

VO^{n±} (n = 0, 1, 2) 的势能函数与光谱常数研究*

杜 泉¹⁾ 王 玲³⁾ 谔晓洪^{1,2)†} 高 涛²⁾

1) 西华大学应用物理研究所, 成都 610039)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

3) 西华大学应用化学研究所, 成都 610039)

(2005 年 11 月 11 日收到, 2006 年 6 月 6 日收到修改稿)

用密度泛函 B3LYP/6-311++G(d,p) 方法和相对论有效实势(LanL2dz 基组)对 VO^{n±} (n = 0, 1, 2) 分子离子的势能函数及光谱常数进行了分析. 结果表明它们都能稳定存在, 其基态电子状态分别是: ⁴Σ(VO²⁻), ³Σ(VO⁻), ⁴Σ(VO), ³Σ(VO⁺) 和 ²Σ(VO²⁺). 其中 VO⁻ 和 VO²⁺ 的势能函数曲线呈“火山口”型, 属于亚稳态分子离子. 用七参数 Murrell-Sorbie 势拟合 VO²⁻ 和 VO²⁺ 分子亚稳态双原子分子离子势能函数, 发现其拟合曲线与势能函数曲线符合得很好. 同时, 讨论了电荷对势能函数和能级的影响.

关键词: 分子离子, 密度泛函理论, 势能函数, 能级

PACC: 3110, 3120D, 3420

1. 引 言

钒是一种稀有的、柔弱的、非磁性的、黏稠的、可涂抹的银灰色的过渡性金属^[1]. 钒的结构强度相当高. 它不易腐蚀, 在碱、硫酸和盐酸溶液中相当稳定, 在温度 933 K 以上氧化为 V₂O₅. 近年来, 钒氧化物在多方面得到了应用和研究, 例如: 由于钒吸收裂变中子的半径很小, 所以钒氧纳米材料在核工业中有重要的应用价值. 锂电池的批量生产, 需要大量钒的氧化物作为催化剂; 钒氧化合物用于合成纳米管; 钒的部分化合物对人体健康有很大危害, 如吸入含钒的尘埃可能会导致肺癌; 一氧化钒在部分恒星大气中被发现. 虽然人们对多种分子的势能函数作过广泛的研究^[2-7], 作为最简单的 VO 虽有人对它的气态分子的结构和光谱进行了一些实验和理论研究^[8], 但对其分子和分子离子系统的理论和实验研究报道较少. 特别是对它的分子离子的光谱和势能函数研究, 目前未见报道. VO^{n±} (n = 0, 1, 2) 的光谱和势能函数, 对研究 VO₂, V₂O, V₂O₅ 等分子的结构、频率和化学反应等都有理论上的帮助. 本文用密度泛函的 B3LYP 方法在 6-311++G(d,p) 基组和相对论有效实势(LanL2dz 基组)下研究了该系列分

子离子的势能函数与光谱. 提出用七参数 Murrell-Sorbie 势拟合 VO²⁻ 和 VO²⁺ 分子亚稳态双原子分子离子势能函数, 发现其拟合曲线与势能函数符合很好, 该方法优于朱正和等^[2]提出的分析势能函数. 如果用通常的四参数 Murrell-Sorbie 函数拟合的曲线与扫描得到的势能函数差异较大, 说明四参数对亚稳态双原子分子(如本文的 VO²⁻ 和 VO²⁺ 分子离子)势能函数拟合是不适合的. 本文的研究结果为进一步分析钒的氧化和催化作用的机理以及为通过研究气态钒氧化物的光谱来确定样品中 VO 分子离子的状态实验提供了理论依据.

2. VO^{n±} (n = 0, 1, 2) 的离解极限

为了准确表达双原子分子的势能函数, 需先确定正确的离解极限和可能的电子状态. V 原子和 O 原子的基态电子状态分别为 ⁴F_{3/2} 和 ³P₂. 根据原子分子反应静力学原理^[9], 由分离原子法可构造出基态 V 原子和基态 O 原子结合为 VO 分子时可能形成的电子状态, 它们属于 C_{∞h} 点群, 将这两个原子的原子群的表示分解为 C_{∞h} 群, 通过群的直积分解可得到基态 V 原子和基态 O 原子结合为 VO 分子的可能电子状态. 相关群的分解和直积过程如下:

* 国家自然科学基金(批准号: 10376022)和四川省教育厅自然科学基金重点项目(批准号: 2005A195)资助的课题.

