

• 研究论文 •

Ti_xN_y 团簇结构的密度泛函研究

朱 纯 李春森 谭 凯 林梦海* 张乾二

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 采用杂化密度泛函方法(B3LYP)和有效核势基组预测了 Ti_xN_y ($x \leq 3, y \leq 2$)团簇的结构及稳定性,并分析了可能存在构型的电子结构. 结果表明 Ti₂N 中体系的自旋多重度由 Ti 原子决定. Ti₃N 中随着 N 的配位数增加, N 的负电荷增加, 平均每个 Ti 向 N 提供约 0.3 个电子. 从 Ti₂N₂ 可能稳定构型分析, 成键数目越多, 能量上越有利, 且 Ti—N 键的数目的增加, 将削弱 N—N 间的成键.

关键词 Ti_xN_y; 团簇; 量子化学计算

Density Functional Theory Study of The Clusters: Ti_xN_y

ZHU, Chun LI, Chun-Sen TAN, Kai LIN, Meng-Hai* ZHANG, Qian-Er

(Department of Chemistry, Xiamen University, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen 361005)

Abstract The cluster Ti_xN_y ($x \leq 3, y \leq 2$) has been calculated by density functional theory (B3LYP) with effective core potential basis set. The results show that the spin multiplicity of the system was determined by Ti atoms of Ti₂N. The negative charge of N was increased with its number of coordinate in Ti₃N, and every Ti atom afforded about 0.3 charge to the N atom. From the analysis of Ti₂N₂, the more the bonds are formed, the more stable the system is. The bond of N—N was weakened with increase of the number of the bonds of Ti—N.

Keywords Ti_xN_y; cluster; quantum chemical calculation

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,有助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过渡金属团簇的研究发展得较快^[1~8].本课题组对过渡金属团簇 Cr_n, Mn_n 以及混合过渡金属团簇 TiNi 也作了一些研究,但过渡金属与非金属混合团簇研究较少, Tomonari 等^[9]对 TiC 的电子结构进行了研究,潘革波等^[10]对 Ti₃P₆⁺ 团簇可能存在的几何构型进行了理论研究,本文就 Ti_xN_y ($x \leq 3, y \leq 2$)团簇的一些性质进行了一些探讨.

1 计算方法

对过渡金属 Ti 采用相对论有效核芯势(RECP)^[11]屏

蔽 Ti 内层 10 个电子,并用有效核芯势基组 Lanl2dz 计算金属的价轨道,对 N 采用 6-31G(D)基组.所有计算均采用 Gaussian 98^[12] 程序中的杂化相关交换泛函 B3LYP^[13]进行.先进行 Ti 小团簇计算,再进行 TiN 团簇结构优化.为了确保得到的结果为稳定构型,对优化的构型作了频率分析.

2 结果与讨论

2.1 Ti₂和 Ti₃

Ti₂ 因为有很多低占据态,以及大量的内层轨道(3s 与 3p)相互作用,比较难确定它的基态.如果用只考虑价态相互作用的方法——多参考组态相互作用(MRCI)及平均耦合函数(ACPE)方法优化得到 Ti₂ 的基态是

* E-mail: linmh@xmu.edu.cn; Fax: 0592-2184708.

Received February 24, 2005; revised April 26, 2005; accepted June 16, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 90206038, 20373053)和福建省基金(No. 2002F010)资助项目.

$^7\Sigma_u^+$. Charles 等应用考虑内层相互作用的方法——改进耦合函数(MCPE)及收缩组态相互作用(CCI)方法优化 Ti_2 得基态是 $^3\Delta_g$, 与实验结果相符^[6,14]. 本文采用杂化的 B3LYP 方法计算了不同多重度的 Ti_2 , 得到了基态 $^3\Delta_g$ (见表 1), 与实验一致.

