

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1229-05

二硼化钛电子结构的量子化学计算^①

王 皓, 闵新民, 王为民, 傅正义, 袁润章
(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

[摘 要] 采用离散变分 X α 量子化学计算方法, 研究了二硼化钛的化学键和价电子结构特征, 并阐述了 TiB₂ 陶瓷晶体结构、电子结构与其力学性能和电性能之间的关系。结果表明: TiB₂ 晶体结构中包含了 Ti²⁺ 与 B⁻ 混合键、B⁻ 与 B⁻ 间的 σ 键以及 B⁻ 2p π 电子构成的离域大 π 键; TiB₂ 晶体的导带和价带电子主要是由 Ti3d 和 B2p 轨道的价电子构成, 这些价电子通过离域大 π 键在电流的作用下可在 TiB₂ 晶体中迁移。

[关键词] 二硼化钛; 价电子结构; 量子化学

[中图分类号] TG 148; O 641

[文献标识码] A

TiB₂ 陶瓷是具有特殊物理性能与化学性能的材料, 由于它极高的熔点、高的化学稳定性、高的硬度和优异的耐磨性而被作为硬质工具材料、磨料、防护材料、硬质合金添加剂及耐磨部件广泛研究; 同时这类材料又具有优良的电性能, 可作为惰性电极材料和高温电工部件^[1~7]。众所周知, 材料的结构决定材料的性能。TiB₂ 特殊的物化性能显然是由其特殊的晶体结构和电子结构所决定。然而, 有关 TiB₂ 晶体的成键类型和价电子结构及其与材料性能的关系研究报道很少。纪嘉明等^[8]运用固体与分子经验电子理论对 TiB₂ 晶体的价电子结构进行了分析, 但其结果对于 TiB₂ 陶瓷极好的电子导电性能没有作出适当的解释。本文作者采用离散变分 X α 量子化学分子轨道计算方法^[9], 研究了二硼化钛的化学键和价电子结构特征, 并阐述了 TiB₂ 陶瓷晶体结构、电子结构与其力学性能和电性能之间的关系。

1 晶体结构与计算模型

1.1 晶体结构

TiB₂ 属六方晶系, 空间群为 P6 $\bar{3}$ /mmm, 完整晶体的点阵常数为 $a = 3.028 \text{ \AA}$, $c = 3.228 \text{ \AA}$ 。钛原子占据六棱柱的顶角和底心位置; 而硼原子处于钛原子构成的三棱柱中心, 其在 xy 平面的投影位置位于钛原子组成的等边三角形的重心。在 TiB₂ 晶体中, 硼原子面和钛原子面交替出现构成二维平面

