

TiO, O₂ 和 TiO₂ 的分析势能函数及光谱研究*谌晓洪¹⁾²⁾ 蒋燕¹⁾ 刘议蓉¹⁾ 王玲¹⁾ 杜泉^{1)2)†} 王红艳³⁾

1) (西华大学先进计算研究中心, 成都 610039)

2) (西华大学物理与化学学院, 成都 610039)

3) (西南交通大学理学院, 成都 610031)

(2011 年 1 月 17 日收到; 2011 年 3 月 3 日收到修改稿)

用 Gaussian09 程序包的密度泛函理论 DFT 方法, 在 BP86/6-311++g(d,p) 水平上对 O₂, TiO 和 TiO₂ 分子进行了优化. 得到该系列分子的基态电子态分别为: O₂($X^3\Sigma_g^-$), TiO($X^3\Pi_g$), TiO₂($\tilde{X}^1A_1$), TiO₂ 分子的稳定构型为 C_{2v} 构型. 用 Murrell-Sorbie 势能函数对 TiO 和 O₂ 分子的扫描势能点进行拟合, 其扫描点都与四参数 Murrell-Sorbie 函数拟合曲线符合得很好, 在此基础上推导出它们的光谱数据和力常数. 用多体项展开理论导出 TiO₂ 分子的全空间解析势能函数, 在固定键角 $\angle\text{OTiO}=110.5^\circ$ 的情况下, $R_{\text{Ti-O}}=0.1652\text{ nm}$ 处存在一个深度为 15.09 eV 的势阱, 表明在该处易形成稳定的 TiO₂ 分子.

关键词: TiO, O₂ 和 TiO₂, 密度泛函理论, 势能函数

PACS: 31.10.+z, 31.15.aa, 82.20.Kh

1 引言

常温下, 钛是银白色有光泽的金属, 质地非常轻盈, 有较强的韧性和耐腐蚀. 钛的氧化物作为催化剂, 被广泛研究. 实验上, TiO 分子的 $B^3\Pi \rightarrow X^3\Delta$ 和 $C^3\Delta \rightarrow X^3\Delta$ 跃迁吸收谱在天体物理化学中对冷星光谱分析时被发现^[1-4]. Namiki^[5] 在 Ar, TiC₄ 和 O₂ 的环境中通过 2.45 GHz 微波放电产生了 TiO 分子. 二氧化钛俗称钛白, 1972 年 Fujishima 和 Honda^[6] 在研究半导体氧化物对光的反应时, 第一次发现了二氧化钛的光催化效应. 此后二氧化钛一直是一个研究热点. 固体 TiO₂ 样品是一种雪白粉末, 不透光, 粘附力强, 不易起化学变化. 钛白无毒, 熔点很高, 被用来制造耐火玻璃、釉料、珐琅、陶土、耐高温的实验器皿等. 同时作为浅白色的导电金属氧化物粉末, 纳米二氧化钛被广泛地用于电子工业和航天航空工业, 而且当超细 TiO₂ 与铝粉颜料以一定比例混合后所形成的涂层从不

同的方向均能观察到不同的闪色. 这一独特的光学性能使超细 TiO₂ 备受汽车行业的青睐而一跃成为当代高档次的颜料. TiO₂ 在化妆品、抗紫外线吸收剂、功能陶瓷、气敏传感器件等方面都具有广阔的应用前景. TiO₂ 以三种不同的形式存在于金红石、锐钛矿和板钛矿中, 它是一种很好的聚合物填充料. 陈明亮等^[7], 孙奉玉和吴鸣^[8] 已对二氧化钛的合成、表征和光催化性能进行了分析. 但对于 TiO₂ 分子的分析势能函数和光谱数据的研究尚未见报道. 因此研究 TiO₂ 的势能函数, 对二氧化钛的应用有参考价值.

