

# NiTi 过渡金属团簇的结构和芳香性的理论研究

时圣刚<sup>1,2</sup>, 封继康<sup>1</sup>, 田维全<sup>1</sup>, 刘子忠<sup>1</sup>, 李伟奇<sup>1</sup>, 崔艳红<sup>1</sup>

(1. 吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130021;

2. 包头师范学院化学学院, 包头 014030)

**摘要** 在 B3PW91/6-311+G(*d*) 计算水平上, 计算并讨论了  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}$  与  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2-}$  团簇的几何结构和芳香性. 在构型优化过程中得到了  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2(D_{4h})$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}(D_{4h})$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$  和  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4(D_{2h})$  4 个稳定构型, 发现当引入上下 2 个 Ti 原子后,  $\text{Ni}_4$  环成为了平面正方形构型. 核无关化学位移(NICS)计算结果表明,  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2(D_{4h})$  与  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4(D_{2h})$  的 NICS 值为正, 而  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}(D_{4h})$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$  的 NICS 值为负, 且  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$  的 NICS 值更负. 同时还发现, 由 *s* 与 *d* 轨道参与形成的反磁性环流是引起  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}(D_{4h})$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$  具有较大芳香性的主要原因; 其中 Ti 原子主要提供  $d_{z^2}$  与 *s* 轨道, 而 Ni 原子主要利用其  $d_{z^2}$  与  $d_{x^2-y^2}$  轨道形成正方形环, 它们之间构成了球状的 *d* 轨道环流, 且  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}(D_{4h})$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$  中还有非常明显的  $\pi$  轨道环流.

**关键词** 密度泛函理论; 芳香性; 核无关化学位移; NiTi 形状记忆合金

**中图分类号** O641

**文献标志码** A

NiTi 形状记忆合金是近几十年来新发展起来的一种新型功能材料, 因其具有优良的形状记忆效应和超弹性能而受到极大的关注. NiTi 合金的宏观性能均源于其特定的微观结构和成键特性, 但其微观结构仍不完全清楚<sup>[1~3]</sup>. 近年来, 基于经验、半经验的理论对 NiTi 合金各相的价电子结构及  $(\text{NiTi})_n$  的部分团簇进行的研究已有相关报道<sup>[4~6]</sup>. 但并未探讨 NiTi 原子簇稳定结构电子特征及性质. 芳香性被认为是影响分子或团簇稳定性的重要因素, 目前, 过渡金属团簇的芳香性研究已成为热门课题, 由于过渡金属电子结构比较复杂, 关于这类分子芳香性定性和定量的研究仍在进一步探索之中. 国内外一些学者<sup>[6~12]</sup> 细致地研究了金属原子所形成的分子团簇的芳香性问题, 而对于由 Ti 与 Ni 所形成的团簇的芳香性尚未见研究报道. 本文在 B3PW91/6-311+G(*d*) 计算水平上, 计算并讨论了 NiTi 原子簇的几何结构和芳香性.

## 1 计算方法

运用密度泛函方法(DFT), 在 B3PW91/6-311+G(*d*) 理论水平上, 利用 Gaussian 03 程序包<sup>[13]</sup> 对所涉及的结构进行了几何全优化与振动频率分析, 选用规范无关原子轨道方法(Gauge-independent atomic orbital method, GIAO)进行几何中心的核无关化学位移(Nucleus-independent chemical shift, NICS)的计算. NICS 方法被视为无需参考体系的简单判据, NICS 值被定义为在分子的非权重几何中心或环中心上方 0.1 nm 处磁屏蔽的负值; 大的负值表明分子存在抗磁环流, 具有芳香性, 而大的正值代表了反芳香性<sup>[14~16]</sup>, 大量计算结果表明, NICS 方法对有机分子、无机分子以及全金属分子芳香性的研究结果均有效.

本文利用 NBO5.0 程序<sup>[17]</sup> 对各几何结构进行了自然键(NBO)轨道分析.

收稿日期: 2012-04-16.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20473031)资助.

联系人简介: 封继康, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事理论化学研究. E-mail: jikangf@yahoo.com

2 结果与讨论

2.1 几何结构

设计了 9 种不同 NiTi 比例的分子, 优化得到的结构如图 1 及表 1 所示. 计算结果表明, 在  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$  ( $D_{4h}$ ),  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}(D_{4h})$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$  这 3 个团簇中, Ni—Ti 间距离在同一种结构中是相等的. 在这 3 种结构的基础上去除上下两个 Ti 原子, 得到了  $\text{Ni}_4(D_{4h})$ ,  $[\text{Ni}_4]^{2+}(D_{4h})$  与  $[\text{Ni}_4]^{2-}(D_{4h})$  这 3 个正方形的  $\text{Ni}_4$  环, 但其若要保持  $D_{4h}$  构型, 都会有虚频存在. 另外在  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2(D_{4h})$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}(D_{4h})$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$  结构基础上引入 2 个 Ti 原子, 使其变为 Ni: Ti 比例 1: 1 的结构, 因此得到了  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4$  ( $D_{2h}$ ),  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2+}(D_{2h})$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2-}(D_{2h})$  3 个构型, 由于 Ti7 和 Ti8 的引入使 3 个构型中 4 个 Ni—Ni 键长不再相等, 而成为 Ni1—Ni2, Ni3—Ni4 与 Ni1—Ni4, Ni2—Ni3 键长两两相等的构型, 且是与 Ti7, Ti8 直接相连的 Ni1—Ni2, Ni3—Ni4 键长要大于 Ni1—Ni4, Ni2—Ni3 的键长(可以想象为 2 个 Ti 原子把正方形的  $\text{Ni}_4$  环挤压成为一个长方形环); 而 Ti5 和 Ti6 与 4 个 Ni 原子的距离是相等的.