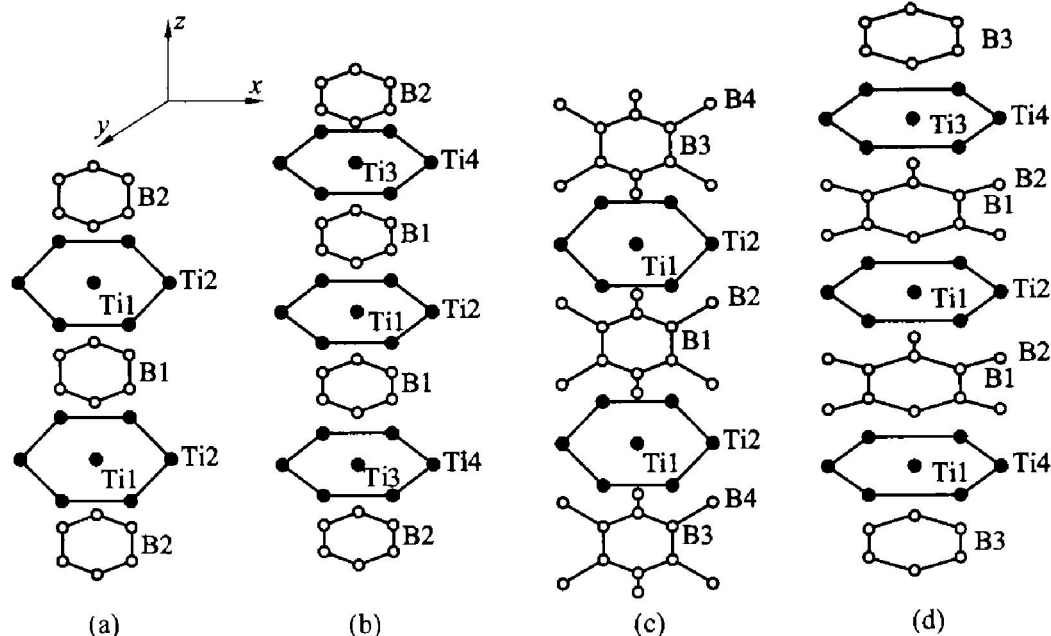
网状结构。

1.2 计算模型

在固体研究中较早而且也是颇为成功的模型就是团簇模型, 它的主要特点在于采用局域化的团簇模型。基于团簇模型具有的特点, 首先可以有效地缩短计算机计算时间, 其次便于对固体的许多与近程有序性关联的局域化性质进行分析与讨论。因此该模型的应用已成为关于固体晶格缺陷、掺杂、表面吸附催化性能以及无定形固体的一些性质研究中颇为有效的手段之一。在团簇模型的应用中, 簇的选取方式是此方案的核心问题, 所以必须对其对称性与边界条件等进行更深入的考虑。定性地来看簇模型的选择应满足以下条件: 簇的几何构型应能清楚地对应于原子在晶体中的空间分布; 在所选的簇模型中具有原子间关系应能体现局域化在簇的范围内电子运动状态的特征^[10]。根据上述簇模型的选取原则并结合 TiB₂ 晶体的结构, 我们构造了如图 1 所示的 4 种团簇模型。

从簇模型中可以看出, z 轴方向为晶体六次轴方向, 模型(a), (c)的坐标原点选取在中间一层 B1 原子环的中心, z , y 轴位于 B1 原子环组成的六元环平面中; 而模型(b), (d)的坐标原点位于第一类 Ti 原子所处的位置, x , y 轴位于第二类 Ti 原子组成的六元环平面中。为了消除 B 原子环上 B 原子的撕断键对计算结果的影响, 在模型(c), (d)中 B 原子环外层扩展了 6 个与之成键的 B 原子。

① [基金项目] 湖北省自然科学基金资助项目(2000J031); 武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室开放课题资助项目
[收稿日期] 2002-01-15; [修订日期] 2002-04-22 [作者简介] 王 皓(1969-), 男, 副研究员, 博士。

图 1 TiB₂ 量子化学计算的团簇模型Fig. 1 TiB₂ cluster model for quantum chemistry calculation

2 结果与讨论

2.1 共价键强度与特征

共价键强度可以由共价键级来衡量^[11]。共价键级由电子结构决定,反映了原子之间电子云的成键重叠程度,共价键级越大,原子间共价键越强。A, B 原子之间的共价键级可用下式表示:

$$P_c(A-B) = \sum_n \sum_{i,j} C_{in}^A \cdot C_{nj}^B \cdot \int \Psi_i \Psi_j dv \quad (1)$$

式中 Ψ_i 和 Ψ_j 分别为 A, B 原子的 i, j 轨道波函数, C_{in}^A 和 C_{nj}^B 为原子轨道线性组合系数, n 为所有的原子轨道总数。对于不同模型的计算结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出,模型(a)计算结果反映了中心 Ti1 与其最近邻 Ti2 的共价键级,中心 Ti1 与最近邻 B1 和 B2 的共价键级,钛原子环 Ti2 与其近邻 B1 和 B2 的共价键级以及不同层内的 B1, B2 间的共价键级;由于模型(c)在模型(a)的基础上扩展了 B 原子环,因此除了得到模型(a)的所有结果外,模型(c)的计算结果还包括中心 Ti1、钛原子环 Ti2 分别与扩展 B 原子 B2, B4 的共价键级以及同一平面内两类 B 原子 B1 与 B2, B3 与 B4 的共价键级;模型(b)的坐标原点是钛原子,因此除了包括模型(a)的结果外,还反映了中心 Ti1, Ti2 分别与模型中次近邻 B2 间的共价键级,由于模型(d)在模型(b)的基础上扩展了 B 原子环,因此其计算结果包括了模