† E-mail: shengxiaohong@163.com

$$\begin{aligned}
 & {}^4F_u \longrightarrow {}^4\Sigma_u^+ + {}^4\Pi_u + {}^4\Delta_u + {}^4\Phi_u, \\
 & {}^3P_g \longrightarrow {}^3\Sigma_g^- + \Pi_g, \\
 & ({}^4\Sigma_u^+ + {}^4\Pi_u + {}^4\Delta_u + {}^4\Phi) \otimes ({}^3\Sigma_g^- + {}^3\Pi_g) \\
 & = {}^2A^{\prime 6}\Sigma^+ + 2^2A^{\prime 6}\Sigma^- + 3^2A^{\prime 6}\Pi \\
 & \quad + 3^2A^{\prime 6}\Delta + 2^2A^{\prime 6}\Phi + 2^2A^{\prime 6}\Gamma.
 \end{aligned}$$

由此可得二重态、四重态、六重态均为 VO 分子可能的电子多重性. 用 B3LYP/6-311++G(d,p) 密度泛函方法对 VO 分子可能的电子状态进行优化计算, 结果表明四重态的 VO 分子的优化能量比二重态和六重态的优化能量都低, 况且 VO 分子可能的电子状态中含有⁴Σ, 所以认为其基态电子状态为⁴Σ. 由于基态 VO 分子分解为基态 V 原子和基态 O 原子的通道, 符合能量最低原理. 而其他的离解通道, 不满足能量最低原理或它们的原子群表示的分解与直积不能得到⁴Σ 分子电子状态. 因此确定出 VO(X⁴Σ) 的离解极限为

$$VO(X^4\Sigma) \rightarrow V(^4F_u) + O(^3P_g).$$

同理可得 VO⁻, VO⁺, VO²⁻ 和 VO²⁺ 的离解极限分别为

$$\begin{aligned}
 VO^-(X^3\Sigma) & \rightarrow V(^4F_u) + O(^2P_u), \\
 VO^+(X^3\Sigma) & \rightarrow V(^3F_g) + O(^3P_g), \\
 VO^{2-}(X^4\Sigma) & \rightarrow V(^7S_g) + O(^2P_u), \\
 VO^{2+}(X^2\Sigma) & \rightarrow V(^3F_g) + O(^4S_u).
 \end{aligned}$$

3. VO^{n±} (n = 0, 1, 2) 的势能函数、光谱数据和力常数

用 B3LYP/6-311++G(d,p) 和相对论有效实势对 VO^{n±} (n = 0, 1, 2) 可能的电子状态分别进行优化, 确定其基态电子状态, 并将计算得到的 VO^{n±} (n = 0, 1, 2) 不同核间距的势能值分别用四参数 Murrell-Sorbie 函数和七参数 Murrell-Sorbie 函数拟合, 得到 VO^{n±} (n = 0, 1) 的势能函数曲线如图 1—图 3 所示. 拟合得到的相应拟合参数、平衡距离、离解能、力常数和光谱数据如表 1—表 3 所列, 表中方括号内为文献 [8] 中的实验值, 圆括号内为优化得到的红外光谱强度值, 单位为 km/mol. 方法 A 和方法 B 分别表示七参数法拟合和四参数法拟合, 且方法 A 和方法 B 均用 6-311++G(d,p) 基组优化和计算; 方法 C 和方法 D 分别表示七参数法拟合和分析势能函数拟合, 方法 C 和方法 D 均用相对论有效实势 (Lan12dz 基组) 优化和计算势能. 对 2 价亚稳态分子离子, 还用