$D_{4h}$  对称性的  $\text{Ni}_4$ ,  $[\text{Ni}_4]^{2+}$  与  $[\text{Ni}_4]^{2-}$  都是不稳定结构, 但在这里将其列出是因为其是进一步构成 NiTi 团簇的基础,  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$  团簇的阳离子、中性及阴离子分子都是具有稳定的  $D_{4h}$  对称性的分子结构, 而且在每种分子内 Ni—Ti 间距离均是相等的, 但从阳离子到中性分子再到阴离子, 随着分子内电子数目的增加, Ni—Ti 键长逐渐减小, 在 3 种分子中,  $\text{Ni}_4$  环均保持较好的正方形构型. 在  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4(D_{2h})$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2+}(D_{2h})$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2-}(D_{2h})$  这 3 个结构中, 只有  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4(D_{2h})$  分子是稳定构型, 整个分子具有  $D_{2h}$  对称性.

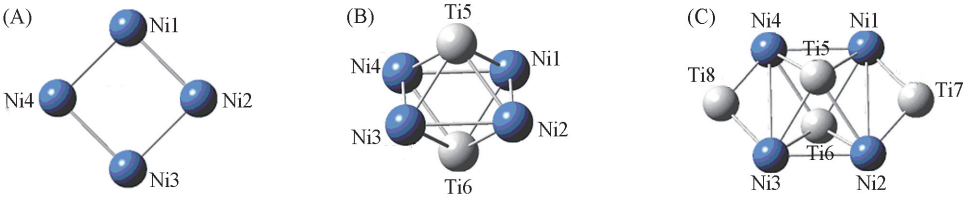


Fig. 1 Optimized complex structures

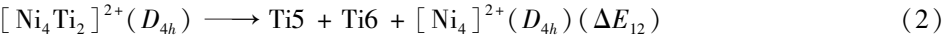
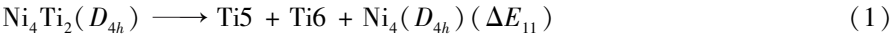
(A)  $\text{Ni}_4$ ,  $[\text{Ni}_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}_4]^{2-}$ ; (B)  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}$ ; (C)  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2-}$ .

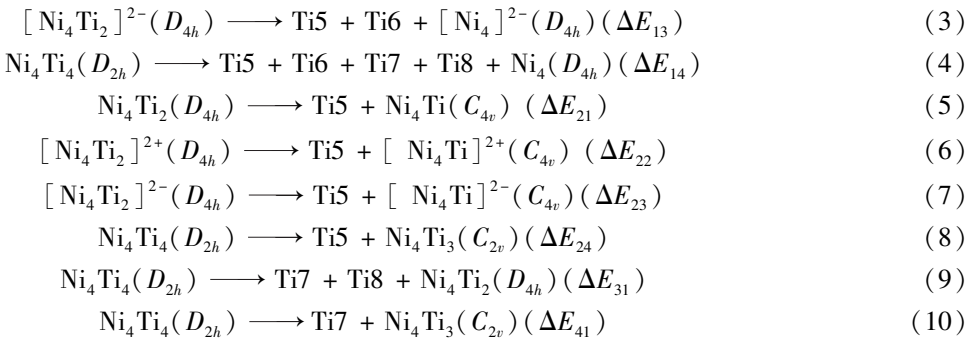
Table 1 Bond length(nm) and frequence analysis of  $\text{Ni}_4$ ,  $[\text{Ni}_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}_4]^{2-}$ ,  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}$ ,  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2+}$  and  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2-}$  by B3PW91 method at the 6-311+G(d) basis level

Species	Sym.	$R_{\text{Ni1-Ni2}}/\text{nm}$	$R_{\text{Ni1-Ni4}}/\text{nm}$	$R_{\text{Ni1-Ni5}}/\text{nm}$	$R_{\text{Ti5-Ti6}}/\text{nm}$	$R_{\text{Ni1-Ti7}}/\text{nm}$	$R_{\text{Ti7-Ti8}}/\text{nm}$	NIF*
$\text{Ni}_4$	$D_{4h}$	0.022	0.022					1
$[\text{Ni}_4]^{2+}$	$D_{4h}$	0.023	0.023					1
$[\text{Ni}_4]^{2-}$	$D_{4h}$	0.023	0.023					3
$\text{Ni}_4\text{Ti}_2$	$D_{4h}$	0.025	0.025	0.023	0.029			0
$[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$	$D_{4h}$	0.026	0.026	0.023	0.028			0
$[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}$	$D_{4h}$	0.025	0.025	0.025	0.028			0
$\text{Ni}_4\text{Ti}_4$	$D_{2h}$	0.031	0.024	0.024	0.029	0.022	0.054	0
$[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2+}$	$D_{2h}$	0.032	0.024	0.024	0.028	0.022	0.053	1
$[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2-}$	$D_{2h}$	0.034	0.025	0.025	0.024	0.022	0.052	1

\* NIF: the number of imaginary frequencies.