表 1 不同模型计算 TiB₂ 的共价键级Table 1 Covalent order of TiB₂ calculated by various models

	$P_c(\text{Ti}_{14}\text{B}_{18})$	$P_c(\text{Ti}_{12}\text{B}_{24})$	$P_c(\text{Ti}_{14}\text{B}_{36})$	$P_c(\text{Ti}_{12}\text{B}_{36})$
Ti1(Ti2)	0.049	0.035 7	0.047 99	0.046 4
Ti3(Ti4)	0.024 6		0.047 1	
Ti1(B1)	0.128 7	0.147 9	0.130 5	0.144 9
Ti1(B2)	0.1445	0.000 05	- 0.003 4	- 0.005 9
Ti1(B3)			0.171 3	0.000 02
Ti1(B4)			- 0.008 8	
Ti2(B1)	0.063 2	0.064 7	0.014 5	0.037 2
Ti2(B2)	0.089 8	- 0.000 007	0.061 0	0.101 0
Ti2(B3)			0.017 1	- 0.000 07
Ti2(B4)			0.0512	
Ti3(B1)		0.141 3		0.127 4
Ti3(B2)		0.072 6		- 0.007 7
Ti3(B3)				0.077 1
Ti4(B1)		0.067 7		0.037 6
Ti4(B2)		0.081 2		0.112 4
Ti4(B3)				0.092 4
B1(B2)	- 0.001 9	- 0.001 8	0.089 9	0.090 1
B1(B3)			- 0.001 5	- 0.000 4
B1(B4)			0.001 0	
B2(B3)			0.001 5	- 0.002 7
B2(B4)			0.009 7	
B3(B4)			0.127 4	

型 (b) 和模型 (c) 的全部信息。通过以上分析, 我们可以看出模型 (d) 给出的信息最丰富, 是能够较准确地反映 TiB_2 晶体电子结构和化学键状态的技术模型。以下对模型 (d) 的计算结果进行分析。

在同层钛原子中, 中心钛 (Ti1 , Ti3) 与六角环上的钛原子 (Ti2 , Ti4) 的共价键级较小, 证明它们之间几乎不存在共价键作用, 而异层钛原子间的共价键级接近于零, 说明异层钛原子间没有共价键作用; 中心钛原子 (Ti1 , Ti3) 与最近邻六元 B 环 (B1 , B3) 存在大的共价键级, 说明它们之间存在强共价键结合, 而 Ti1 , Ti3 与次近邻 B 原子 B2 之间不存在键合, 因此 Ti、B 之间的共价键作用为定域共价键; 同时对于六角钛原子环 (Ti2 , Ti4) 存在相近的计算结果。对于 B 原子而言, 同层 B 原子 (B1 与 B2) 存在大的共价键级, 而异层 B 原子 (B1 , B2 分别与 B3) 的共价键级接近于零, 证明了 B-B 共价键存在于 B 原子平面内。

2.2 电子组态与表面净电荷

按照 4 种模型计算的各类原子电子组态与表面净电荷列于表 2。

表 2 4 种模型计算的各类原子电子组态与表面净电荷
Table 2 Electron configuration and net charge of different atoms calculated by four models