Wei 等^[4]对 Ti_3 团簇进行研究, 得到的基态是自旋三重度的等边三角形构型(D_{3h}), 我们计算了不同自旋多重度的稳定构型, 并进行了频率验证, 得到了直线形、三角形(3种), 以及近直线形等构型, 同时发现三重态的等边三角形有两个虚频. 直线形中原子 1, 3 之间的距离为 0.291 nm, 比原子 1, 2 之间的距离 0.187 nm 大得多, 可以看成是 Ti_2 加一个 Ti 构成. 在三角形(1)中, 键长 R_{12} , R_{13} 比键长 R_{23} 短. 在三角形(2)中, 1, 2 原子的自旋密度基本为零, 而原子 3 自旋密度较大, 与原子 1, 2 距离较远, 此结构可看成是在 Ti_2 的基础上加一个激发态的 Ti 构成. 与近直线形比较, 三角形(3)中, 原子 1 和原子 3 有相互靠近的趋势, 所以夹角 $A_{123} \approx 77.0^\circ$ 比较小, $Ti(1)-Ti(3)$ 键长为 0.292 nm. 而在近直线形中原子 2 和原子 3 互相排斥, 所以夹角增大到 176.9° . 从整体来看三角形(3)中原子 2 的自旋密度很低, 相同自旋方向原子的排斥力很低, 而相反自旋原子的吸引力较强, 所以它的能量在几种构型中最低, 分子谱项为 $^3A''$.

2.2 Ti_2N

优化 Ti_2N 得到了多重度不同的直线形(1), (2),

(3)(图 1, 表 2). 其中(1), (2)型 N 在端位, (3)型 N 在中间. 从(1), (2)构型可看出, 一个 Ti 和 N 形成强键, 重叠集居为 0.5 左右, 而另一 Ti 却远离它们, 重叠集居仅 0.1 左右, 构型(1)中 Ti 与 N 的原子自旋密度方向相反, 而构型(2)中 Ti, N 原子自旋密度方向相同, 所以构型(1)的 Ti—N 键长较短, 能量较低, 结构较稳定. 在构型(3)中, N 在中间, 与两个 Ti 都成键, 键长都为 0.179 nm, 相对能量在直线形中是最低的.

另外得到两个三角形构型, 一个为不等边三角形(4), 一个为等边三角形(5). 从原子自旋密度上看, 构型 4 中两个 Ti 的自旋密度方向相反, 产生吸引力, 而构型 5 中两个 Ti 电子自旋密度方向相同, 产生排斥力, 因而(4)的能量低, 结构更稳定. 另外还得到一个 V 形, 两个 Ti 的自旋电子密度增加, 从而排斥力增加, Ti—Ti 之间的距离增大, 从三角形变成 V 形. 对 Ti_2N , 我们优化的不同结构, 体系的自旋多重度由 Ti 原子决定.

2.3 Ti_3N

我们在可能的 Ti_3 结构基础上加 N 进行优化, 得到稳定构型: 直线(3种)、三角形、星形、四边形、锥形(2种)、蝶形(2种)(图 2, 表 3). 直线形: 直线形(1)是 N 在端位, 由于 N 的加入使中间两个 Ti 的键 R_{12} 明显变长, 它们之间的集居数只有 0.106, 成键很弱. 由于只有一个 Ti 和 N 相连, 所以只有一个 Ti 向 N 提供电子, 提供电子约为 0.38. 直线(2)从原子电荷分布来看, 由于 N 与

表 1 比较 Ti_2 不同多重度的结构与能量

Table 1 Comparison of structures and energies for various multiplicity of Ti_2

File	$2s+1$	State	Bond length/nm	$E/a.u.$	Over. pop.	Freq./ cm^{-1}
Ti_2-1	1	$^1\Sigma$	0.195	-115.9715	0.66	562.6
Ti_2-3	3	$^3\Delta_g$	0.191	-115.9901	0.73	519.0
Ti_2-5	5	$^5\Sigma$	0.219	-115.9507	0.59	318.4
Ti_2-7	7	$^7\Sigma_u^+$	0.253	-115.9821	0.47	268.7

