了一些, 但是 H 原子到 Ti 原子的距离增加了 0.1 Å 左右; 团簇带负电之后, 2 个 Ti 原子之间的距离由中性团簇的 2.45 Å 增大到了 2.57 Å. 因此, 团簇带电后结构变得更松散.

Ti₃-15H₂ 的 3 个结构中 22~25 号氢原子在中性团簇中与 Ti₍₃₎ 的距离是 2.10 Å 左右, 其结构类似 C_{2v} 对称性, 3 个 Ti 原子相互之间的距离是 2.91 Å,

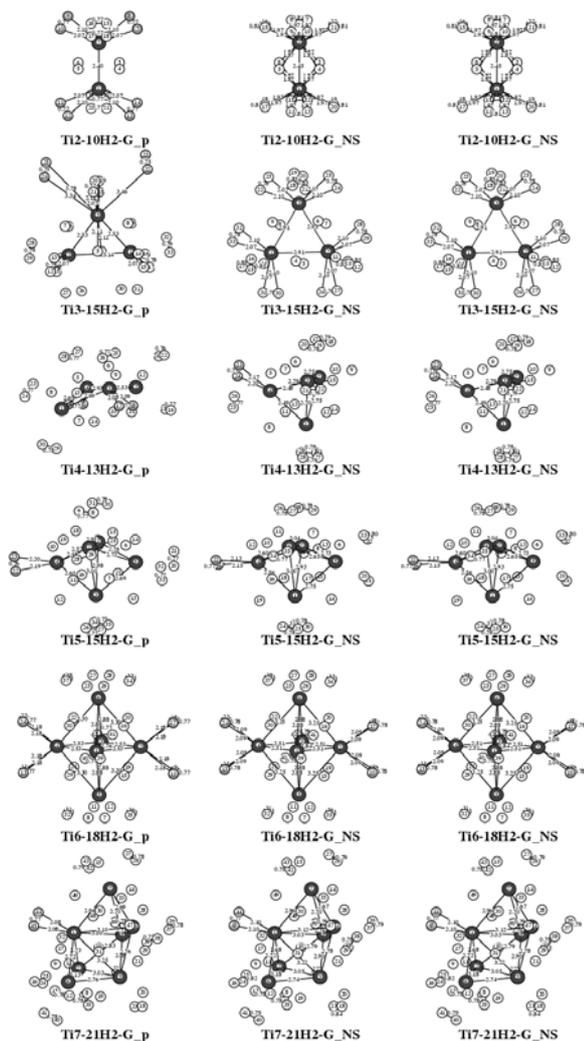


图 1 $\text{Ti}_n\text{-}m\text{H}_2$ 基态及其带电结构

从原子密立根占据数角度分析可以发现: 1 号、3 号 Ti 原子的化合价为 - 0.236, 2 号 Ti 原子的化合价为 - 0.229; 团簇带一个正电荷之后, 原来中性团簇中的 $\text{Ti}_{(3)}$ 的化合价由 - 0.236 变成了 0.231, $\text{Ti}_{(1)}$ 的化合价变成了 - 0.390, $\text{Ti}_{(2)}$ 化合价变成了 - 0.380. 22~25 号氢原子平均 AMO 由中性团簇中的 0.061 变为正电性(+1 价)团簇中的 0.008, 表明 22~25 号氢原子得到电子, 与此同时, 其他氢原子的 AMO 均增加了, 这就意味着其他氢原子均或多或少地失去电子. 出现这种情况的原因是当团簇带正电后, 团簇中电荷进行了重新分配, 导致了 $\text{Ti}_{(3)}$ 失去了部分电子, 而这些电子中的一部分转移到另外 2 个 Ti 原子, 再加上其他氢原子也失去了一些电子,