本文设计了 4 个假想反应[式(1)~式(4)], 用来计算原子间的成键能, 在这里选择的反应产物是分解瞬时结构, 因为整个簇解离后直至形成最稳定的碎片, 中间还要涉及到一个弛豫的问题, 而本文目的在于得出所研究团簇相对于解离所得到的分子的稳定性, 依据这些假想反应所计算的 能量变化(如表 2 所示), 将 6 个反应[式(5)~式(10)]分为两组, 每组内的 3 个反应的能量变化都很相近. 式(1), (2)和(3)这 3 个反应的能量变化很小, 在实验上合成出单体的可能性不大.





为了计算 Ti 与 Ni<sub>4</sub> 环间键的解离能的大小, 设计了从式(5) ~ 式(10)6 个假想反应. 从计算所得的反应(5) ~ 反应(7)的解离能 Δ*E*<sub>21</sub>, Δ*E*<sub>22</sub>和 Δ*E*<sub>23</sub>可以看出, 它们的能量近似等于 Δ*E*<sub>11</sub>, Δ*E*<sub>12</sub>和 Δ*E*<sub>13</sub>的一半, 表明 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>, [Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>和[Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>中一、二级解离得到两个 Ti 的难易程度是接近的. 而 Δ*E*<sub>24</sub>却很小, 表明 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub> 中 Ti5 的一级解离很容易, 从 Δ*E*<sub>31</sub>和 Δ*E*<sub>41</sub>的能量值可以看出, 在 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub> 中对 Ti7 和 Ti8 解离的难易程度是不同的, 其中第一个 Ti 不容易离解, 而第二个 Ti 则较易解离, 即二级解离要比一级解离容易得多.

**Table 2** Bonding energy(kJ/mol) of Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>, [Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, [Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> and Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub> using B3PW91 method at the 6-311+G(*d*) basis level

Species	Sym.	Δ <i>E</i> <sub>1</sub>	Δ <i>E</i> <sub>2</sub>	Δ <i>E</i> <sub>3</sub>	Δ <i>E</i> <sub>4</sub>
Ni <sub>4</sub> Ti <sub>2</sub>	<i>D</i> <sub>4h</sub>	1133. 9	597. 1		
[Ni <sub>4</sub> Ti <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	<i>D</i> <sub>4h</sub>	1137. 0	599. 3		
[Ni <sub>4</sub> Ti <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	<i>D</i> <sub>4h</sub>	1133. 9	602. 0		
Ni <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub>	<i>D</i> <sub>2h</sub>	2270. 2	358. 6	1133. 2	772. 2

2.2 键距与芳香性

Ni<sub>4</sub>(*D*<sub>4h</sub>)是在 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>(*D*<sub>4h</sub>)构型的基础上去掉两个 Ti 原子后所形成的平面正方形结构, 它有一个虚频存在, 相对于其稳定构型 Ni<sub>4</sub>(*C*<sub>1</sub>), 其能量要高 29. 22 kJ/mol, 而 Ni<sub>4</sub>(*C*<sub>1</sub>)是一种非平面结构[这也表明 Ni<sub>4</sub>(*D*<sub>4h</sub>)只是它的一个过渡态], 而且其 4 个键的键长各不相同, 二面角 Ni1Ni2Ni4Ni3 值为 82. 05°, 是一种扭曲很大的构型; 相对而言, Ni<sub>4</sub><sup>2-</sup>(*D*<sub>4h</sub>)的稳定结构是 Ni<sub>4</sub><sup>2-</sup>(*C*<sub>s</sub>), 它是非平面四边形结构, 4 个 Ni 均不在一个平面上, 二面角值为 16. 68°, 相对于平面结构的 Ni<sub>4</sub><sup>2-</sup>(*D*<sub>4h</sub>), 能量上要高 10. 63kJ/mol, 4 个 Ni—Ni 键的长度也各不相同; 同样的, Ni<sub>4</sub>(*D*<sub>4h</sub>)的二价阳离子也是一种非平面结构. 从 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>, [Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>和[Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>构型可以看出, 由于两个 Ti 原子的引入, 使其中的 Ni<sub>4</sub> 环更好的平面化, 也使 4 个 Ni—Ni 键长平均化. 如果再引入 2 个 Ti 原子, 使 Ni 与 Ti 原子比为 1 : 1, 更接近 NiTi 形状记忆合金的晶体结构中的 Ni 与 Ti 原子比<sup>[18,19]</sup>, 这样便构成了 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>, [Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>和[Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>结构, 2 个 Ti 原子的引入也打破了其中 Ni<sub>4</sub> 环键长的平均化, 成为平面长方形结构.