分子势能函数是研究分子动力学的基础, 是物理化学的重要研究课题之一, 在解释分子现象, 如光谱性质、分子结构等方面有实用价值. 势能函数多体项展开理论^[9] 是研究分子结构和多原子分子解析势能函数的方法之一, 该方法已经广泛应用于过渡金属和某些短周期元素形成的化合物上, 并取得了较好的成果. 本文用 Gaussian09 程序包的密度

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974161)、四川省科技厅科技支撑计划 (批准号: 2009GZ0237) 和四川省教育厅重点实验室基金 (批准号: 10ZX012) 资助的课题.

† E-mail: shengxiaohongb@163.com

泛函理论 (DFT) 方法, 在 Linux 环境下, 在 BP86/6-311++g(d, p) 水平上对 O_2 , TiO 和 TiO_2 分子进行了理论计算. 用 Murrell-Sorbie 势能函数对 O_2 , TiO 势能点进行拟合, 得到拟合曲线, 分析势能函数和双原子分子的光谱数据. 结合 TiO_2 基态结构参数, 利用多体项展开理论方法推导出 TiO_2 分子的全空间解析势能函数, 进一步再现了 TiO_2 分子结构. 为了解 TiO_2 分子性质、结构、光谱分析和催化机理提供了重要的理论数据.

2 理论计算

2.1 TiO, O_2 和 TiO_2 的结构

Gaussian09 程序包的 BP86/6-311++g(d, p) 水平, 对双原子分子 Ti—O 和 O—O 多重性取 1, 3, 5, 7, 9 的多种情况进行几何结构优化和频率计算, 得到 TiO 和 O_2 分子的基态平衡几何构型. 计算结果表明: TiO 分子最低能量结构为 3 重态, 该方法计算得其能量为 -924.8065539 a.u., 其平衡核间距为 $R_e^0 = 0.1619$ nm, 谐振频率 1013.4 cm^{-1} , 其电子态为 $^3\Pi_g$, 与实验值^[10-12]: 平衡核间距为 0.1620 nm 和谐振频率为 924.2 cm^{-1} 非常符合; 本文计算得 O_2 分子最低能量结构为 3 重态结构, 其能量为 -150.3799728 a.u., O—O 键长为 0.1223 nm, 谐振频率 1520.4 cm^{-1} , 基态电子态为 $^3\Sigma_g$, 与实验值^[10-12]: 平衡核间距 0.1207 nm 和谐振频率 1580.2 cm^{-1} 符合得很好. 说明用本文选择的方法和基组, 研究钛氧化物结构和频率是合适的.

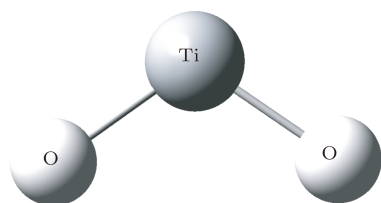


图1 TiO_2 分子结构示意图

对 TiO_2 分子, 用 CCSD, BP86 和 B3LYP 等在 6-311++g(d, p) 水平上, 对其 Ti—O—O 和 O—Ti—O 的直线型、非直线型以及后者两个键长相等和不相等、多重性取 1, 3, 5, 7, 9 的多种情况进行几何结构优化和频率计算. 计算结果表明: 该分

子的最低能量结构具有 C_{2v} 对称性, 电子态为 1A_1 . 其平衡核间距 R_{Ti-O} , R_{O-O} , 键角 $\angle OTiO$, 离解能 D_e 和基态振动频率 ν_1 , ν_2 , ν_3 见表 1, 表 2 和图 1. CCSD, BP86 和 B3LYP 三种方法预测的结果是基本一致的. 鉴于前面一致使用 BP86 方法, 故表 2 只列出了 BP86 方法下 TiO_2 分子的键长、键角、离解能和力常数等参数.