Model	Species	Electron configuration	Net charge
$\text{Ti}_{14}\text{B}_{18}$	Ti1	3d(2.281 5) 4s(0.222 7)	1.495 8
	Ti2	3d(2.478 7) 4s(0.901 7)	0.619 7
	B1	2s(1.110 3) 2p(2.660 7)	-0.771 0
	B2	2s(1.141 0) 2p(2.342 4)	-0.483 4
$\text{Ti}_{21}\text{B}_{24}$	Ti1	3d(2.141 5) 4s(0.276 8)	1.581 7
	Ti2	3d(2.571 7) 4s(0.801 5)	0.626 8
	Ti3	3d(2.279 3) 4s(0.193 5)	1.527 2
	Ti4	3d(2.519 7) 4s(0.856 5)	0.623 8
	B1	2s(1.147 3) 2p(2.670 4)	-0.817 7
	B2	2s(1.178 1) 2p(2.327 7)	-0.505 8
$\text{Ti}_{14}\text{B}_{36}$	Ti1	3d(2.432 4) 4s(0.222 5)	1.345 1
	Ti2	3d(2.526 8) 4s(0.240 2)	1.233 0
	B1	2s(1.012 3) 2p(2.663 9)	-0.676 2
	B2	2s(1.432 2) 2p(2.451 5)	-0.882 7
	B3	2s(1.023 3) 2p(2.322 4)	-0.345 7
$\text{Ti}_{21}\text{B}_{36}$	B4	2s(1.527 0) 2p(1.805 0)	-0.332 0
	Ti1	3d(2.321 2) 4s(0.187 0)	1.491 8
	Ti2	3d(2.302 4) 4s(0.414 7)	1.2829
	Ti3	3d(2.340 8) 4s(0.265 2)	1.394 0
	Ti4	3d(2.411 1) 4s(0.502 9)	1.086 0
	B1	2s(1.010 1) 2p(2.678 9)	-0.689 0
	B2	2s(1.454 7) 2p(2.417 7)	-0.872 4
	B3	2s(1.175 8) 2p(2.346 9)	-0.522 7

比较 4 个模型的净电荷计算结果, 我们发现模型 (d) 中不同类 Ti 原子之间和不同类 B 原子之间的净电荷差别最小, 证明模型 (d) 能够有效地消除选取原子簇过程中产生的边界效应, 因此能够最大程度地反映 TiB_2 晶体的结构信息。对于模型 (d) 的电子组态分析可知, 在 TiB_2 晶体中, 每个 Ti 失去两个电子以 Ti^{2+} 形成存在, 每个 B 则得到 1 个电子成为 B^- , B^- 2s 轨道的两个电子与其 2p 轨道的一个电子发生 sp^2 杂化, 并形成 B^- 与 B^- 之间的 σ 键。由于 sp^2 杂化轨道的方向处于同一平面且相互夹角为 120° , 因此 B^- 之间以 σ 键相连接而成为二维六角形网络状结构; 相应地, Ti^{2+} 与 B^- 之间以离子键和共价键组成的混合化学键相联系, 因此 Ti^{2+} 也在二维空间形成六角形网络结构。另外, 值得注意的是每个 B^- 中未参与杂化的另一 2p 电子的电子云均垂直于 B^- 构成的二维平面, 每个原子都能提供一个互相平行的 p 轨道, 且电子数目与所提供的 p 轨道数目相等, 满足离域 π 键的形成条件^[12]。因此在垂直于 B^- 构成的二维空间网络的方向上, B^- 的 2p π 电子相互重叠形成了离域大 π 键。综上所述, TiB_2 晶体结构中包含了 Ti^{2+} 与 B^- 混合键、 B^- 与 B^- 间的 σ 键以及 B^- 2p π 电子构成的离域大 π 键。

2.3 态密度

由模型 (d) 计算的 TiB_2 总态密度示于图 2, 图 3 所示为热压烧结 TiB_2 试样的实测 XPS 价带谱图。比较可见, 图 2 中费米能级附近的两个峰为最高峰, 且其峰高和宽度都和图 3 中的两个最高峰最为接近。在 (a) 到 (d) 4 个模型之中, 模型 (d) 的计算结果与实验结果最为吻合。 TiB_2 晶体计算的费米能级为 $-1.359 2 \text{ eV}$ 。总态密度和分态密度的比较表明, 在费米能级附近存在大的态密度而且晶体的导带和