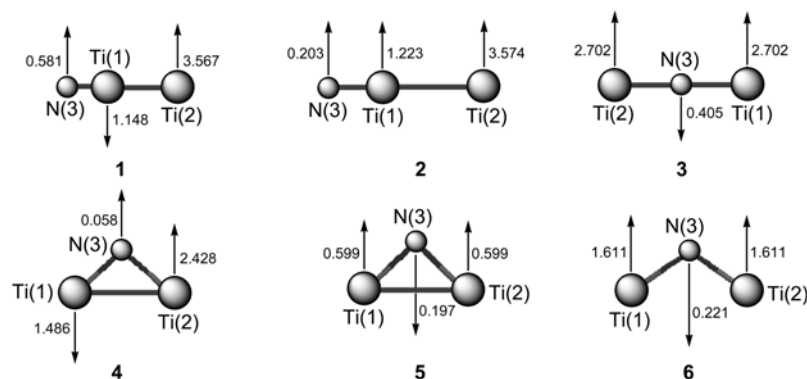


图 1 Ti_2N 可能构型的原子自旋密度

Figure 1 Atomic spin density of possible structures of Ti_2N

表 2 Ti_2N 可能结构的性质
Table 2 The property of possible structures of Ti_2N

No.	2s+1	Point group	Freq./ cm^{-1}	E/a.u.	Bond length/nm			Angle	Atomic charge		Atomic spin density	
					R_{12}	R_{13}	R_{23}	Ti—N—Ti	Ti	N	Ti	N
1	4	C_s	59.51, 141.0, 927.1	-170.7086	0.297	0.164	0.461	180.0	0.12, 0.27	-0.40	-1.15, 3.57	0.58
2	6	C_{2v}	26.0, 95.9, 133.7, 980.9	-170.7086	0.310	0.164	0.474	180.0	0.13, 0.26	-0.39	1.22, 3.57	0.20
3	6	D_{3h}	72.5, 73.8, 74.7, 400.8	-170.8124	0.358	0.179	0.179	180.0	0.34, 0.34	-0.69	2.70, 2.70	-0.40
4	2	C_s	144.5, 605.1, 875.1	-170.8190	0.271	0.172	0.189	96.8	0.31, 0.33	-0.64	-1.49, 2.43	0.06
5	2	C_{2v}	251.2, 722.6, 814.4	-170.7802	0.257	0.179	0.179	91.50	0.32, 0.32	-0.64	0.60, 0.60	-0.20
6	4	C_{2v}	171.2, 711.8, 752.4	-170.8190	0.294	0.177	0.177	112.1	0.31, 0.31	-0.62	1.61, 1.61	-0.22

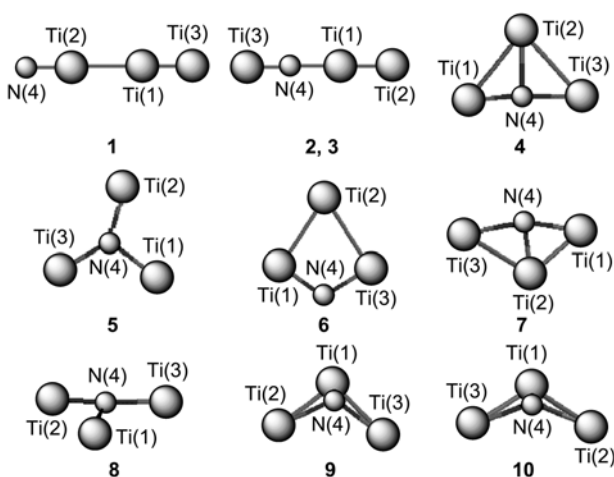


图 2 预测 Ti_3N 可能的几何构型

Figure 2 Forecast the possible structures of Ti_3N

两个 Ti 相连, 每个 Ti 都可向 N 提供约 0.3 个电子, N 原子负电荷比直线形(1)中的明显增加. 整体上看, 当 N 在端位时, 由于 N 的吸电子作用, N—Ti 与 Ti—Ti 明显分离, 而 N 在中间时可以形成比较紧密的结构, 所以直线形(2), (3)比直线形(1)的能量低, 结构更稳定.