表1 三种不同方法下 TiO_2 分子的各项数值

方法	R_{Ti-O}/nm	R_{O-O}/nm	$\angle OTiO(^{\circ})$	$E/a.u.$
CCSD	0.1632	0.2727	113.3	-998.126
BP86	0.1652	0.2714	110.5	-1000.138
B3LYP	0.1640	0.2716	111.8	-1000.004

表2 BP86 方法下 TiO_2 的参量

物理量/单位	数值
键长/nm	$R_{Ti-O} = 0.1652$ $R_{O-O} = 0.2714$
键角/ $^{\circ}$	$\angle OTiO = 110.5$
离解能/eV	15.09
力常数	$f_{11} = f_{22} = 0.422$ a.u., $f_{21} = 0.047$ a.u., $f_{44} = 0.258$ a.u.
振动频率/ cm^{-1}	$\nu_1 = 338$, $\nu_2 = 948$, $\nu_3 = 986$

2.2 TiO, O_2 和 TiO_2 分子的离解极限

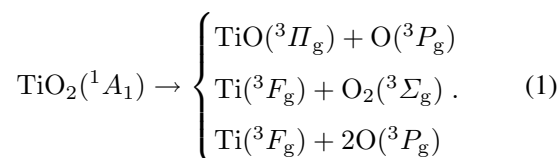
BP86/6-311++g(d, p) 水平计算得到 TiO 的基态电子态为 $^3\Pi_g$. 根据原子分子反应静力学原理^[13], Ti 原子的基态为 3F_g , O 原子的基态为 3P_g , 这两个原子群, 分别分解为 $C_{\infty v}$ 群的表示: $^3\Sigma_g^- + ^3\Pi_g + ^3\Delta_g + ^3\Phi_g$ 和 $^3\Sigma_g^- + ^3\Pi_g$, 其直积为 $(^3\Sigma_g^- + ^3\Pi_g + ^3\Delta_g + ^3\Phi_g) \otimes (^3\Sigma_g^- + ^3\Pi_g) = ^{1,3,5}\Sigma_g^- + ^{1,3,5}\Pi_g + ^{2,1,3,5}\Sigma_g^+ + ^{1,3,5}\Delta_g + ^{2,1,3,5}\Phi_g + ^{1,3,5}\Gamma_g$, 其中包括了 $^3\Pi_g$, 与计算判断的 TiO 分子基态 $^3\Pi_g$ 一致. 所以 $TiO(^3\Pi_g) \rightarrow Ti(^3F_g) + O(^3P_g)$ 是合理的离解通道.

对于 O_2 分子, BP86/6-311++g(d, p) 水平计算得到它的基态电子态为 $^3\Sigma_g$. O 的基态为 3P_g , 可分解为 $D_{\infty H}$ 群的表示: $^3\Sigma_g^- + ^3\Pi_g$, 其直积为 $(^3\Sigma_g^- + ^3\Pi_g) \otimes (^3\Sigma_g^- + ^3\Pi_g) = ^{2,1,3,5}\Sigma_g^+ + ^{2,1,3,5}\Pi_g + ^{1,3,5}\Delta_g + ^{1,3,5}\Sigma_g$, 其中包括了 $^3\Sigma_g$, 与计算判断的 O_2 分子基态 $^3\Sigma_g$

一致. 所以 $O_2(^3\Sigma_g) \rightarrow O(^3P_g) + O(^3P_g)$ 是合理的离解通道.

计算得到 TiO_2 的基态为 1A_1 , O 原子基态为 3P_g , TiO 分子基态为 $^3\Pi_g$. 将该 $C_{\infty v}$ 群的群表示分解为 C_{2v} 群的可约表示为 $^3B_1 + ^3B_2$, 而 3P_g 可以分解为 C_{2v} 分子群中的不可约表示为 $^3P_g \rightarrow ^3A_2 + ^3B_1 + ^3B_2$. O 原子与 TiO 分子形成 TiO_2 分子时, 其对称性会进一步降低, 根据原子分子反应静力学^[13], 基态的 $O(^3P_g)$ 原子和基态的 $TiO(^3\Pi_g)$ 分子分解为 C_{2v} 不可约表示的直积, 并约化表示为 $(^3A_2 + ^3B_1 + ^3B_2) \otimes (^3B_1 + ^3B_2) = ^{1,3,5}B_2 + ^{1,3,5}A_1 + ^{1,3,5}B_1 + ^{1,3,5}A_2$, 其中包括 1A_1 , 与计算判断的基态 TiO_2 的电子态一致. 由于 O 和 TiO 都为基态, 所以离解通道 $TiO_2(^1A_1) \rightarrow O(^3P_g) + TiO(^3\Pi_g)$ 是可能的. 同理可得, 通道 $TiO_2(^1A_1) \rightarrow Ti(^3F_g) + O_2(^3\Sigma_g)$, $TiO_2(^1A_1) \rightarrow Ti(^3F_g) + 2O(^3P_g)$ 也是可能的.