表 3 列出了在 B3PW91/ 6-311+G(*d*)水平上计算所得的各化合物的 NICS 值. Ti 与 Ni 原子的核外围电子层排布分别为 3*d*<sup>2</sup>4*s*<sup>2</sup>与 3*d*<sup>8</sup>4*s*<sup>2</sup>, 两个中性团簇结构 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>和 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub> 的壳层电子数分别为 48 和 56, 这一数值符合 Hückel 的 4*n* 电子规则<sup>[20]</sup>, 同时从所得到的 NICS 计算结果也可以看出这一点, 二者在 Ni<sub>4</sub> 环中心处的 NICS 值为很大的正值, 表现为反芳香性. 而[Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>与[Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>的 NICS 值较负, 表明了它们都有很明显的芳香性, 这两者的壳层电子数也均符合 Hückel 的(4*n*+2)电子规则, 而所得的 NICS 值的计算结果也证明了这一点. 从表 3 可见, Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>(*D*<sub>4h</sub>), [Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(*D*<sub>4h</sub>)和[Ni<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>(*D*<sub>4h</sub>)

**Table 3** NICS values of the acquired complexes calculated *via* B3PW91 method at the 6-311+G(*d*) basis level \*

Species	Sym.	NICS(0)	NICS(1)	NIF
Ni <sub>4</sub> Ti <sub>2</sub>	<i>D</i> <sub>4h</sub>	154. 00	547. 61	0
[Ni <sub>4</sub> Ti <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	<i>D</i> <sub>4h</sub>	−90. 07	1195. 78	0
[Ni <sub>4</sub> Ti <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	<i>D</i> <sub>4h</sub>	−339. 08	1598. 62	0
Ni <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub>	<i>D</i> <sub>2h</sub>	586. 07	1212. 00	0

\* NICS(0) is the NICS at the center of the Ni<sub>4</sub> ring; NICS(1) is the NICS 0. 1 nm above the Ni<sub>4</sub> ring.

及  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4(D_{2h})$  的 NICS(1) 的值都是正值, 原因在于上述 NICS 值是在环中心上 0.1 nm 处获得的, 而  $\text{Ti5-Ti6}$  的键长都是在 0.2 ~ 0.3 nm 之间, 这就使所取点距 Ti 原子的距离很近, 受其影响很大.

2.3 电子结构与芳香性

为了进一步研究  $\text{NiTi}$  化合物的电子结构和芳香性, 在 B3PW91/6-311+G(*d*) 理论水平下对  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$  及  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}$  进行了正则分子轨道(CMO)-NICS 分析, 表 4 列出了这 3 种物质的分子壳层轨道的 NICS 的贡献值.

Table 4 Total NICS, valence molecular orbital(MO) contributions to NICS and their total value(NICS<sub>val</sub>) for  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$  and  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}$  at the B3PW91/6-311+G(*d*) basis level

MO	$\text{Ni}_4\text{Ti}_2$		$[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$		$[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}$	
	MO label	MO-NICS	MO label	MO-NICS	MO label	MO-NICS
55	$a_{1g}$	12.09	$a_{1g}$	14.84	$a_{1g}$	13.15
56	$e_u$	-4.94	$e_u$	-9.91	$e_u$	-6.84
57	$e_u$	-4.94	$e_u$	-9.91	$e_u$	-6.84
58	$a_{1g}$	-26.01	$b_{2g}$	5.69	$b_{2g}$	-2.36
59	$b_{2g}$	-3.38	$a_{1g}$	-23.65	$a_{1g}$	-28.12
60	$b_{1u}$	1.83	$a_{2u}$	-12.29	$e_g$	-7.62
61	$e_g$	-3.37	$b_{1u}$	1.86	$e_g$	-7.62
62	$e_g$	-3.37	$e_g$	5.33	$a_{2u}$	-11.61
63	$a_{2u}$	-11.82	$e_g$	5.33	$b_{1u}$	-5.23
64	$b_{1g}$	-13.39	$b_{1g}$	3.03	$b_{1g}$	1.35
65	$b_{2u}$	-1.43	$b_{2u}$	10.54	$b_{2u}$	8.55
66	$a_{1g}$	-8.26	$e_u$	-5.27	$a_{1g}$	-14.19
67	$e_u$	-11.91	$e_u$	-5.27	$e_u$	-8.32
68	$e_u$	-11.91	$a_{1g}$	-3.14	$e_u$	-13.25
69	$e_u$	-2.80	$e_g$	-6.50	$e_u$	-8.32
70	$e_u$	-2.80	$e_g$	-6.50	$e_u$	-5.88
71	$e_g$	-9.76	$e_u$	-1.62	$e_g$	-7.63
72	$e_g$	-9.76	$e_u$	-1.62	$e_g$	-7.63
73	$a_{1u}$	-5.07	$a_{1u}$	-2.49	$a_{1u}$	-3.17
74	$b_{1g}$	7.60	$b_{1g}$	16.65	$b_{1g}$	12.32
75	$a_{2g}$	3.31	$a_{2g}$	-0.75	$a_{2g}$	1.21
76	$e_u$	82.86	$e_u$	-20.85	$e_u$	-25.36
77	$e_u$	82.86	$e_u$	-20.85	$e_u$	-25.36
78	$a_{2u}$	121.09			$a_{2u}$	-68.62
79					$b_{2g}$	-41.54
NICS <sub>tot</sub> <sup>a</sup>		154.00	-90.07		-339.08	
NICS <sub>val</sub> <sup>b</sup>		176.78	-67.35		-262.07	
NICS <sub>dmo</sub> <sup>c</sup>		164.69	-82.19		-248.92	

*a.* NICS<sub>tot</sub> indicates the sum of all tracks NICS contribution of the three compounds; *b.* NICS<sub>val</sub> indicates the NICS contribution to the sum of all valence orbits started from the lowest orbit 55; *c.* NICS<sub>dmo</sub> conveys NICS<sub>val</sub> minus contribution to the NICS value in the lowest orbit 55.