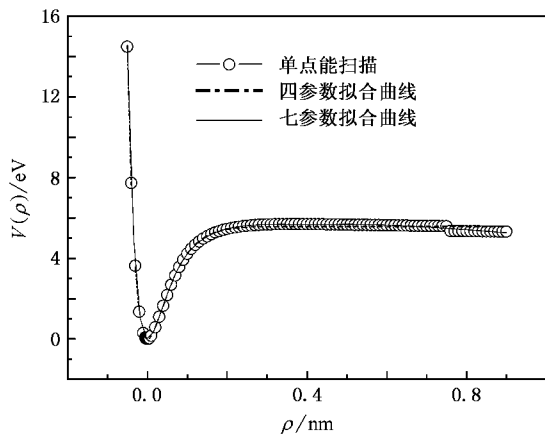


图 1 VO⁻ 的势能曲线

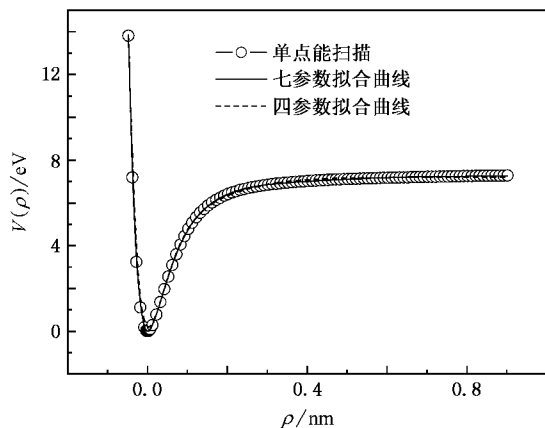


图 2 VO 的势能曲线

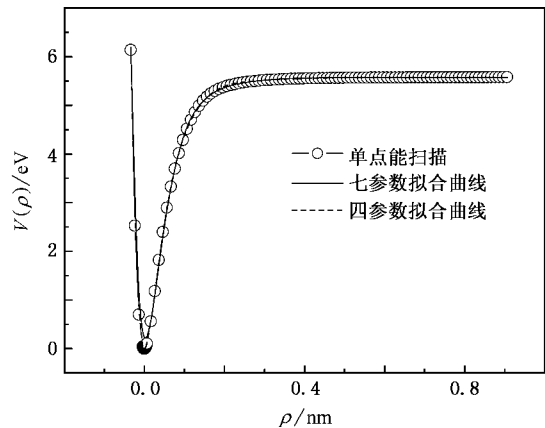
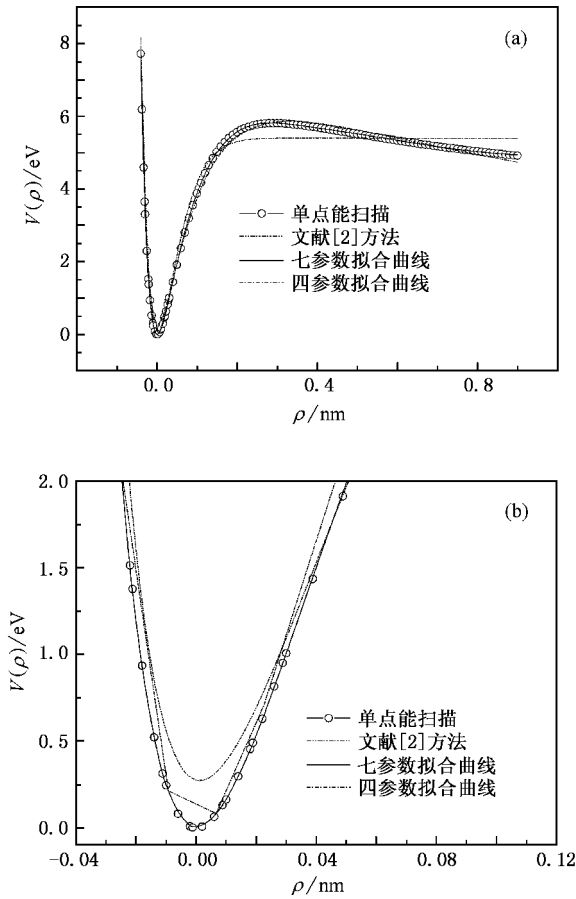
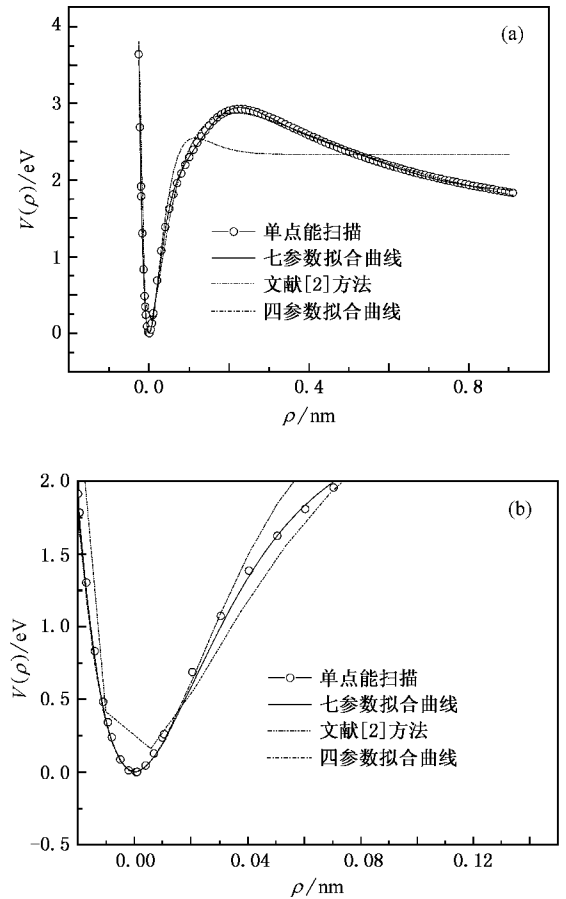