根据微观过程的可逆性原理^[13], 基态 $TiO_2(^1A_1)$ 分子可能的离解极限为



2.3 TiO 和 O_2 分子的分析势能函数

用 BP86/6-311++g(d, p), 对基态 TiO 和 O_2 分子的几何结构优化并对基态进行单点能计算, 对得到的一系列单点势能值, 采用最小二乘法拟合为 4 参数 Murrell-Sorbie 势能函数形式^[9,14,15]:

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

式中 $\rho = R - R_e$, R 和 R_e 分别为核间距和平衡核间距. 拟合结果列于表 3. 从表 3 可以看出, 采用该方法和基组计算的平衡键长和离解能与实验值非常接近.

基于 4 参数 Murrell-Sorbie 势能函数, 根据参数 a_i 和 D_e 与力常数和光谱数据的关系, 计算

出 TiO 和 O_2 分子的力常数与光谱数据, 以及相关实验数据列于表 4. 通过表 4 中的比较可得: 用本文的 BP86/6-311++g(d, p) 方法得到的数据与实验值符合得很好.

表 3 TiO 和 O_2 分子 4 参数 Murrell-Sorbie 势能函数参数

参数	TiO	O_2
D_e/eV (本文)	7.305	7.838
D_e/eV ^[10]	6.942	5.080
R_e/nm (本文)	0.1619	0.1223
R_e/nm ^[10]	0.1620	0.1207
a_1/nm^{-1}	0.2137	0.4116
a_2/nm^{-2}	-0.0734	0.4133
a_3/nm^{-3}	0.0367	0.3862

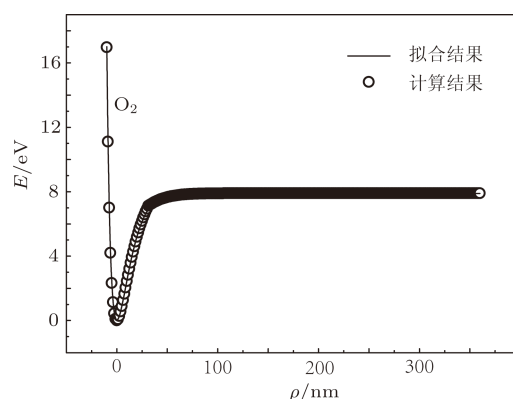


图 2 O_2 分子基态的势能曲线

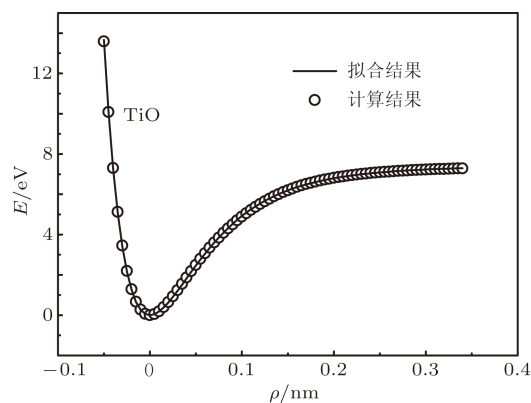


图 3 TiO 分子基态的势能曲线

表 4 TiO 和 O_2 分子的光谱数据和力常数

R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	$f_2/\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-4}$
O_2	1520.4	9.20	1.40	-0.03	10.90	76.07	505.33
$(O_2)^{[11]}$	1580.2	11.95	1.45	0.02			
TiO	999.9	4.30	0.50	-0.01	7.07	36.45	142.42
$(TiO)^{[12]}$	924.2	5.10					