2.3.1  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$  的轨道分析 从表 4 可以看出, 中性  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$  的 NICS 值均为较大的正值, 表明其具有顺磁性, 这种顺磁性贡献最主要来自于 HOMO(78) 及简并的 HOMO-1(77-76) 轨道(如图 2). 从轨道组成来看, HOMO(78) 轨道主要是由  $\text{Ni}(p_x, d_{xy})$  与  $\text{Ti}(d_{xy})$  所构成, 其中两个 Ti 原子提供的  $d_{xy}$  轨道间形成了  $\delta$  轨道, 而 Ni 原子所提供的  $p_x$  与  $d_{xy}$  轨道所占的概率很小. 而 HOMO-1(77-76) 轨道是由  $\text{Ni}(s, p_x, p_y, d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$  及  $\text{Ti}(p_y, d_{yz})$  所组成的, 且主要是以 Ni 原子的  $s$  轨道进行成键的, 而 Ni 提供的其它轨道及 Ti 原子所提供的轨道只占其中很少的一部分, 所以轨道主要分布在  $\text{Ni}_4$  正方形环面以上, 并且分成正负两部分, 这就使得 HOMO-1(77-76) 轨道具有很强的顺磁性. 总体上说,  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2(D_{2h})$  是顺磁性的, 但大多数轨道仍然是反磁性的, 比如 HOMO-11(63), 它由  $\text{Ni}(p_z, d_{yz})$  及  $\text{Ti}(s, p_z, d_{z^2})$  组成, 其中 Ni 与 Ti 原子所提供的轨道以 Ni 原子的  $d_{yz}$  及 Ti 原子的  $s$  与  $d_{z^2}$  轨道为主, 其中并没有所含概率特别多的轨道, 整体看来 HOMO-11(63) 轨道形成了类似  $\pi$  电子环流的环流体系. 而 HOMO-15(58) 则由  $\text{Ni}(s, p_y, d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$  及  $\text{Ti}(s, p_z, d_{z^2})$  构成, 此处仍然没有所占概率特别突出的轨道, 其中 Ni 与 Ti 原子



都是以  $s$  与  $d_{z^2}$  轨道为主, 这样使整体上出现了一个非常明显的三维  $d$  电子环流, 该环流的存在也使该轨道的反磁性很强.

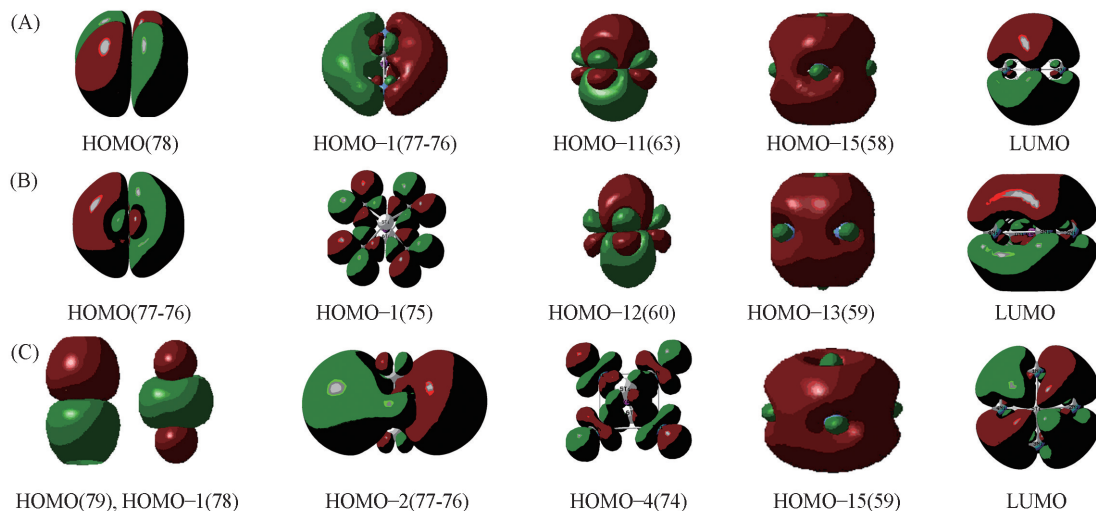


Fig. 2 Some important molecular orbitals for  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$  (A),  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$  (B) and  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}$  (C)