图 3 VO⁺ 的势能曲线

文献 [2] 提出的分析势能函数进行了拟合, 绘出其势能曲线如图 4 和图 5 所示. 拟合得到的相应拟合参数、平衡距离、离解能、力常数和光谱数据如表 4 和表

图 4 VO_2^- 的势能曲线 (a) 和在最低点附近的放大图 (b)图 5 VO_2^+ 的势能曲线 (a) 和在最低点附近的放大图 (b)

5 所列. 四参数 Murrell-Sorbie 函数、七参数 Murrell-Sorbie 函数和文献 [2] 的分析势能函数分别为

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho),$$

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3 + a_4\rho^4 + a_5\rho^5 + a_6\rho^6)\exp(-a_1\rho),$$

$$V = \frac{a_1}{\rho - a_2} - \frac{a_3}{(\rho + a_4)^2}.$$

这里 $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ 为拟合常数, D_e 为离解能, $\rho = R - R_e$, 其中 R 为核间距, R_e 为平衡核间距. 双原子分子的势能函数分为三种情况. 一是有一个极小值和无穷远处的极大值 称为稳定状态; 二是有一个极小值和一个不在无穷远处的极大值(“火山口”型) 称为亚稳态; 三是只有无穷远处的一个极小值 称为不稳定的离解状态. 图 4 和图 5 分别为 VO_2^- 和 VO_2^+ 分子的势能函数曲线, 它们呈现“火山口”型, 为亚稳定状态, 用七参数 Murrell-Sorbie 函数拟合的曲线与势能函数符合很好, 它优于文献 [2] 提出的分析势能函数, 见图 4(b) 和图 5(b). 如果用通

常的四参数 Murrell-Sorbie 函数拟合扫描得到的能量与核间距关系差异较大, 说明四参数对 VO_2^- 和 VO_2^+ 分子的拟合是不适合的.

四参数 Murrell-Sorbie 函数为

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2),$$

$$f_3 = 2D_e(-a_1^3 + 3a_1a_2 - 3a_3),$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3).$$

七参数 Murrell-Sorbie 函数为

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2),$$

$$f_3 = 2D_e(-a_1^3 + 3a_1a_2 - 3a_3),$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3 - 24a_4).$$

文献 [2] 的分析势能函数为

$$f_2 = \frac{2a_1}{(-a_2)^3} - \frac{6a_3}{a_4^4},$$

$$f_3 = -\frac{6a_1}{(-a_2)^4} + \frac{24a_3}{a_4^5},$$

$$f_4 = -\frac{24a_1}{(-a_2)^5} - \frac{120a_3}{a_4^6}.$$

力常数与光谱常数的关系如下:

$$B_e = \frac{h}{8\pi c\mu R_e^2},$$

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_2}{\mu}},$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e}{\omega_e} \left(\frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right),$$

$$\omega_e \chi_e = \frac{B_e}{8} \left[-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2} \right)^2 \right].$$

根据以上这些关系计算出 VO^{n±}(n = 0, 1, 2) 分子的力常数和光谱数据(表 1—表 5). 从表中可见: 四参数 Murrell-Sorbie 函数和七参数 Murrell-Sorbie 函数拟合得到的中性 VO 分子的力常数、光谱数据与实验值相符得非常好. 而用相对论有效实势得到的离解能与实验值差异较大, 但得到的光谱数据较好, 运算速度较快. 我们选择了很多方法和基组, 结果只有 6-311++G(d,p) 基组得到的离解能与实验值相符很好, 运算时间也能接受. 准确计算离解

表 1 VO⁻(X³Σ) 的解析势能函数的参数、力常数和光谱数据

| 方法 | R _e /10 ⁻¹ nm | D _e /eV | a ₁ /10 ¹ nm ⁻¹ | a ₂ /10 ² nm ⁻² | a ₃ /10 ³ nm ⁻³ | a ₄ /10 ⁴ nm ⁻⁴ | a ₅ /10 ⁵ nm ⁻⁵ | a ₆ /10 ⁶ nm ⁻⁶ |
|----|-------------------------------------|--------------------|--|--|--|--|--|--|
| A | 1.60472 | 4.96823 | 1.24362 | -3.60035 | 2.97318 | -1.35725 | 0.29449 | -0.02766 |
| B | | 5.58197 | 3.00584 | 0.70737 | 0.1185 | | | |
| C | 1.63069 | 5.43925 | 1.44697 | -2.95917 | 2.3367 | -0.97175 | 0.19088 | -0.01596 |