图 2 和图 3 给出了 TiO 和 O₂ 分子的基态势能曲线. 从中可以看出: 在计算范围内扫描得到的能量点与拟合曲线重合, 拟合得到的离解能和平衡核间距与实验值符合得很好. 这说明拟合出的 4 参数 Murrell-Sorbie 势能函数能够正确描述基态 TiO 和 O₂ 分子的势能函数.

2.4 TiO₂ 分子多体项展开的分析势能函数

TiO₂ 基态分子为 C_{2v} 构型, 设基态原子能量为零, 则满足 (1) 式离解极限的多体项展开的分析势能函数应为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{TiO}}(R_1) + V_{\text{TiO}}(R_2) + V_{\text{OO}}(R_3) + V_{\text{TiO}_2}(R_1, R_2, R_3), \quad (3)$$

其中 $R_1 = R_2 = 0.1652 \text{ nm}$, $R_3 = 0.2714 \text{ nm}$, 内坐标 $\rho_i = R_i - R_i^0$ 可按下式变换为优化内坐标:

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{1/2} & \sqrt{1/2} \\ 0 & \sqrt{1/2} & \sqrt{1/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix},$$

(3) 式中 $V_{\text{TiO}_2}(R_1, R_2, R_3)$ 为三体项, 其形式为 [9,16,17]

$$V_{\text{TiO}_2}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (4)$$

(4) 式中 P 为对称内坐标 s_i 的多项式, T 为量程函数, 它们的形式分别表示为

$$P = C_1 + S_1 C_2 + S_2^2 C_3 + S_3 C_4 + S_3 S_1 C_5 + S_1^2 C_6 + S_3^2 C_7, \quad (5)$$

$$T = \left(1 - \tanh\left(\frac{\gamma_1 S_1}{2}\right)\right) \left(1 - \tanh\left(\frac{\gamma_3 S_3}{2}\right)\right), \quad (6)$$

其中 s_2 对 R_1, R_2 是交换反对称的, 但 R_1, R_2 交换后的分子结构是等同的. 为了满足这一物理意义, s_2 只能含偶次项. 式中有 7 个线性系数 ($C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7$) 和两个非线性系数 (γ_1, γ_3). 对势能表面进行非线性优化和使用表 2 的数据, 可以确定出两个非线性系数和 7 个线性系数, 其结果列于表 5 中.

得到一个较好的分析势能函数, 对研究原子和分子的碰撞和化学反应是有意义的. 绘出了基态 TiO₂ 分子的伸缩振动势能图和旋转势能图, 如图 4—6 所示 [18–20].

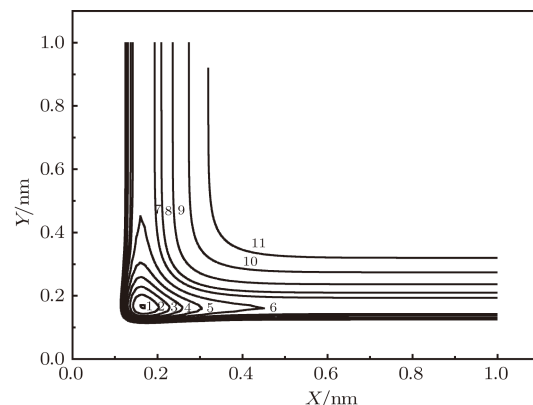


图 4 TiO₂ 分子伸缩振动势能图 其中数字分别为 1, -15.09 eV; 2, -13.5 eV; 3, -12.0 eV; 4, -10.5 eV; 5, -9.0 eV; 6, -7.5 eV; 7, -6.0 eV; 8, -5.0 eV; 9, -3.5 eV; 10, -2.0 eV; 11, -1.0 eV