最终导致 22~25 号氢原子得到电子, 使得 22~25 号氢原子的 1s 轨道相对饱和, 从而导致 22 号, 23 号 (或 24 号, 25 号) 氢原子中共价键作用增强而形成氢分子 (图 1 中 $\text{Ti}_3\text{-}15\text{H}_2\text{-}G_p$). 由于这 2 个氢分子各自的 1s 轨道相对饱和, 使得这 4 个氢原子 (22~25 号氢原子) 与 $\text{Ti}_{(3)}$ 原子之间的作用被削弱, 因而这 2 个氢分子向远离 $\text{Ti}_{(3)}$ 的方向运动, 最终导致整个团簇结构随之发生了明显畸变 (图 1 中 $\text{Ti}_3\text{-}15\text{H}_2\text{-}G_p$). 同时, $\text{Ti}_{(1)}\text{-Ti}_{(3)}$ 和 $\text{Ti}_{(2)}\text{-Ti}_{(3)}$ 的键长缩短至 2.53 Å, 而 $\text{Ti}_{(1)}\text{-Ti}_{(2)}$ 键长被拉长到 3.14 Å, $\text{H}_{(22)}$ 与 $\text{Ti}_{(3)}$ 距离已经增大到 3.46 Å, 团簇结构对称性演变成了类 C_{2v} 结构. 曾有研究表明^[19]如果 H 原子与 Ti 团簇的距离大于 2.4 Å, 则氢原子是通过物理吸附方式吸附到 Ti 团簇上的. 然而仅仅根据 2 原子之间相互距离判断两者相互作用是不够严谨的. 为了从根本上理解 $\text{Ti}_3\text{-}15\text{H}_2\text{-}G_p$ 结构中 22~25 号 H 原子和 $\text{Ti}_{(3)}$ 之间的相互作用, 我们画出了 $\text{Ti}_3\text{-}15\text{H}_2\text{-}G_p$ 团簇的部分分波态密度, 如图 2 所示.

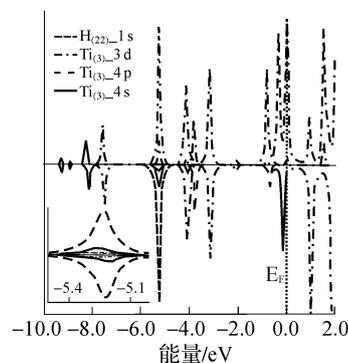


图 2 $\text{Ti}_3\text{-}15\text{H}_2\text{-}G_p$ 团簇中 $\text{H}_{(22)}$ 与 $\text{Ti}_{(3)}$ 之间的轨道杂化

从图 2 可以发现, H 的 1s 轨道与 $\text{Ti}_{(3)}$ 的 3d, 4s 以及 4p 轨道之间杂化非常明显.

图 2 中, 在 - 5.20 eV 左右的能级位置 $\text{H}_{(22)}$ 的 1s 轨道和 $\text{Ti}_{(3)}$ 的 3d, 4p 以及 4s 轨道之间发生了非常明显的杂化. 这说明虽然 $\text{H}_{(22)}$ 与 $\text{Ti}_{(3)}$ 之间的距离已经达到了 3.46 Å, 但是两者间的相互作用依然是化学作用. 因为团簇具有对称性, $\text{H}_{(24)}$ 与 $\text{H}_{(22)}$ 可以认为互等价, 因此深灰色标注的 2 个氢分子与 Ti 团簇之间仍然是通过化学作用结合在一起的.

表1 中性团簇与相应带电团簇的电离能, 电子亲和能以及团簇中氢原子的平均密立根占据数的比较

团簇	带正电(+1)			中性(0)		带负电(-1)		
	E_b^P	E_{IP}	AMO/H	E_b	AMO/H	E_b^N	E_A	AMO/H
Ti ₂ -10H ₂	-50.298	5.846	0.810	-56.144	0.029	-56.741	0.597	-0.026
Ti ₃ -15H ₂	-79.623	4.934	0.051	-84.557	0.023	-85.271	0.714	-0.016
Ti ₄ -13H ₂	-76.479	5.719	0.031	-82.198	-0.005	-83.332	1.134	-0.044
Ti ₅ -15H ₂	-92.818	5.241	0.024	-98.059	-0.007	-99.344	1.285	-0.042
Ti ₆ -18H ₂	-108.836	4.874	0.012	-113.710	-0.012	-114.705	0.995	-0.040
Ti ₇ -21H ₂	-132.356	5.637	0.025	-137.892	-0.002	-139.800	1.908	-0.029

这就给了我们一个启示, 在判断 H 原子和 Ti 团簇间的相互作用时, 仅仅依据 H 原子到 Ti_n 团簇的距离来判断两者之间是什么样的相互作用是不够科学和严谨的; 而通过研究原子的分波态密度之间的杂化可以更准确地分析两者之间相互作用. 带负电之后, 1, 2, 3 号 Ti 原子相互间的键长是 2.99 Å, 虽然最长的 Ti—H 键长缩短了一些(约 0.030 Å), 但相对于中性团簇而言, 整个团簇的有效体积还是增大了.

经过仔细比较图 1 中其他的带电结构与中性结构, 可以发现在团簇带电之后团簇结构都发生了比较明显的畸变或者扭曲.