| 方法 | f ₂ /10 ⁻¹⁶ J·nm ⁻² | f ₃ /10 ⁻¹⁵ J·nm ⁻³ | f ₄ /10 ⁻¹⁴ J·nm ⁻⁴ | ω _e (拟合)/cm ⁻¹ | ω _e (计算)/cm ⁻¹ | ω _e χ _e /cm ⁻¹ | B _e /cm ⁻¹ | α _e /cm ⁻¹ |
|----|--|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|---|----------------------------------|----------------------------------|
| A | 6.96293 | -38.64677 | 129.53880 | 985.22 | 989.32(199.79) | 5.66644 | 0.53768 | 0.0034665 |
| B | 6.81519 | -37.80347 | 158.07750 | 974.71 | | 4.86094 | 0.53768 | 0.0035006 |
| C | 6.98232 | -39.88774 | 167.29598 | 986.43 | 987.54(182.90) | 5.26513 | 0.520521 | 0.0034694 |

表 2 VO⁰(X¹Σ) 的解析势能函数的参数、力常数和光谱数据

| 方法 | R _e /10 ⁻¹ nm | D _e /eV | a ₁ /10 ¹ nm ⁻¹ | a ₂ /10 ² nm ⁻² | a ₃ /10 ³ nm ⁻³ | a ₄ /10 ⁴ nm ⁻⁴ | a ₅ /10 ⁵ nm ⁻⁵ | a ₆ /10 ⁶ nm ⁻⁶ |
|----|-------------------------------------|--------------------|--|--|--|--|--|--|
| A | 1.58015 | 7.25657 | 1.85639 | -1.54582 | 1.09271 | -0.11428 | -0.06897 | 0.02547 |
| | [1.5893] | [7.4442] | | | | | | |
| C | 1.60683 | 6.87626 | 2.18948 | -0.89879 | 0.90887 | -0.08274 | -0.05885 | 0.03665 |
| B | | 7.19294 | 1.97871 | -1.36184 | 0.83774 | | | |

| 方法 | f ₂ /10 ⁻¹⁶ J·nm ⁻² | f ₃ /10 ⁻¹⁵ J·nm ⁻³ | f ₄ /10 ⁻¹⁴ J·nm ⁻⁴ | ω _e (拟合)/cm ⁻¹ | ω _e (计算)/cm ⁻¹ | ω _e χ _e /cm ⁻¹ | B _e /cm ⁻¹ | α _e /cm ⁻¹ |
|----|--|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|---|----------------------------------|----------------------------------|
| A | 7.60137 | -42.51798 | 172.35354 | 1029.4 | 1040.41 | 5.10058 | 0.554528 | 0.00348815 |
| | | | | | (256.05) | | | |
| C | 7.26184 | -42.14330 | 187.72167 | 1008.1032 | 1014.4 | 5.2614 | 0.538357 | 0.0036369 |
| | | | | | (211.78) | | | |
| B | 7.65110 | -42.28236 | 172.58680 | 1032.8 | | 4.90542 | 0.554528 | 0.0034136 |
| | 7.439 | | | 1011.3 | | 4.86 | 0.54825 | 0.00352 |

表 3 VO⁺(X³Σ) 的解析势能函数的参数、力常数和光谱数据

| 方法 | R _e /10 ⁻¹ nm | D _e /eV | a ₁ /10 ¹ nm ⁻¹ | a ₂ /10 ² nm ⁻² | a ₃ /10 ³ nm ⁻³ | a ₄ /10 ⁴ nm ⁻⁴ | a ₅ /10 ⁵ nm ⁻⁵ | a ₆ /10 ⁶ nm ⁻⁶ |
|----|-------------------------------------|--------------------|--|--|--|--|--|--|
| A | 1.53674 | 5.57882 | 2.64107 | -1.52371 | 0.14817 | 1.49675 | -0.99085 | 0.20619 |
| B | | 5.57778 | 2.26466 | -2.11725 | 0.81992 | | | |
| C | 1.56796 | 4.73128 | 1.11449 | -3.80424 | 3.16304 | -1.1584 | 0.19243 | 0.01229 |