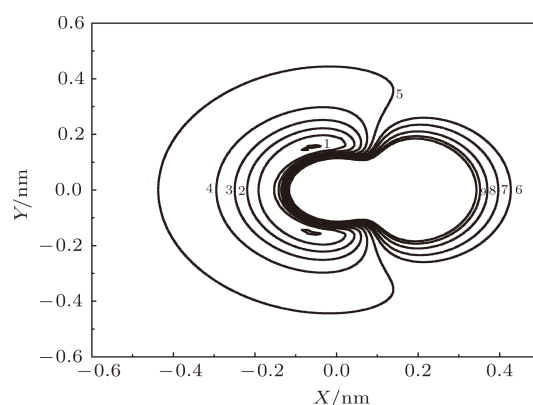


图 5 TiO₂ 分子旋转势能图 其中数字分别表示: 1, -15.09 eV; 2, -14.0 eV; 3, -13.0 eV; 4, -11.0 eV; 5, -9.0 eV; 6, -7.0 eV; 7, -5.0 eV; 8, -3.0 eV; 9, -1.0 eV

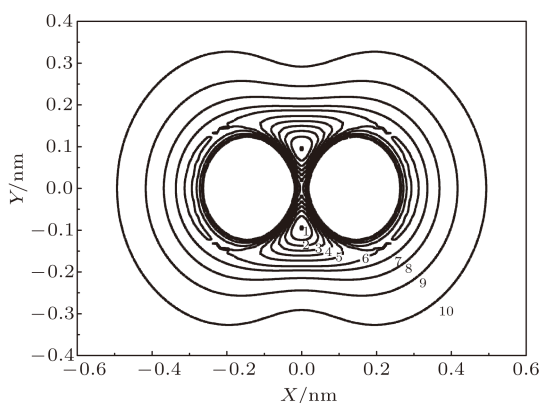


图 6 TiO₂ 分子旋转势能图 其中数字分别表示: 1, -15.0 eV; 2, -13.5 eV; 3, -12.0 eV; 4, -10.5 eV; 5, -9.0 eV; 6, -7.5 eV; 7, -5.0 eV; 8, -3.5 eV; 9, -2.0 eV; 10, -1.0 eV

图 4 是根据 TiO₂ 分子的解析势能函数在固定键角 $\angle \text{OTiO} = 110.5^\circ$ 的情况下, 绘制的 O—O 键对称伸缩振动的等势能面图. 从图 4 中看到, 其等值势能面再现了 TiO₂ 分子的 C_{2v} 结构的特征, 图中 $X = 0.1652 \text{ nm}$ 处存在一个势阱, 势阱深度

为 15.09 eV, 表示在该处易形成稳定的 TiO_2 分子, 这与优化计算结果相一致.

图 5 是将一个 Ti—O 键固定在 X 轴上, 让另一个 O 原子绕 Ti—O 键旋转时的等势能图. 图中正确反映了 TiO_2 分子的平衡结构特征, 在 $X = 0.0633 \text{ nm}$, $Y = 0.1589 \text{ nm}$ 处有一个极小值 15.09 eV, 这说明 O 原子从 Ti—O 键的 Ti 原子一侧接近时不存在势垒, 容易形成 TiO_2 稳定结构.

表 5 基态 $\text{TiO}_2(^1A_1)$ 分子的解析势能函数的参数

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	γ_1	γ_3
29.245	46.867	-0.664	-37.171	-36.798	26.643	11.871	1.85	0.925