**2.3.2  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$  的轨道分析** 如表 4 所示, 二价阳离子  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$  ( $D_{4h}$ ) 的各价层轨道对总 NICS 值的贡献以 HOMO 轨道的贡献为主.  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$  ( $D_{4h}$ ) 的 HOMO 轨道是简并轨道 HOMO (77-76), 主要由  $\text{Ni}(p_x, d_{xy})$  及  $\text{Ti}(p_x, d_{xz})$  组成, 如表 4 所示, Ni 原子最主要提供的是  $d_{xy}$  轨道, 而 Ti 原子则以  $d_{xz}$  轨道为主, 这两者在贡献上很相近, 整体来看轨道图本身并没有形成明显的环流, 但与  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$  中的 HOMO (77-76) 轨道相比, 其发生了很大的改变, 这也说明轨道的成份才是决定磁性的主要因素. 与  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$  ( $D_{2h}$ ) 不同的是,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$  ( $D_{2h}$ ) 也具有  $d$  轨道环流, 但它所在的轨道是 HOMO-13 (59), 组成为  $\text{Ni}(s, p_y, d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$  及  $\text{Ti}(s, p_z, d_{z^2})$ , Ni 原子所提供的轨道则以  $s$  和  $d_{z^2}$  轨道为主, 而 Ti 原子提供了大量的  $s$  轨道参与成键, 它们所形成的也是非常明显的  $d$  轨道环流. 在 HOMO-12 (60) 中也具有相类似的  $\pi$  轨道环流体系, 它的组成为  $\text{Ni}(p_z, d_{yz})$  及  $\text{Ti}(s, p_z, d_{z^2})$ , 这与  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$  的 HOMO-11 (63) 轨道相似, Ti 原子所提供的轨道以  $s$  轨道为主 (而且含量很多), Ni 原子则以  $d_{z^2}$  轨道为主.  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$  ( $D_{4h}$ ) 中也存在具有很大顺磁性的轨道, 比如 HOMO-2 (74) 是由  $\text{Ni}(s, p_y, d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$  及  $\text{Ti}(d_{x^2-y^2})$  所组成的, 而且其中所含有的  $d_{z^2}$  轨道要远多于 Ni 与 Ti 原子所含有的其它轨道, 这样也使其不能形成有效的环流.

**2.3.3  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}$  的轨道分析** 壳层电子数为 46 的  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}$  ( $D_{4h}$ ) 阴离子具有的 NICS 值为较大的负值, 表明其具有反磁性, 而最主要的反磁性贡献来自 HOMO (79), HOMO-1 (78) 及简并轨道 HOMO-2 (77-76), 它们的组成分别为  $\text{Ni}(s, p_y, d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$  及  $\text{Ti}(s, p_z, d_{z^2})$ 、 $\text{Ni}(s, p_y, d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$  及  $\text{Ti}(s, p_z, d_{z^2})$ 、 $\text{Ni}(s, p_x, d_{xy})$  及  $\text{Ti}(p_x, d_{xz})$ . 其中在 HOMO (79) 及 HOMO-1 (78) 轨道中, Ni 与 Ti 原子含有最多的  $s$  轨道成分, 所不同的是 HOMO-1 (78) 轨道中 Ti 原子也提供了大量的  $d_{z^2}$  轨道, 如图 4 (C) 所示, HOMO (79) 与 HOMO-1 (78) 的轨道图中具有非常明显的环流体系, HOMO (79) 轨道是有  $\pi$  型环流的轨道而 HOMO-1 (78) 具有的环流更接近于  $\sigma$  型环流. 简并轨道 HOMO-2 (77-76) 虽然并没有明显的环流体系, 但由于  $p_x$  轨道与  $d_{xz}$  轨道的同向性, 使之能很好地键合, 同时也使电子可以具有更大的离域性. 具有最大顺磁性的 HOMO-4 (74) 轨道主要由  $\text{Ni}(s, p_y, d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$  及  $\text{Ti}(d_{x^2-y^2})$  组成, 所不同的是 Ni 原子所提供的轨道以  $d_{x^2-y^2}$  为主, 而 Ti 原子所提供的轨道成份及所占比率均较少. 其它的有较大反磁性贡献的是 HOMO-15 (59) 轨道, 主要组成是  $\text{Ni}(s, p_y, d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$  及  $\text{Ti}(s, p_z, d_{z^2})$ , 它也具有非常明显的  $d$  轨道环流.

总体而言, 具有  $d$  电子特征的团簇  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}$  中的  $d$  电子是分布在全部的 5 个  $d$  轨道 ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  与  $d_{yz}$ ) 上的, 而每个价层轨道也都包含多种  $d$  轨道类型, 因此  $d$  轨道的状态与定向填充对于过渡金属团簇的磁特性是非常重要的影响因素. 在  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$  与  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}$  中存在非常明显的电子环流, 但在中性的  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$  团簇中, HOMO (78) 与 HOMO-1 (77-76) 轨道图形分别具有

一个或二个截面,对整个分子具有很大的正 NICS 值贡献,因而使中性分子具有较强的反芳香性,但在这个分子中, HOMO-11(63)与 HOMO-15(58)也表现出明显的环流特征,它们对整个分子的 NICS 值有负贡献.通过对分子轨道成分的进一步分析发现,在具有环流的轨道成份中, Ti 原子主要以  $d_{z^2}$  与  $s$  轨道参与成键,而 Ni 原子则利用  $d_{z^2}$  与  $d_{x^2-y^2}$  轨道参与成键.不同的成键方式决定了  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}$  具有不同的芳香性.