| 方法 | f ₂ /10 ⁻¹⁶ J·nm ⁻² | f ₃ /10 ⁻¹⁵ J·nm ⁻³ | f ₄ /10 ⁻¹⁴ J·nm ⁻⁴ | ω _e (拟合)/cm ⁻¹ | ω _e (计算)/cm ⁻¹ | ω _e χ _e /cm ⁻¹ | B _e /cm ⁻¹ | α _e /cm ⁻¹ |
|----|--|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|---|----------------------------------|----------------------------------|
| A | 8.95865 | -55.309494 | 252.86096 | 1117.5 | 1137.95 | 6.10989 | 0.582988 | 0.00399113 |
| | | | | | (89.12) | | | |
| B | 8.36762 | -50.866092 | 226.79506 | 1080.03 | | 5.96842 | 0.586299 | 0.00403681 |
| C | 6.70913 | -35.76880 | 131.70027 | 966.94 | 1090.05 | 4.79992 | 0.563004 | 0.00351370 |
| | | | | | (56.66) | | | |

表 4 $\text{VO}^{2+}(\text{X}^4\Sigma)$ 的解析势能函数的参数、力常数和光谱数据

| 方法 | $R_e/10^{-1} \text{ nm}$ | D_e/eV | $a_1/10^1 \text{ nm}^{-1}$ | $a_2/10^2 \text{ nm}^{-2}$ | $a_3/10^3 \text{ nm}^{-3}$ | $a_4/10^4 \text{ nm}^{-4}$ | $a_5/10^5 \text{ nm}^{-5}$ | $a_6/10^6 \text{ nm}^{-6}$ |
|----|--------------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| A | 1.61155 | 4.181402 | 1.41058 | -3.05793 | 2.56844 | -1.49789 | 0.3682 | -0.04066 |
| B | | 5.40521 | 2.44923 | -0.84808 | -0.00019 | | | |
| C | 1.63271 | 3.93076 | 1.38716 | -4.20189 | 3.71997 | -1.85581 | 0.42225 | -0.04481 |
| D | | | 35.70689 | -0.88709 | 136.41999 | 1.81684 | | |

| 方法 | $f_2/10^{-16} \text{ J}\cdot\text{nm}^{-2}$ | $f_3/10^{-15} \text{ J}\cdot\text{nm}^{-3}$ | $f_4/10^{-14} \text{ J}\cdot\text{nm}^{-4}$ | $\omega_e(\text{拟合})/\text{cm}^{-1}$ | $\omega_e(\text{计算})/\text{cm}^{-1}$ | $\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$ | B_e/cm^{-1} | α_e/cm^{-1} |
|----|---|---|---|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|----------------------|---------------------------|
| A | 6.25186 | -36.17773 | 132.54259 | 933.56 | 949.09(27.78) | 5.9899828 | 0.5331289 | 0.00385171 |
| B | 6.6395 | -36.239799 | 146.35078 | 963.83 | | 4.729786 | 0.5331289 | 0.00399459 |
| C | 6.50443 | -39.44375 | 174.14590 | 952.08 | 973.18(117.46) | 5.971915 | 0.51923 | 0.00390836 |
| D | 4.35471 | -28.93198 | 177.01843 | 779.016 | | 5.69535 | 0.51923 | 0.00543173 |

表 5 $\text{VO}^{2+}(\text{X}^2\Sigma)$ 的解析势能函数的参数、力常数和光谱数据

| 方法 | $R_e/10^{-1} \text{ nm}$ | D_e/eV | $a_1/10^1 \text{ nm}^{-1}$ | $a_2/10^2 \text{ nm}^{-2}$ | $a_3/10^3 \text{ nm}^{-3}$ | $a_4/10^4 \text{ nm}^{-4}$ | $a_5/10^5 \text{ nm}^{-5}$ | $a_6/10^6 \text{ nm}^{-6}$ |
|----|--------------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| A | 1.49417 | 1.7822 | 1.56696 | -12.20256 | 16.30282 | -10.62726 | 2.77689 | -0.29532 |
| B | | 2.32424 | 3.00145 | -6.11018 | -0.00551 | | | |
| C | 1.53689 | 0.53917 | 1.62171 | -33.26165 | 51.86773 | -38.0678 | 10.79257 | -1.23287 |
| D | | | 22.27523 | -0.75696 | 64.70979 | 1.52273 | | |

| 方法 | $f_2/10^{-16} \text{ J}\cdot\text{nm}^{-2}$ | $f_3/10^{-15} \text{ J}\cdot\text{nm}^{-3}$ | $f_4/10^{-14} \text{ J}\cdot\text{nm}^{-4}$ | $\omega_e(\text{拟合})/\text{cm}^{-1}$ | $\omega_e(\text{计算})/\text{cm}^{-1}$ | $\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$ | B_e/cm^{-1} | α_e/cm^{-1} |
|----|---|---|---|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|----------------------|---------------------------|
| A | 7.66985 | -62.88748 | 282.89649 | 1034.02 | 1186.8(32.7) | 13.00879 | 0.62018 | 0.006882 |
| B | 7.90545 | -61.10233 | 336.49535 | 1049.79 | | 9.86523 | 0.62018 | 0.006264 |
| C | 5.97386 | -55.57898 | 345.78843 | 912.42 | 991.06(5.56) | 14.94547 | 0.585997 | 0.008505 |
| D | 4.88663 | -34.82896 | 244.85573 | 825.22 | | 5.97933 | 0.58600 | 0.006620 |

