

VO_xH₂O ($x = 1-5$) 团簇的结构及稳定性研究*

金蓉 谌晓洪†

(西华大学物理与化学学院, 西华大学先进计算研究中心, 成都 610039)

(2011 年 6 月 20 日收到; 2011 年 9 月 3 日收到修改稿)

用密度泛函理论 (DFT), 在 B3LYP/DZP 水平上对 H₂O 分子与 VO_x 形成的团簇 VO_xH₂O ($x = 1-5$) 进行结构优化、能量和频率的计算, 研究了团簇的稳定结构、稳定性和频率特性. 结果表明 VO_xH₂O ($x = 1-5$) 团簇的基态构型的电子态均为 ²A, 对称性均属 C₁ 对称点群, 其中 $x = 1, 4, 5$ 时基态构型中水分子已被解离. 水分子倾向于吸附在团簇 VO_x 上, 形成 VO_xH₂O ($x = 1-5$) 团簇. VO_xH₂O ($x = 1-5$) 团簇中, VO_xH₂O ($x = 1, 4, 5$) 的化学活性小于 VO_xH₂O ($x = 2, 3$) 的化学活性. 此外, H₂O 体系与 VO_x 之间的结合强弱顺序为 VO₄H₂O > VO₅H₂O > VOH₂O > VO₃H₂O > VO₂H₂O. VOH₂O 中离解出 H 原子的能量为 2.88 eV 和从 VO₅H₂O 中离解出 OH 基团的能量为 2.38 eV, 均在可见光能量范围内, 这两个化学过程有可能在可见光催化条件下进行. 可以通过团簇的红外和拉曼谱特征, 初步判断水分子在 VO_xH₂O 团簇中是否离解.

关键词: 密度泛函理论, 稳定构型, 基态, 稳定性

PACS: 31.15.es, 36.20.Ng, 36.40.Qv

1 引言

过渡金属氧化物由于在半导体器件、纳米材料、催化反应、药物开发等方面具有的广泛应用而受到重视^[1,2]. 小团簇是组装不同维度和尺度聚合材料的基元, 因而过渡金属氧化物小团簇的结构和稳定性, 以及它们与小分子的反应机理成为人们探寻的重要目标^[3-7]. V₂O₅ 是工业上用 SO₂ 生产 SO₃, 进而生产硫酸的重要催化剂, 作为过渡金属氧化物家族中一员的钒氧化物在更多化学反应中的良好催化特性被不断发现, 近年来受到更多关注^[8-22].

理论和实验研究方面, Calatayud 等^[8,9] 用 Gaussian94 软件包, 在 B3LYP/6-31g* 水平研究了 VO_x ($x = 1-4$)、V_xO_y ($x = 2-4, y = 2-10$) 分子团簇和正一价离子的结构、热力学性质和电子性质. Vyboishchikov 和 Sauer^[10] 用同样的方法研究了 VO_x ($x = 1-4$) 和 V₂O_y ($y = 4-7$) 的负一价离子结构和离解能. Chertihin 等^[11] 用基质隔

离技术研究了 VO, VO₂, OOOVO₂ 和 V₂O₂ 的红外光谱, 并用 Gaussian94 软件包在 B3LYP/6-311++g 水平下研究了相关分子团簇的稳定构型, 利用实验红外谱对该系列分子团簇进行分辨. Engeser 等^[12-14] 用自旋光谱 CMS47 XFT-ICR 质谱仪, 从实验上研究了氧气氧化降解钒离子团簇生成 +1 价小钒团簇和钒氧团簇. Balducci 等^[15] 高温质谱仪研究了 VO, VO₂ 和 V₂O₂ 的热力学性质. Pykavy 等^[16] 在 CASSCF 理论下用 MOLPRO 2000.1/2002.1 软件包讨论了 VO^{*n*±} ($n = 0, \pm 1$) 的基态、第一和第二激发态的结构、电子态和跃迁. 杜泉等^[17,18] 用密度泛函理论, 在相对论有效势近似下, 研究了 VO^{*n*±} ($n = 0, \pm 1, \pm 2$) 系列分子的基态势能函数、光谱和稳定性以及 VO_x ($x = 1-5$) 团簇结构及稳定性. Bjarnason 等^[19] 用傅里叶变换质谱法研究了 V⁺ 和 VO⁺ 与甲苯的化学反应. Jakubikova 等^[20] 用 Gaussian98 软件包, 在 BPW91/LANL2DZ 水平上研究了中性钒氧化物小团簇与二氧化硫的

* 四川省教育厅重点项目 (批准号: 10ZA105, 10ZX012) 和四川省科技厅科技支撑计划 (批准号: 2009PZ0055) 资助的课题.