### 3 结 论

通过对  $\text{Ni}_4(D_{4h})$ ,  $[\text{Ni}_4]^{2+}(D_{4h})$  和  $[\text{Ni}_4]^{2-}(D_{4h})$ ,  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2(D_{4h})$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}(D_{4h})$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$  以及  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4(D_{2h})$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2+}(D_{2h})$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2-}(D_{2h})$  团簇的几何优化和频率、键能及 NICS 值的计算以及通过假想反应分析,得出如下结论:在  $\text{Ni}_4(D_{4h})$ ,  $[\text{Ni}_4]^{2+}(D_{4h})$  和  $[\text{Ni}_4]^{2-}(D_{4h})$  以及  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2(D_{4h})$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}(D_{4h})$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$  这几种物质的结构中,均存在 Ni—Ni 键长相等、Ni 原子共面存在的几何特点,完全满足芳香性的几何特性,原因在于 Ti 原子的引入大大地削弱了  $\text{Ni}_4$  环内 Ni—Ni 键间的相互作用.按照假想反应所进行的键能及键合能分析表明,  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}$  团簇中一、二级解离两个 Ti 的难易程度是相近的,这说明两个 Ti 原子间的作用力很小.而  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4$  中对 Ti5 的一级解离很容易,说明 Ti5 与  $\text{Ni}_4$  环间的键连相对较弱;而  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4$  中对 Ti7 和 Ti8 的解离情况则表现为第一个 Ti 不容易离解,而第二个则较易解离,即二级解离要比一级解离容易得多,这说明了 Ti7 和 Ti8 能够与  $\text{Ni}_4$  更好地键连在一起,但当只有一个键连存在时又很不稳定.从键距的分析可以看出,两个 Ti 原子的引入使  $\text{Ni}_4$  环成为了平面正方形构型;而 4 个 Ti 原子的引入则达到了 Ni:Ti 等原子比,这时的 NiTi 合金具有更加优良的形状记忆效应<sup>[21,22]</sup>,表明该引入方式打破了  $\text{Ni}_4$  环的键长平均化,使之成为平面长方形结构, Ti5 与 Ti6 这两个原子可以自由伸缩,而 Ti7, Ti8 和  $\text{Ni}_4$  环则相对稳定地保持在一个平面内,这样的结构特点,为形状记忆提供了可能. NICS 的计算结果表明,  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2(D_{4h})$  与  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4(D_{2h})$  的 NICS 值较正,而  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}(D_{4h})$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$  的 NICS 值较负,且  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$  的 NICS 值更负.键合能、分子轨道及各种轨道对 NICS 值的贡献的正则 CMO-NICS 分析表明,由  $s$  与  $d$  轨道参与形成的反磁性环流是导致  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}(D_{4h})$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$  具有较大芳香性的主要原因;其中 Ti 原子主要提供  $d_{z^2}$  与  $s$  轨道,而 Ni 原子主要利用  $d_{z^2}$  与  $d_{x^2-y^2}$  轨道形成正方形环,它们之间构成球状  $d$  轨道环流;同时  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}(D_{4h})$  和  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$  中还有非常明显的  $\pi$  轨道环流.

### 参 考 文 献

- [1] Hara T., Ohba T., Otsuka K., Nishida M., *Materials Transactions*, **1997**, 38(4), 277—284
- [2] Otsuka K., Ren X. B., *Intermetallics*, **1999**, 7, 511—528
- [3] Otsuka K., Kakeshita T., *MRS Bulletin*, **2002**, 27, 91—100
- [4] Gu Y. B., Tan K., Lin M. H., *Chinese Journal of Structural Chemistry*, **2004**, 23(1), 87—90(顾勇冰,谭凯,林梦海.结构化学, **2004**, 23(1), 87—90)
- [5] Lin M. H., Wang Y. P., Gu Y. B., Zhang Q. E., *J. Xiamen University(Natural Science Edition)*, **2001**, 40, 381—386(林梦海,王艺平,顾勇冰,张乾二.厦门大学学报,自然科学版, **2001**, 40, 381—386)
- [6] Corminboeuf C., Wannere C. S., Roy D., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45(1), 214—219
- [7] Wannere C. S., Corminboeuf C., Wang Z. X., Wodrich M. D., King R. B., Schleyer P. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(15), 5701—5705
- [8] Liu Z. Z., Tian W. Q., Feng J. K., Zhang G., Li W. Q., *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **2006**, 31, 127—138
- [9] Cui Y. H., Tian W. Q., Feng J. K., Liu Z. Z., Li W. Q., *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **2007**, 25, 65—72
- [10] Li W. Q., Tian W. Q., Feng J. K., Liu Z. Z., Ren A. M., Sun C. C., Aoki Y., *J. Comput. Chem.*, **2007**, 15, 1467—1475
- [11] Liu Z. Z., Wang Y. T., Tian W. Q., Liu D. S., Ge X. W., *Acta Chimica Sinica*, **2010**, 68(22), 2297—2304(刘子忠,王宇婷,田维全,刘东升,葛湘巍.化学学报, **2010**, 68(22), 2297—2304)
- [12] Dong Q., Tian W. Q., Li W. Q., Sun X. D., Sun C. C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2010**, 31(11), 2254—2259(董琪,田维全,李伟奇,孙秀冬,孙家钲.高等学校化学学报, **2010**, 31(11), 2254—2259)
- [13] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A. Jr., Vreven T.,