三角形(4)是在 Ti_3 的三角形中加 N 优化得到, 由于 N 的加入相应两边的 Ti—Ti 之间的键长明显伸长, 底边的 Ti—Ti 键断裂. 从原子电荷分布来看, N 与三个 Ti 成键, Ti—N 原子之间电荷集居为 0.16~0.29, 每个 Ti 都可向 N 提供电子, 所以此构型中 N 原子的负电荷比三个直线形的都高, 达 0.88, 能量也低得多. 四边形(6)是 Ti_3 的

三角形一边 Ti—Ti 键断裂插入 N 原子, N 原子只和两个 Ti 原子相连, 只有两个 Ti 向 N 提供电子, 所以 N 的负电荷比三角形的要低, 每个 Ti 向 N 提供约 0.3 个电子. 星形(5)是在 Ti_3 的另一个三角形嵌入 N 优化得到的. 由于 N 的加入, Ti 的原子自旋密度方向并没有改变, 但大小却发生了变化, 而 N 的原子自旋密度仍很低. 星形构型的 Ti—Ti 之间的距离变大, 它们之间基本不成键. Ti—N 原子之间的电荷集居很小, 键长较长, 成键比较弱, 形成比较松散的构型. 相对于其它两种平面构型能量较高, 构型较不稳定.

锥形(7)是由三角形的 Ti_2N 加一个 Ti 原子作锥顶而成. 底边 3 个原子成键较强, 键长较短, 与顶上的 Ti 成很弱的键, 键长较长. 锥形(8)具有较高的对称性, N 基本处于三个 Ti 的中心, Ti—Ti 之间几乎不成键, N 与三个 Ti 分别成键, 键长基本相等, 其键长介于锥形(7) Ti—N 长、短键之间. 从原子自旋密度分析, Ti 的自旋密度也基本相等, 方向一致, 而 N 的原子自旋密度方向与其相反, 其原子自旋密度很小. 由于 N 与三个 Ti 相连, 每个 Ti 都向 N 提供电子, 所以 N 的负电荷很高, 达 0.933. 蝶形(9), (10)可视为三角形折叠而成, 与三角形相比, 相应的键长略有减少, 能量更低, 结构更为稳定. 折叠后由于自旋多重度的改变, Ti 上的原子自旋密度方向和大小都有改变.

比较 Ti_3N 各种构型, 立体构型能量低于平面构型, 平面构型能量低于直线构型(立体构型 8 能量高于平面构型 4 和 6, 这是由于构型 8 接近平面构型, 而 N 又几

表3 Ti_3N 不同结构的电子性质
Table 3 The electron property of various structures of Ti_3N

No.	$2s+1$	Point group	$E/\text{a.u.}$	Over. pop.		Atomic charge		Atomic spin density	
				Ti—Ti	Ti—N	Ti	N	Ti	N
1	6	$C_{\infty v}$	-228.6818	0.527, 0.106	0.494	0.29, 0.01, 0.08	-0.38	1.58, 1.46, 1.75	0.21
2	6	$C_{\infty v}$	-228.7626	0.480	0.255, 0.334	0.19, 0.22, 0.30	0.70	1.59, 1.38, 2.23	-0.21
3	4	$C_{\infty v}$	-228.8072	0.556	0.233, 0.321	0.12, 0.25, 0.33	-0.70	1.98, -1.05, 2.35	-0.28
4	4	C_s	-228.8565	0.222, 0.275	0.298, 0.166	0.22, 0.41, 0.25	-0.88	-1.27, 2.10, 2.18	-0.02
5	6	C_{2v}	-228.8117		0.061, 0.165, 0.165	0.27, 0.33, 0.33	-0.93	0.66, 2.31, 2.31	-0.28
6	2	C_s	-228.8503	0.323, 0.311	0.302, 0.307	0.33, 0.00, 0.31	-0.64	-0.90, 2.69, -0.02	0.14
7	6	C_1	-228.8654	0.211, 0.217	0.211, 0.211	0.26, 0.38, 0.26	-0.90	1.48, 2.24, 1.48	-0.21
8	4	C_s	-228.8494		0.125, 0.135(2)	0.32, 0.30, 0.30	-0.93	1.02, 1.09, 1.09	-0.20
9	6	C_1	-228.8596	0.264, 0.265	0.146(2), 0.077	0.34, 0.28, 0.28	-0.90	0.38, 0.26, 0.26	-0.90
10	2	C_s	-228.8603	0.268, 0.268	0.234, 0.234	0.28, 2.42, 2.42	-0.12	-1.69, 1.39, 1.39	-0.10