† E-mail: shengxiaohongb@163.com

反应. 由于在催化反应中水是 SCR 反应的产物之一, 它与金属氧化物表面的作用对催化剂性能有着较大的影响, 因此也成为人们关注的一个焦点. 目前, 有关钒基氧化物固体与水分子的反应已有一些研究^[21,22], 例如, 文献 [21] 基于密度泛函理论用 PWSCF 程序包研究了水对二氧化钛负载钒氧化物催化剂 $\text{VO}_x/\text{TiO}_2(001)$ 活性位电子结构的影响, 文献 [22] 用阿姆斯特丹密度泛函 (Amsterdam density functional, ADF) 软件 2006.01 版本 $\text{V}_2\text{O}_5(010)$ 晶体对水分子的吸附作用, 但钒氧小分子团簇与水分子形成的结构和反应未见文献报道.

本文在 VO_x ($x = 1-5$) 基态团簇的基础上研究了 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 团簇的几何构型、稳定性和频率特征, 它的有关结论能够对制备理想的过渡金属氧化物催化剂提供理论参考.

2 计算方法

本文的通过 DFT (density functional theory) 中的 B3LYP 方法考虑电子相关效应, B3LYP 方法是将包含梯度修正的 Becke 交换泛函^[23]和含梯度修正的 Lee, Yang 和 Parr 相关泛函^[24]结合在一起, 局域相关泛函使用 VWN (Vosko, Wilk, Nusair) 局域自旋密度处理, 得到的三参数的泛函

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{XC}} + c_0(E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + c_x\Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + c_{\text{C}}(E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}).$$

通过调节参数 c_0 , c_x 和 c_{C} 的值, 可以对交换能和相关能进行优化修正, 可以较好地反应过渡金属的 d—d 轨道间的电子相关效应. 密度泛函理论 (DFT) 是通过构造电子密度的泛函模拟电子相关的一种研究方法, 它将体系的总能量分为电子的动能、核与电子的吸引能和核与核的库仑排斥势、电子与电子的排斥势以及交换相关能等几项

分别处理.

本文计算中用的基组为全电子的双 ζ 加极化基组 (DZP)^[25,26], 在 Gaussian09 程序包下完成. 计算时, 首先在 B3LYP/DZP 水平确定 VO_x ($x = 1-5$) 团簇的基态. 计算中考虑了大量的可能初始构型, 其中也包括文献 [8,18] 中的所有构型. 计算从自旋双重态开始, 采取自旋非限制方法, 对所有可能的自旋多重度优化, 经频率计算选取出无虚频, 且能量最低的稳定构型为 VO_x ($x = 1-5$) 团簇的基态. 然后在相同计算水平下将水分子分别与前面所得的 VO_x ($x = 1-5$) 团簇基态一起进行结构优化, 以寻找 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 团簇的基态构型. 再次计算中, 我们尽可能多的把水分子置于 VO_x ($x = 1-5$) 团簇的不同位置, 同样从自旋双重态开始, 对所有可能的自旋多重度优化, 并经频率计算选取出无虚频的结构作为 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 的稳定结构. 因此, 每个稳定团簇及其同分异构体的几何结构和总键能都对应于局域最小.

本文用 B3LYP 方法在 DZP 基组水平上计算了 VO , VO_2 分子基态离解能, 其值分别为 6.38 eV 和 11.79 eV, 与实验值 6.48 ± 0.09 ^[15] 和 12.20 ± 0.19 eV^[15] 基本一致, 本文所选用的方法和基组都是有可靠性的.

3 结果与讨论

3.1 VO_x ($x = 1-5$) 的基态结构

图 1 给出了计算所得的 VO_x ($x = 1-5$) 的基态构型 (图中数字为原子标号), 有关参数见表 1. 本文所得基态 VO_x ($x = 1-4$) 与文献 [8] 和文献 [18] 的判断基本一致, VO_5 与文献 [18] 的结果有较大差异. 文献 [18] VO_5 的对称性为 C_{2v} , 电子态为 4B_2 .