3 结 论

1) 用 BP86/6-311++g(d, p) 对 TiO , O_2 和 TiO_2 分子的结构进行优化. 得到它们的基态电子态分别是: $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, $\text{TiO}(X^3\Pi_g)$ 和 $\text{TiO}_2(\tilde{X}^1A_1)$. TiO_2 分子的基态构型为 C_{2v} 构型, 基态 TiO_2 的参数为: 平衡核间距 $R_{\text{Ti—O}_1} = R_{\text{Ti—O}_2} = 0.1652 \text{ nm}$, $R_{\text{O—O}} = 0.2714 \text{ nm}$, $\angle\text{OTiO} = 110.5^\circ$, 完全离解能 $D_e = -15.09 \text{ eV}$, 振动频率 $\nu_1 = 338 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 948 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 986 \text{ cm}^{-1}$. 基态 TiO 的离解能为 7.305 eV, 平衡核间距 $R_{\text{Ti—O}} = 0.1619 \text{ nm}$, 与实验值 6.942 eV, 0.1620 nm 符合; O_2 分子的离解能 7.838 eV, 平衡核间距 0.1223 nm, 与实验值 5.080 eV, 0.1207 nm 相差甚小.

2) 用最小二乘法拟合了 TiO 和 O_2 分子的 4 参数 Murrell-Sorbie 函数, 并推导出了它们的光谱数据和力常数. O_2 的光谱数据: $\omega_e = 1520.4 \text{ cm}^{-1}$,

图 6 将 O—O 键固定在 X 轴上, 以 O—O 键的中点为原点, 让 Ti 原子绕 O—O 键旋转时的等势能图. 正确再现了平衡态 TiO_2 分子的 C_{2v} 结构, 当 Ti 原子旋转到垂直于 O—O 键, $X = 0.0 \text{ nm}$, $Y = 0.0942 \text{ nm}$ 时, 体系能量最低, 为 15.0 eV, 与 TiO_2 分子结构的优化及离解能的计算结果一致, 表明当 Ti 原子从垂直于 O—O 键靠近 O_2 分子时, 可生成稳定的 TiO_2 分子.

$\omega_e\chi_e = 9.20 \text{ cm}^{-1}$, $B_e = 1.40 \text{ cm}^{-1}$, 与相应的实验值 1580.161 cm^{-1} , 11.951 cm^{-1} , 1.45 cm^{-1} 符合. TiO 的光谱数据 $\omega_e = 999.9 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e\chi_e = 4.3 \text{ cm}^{-1}$, 接近实验值 924.2 cm^{-1} , 5.1 cm^{-1} . TiO 和 O_2 分子的势能扫描点都与 4 参数 Murrell-Sorbie 函数拟合曲线符合得很好.

3) 用多体项展开理论导出的 TiO_2 分子的分析势能函数, 精确反映了 TiO_2 分子的平衡结构、力学参数. 通过对势能函数曲面的分析可以看出: 固定键角 $\angle\text{OTiO} = 110.5^\circ$ 时, 在 $X = 0.1652 \text{ nm}$ 处存在一个深度为 15.09 eV 的势阱, 表明在该处易形成稳定的 TiO_2 分子; 固定 Ti—O 键时, 在 $X = -0.1633 \text{ nm}$, $Y = 0.1589 \text{ nm}$ 处存在 15.09 eV 的极小值, 表明 O 原子从 Ti—O 键中 Ti 原子的一侧接近时不存在势垒, 容易形成 TiO_2 稳定结构; 固定 O—O 键的情况下, 在 $X = 0 \text{ nm}$, $Y = 0.0942 \text{ nm}$ 处体系能量最低, 表明生成稳定的 TiO_2 分子的可能性.

- [1] Jorgensen U G 1994 *J. Astrophys.* **284** 179
- [2] Plez B 1998 *Astron. Astrophys.* **337** 495
- [3] Schiavon R P, Barbay B 2000 *J. Astrophys.* **532** 453
- [4] Allard F, Hauschildt P H, Schwenke D 2000 *J. Astrophys.* **540** 1005
- [5] Namiki K C, Hiroshi M, Haruhiko I 2003 *Chem. Phys. Lett.* **370** 62
- [6] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [7] Chen M L, Zhang F J, Wu Y C 2009 *New Carbon Mat.* **24** 159 (in Chinese) [陈明亮, 张峰君, 吴沅春 2009 新型碳材料 **24** 159]
- [8] Sun F Y, Wu M 1998 *Chin. J. Cata.* **19** 121 (in Chinese) [孙奉玉, 吴鸣 1998 催化学报 **19** 121]
- [9] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正