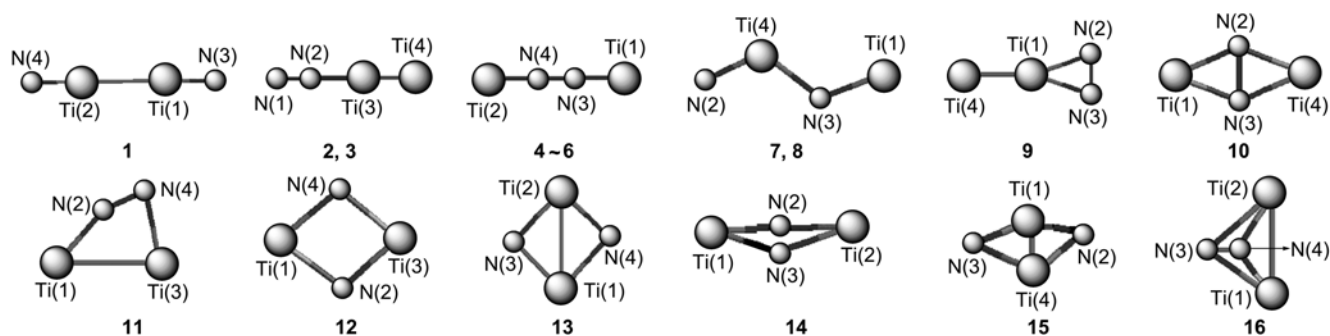


图3 预测 Ti_2N_2 可能的几何构型

Figure 3 Forecast the possible structures of Ti_2N_2

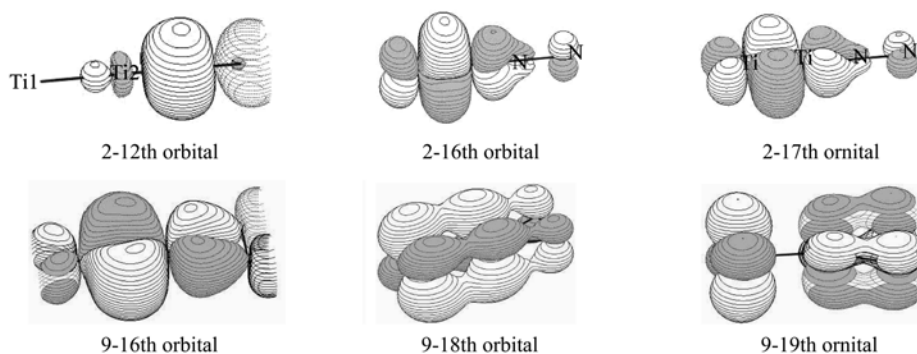


图4 一些结构的分子轨道

Figure 4 Several bonding molecule orbital of some structures

表 4 Ti_2N_2 不同结构的电子性质
Table 4 The property of various structures of Ti_2N_2

No.	2s+1	Point group	E/a.u.	Over. Pop.			Atomic charge			Atomic spin density	
				Ti—Ti	Ti—N	N—N	Ti	N	Ti	N	
1	3	C_s	-225.3604	0.192	0.468		0.35, 0.35	-0.35, -0.35	0.43, 0.43	0.57, 0.57	
2	3	C_1	-225.5234	0.488	0.090	0.676	-0.05, 0.16	-0.04, -0.07	-0.11, 0.00	-0.11, 0.00	
3	5	C_1	-225.4913	0.317	0.101	0.608	0.05, 0.18	-0.08, -0.15	0.34, 3.20	0.47, -0.02	
4	1	$D_{\infty h}$	-225.3714		0.442	0.267	0.35, 0.35	-0.35, -0.35			
5	3	$D_{\infty h}$	-225.4345		0.385	0.255	0.35, 0.35	-0.35, -0.35	1.09, 1.09	-0.09, 0.09	
6	5	$D_{\infty h}$	-225.4510		0.370	0.241	0.32, 0.32	-0.32, -0.32	2.17, 2.17	-0.17, -0.17	
7	1	C_s	-225.4895	0.020	0.382, 0.213, 0.552	0.001	0.52, 0.55	-0.37, -0.37			
8	5	C_s	-225.5255	0.019	0.344, 0.220, 0.447	0.004	0.36, 0.73	-0.70, -0.39	2.27, 1.11	-0.16, 0.78	
9	1	C_{2v}	-225.3051	0.262	0.186	0.2123	0.20, 0.30	-0.25, -0.25			
10	1	C_{2v}	-225.4751		0.165	0.089	0.47, 0.47	-0.47, -0.47			
