

钛氧化物结构及其拉曼光谱表征

肖萍, 郑少波*, 尤静林, 蒋国昌, 陈辉, 曾昊

上海大学, 上海市现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072

摘要 采用密度泛函理论(DFT), 对几种钛的氧化物晶体结构进行了几何构型优化, 得到了与 Xray 晶体衍射实验结果相一致的结构参数。在优化几何构型基础上进行了分子振动模的分析和计算, 钛氧化物均采用数字化基组和局域密度近似, 并选择 vwn 对局域交换相关能量参数化, 使用自旋非限制函数。同时, 测定了钛的氧化物(TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, 锐钛矿型 TiO₂ 和金红石型 TiO₂) 几种晶体的拉曼光谱, 并分别解释了相关的拉曼活性振动模。结果表明: 计算的频率与实验结果比较一致, 理论计算频率可以指导实验图谱峰位置的归属分析。通过钛的一系列氧化物的常温拉曼光谱分析, 得知不同氧化物有不同特征峰, 有利于含钛氧化物材料类型的诊断, 为沟通结构和性能的相互关系奠定基础。

关键词 钛氧化物; 拉曼光谱; 密度泛函理论

中图分类号: O651.3 文献标识码: A 文章编号: 1002-0593(2007)05-093-04

引言

钛的氧化物材料具有优良的物理和化学性能, 广泛应用于电子元器件、光电子技术、传感技术、催化、环境保护与冶金等领域^[1]。其中 TiO 作为新型环保建材可防楼宇灰尘, 也可用于装饰行业。Ti₃O₅ 是一种潜在的氧敏材料, 具有阻温特性好的优点。在冶金方面钛氧化物夹杂 Ti₂O₃ 是最有利于晶内铁素体形核, 从而提高钢材的强度和韧性。TiO₂ 在催化、电镀着色、化妆品、废水等领域均有应用前景。

材料的性能和其微结构紧密相连, 了解钛氧化物结构的信息, 对研发相关材料十分重要。目前研究钛氧化物结构的实验方法主要有 X 射线衍射、透射电镜和拉曼光谱等^[2,3]。其中拉曼光谱能给出丰富的有关晶态状况以及元激发的结构和运动, 如晶格扭曲、原子漂移、晶体缺陷和相变等信息, 已经成为研究材料微结构的便捷手段之一。对钛氧化物尤其是 TiO₂ 的拉曼光谱已有研究。计算方法如量子化学从头计算、密度泛函和分子动力学^[4,5] 等已逐渐开始应用于研究钛氧化物的结构, 随着计算机水平的提高以及计算方法的改进, 计算结果越来越令人满意。曹红红^[6] 等采用密度泛函理论下的全电势线性缀加平面波法, 对锐钛矿型 TiO₂ 的晶格结构进行了计算, 显示其优化后的结构参数与实验测定的结果相符, 由晶格优化得到的 X 射线谱与实验值完全符合。

尽管对 TiO₂ 从室温到高温的拉曼光谱已有一些研

究^[7,9], 但是对于钛的其他氧化物的拉曼光谱研究很少。本文对钛的一系列氧化物包括 TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, 锐钛矿型 TiO₂ 和金红石型 TiO₂ 等的常温拉曼光谱采用密度泛函方法对相关分子振动频率进行了计算, 并用拉曼光谱仪进行了实验测定, 同时根据钛氧化物计算的频率振动演示图分析解释了相应的拉曼振动模式。并对计算结果和试验结果进行了对比分析。

1 计算部分

1.1 钛氧化物晶体的几何结构特征

本实验所用的模型中, TiO 为面心立方结构, 接近金的晶格, 属 Fm $\bar{3}$ m 空间群。其晶胞参数为 a = b = c = 411.75 nm, A = B = C = 90°, Ti₂O₃ 为刚玉结构, 其中 Ti-O 键的长度略小于 TiO 中的 Ti-O 键长, 属 R $\bar{3}$ c 空间群。其晶胞参数为 a = b = 514.8 nm, c = 1316.3 nm, A = B = 90°, C = 120°。Ti₃O₅ 有多种晶型, 高于 177 e 时是黑钛石型结构, 属 C12/m1 空间群。其晶胞参数为 a = 975.2 nm, b = 380.2 nm, c = 944.2 nm, A = C = 90°, B = 91.55°。对于锐钛矿型 TiO₂、金红石型 TiO₂ 两者都由相同的 TiO₆ 八面体结构单元构成, 但八面体的排列方式、联接方式及畸变程度不同, 它们分属不同的空间群, Raman 光谱特征也不同。锐钛矿型 TiO₂ 中, 4 个 TiO₂ 单元组成一个晶胞, 属 I41/amd 空间群, 其晶胞参数为 a = b = 377.6 nm, c = 914.86 nm, A = B = C = 120°。金红石型