和, 俞华根 1997 分子结构与分子势能函数 (北京: 科学出版社)]

- [10] Reddy R R, Nazeer A Y, Gopal K R, Azeem P A, Rao T V R 2000 *J. Quant. Spec. Radia. Trans.* **66** 501
- [11] Irkura K K 2007 *J. Phys. Chem.* **36** 389
- [12] Milone A, Barbay B 1994 *Astron. Astrophys. Suppl.* **108** 449
- [13] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Static* (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)]
- [14] Du Q, Wang L, Shen X H, Gao T 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6308 (in Chinese) [杜泉, 王玲, 湛晓洪, 高涛 2006 物理学报 **55** 6308]
- [15] Zhu J L, Ren T Q, Wang Q M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3047 (in Chinese) [朱吉亮, 任廷琦, 王庆美 2009 物理学报 **58** 3047]

- [16] Sun J F, Wang J M, Shi D H, Zhang J C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4490 (in Chinese) [孙金锋, 王杰敏, 施德恒, 张计才 2006 物理学报 **55** 4490]
- [17] Yang Z J, Gao Q H, Guo Y D, Cheng X L, Zhu Z H, Yang X D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5723 (in Chinese) [杨则金, 高清河, 郭云东, 程新路, 朱正和, 杨向东 2007 物理学报 **56** 5723]
- [18] Ruan W, Hu Q L, Xie A D, Yu X G, Luo W L, Zhu Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8188 (in Chinese) [阮文, 胡强林, 谢安东, 余晓光, 罗文浪, 朱正和 2009 物理学报 **58** 8188]
- [19] Shi D H, Liu H, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 227 (in Chinese) [施德恒, 刘慧, 孙金锋, 朱遵略, 刘玉芳 2010 物理学报 **59** 227]
- [20] Han X Q, Jiang L J, Liu Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4542 (in Chinese) [韩晓琴, 蒋利娟, 刘玉芳 2010 物理学报 **59** 4542]

Structure and analytic potential energy function of the molecules TiO, O₂ and TiO₂*

Chen Xiao-Hong¹⁾²⁾ Jiang Yan¹⁾ Li Yi-Rong¹⁾
Wang Ling¹⁾ Du Quan^{1)2)†} Wang Hong-Yan²⁾

1) (Research Center for Advanced Computation, Xihua University, Chengdu 610039, China)

2) (School of Physics and Chemistry, Xihua University, Chengdu 610039, China)

3) (School of Physics, South-west Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(Received 7 January 2011; revised manuscript received 3 March 2011)

Abstract

The molecular structures of ground state O₂, TiO and TiO₂ are calculated on the level of BP86/6-311++g(d, p) using density function theory method in Gaussian09 programs. The results show that the electron states of the ground states of the molecules respectively are O₂($X^3\Sigma_g^-$), TiO($X^3\Pi_g$) and TiO₂($\tilde{X}^1A_1$). The stable structure of TiO₂ molecule is of C_{2v} symmetry. Each potential energy curve is obtained via scanning the single point energies of TiO and O₂, which match well with those fitted with the four-parameter Murrell-Sorbie Function, according to which spectral data and force constants are deduced. The whole special analytical potential energy function of TiO₂ is derived from the many-body expansion theory. And there exists a potential trap of 15.09 eV depth at 0.1652 nm ($R_{\text{Ti-O}}$) when the OTiO angle is fixed at 110.5°, which suggests that a stable TiO₂ molecule could be formed easily.

Keywords: TiO, O₂, TiO₂ density function theory, potential energy function

PACS: 31.10.+z, 31.15.ae, 82.20.Kh

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974161), the Key Program of Science and Technology of Sichuan Province, China (Grant No. 2009GZ0237), and the Scientific Research Fundation of the Key Laboratory of the Education Department of Sichuan Province, China (Grant No. 10ZX012).

† E-mail: shengxiaohongb@163.com