11	3	C_s	-225.5028	0.297	0.278, 0.205	0.261	0.26, 0.40	-0.35, -0.351	-0.58, 2.44	0.05, 0.09	
12	3	C_{2v}	-225.4985	0.183	0.224, 0.285	0.029	0.62, 0.73	-0.67, -0.67	1.84, -0.63	0.39, 0.39	
13	1	C_{2h}	-225.5798	0.175	0.244, 0.350	0.037	0.65, 0.65	-0.65, -0.65			
14	5	C_1	-225.5436	0.079	0.192, 0.114	0.072	0.58, 0.39	-0.49, -0.49	1.98, 2.85	-0.42, -0.42	
15	5	C_1	-225.5709	0.106	0.282, 0.185	0.018	0.65, 0.65	-0.65, -0.65	1.23, 2.08	0.35, 0.34	
16	3	C_s	-225.5580	0.284	0.154, 0.081	0.014	0.53, 0.47	-0.50, -0.50	0.57, 1.61	-0.09, -0.09	

乎处于构型的中间, 空间较为拥挤, 所以能量较高), 其中立体构型中的锥形(7)能量最低, 直线构型中又以自旋密度取向交错的较低. 原因是立体构型中多个 Ti 可向 N 提供电子, N 的电荷可以分布更加均匀, 从而能量较低. 随着 N 的配位数增加, N 的负电荷增加, 平均每个 Ti 向 N 提供约 0.3 个电子.

2.4 Ti_2N_2

我们优化了 Ti_2N_2 (图 3, 表 5), 它有三种直线类型, 一种是两个 N 分别在两端, 一种是两个 N 在一端, 另一种是两个 N 在中间. 我们对它们的不同多重度分别进行了优化, 从结果可看出, 当两个 N 分别在两端时, 优化的结果实际得到了两个接近分离的 Ti—N, 中间两个 Ti—Ti 间只有弱成键; 当两个 N 在一端的构型 2, N 与 N 之间实际是 2 重键, 从分子轨道图 2-12, 2-16, 2-17 可看出, 由于 Ti—N 成键, N—N 之间成键减弱, 甚至有反键存

在, 所以 N—N 之间的键比 N_2 分子的键减弱. 5 重态时, N 与 N 之间成键进一步减弱, 端上的 Ti 远离 TiN_2 ; 当 Ti 在两端时, N—N 键明显拉长, 这是由于两个 Ti 与两个 N 相互作用的原因, 而且可以看出, 随着自旋多重度的增加, 结构变得稳定, 另外还得到多重度不同的两个折线型, 它们都是 N, Ti 相间, 且也是多重度高者结构稳定.