TiO₂ 中, 2 个 TiO₂ 单元组成一个晶胞, 属 P4₂/mmn 空间群, 其晶胞参数为 a= b= 41594 nm, c= 21959 nm, A= B=

C= 90°。TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, 锐钛矿型 TiO₂ 和金红石型 TiO₂ 的晶胞模型如图 1 所示。

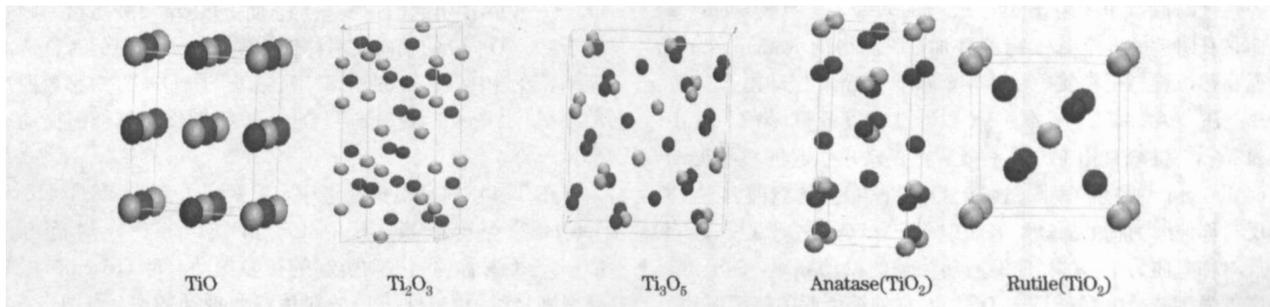


Fig 1 TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, anatase and rutile cell models

11.2 计算方法

采用第一性原理密度泛函方法对钛氧化物的相关晶胞进行几何构型全优化, 得到它们较稳定构型, 并在此基础上对它们的拉曼光谱进行了计算, 并与实验测量结果进行了比较。计算使用 Materials studio 软件中的 Dmol³ 程序^[10]。计算中钛氧化物均采用数字化 Double Numeric including 1 dpo2 larization function 基组, 采用局域密度近似(LDA, local den

sity approximation), 选择(vwn, Vosko Wilk Nusai)r 对局域交换相关能量参数化^[11], 使用自旋非限制函数。

11.3 计算结果和讨论

经过优化得到的钛氧化物的稳定构形的主要键长及相应 Xray 晶体衍射实验值列于表 1。计算结果表明: 总体上, 钛氧化物的主要键长计算值与 Xray 晶体衍射实验^{[12][6]} 值吻合得较好。表 1 给出了各晶胞优化后的主要键长。

Table 1 Bond lengths of titanium oxides after cell optimization

	TiO		Ti ₂ O ₃		Ti ₃ O ₅		Anatase		Rutile	
	Call	Expl	Call	Expl	Call	Expl	Call	Expl	Call	Expl
T2O1	208.8	209.0	202.5	201.0	184.5	183.0	192.1	191.0	194.5	194.4
T2O2	208.8	208.0	206.4	208.0	217.9	218.0	195.9	195.0	198.5	198.8

分子振动频率的计算对推断晶体结构和拉曼光谱的指认等具有重要的意义。为了理清相关谱峰的归属, 本文采用密度泛函理论计算方法得到了钛氧化物的计算振动频率结果,

并和拉曼光谱仪实测的实验频率数据作了比较。表 2 给出了实验和计算结果。

Table 2 Assignment for the Raman bands of titanium oxides

Ti _x O _y	Method	cm ⁻¹				
TiO	Expl	194	216	332	462	-
	Call	196	202	272	518	-
Ti ₂ O ₃	Expl	199	233	279	325	426
	Call	196	231	265	349	425
Ti ₃ O ₅	Expl	155	261	416	606	-
	Call	151	235	412	600	-
Anatase	Expl	143	196	396	515	648
	Call	137	192	392	495	656
Rutile	Expl	-	238	-	448	608
	Call	-	245	-	458	585