能对化学反应的热力学函数研究具有重要意义. 本文采用 B3LYP 方法, 分别用 6-311 + + $\text{G}(\text{d}, \text{p})$ 基组和相对论有效实势 (Lan12dz 基组) 对 VO 分子离子进行优化计算, 其中 6-311 + + $\text{G}(\text{d}, \text{p})$ 基组得到的势能函数及四参数 Murrell-Sorbie 函数、七参数 Murrell-Sorbie 函数拟合结果见图 1—图 5. 从图 4 和图 5 可以看出: 对二价 VO 分子离子其势能函数曲线用七参数 Murrell-Sorbie 函数拟合的效果最好, 特别是在能量最低点附近和能量最高点附近, 而用文献 [2] 的分析势能函数 (analytical function) 拟合也能

得到较好的拟合效果, 但是用四参数 Murrell-Sorbie 函数拟合是不适合的. 其他三个分子离子用四参数 Murrell-Sorbie 函数与七参数 Murrell-Sorbie 函数拟合效果一致.

4. $\text{VO}^{n+} (n = 0, 1, 2)$ 的能级

本文采用 B3LYP 和相对论有效实势 (Lan12dz 基组) 研究了 $\text{VO}^{n+} (n = 0, 1, 2)$ 分子的能级分布情况和密立根电荷分布 (表 6). 最高占据轨道 (HOMO)

表 6 相对论有效实势下计算得到的 $\text{VO}^{n+} (n = 0, 1, 2)$ 的能级参数、偶极矩和密立根布居数

| 分子离子 | $E_i/\text{a. u.}$ | $E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$ | $E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$ | E_{dip}/eV | 电偶极矩/ 10^{-30} Cm | 密立根布居数 | |
|------------------------------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|
| | | | | | | V | O |
| $\text{VO}^{2+}(\text{X}^4\Sigma)$ | -146.42764006 | 5.4605 | 4.6730 | 0.7875 | 14.5504 | -1.484782 | -0.515218 |
| $\text{VO}^-(\text{X}^3\Sigma)$ | -146.56587328 | 2.8975 | 0.8751 | 2.0224 | 4.084159 | -0.491829 | -0.508171 |
| $\text{VO}(\text{X}^4\Sigma)$ | -146.52804739 | -2.8243 | -5.3046 | 2.4803 | 13.22248 | 0.397281 | -0.397281 |
| $\text{VO}^+(\text{X}^3\Sigma)$ | -146.24940265 | -9.9596 | -13.7777 | 3.8181 | 18.86905 | 1.200850 | -0.200850 |
| $\text{VO}^{2+}(\text{X}^2\Sigma)$ | -145.60943362 | -21.1071 | -26.1616 | 5.0545 | 14.13545 | 1.838808 | 0.161192 |

能量与最低空轨道(LUMO)能量差为能隙 E_{gap} . 从表 6 可以看出, 随着负电荷数的增加, HOMO 能量增加, VO^{2+} 的 HOMO 能量最低, 虽然它的总能量最高, 其电子不容易被激发, 它可能还是比较稳定的. 从密立根布居数随电荷的变化情况看, 主要还是钒失去电子. 从电偶极矩的变化看, VO^{2-} 和 VO^+ 的极性最强. 从能隙看, VO^{2+} 的电子最难被激发. 从总能量看, VO^- 的能量最低、最稳定. 从 HOMO 能量看, VO^{2+} 的电子最稳定.