- Kudin K. N. , Burant J. C. , Millam J. M. , Iyengar S. S. , Tomasi J. , Barone V. , Mennucci B. , Cossi M. , Scalmani G. , Rega N. , Petersson G. A. , Nakatsuji H. , Hada M. , Ehara M. , Toyota K. , Fukuda R. , Hasegawa J. , Ishida M. , Nakajima T. , Honda Y. , Kitao O. , Nakai H. , Klene M. , Li X. , Knox J. E. , Hratchian H. P. , 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. , Ayala P. Y. , Morokuma K. , Voth G. A. , Salvador P. , Dannenberg J. J. , Zakrzewski V. G. , Dapprich S. , Daniels A. D. , Strain M. C. , Farkas O. , Malick D. K. , Rabuck A. D. , Raghavachari K. , Foresman J. B. , Ortiz J. V. , Cui Q. , Baboul A. G. , Clifford S. , Cioslowski J. , Stefanov B. B. , Liu G. , Liashenko A. , Piskorz P. , Komaromi I. , Martin R. L. , Fox D. J. , Keith T. , Al-Laham M. A. , Peng C. Y. , Nanayakkara A. , Challacombe M. , Gill P. M. W. , Johnson B. , Chen W. , Wong M. W. , Gonzalez C. , Pople J. A. , *Gaussian 03, Revision C. 02*, Gaussian Inc. , Wallingford CT, **2004**
- [14] Subramanian G. , Schleyer P. V. R. , Jiao H. J. , *Organometallics*, **1997**, 16(11), 2362—2369
- [15] Hao J. F. , Xu L. , *Chem. J. Chinese Universities*, **2002**, 23(4), 559—563 (郝军峰, 许禄. 高等学校化学学报, **2002**, 23(4), 559—563)
- [16] Shan L. A. , Li L. M. , *Chem. J. Chinese Universities*, **1993**, 14(6), 836—840 (单立安, 黎乐民. 高等学校化学学报, **1993**, 14(6), 836—840)
- [17] Carpenter J. E. , *Extension of Lewis Structure Concepts to Open-shell and Excited-state Molecular Species*, University of Wisconsin, Madison WI, **1987**
- [18] Zhao L. C. , Cai W. , Zheng Y. F. , *Shape Memory Effect and Super-elasticity of Alloys*, Press of National Defense Industry, Beijing, **2001**, 170 (赵连城, 蔡伟, 郑玉峰. 合金的形状记忆效应与超弹性, 北京: 国防工业出版社, **2001**, 170)
- [19] Zhang X. P. , Zhang Y. P. , *Chinese Journal of Materials Research*, **2007**, 21(6), 561—569 (张新平, 张宇鹏. 材料研究学报, **2007**, 21(6), 561—569)
- [20] Jiang P. F. , *Organic Chemistry*, Xueyuan Press, Beijing, **1996**, 43—78 (江佩芬. 有机化学, 北京: 学院出版社, **1996**, 43—78)
- [21] Buehler W. J. , Gilfrich J. V. , Wiley R. C. , *J. Appl. Phys.*, **1963**, 34(5), 1475—1477
- [22] Jiang S. Y. , Zhang Y. Q. , *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2012**, 22(1), 90—96

## Theoretical Studies on Structures and Aromaticity of NiTi Clusters

SHI Sheng-Gang<sup>1,2</sup>, FENG Ji-Kang<sup>1\*</sup>, TIAN Wei-Quan<sup>1</sup>, LIU Zi-Zhong<sup>1</sup>, LI Wei-Qi<sup>1</sup>, CUI Yan-Hong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry,

Jilin University, Changchun 130021, China;

2. College of Chemistry, Baotou Teachers' College, Baotou 014030, China)

**Abstract** The structures and aromaticity of  $\text{Ni}_4$ ,  $[\text{Ni}_4]^{2+}$  and  $[\text{Ni}_4]^{2-}$ ,  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}$  and  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}$ ,  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2+}$  and  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_4]^{2-}$  were studied at the B3PW91/6-311+G(*d*) basis level with density functional theory(DFT). Introduction of Ti atoms to both sides of  $\text{Ni}_4$  ring brings about stable conformations  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2$  ( $D_{4h}$ ),  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}(D_{4h})$ ,  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$  and  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4(D_{2h})$  with square-planar ring of  $\text{Ni}_4$ . Nucleus-independent chemical shifts(NICS) calculations show positive NICS value in  $\text{Ni}_4\text{Ti}_2(D_{4h})$  and  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4(D_{2h})$ , negative NICS value in  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}(D_{4h})$ , and more negative NICS value in  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$ . Analysis results show that the formation of diamagnetic circulation involving *s* and *d* orbitals is the main cause for the relatively strong aromaticity of  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}(D_{4h})$  and  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$ . In such case, Ti atoms provide  $d_{z^2}$  and *s* orbitals, and Ni atoms form square with their  $d_{z^2}$  and  $d_{x^2-y^2}$  orbitals, with which a spherical electron current forms in  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2+}(D_{4h})$  and  $[\text{Ni}_4\text{Ti}_2]^{2-}(D_{4h})$  with conspicuous  $\pi$  electron current.

**Keywords** Density functional theory; Aromaticity; Nucleus-independent chemical shift; NiTi shape memory alloy

(Ed. : Y, Z, A)