对于金红石型和锐钛矿型的 TiO₂, 计算值相差较小, 振动分析无虚频, 结果令人较满意。总体来讲, 在钛氧化物振动频率的计算中, 计算值与实验值的偏差较小, 吻合较好。可见, 计算值与实验值具有相关性, 吻合得较好。

2 实验部分

实验测定采用法国 Dilor 公司 LabRan2HR 型显微拉曼光谱仪, 激发光为: He-Ne 激光器, 激发波长 632.8 nm, 功率为 41.3 mW, 对上述钛的一系列氧化物的常温拉曼光谱进行了测定。测定结果如图 2 所示。

在锐钛矿型 TiO_2 的室温拉曼中, 可以看到一个位于 143 cm^{-1} 的强峰, 和分别位于 396 , 515 和 648 cm^{-1} 处的 3 个中等强度峰以及 1 个位于 196 cm^{-1} 的弱峰, 其中 515 cm^{-1} 峰应是其附近的 2 个基本峰的叠加, 所测得的 Raman 峰的特征频移位置与锐钛矿相的 6 个基本 Raman 振动模 E_g , E_g , B_1 , B_{1g} , A_{1g} 和 E_g 基本一致^[6], 没有发现其他峰。其中, 143 cm^{-1} 强峰是由 O) Ti) O 弯曲振动模引起的拉曼振动, 而 396 cm^{-1} 振动频率则是属于 O) Ti) O 对称弯曲为主, 以反对称伸缩为辅的振动, 谱图中 515 cm^{-1} 处属于 O) Ti) O 反对称弯曲为主, 对称伸缩振动为辅的振动频率, 648 cm^{-1} 中等强度峰是由 O) Ti) O 键的对称伸缩引起的拉曼振动。

在金红石型 TiO_2 的室温拉曼谱中, 观察到了 238 , 448 , 608 cm^{-1} 等特征峰。其中 238 cm^{-1} 强峰是由于钛氧键摇摆振动引起的拉曼振动, 而 448 cm^{-1} 振动频率则是属于 O) Ti) O 扭曲振动, 谱图中 608 cm^{-1} 处属于 O) Ti) O 轴向反对称伸缩和赤道向弯曲振动频率。

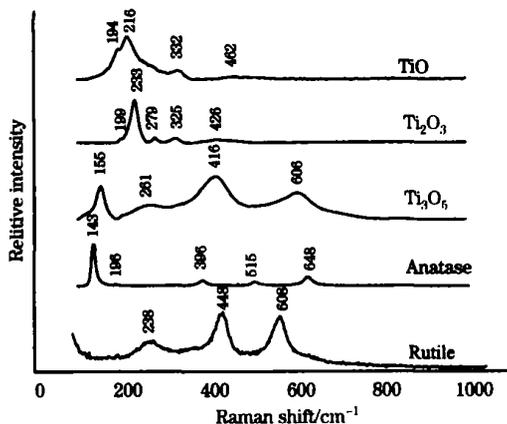


Fig 2 Raman spectra of TiO, Ti_2O_3 , Ti_3O_5 and TiO_2 at room temperature

在 Ti_2O_3 的室温拉曼谱中, 观察到了 199 , 233 , 279 , 325 和 426 cm^{-1} 等特征峰。其中 199 cm^{-1} 弱峰是由于 O) Ti) O 摇摆引起的拉曼振动, 而 233 cm^{-1} 振动频率则是属于 O) Ti) O 的轴向反对称伸缩振动和赤道向的对称弯曲振动, 谱图中 279 和 325 cm^{-1} 处属于 Ti) O) Ti 对称弯曲振动频率, 426 cm^{-1} 频率属于 O) Ti) O 键反对称伸缩振动频率。

在 Ti_3O_5 的室温拉曼谱中, 观察到了 155 , 261 , 416 和 606 cm^{-1} 等特征峰。其中 155 和 261 cm^{-1} 峰均是由于 O) Ti) O 对称伸缩振动引起的拉曼振动, 而 416 cm^{-1} 振动频率则是属于 O) Ti) O 的对称弯曲振动频率, 谱图中 606 cm^{-1} 处是由 O) Ti) O 的对称弯曲和 O) Ti) O 键对称伸缩振动造成。