为了能够解释带电之后结构的变化, 计算团簇中的 AMO, 通过比较发现随着团簇的化合价由 +1 价到 0 价, 再到 -1 价的变化, 团簇中 H 的 AMO 由正值变为负值, 即团簇中 H 周围负电荷逐渐增多, 在正电性团簇 Ti_n-mH₂-G_p 中氢分子的负电荷比相应中性团簇中氢分子有所减少, 随着 H 分子的 1s 轨道上电荷的减少, Ti_n-mH₂-G_p 结构中 H—H 共价键作用增强, 氢分子中 2 个氢原子将会更靠近对方, 键长随之变短; 而团簇 Ti_n-mH₂-G_n 中氢分子因为负电荷增多使得氢分子中 H—H 共价键作用被削弱, 因此 Ti_n-mH₂-G_n 团簇中大部分 H—H 键长都增加了. 同时通过分析 AMO, 我们发现 Ti_n-mH₂ 团簇中 Ti 团簇因为其周围负电荷减少, Ti—Ti 之间的相互作用也逐渐变弱而其键长也随

之变长, 团簇的结构变得相对松散, 有效体积呈现出了增大的趋势; 而团簇中的少数 Ti 原子在电荷重新分配之后, 负电荷得到了补充, 增强了 Ti—Ti 之间的相互作用, 导致团簇中某些 Ti—Ti 键长缩短, 因此 Ti₆-18H₂-G_n 和 Ti₇-21H₂-G_p 2 个团簇的有效体积变化不明显.

从表 1 可知中性 Ti_n-mH₂ 团簇的结合能(E_b), 负电性团簇结合能(E_b^N)及电子亲和能(E_A), 正电性团簇的结合能(E_b^P)及电离能(E_{IP}), 以及团簇中平均每个 H 原子的 AMO, 单位为 eV. 亲和能和电离能分别利用下列方程计算得到:

$$E_A = E_b - E_b^N,$$

$$E_{IP} = E_b^P - E_b.$$

从表 1 可以发现, 这些团簇的电离能和电子亲和能都比较大, 尤其是 Ti₇-21H₂ 的结构, 分别为 5.6 eV 和 1.9 eV, 说明这些团簇的中性结构是很稳固的, 即吸附氢气之后结构相当稳定, 不会因为外界干扰而发生电离或结构上的变化, 这有利于团簇更牢固地吸附氢分子.

综上所述, 在带电之后, 团簇的电荷将重新分配, 由于原子周围电荷分布的变化, 团簇中原子之间的键长会发生变化, 团簇结构会发生畸变, 这与已有的结论吻合^[22-25]. 即使团簇的结构变化不是很明显, 也会出现键长的增减变化; 此外, 在研究中除 Ti₆-18H₂-G_n 和 Ti₇-21H₂-G_p 2 个团簇结构变化不明显外, 大多数 Ti_n-mH₂ 团簇的带电结构要比

相应中性结构更松散。

3 结论

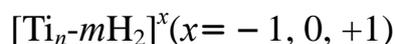
利用 DMol³ 软件包研究了小体系的 $[\text{Ti}_n\text{-}m\text{H}_2]^x$ ($n=2\sim 7$; $m=0\sim 22$; $x = -1, 0, +1$)团簇。通过分析团簇的 AMO, 我们发现在带电之后, 团簇的电荷将重新分配, 团簇中原子与原子之间的化学键的作用或被增强或被减弱, 多数 Ti—Ti 和 Ti—H 化学键被拉长, 团簇的几何结构也随之发生了一定的畸变。虽然带电之后团簇结构发生了明显的变化, 但是因为 $\text{Ti}_n\text{-}m\text{H}_2$ 具有较大的电离能和电子亲和能, 所以团簇 $\text{Ti}_n\text{-}m\text{H}_2$ 的结构(尤其是 $\text{Ti}_7\text{-}21\text{H}_2$ 的结构)是很稳定的。

参考文献:

- [1] Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications[J]. *Nature*, 2001, 414:353-358.
- [2] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1997, 386:377-379.
- [3] Liu C, Fan Y Y, Liu M, et al. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature[J]. *Science*, 1999, 286(5 442):1 127-1 129.
- [4] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2003, 300:1 127-1 129.
- [5] Kim Yong-Hyun, Zhao Yufeng, Williamson A, et al. Nondissociative adsorption of H₂ molecules in light-element-doped fullerenes[J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(1): 016102.
- [6] Lee H, Choi W I, Ihm J. Combinatorial search for optimal hydrogen-storage nanomaterials based on polymers[J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 97(5):056104.
- [7] Lee H, Nguyen M C, Ihm J. Titanium-functional group complexes for high-capacity hydrogen storage materials[J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(9-10):431-434.
- [8] Zhao Yufeng, Kim Y H, Dillon A C, et al. Hydrogen storage in novel organometallic buckyballs[J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(15):155504.
- [9] Yildirim T, Ciraci S. Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium[J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(17):175501.
- [10] Liang G, Huot J, Boily S, et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems[J]. *J Alloys and Comp*, 1999, 292(1-2):247-252.
- [11] Anton D L. Hydrogen desorption kinetics in transition metal modified NaAlH₄[J]. *J Alloys and Comp*, 2003, 356: 400-404.
- [12] Wang Jun, Ebner A D, Ritter J A. Kinetic behavior of Ti-doped NaAlH₄ when cocatalyzed with carbon nanostructures[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(35):17 353-17 358.
- [13] Lian Li, Su C X, Armentrout P B. Collision-induced dissociation of $\text{Ti}_n^+(n=2\sim 22)$ with Xe: Bond energies, geometric structures, and dissociation pathways[J]. *J Chem Phys*, 1992, 97:40844093.
- [14] Zhao Jijun, Qiu Qi, Wang Baolin, et al. Geometric and electronic properties of titanium clusters studied by ultrasoft pseudopotential[J]. *Solid State Commun*, 2001, 118(3):157-161.
- [15] Wei Shihao, Zeng Zhi, You Jianqiang, et al. A density-functional study of small titanium clusters[J]. *J Chem Phys*, 2000, 113:11 127-11 133.
- [16] Salazar-Villanueva M, Tejada P H H, Pal U, et al. Stable $\text{Ti}_n(n=2\sim 15)$ clusters and their geometries: DFT calculations[J]. *J Phys Chem A*, 2006, 110(34):10 274-10 278.
- [17] Balema V P, Balema L. Missing pieces of the puzzle or about some unresolved issues in solid state chemistry of alkali metal aluminohydrides[J]. *Phys Chem*, 2005, 7(6): 1 310-1 314.
- [18] Fichtner M, Fuhr O, Kircher O, et al. Small Ti clusters for catalysis of hydrogen exchange in NaAlH₄[J]. *Nanotechnology*, 2003, 14(7):778-785.
- [19] Tarakeshwar P, Dhilip Kumar T J, Balakrishnan N. Nature of hydrogen interaction and saturation on small titanium clusters[J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112(13): 2 846-2 854.
- [20] Dhilip Kumar T J, Tarakeshwar P, Balakrishnan N. Structural, energetic, and electronic properties of hydrogenated titanium clusters[J]. *J Chem Phys*, 2008, 128:

- 194714.
- [21] Dhillip Kumar T J, Weck P F, Balakrishnan N. Evolution of small Ti clusters and the dissociative chemisorption of H₂ on Ti[J]. J Phys Chem C, 2007, 111(20):7 494-7 500.
- [22] Wei Shihao, Huang Li, Ji Min, et al. Structural and electronic properties of Al₇I_n(n= 1, 2, 3)[J]. Chem Phys Lett, 2006, 420(1-3):125-129.
- [23] Li Shunfang, Gong Xingao. Charge-induced structural changes in Al₁₂C clusters[J]. Phys Rev B, 2004, 70: 075404.
- [24] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. Phys Rev B, 1992, 45(23):13 244-13 249.
- [25] Russon L M, Heidecke S A, Birke M K, et al. Photo-dissociation measurements of bond dissociation energies: Ti₂⁺, V₂⁺, Co₂⁺, and Co₃⁺[J]. J Chem Phys, 1994, 100: 4 747-4 755.

Notes on Geometric and Electronic Structure of Small



SHANG Ming-hui¹, WEI Shi-hao^{1,2}, ZHU Yue-jin^{1*}

(1.Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Structures of $[\text{Ti}_n\text{-}m\text{H}_2]^x(n=2\sim 7; m=0\sim 22; x=-1, 0, +1)$ are optimized using the DMol³ cluster method based on the density functional theory (DFT) under the generalized gradient approximation. By analyzing the Atomic Mulliken Occupation (AMO) of these clusters, it is found that the charge of the clusters would be redistributed when the clusters were charged with one negative or positive charge. As a result, most of the bond length between Ti atoms and between H atoms were elongated obviously. Then the geometric structures of the negative or positive clusters were changed even distorted. The natural structures are found to stay very stable due to the large ionization potential and electron affinity.

Key words: cluster; generalized gradient approximation; density functional theory; atomic mulliken occupation

CLC number: O469

Document code: A

(责任编辑 史小丽)