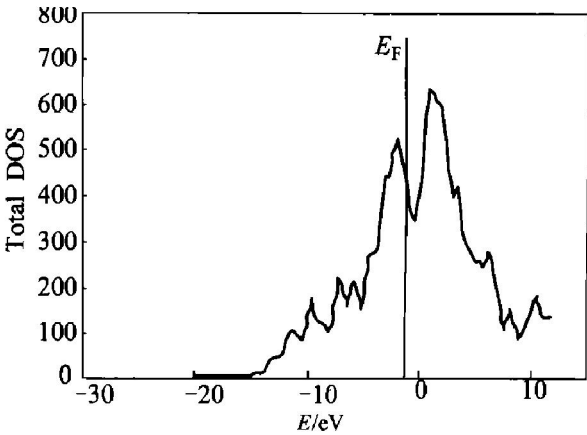
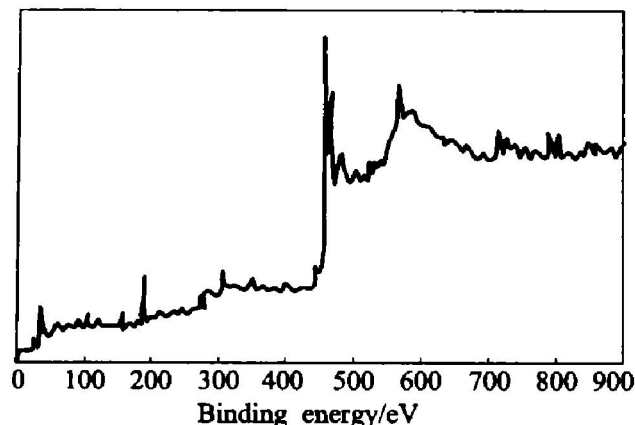


图 2 模型 (d) 计算的 TiB_2 态密度
Fig. 2 DOS of TiB_2 calculated by model (d)

图 3 TiB₂ 的 XPS 价带谱Fig. 3 XPS chemical band spectrum of TiB₂

价带发生重叠, 且总态密度的峰值主要对应于 Ti3d 和 B2p 电子的态密度, 说明 TiB₂ 晶体的导带和价带电子主要是由 Ti3d 和 B2p 轨道的价电子构成, 与此同时价电子还能够通过离域大 π 键在晶体内传输, 因此在 TiB₂ 晶体中电子的传输决定了其具有类似于金属自由电子的导电性能。

综上所述, TiB₂ 晶体中作为构成晶体结构的骨架, Ti²⁺ 和 B⁻ 间的离子键与 B⁻ 和 B⁻ σ 键, 决定了 TiB₂ 晶体具有较高的熔点、优良的化学稳定性以及高的硬度; TiB₂ 晶体的导带和价带电子主要是由 Ti3d 和 B2p 轨道的价电子构成, 这些价电子通过离域大 π 键在电流的作用下可在 TiB₂ 晶体中迁移, 因此决定了 TiB₂ 具有良好的导电性。但由于 TiB₂ 晶体中 a , b 轴向为共价键, c 轴方向主要为离子键, 导致其强烈的各向异性。另外, 在离子键与 σ 键的共同作用下, Ti²⁺ 与 B⁻ 均难于发生迁移, 因此 TiB₂ 的原子自扩散系数很低, 其烧结十分困难。

3 结论

1) 分别采用 4 种团簇模型对 TiB₂ 电子结构进行了量子化学计算, 计算结果表明 Ti₁₂B₃₆ 模型能够全面地揭示 TiB₂ 晶体的化学键特征和电子结构。

2) TiB₂ 晶体的化学键特征研究表明: 在钛原子和硼原子间存在电子转移并以离子键和共价键组成的混合化学键相联系; 每个硼原子在得到 1 个电子后发生 sp^2 杂化, 并形成 B⁻ 与 B⁻ 之间的 σ 键; B⁻ 中未参与杂化的另一 2p π 电子之间以离域大 π 键的形式相结合。