5. 结 论

原子离子的正价数可以很高, 例如: Au 原子可以电离为 Au^{52+} , U 原子甚至可以电离为裸核. 而稳定的 +3, +4 价以上正分子离子很少存在, 这与分子内正电荷之间的排斥有关. 通常双原子分子或分子离子的势能曲线有一个势能极小的稳定态, 而 VO^{2+} 的势能曲线同时出现极大和极小. 势能极小是核排斥与化学键力平衡所致, 势能极大是化学键力、核间排斥力与负电荷之间的库仑排斥力平衡所致. 按 $VO^{2+} \rightarrow VO^+ \rightarrow VO \rightarrow VO^- \rightarrow VO^{2-}$ 的顺序, 分子离

子的总电子数逐渐增加, 极小值点的平衡核间距逐渐增加, 极小值点的能量以 VO^- 最低. 虽然负分子离子能量低, 但是随着分子离子的总电子数逐渐减少, HOMO 能量却反而迅速降低, 特别是 +1 价到 +2 价变化非常大. 综合来看, +2 价分子离子更稳定. 分子稳定与否不能只看总能量的高低, 还应该考虑 HOMO 能量、LUMO 能量、能隙和电偶极矩.

本文提出用七参数 Murrell-Sorbie 势拟合 VO^{2-} 和 VO^{2+} 分子亚稳态双原子分子离子势能函数, 发现其拟合曲线与势能函数符合得很好. 该方法优于文献 [2] 提出的分析势能函数. 如果用通常的四参数 Murrell-Sorbie 函数拟合的曲线与扫描得到的势能函数差异较大, 特别是在核间距较大时, 说明四参数对 VO^{2-} 和 VO^{2+} 的势能函数拟合是不适合的.

对 $VO^{n\pm}$ ($n=0, 1, 2$) 的势能函数与光谱的研究, 为进一步开展对钒的氧化和催化作用机理研究以及为通过测量钒氧化物的光谱来确定样品中的 VO 分子离子的状态提供了理论参考. 同样为钒氧化物的结构、频率和化学反应的热力学函数研究提供了理论支持.

- [1] Greenwood N N, Earnshaw A 1997 *Chemistry of the Elements* (2nd ed)(Butterworth, Heinemann: Elsevier)
- [2] Wang H Y, Zhu Z H 2003 *Chin. Phys.* **12** 154
- [3] Hu M H, Wang Z W 2004 *Chin. Phys.* **13** 1246
- [4] Zhang S M, Wu X J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2137 (in Chinese) [张穗萌、吴兴举 2001 物理学报 **50** 2137]
- [5] Luo D L, Meng D Q, Zhu Z H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2438 (in Chinese) [罗德礼、蒙大桥、朱正和 2003 物理学报 **52** 2438]
- [6] Li Q, Zhu Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 102 (in Chinese) [李

权、朱正和 2006 物理学报 **55** 102]

- [7] Shen X H, Gao T, Luo S Z *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1113 (in Chinese) [谯晓洪、高 涛、罗顺忠等 2006 物理学报 **55** 1113]
- [8] Lide D R 2004 *Hand Book of Chemistry and Physics* (84th ed) (Boca Raton: CRC Press)
- [9] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Statics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和 1996 原子分子反应静力学(北京 科学出版社)]

Study on potential energy functions and spectrum constants of $VO^{n\pm} (n = 0, 1, 2)^*$

Du Quan¹⁾ Wang Ling³⁾ Shen Xiao-Hong^{1)†} Gao Tao²⁾

¹⁾ *Institute of Applied Physics, Xihua University, Chengdu 610039, China*

²⁾ *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*

³⁾ *Institute of Applied Chemistry, Xihua University, Chengdu 610039, China*

(Received 11 November 2005; revised manuscript received 6 June 2006)

Abstract

The potential energy functions and spectrum constants of $VO^{n\pm} (n = 0, 1, 2)$ have been analyzed by the density functional method (B3LYP/6-311++G(d,p)) and using the relativistic effective core potential (LanL2dz). The results show that all of them can exist stably. Their ground electronic states are $^4\Sigma (VO^{2-})$, $^3\Sigma (VO^-)$, $^4\Sigma (VO)$, $^3\Sigma (VO^+)$ and $^2\Sigma (VO^{2+})$. Among them, the potential energy curves of VO^{2+} and VO^{2-} have the form of a volcanic crater. The molecules of VO^{2+} and VO^{2-} are in meta-stable states. The potential energy curves of VO^{2+} and VO^{2-} have been fitted with the seven-parameter Murrell-Sorbie functions. It has been found that the fitting curves of the meta-stable ions VO^{2+} and VO^{2-} are well in accordance with their potential energy curves. However, the four-parameter Murrell-Sorbie functions are not suitable for VO^{2+} and VO^{2-} . At the same time, the effect of charge on the potential energy functions and energy levels have been discussed.

Keywords : molecular ions, density functional theory, potential energy function, energy level

PACC : 3110, 3120D, 3420

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10376022) and the Key Program of the Natural Science Foundation of Education Bureau of Sichuan Province, China (Grant No. 2005A195).

† E-mail : shengxiaohong@163.com