我们优化了不同构型的平面结构, 得到了五种不同的平面结构, 平面构型(9)是 Ti_2 中一个 Ti 与 N_2 成键, 由于 Ti—N 成键, N—N 之间的键明显减弱, 距离明显增长, 这可以从分子轨道看出, 轨道 9-16 中 Ti(1)—Ti(2) 形成 d-d π 键, 同时与 2 个 N 形成 d-p σ 键, 轨道 9-18 Ti(1)—Ti(2) 间为 d-d δ 键, Ti 与 2 个 N 形成 d-p π 键, 轨道 9-19 中一个 Ti 与 2 个 N 形成另一个 d-p π 键, 而这三个轨道中 N—N 之间都形成反键, 可近似为 N_2 为 Ti 金

属吸附的最小簇模型; 平面构型(10)是两个 Ti 分别在 N₂ 两端与两个 N 成键, 由于 Ti—N 的成键增加, 能量变得更低, 结构变得稳定, N—N 之间的键强进一步减弱, 这有利于 N—N 原子间的分离; 构型(11)是两个 Ti, 两个 N 分别成键再连成环, 由于 Ti—N 成键较少, 所以 N—N 键减弱不多, N—N 之间的距离增加不大; 平面构型(12) N—N 完全分离, 形成 Ti 与 N 相间的环, 从能量上看结构也是稳定的; 构型(13)是分离的两个 N 分别与两个 Ti 成键, 由于每个 N 原子都被 Ti₂ 所稳定, Ti—Ti 之间又有键, 所以这种平面结构能量最低, 结构最稳定.

立体构型优化得到了两种蝶型结构, 一种是在平面构型(10)的基础上折叠而成, 得到了构型(14), 从键长上看, N—N 键长基本没变, 但 Ti—N 键长却由原来对称结构, 变成了两长两短的结构. 从能量上看, (14)比(10)能量上要稳定, 这可能是蝶形结构中 N 上的孤对电子有更宽的伸展方向. 另一种蝶形是在构型 13 的基础上折叠优化而得, 从电荷集居分析, Ti—N 键较强, Ti—Ti 键其次, N—N 键最弱, 这可能是因为折叠后 N 与 N 距离减少, N 与 N 间孤对电子斥力增加. 还有一种准四面体结构(16), Ti—Ti 键最强, Ti—N 键其次, N—N 键更弱.

从 Ti₂N₂ 各种稳定构形分析, 成键的数目越多, 能量一般越有利, 当成键数目比较多时, N—N 分开排列一般对能量有利. 某些构型, 如构型 2, 3, 可视为 Ti 簇对 N₂ 的顶位吸附模型, 构型 9, 13 则可视为 Ti 簇对 N₂ 的桥位吸附模型, 为进一步研究 Ti 金属表面吸附 N₂, 提供一点参考.

References

- Lombardi, J. R.; Davis, B. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2431.
- Alonso, J. A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 637.
- Vijay, K.; Yoshiyuki, K. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 125403.
- Wei, S. H. J. *Chem. Phys.* **2000**, *113*, 11127.
- Hübener, O.; Himmel, H.-J.; Manceron, L.; Klopffer, W. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 7195.
- Himmel, H.-J.; Bihlmeier, A. *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 627.
- Zhao, J.-J.; Qiu, Q.; Wang, B.-L.; Wang, G.-L.; Wang, G.-H. *Solid State Commun.* **2001**, *118*, 157.
- Himmel, H.-N.; Gaerter, B. *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 5936.
- Tomonari, M.; Tanaka, K. *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 111.
- Pan, G.-B.; Feng, J.-K.; Ren, A.-M.; Han, C.-Y.; Gao, Z. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 1586 (in Chinese). (潘革波, 封继康, 任爱民, 韩春英, 高振, *化学学报*, **2002**, *60*, 1586.)
- Hay, P.-J.; Wadt, W.-R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A. Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayak, K. A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- Bauschlicher, C. W. Jr.; Partridge, H.; Langhoff, S. R.; Rosi, M. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 1057.

(A0502243 QIN, X. Q.; ZHENG, G. C.)