3) TiB₂ 晶体的态密度研究表明: TiB₂ 晶体的导带和价带电子主要是由 Ti3d 和 B2p 轨道的价电子构成, 价电子通过离域大 π 键在电流的作用下可

发生迁移, 因此决定了 TiB₂ 具有良好的导电性。

[REFERENCES]

- [1] Matkovich V J. Boron and Refractory Borides [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1977. 457.
- [2] Sanchez J M, Azcona I, Castro F, et al. Mechanical properties of titanium diboride based cermets [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 9 - 14.
- [3] Park J H, Koh Y H, Kim H E, et al. Densification and mechanical properties of titanium diboride with silicon nitride as a sintering aid [J]. Journal of American Ceramic Society, 1999, 82(11): 3037 - 3042.
- [4] Barandika M G, Echeberria J J, Sanchez J M, et al. Consolidation, microstructure and mechanical properties of a TiB₂-Ni₃Al composites [J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(1): 53 - 61.
- [5] Finch C B, Becher P F. Effect of impurities on the densification of submicrometer TiB₂ powders [J]. Advanced Ceramic Materials, 1986, 1: 50 - 55.
- [6] Kamiya K, Nakano K. Mechanical properties of SiC whisker reinforced TiB₂ composites fabricated by hot-pressing [J]. J Ceram Soc Jpn, 1993, 101(6): 611 - 614.
- [7] Kang E S, Kim C H. Improvements in mechanical properties of TiB₂ by the dispersion of B₄C particles [J]. Journal of Materials Science, 1990, 25: 580 - 584.
- [8] 纪嘉明, 周 飞, 李忠华, 等. TiB₂ 和 ZrB₂ 晶体结构与性能的电子理论研究 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 358 - 360.
- JI Jia-ming, ZHOU Fei, LI Zhong-hua, et al. Electron theory studies on structure and properties for TiB₂ and ZrB₂ phases [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(3): 358 - 360.
- [9] 肖慎修, 王崇愚, 陈天朗. 密度泛函理论的离散变分方法及在材料物理学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1998. 1 - 276.
- XIAO Sheng-xiu, WANG Cong-yu, CHEN Tian-lang. The Method of Density Function and Discrete Variation Used in Chemistry and Material Physics [M]. Beijing: Science Press, 1998. 1 - 276.
- [10] 赵成大. 固体量子化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1997. 69 - 70.
- ZHAO Cheng-da. Solid Quantum Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 1997. 69 - 70.
- [11] 刘 范. Mulliken 集居数的基本关系 [J]. 化学研究与应用, 1990, 2(2): 93 - 101.
- LIU Fan. The basic relations of Mulliken population [J]. Chemical Research and Application, 1990, 2(2):

93 - 101.

[12] 何福成, 朱正和. 结构化学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1979. 45 - 46.

HE Fu-cheng, ZHU Zheng-he. Structure Chemistry [M]. Beijing: The People Education Press, 1979. 45 - 46.

Quantum chemistry calculation on titanium diboride crystal

WANG Hao, MIN Xin-min, WANG Wei-min, FU Zheng-yi, YUAN Run-zhang
(State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

[Abstract] Based on its structures of chemical bonds and valence electrons, titanium diboride has special physical and chemical properties. The chemical bonds and valence electrons structure features of TiB_2 crystal are studied by self-consistent-field discrete variational $X\alpha$ method. The relationship between crystalline structure, electrons structure and mechanical, electric properties is discussed. It is shown that the chemical bonds consisting in TiB_2 crystal are mixing bond of Ti^{2+} with B^- , σ bond of B^- with B^- and π bond formed by $2p\pi$ electrons of B^- . The conducting band and valence band are mainly formed by the valence electrons locating in $\text{Ti}3d$ and $\text{B}2p$ orbits. These valence electrons can transmit in TiB_2 crystal under electric current through the π bond.

[Key words] titanium diboride; valence electron structure; quantum chemistry

(编辑 朱忠国)