在 TiO 的室温拉曼谱中, 观察到了 194 , 216 , 332 和 402 cm^{-1} 等特征峰。其中 194 和 216 cm^{-1} 峰是由于 O) Ti) O 反对称伸缩振动引起的拉曼振动, 而 332 cm^{-1} 动频率则是属于 O) Ti) O 的对称弯曲和 O) Ti) O 反对称伸缩振动, 谱图中 402 cm^{-1} 是由 O) Ti) O 键反对称伸缩振动造成。

3 结 论

采用拉曼光谱测量了钛的一系列氧化物常温拉曼光谱, 解释了相关的拉曼振动模。同时采用第一性原理密度泛函理论方法, 对钛的氧化物单晶结构进行了几何构型优化, 得到与 Xray 晶体衍射结果相一致的参数, 并在优化几何结构的基础上得到了钛氧化物的振动光谱频率, 计算的频率与实验结果总体上比较一致, 理论计算频率可以指导实验谱图谱峰位置的归属分析。本文通过钛的一系列氧化物的常温拉曼谱图分析, 得到不同氧化物的不同特征峰, 有利于含钛氧化物材料类型的诊断, 为沟通结构和性能的相互关系奠定基础。

参 考 文 献

- [1] Xu W X, Zhu S, Fu X C, et al. *App. Sur. Sci.*, 1999, 148: 253.
- [2] PAN Xiaoyan, MA Xueming, YOU Jinglin(潘晓燕, 马学鸣, 尤静林). *Journal of Functional Materials(功能材料)*, 2003, 34(2): 192.
- [3] LIU Chenglin, ZHONG Juhua, LI Yuan'guang et al(刘成林, 钟菊花, 李远光, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(12): 1947.
- [4] Mammone J F, Nicol M, Sharma S K. *J. Phys. Chem. Solids*, 1981, 42: 379.
- [5] Arashi H. *J. Phys. Chem. Solids*, 1992, 53: 355.
- [6] Chen Q, Cao H H. *Chi. Phy. Sci.*, 2004, 13: 2121.
- [7] Melndres C A, Narayansamy A, Maronic V A. *J. Mater. Res.*, 1989, 4 (5): 1246.
- [8] Gasparov L V. *J. Mol. Struct.*, 1995, 349: 133.
- [9] Shiyanovskay I, Ratajczak H, Baran J, et al. *J. Mol. Struct.*, 1995, 348: 99.
- [10] Delley B. *J. Chem. Phys.*, 2000, 113: 7756.
- [11] Vosko S J, Wilk L M. *J. Phys.*, 1980, 58: 1200.
- [12] Watanabe D, Castel J R, Jostsons A, et al. *Acta. Cryst.*, 1967, 23: 307.
- [13] Newnham R E, de Haan Y M. *Z. Krist.*, 1962, 117: 235.
- [14] Asbrink S, Magneli A. *Acta. Cryst.*, 1959, 12(5): 75.
- [15] Cromer D T, Herrington K. *Journal of Am. Chem. Soc.*, 1955, 77: 4708.
- [16] Baur W H. *Acta Cryst.*, 1956, 9: 515.

Structure and Raman Spectra of Titanium Oxides

XIAO Ping, ZHENG Shaobo*, YOU Jinglin, JIANG Guochang, CHEN Hui, ZENG Hao

Shanghai University, Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy and Material Processing, Shanghai 200072, China

Abstract Under the first-principle density functional theory, structures of several titanium oxides (TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , anatase and rutile) were optimized, and the obtained the structure parameter that coincides with the X-ray crystal diffraction result. The optimized structure parameters coincide well with those obtained by X-ray diffraction method. Molecular vibrational modes were also studied and assigned. Double Numeric including D-polarization function basis set was used with local density approximation, and the local exchange correlation energy was described with Vosko-Wilk-Nusair and spin nonrestricted function. The calculated vibrational wavenumbers were used to interpret observed experimental Raman spectra of those titanium oxides. By comparing the Raman spectra of those titanium oxides with the calculated results, the characteristic peaks of various titanium oxides could be assigned. So the types of titanium oxides could be diagnosed and recognized. This will help to investigate the correlation between the structure and property of materials.

Keywords Titanium oxides; Raman spectra; Density functional theory

(Received Dec. 10, 2005; accepted Apr. 20, 2006)

* Corresponding author