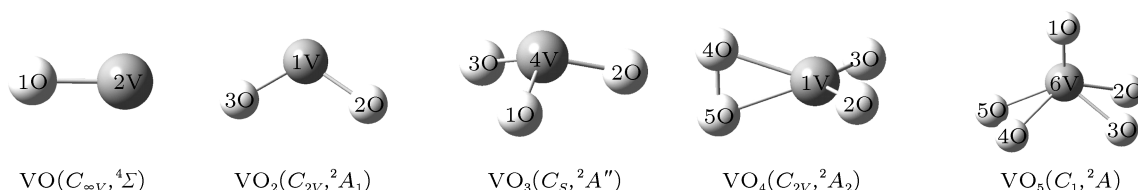


图 1 VO_x ($x = 1-5$) 的基态构型

表 1 $\text{VO}_x (x = 1-5)$ 基态的能量 (E), V—O 键长 (R), 键角 (A), 二面角 (D), 振动频率范围 F_r

团簇	$E/\text{a.u.}$	R/nm	$A/(\circ)$	$D/(\circ)$	F_r/cm^{-1}
VO	-1019.24110	$R_{21} = 0.1585$			1051
VO ₂	-1094.52311	$R_{12} = R_{13} = 0.1613$	$\angle 213 = 115.0$		200—1100
VO ₃	-1169.75400	$R_{41} = 0.1755$	$\angle 142 = \angle 143 = 111.8$	$D_{3V12} = 128.0$	150—1050
		$R_{42} = R_{43} = 0.1607$	$\angle 243 = 113.1$		
VO ₄	-1244.97990	$R_{12} = R_{13} = 0.1591$	$\angle 213 = 113.3$	$D_{4V52} = -102.4$	100—1300
		$R_{14} = R_{15} = 0.1976$	$\angle 415 = 39.1$	$D_{4V23} = -157.0$	
				$D_{523V} = 13.6$	
VO ₅	-1320.15411	$R_{61} = 0.1572$	$\angle 263 = 46.5$	$D_{1V54} = -96.0$	150—1300
		$R_{62} = 0.1787$	$\angle 465 = 39.3$	$D_{1V53} = -148.6$	
		$R_{63} = 0.1827$	$\angle 162 = 112.3$	$D_{1V52} = -148.6$	
		$R_{64} = 0.1980$	$\angle 165 = 111.8$		
		$R_{65} = 0.1940$			

3.2 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O} (x = 1-5)$ 的稳定构型

考虑到能量高的构型稳定性较低, 图 2 给出了计算所得水分子与 $\text{VO}_x (x = 1-5)$ 形成的 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O} (x = 1-5)$ 团簇的较低能量的稳定构型 (能量不高于基态 1.5 eV), 按能量由低到高依次标为 $xa, xb, xc \cdots$ (x 对应 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ 中的 x), 每一个稳定构型中, 三个标号大的原子来自水分子. 表 2 给出了 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O} (x = 1-5)$ 基态的电子态、能量、键长.

对于 VOH_2O , 其基态结构 (1a) 的对称性属于 C_1 点群, 其电子态为 2A . 该构型中来自 VO 分子的钒和氧原子间的键长 R_{21} 为 0.1579 nm, 接近独立存在的 VO 分子中的钒和氧原子间的键长; 水分子的构型发生了非常大的变化, 原水分子中的氧原子 O(3) 与氢原子 H(5) 间的核间距 R_{35} 为 0.2856 nm, 大于 H 和 O 原子的范德华半径之和 (H 和 O 的范德华半径分别为 0.12 和 0.14 nm)^[27], 说明 O(3) 与 H(5) 几乎没有相互作用, 即水分子已被解离成 H 和 OH. 从水分子中解离出的 OH 基团中的 O(3) 原子与 V(2) 原子间的平衡核间距 R_{23} 为 0.1784 nm, 比 O 与 V 原子的共价键半径之和小 0.0345 nm (O 和 V 的共价键半径分别为 0.077 nm 和 0.136 nm)^[27], 因而 O(3) 原子与 V(2) 原子间存在较强的相互作用. 而从水分子中解离出的 H(5) 原子与 V(2) 原子的核间距 R_{25} 为 0.1652 nm, 虽然接近 H 和 V 原子的共

价半径之和 (H 和 V 的共价半径分别为 0.032 nm 和 0.136 nm)^[27], 但是, 计算发现它的 Mulliken 原子电荷仅为 $-0.087 e$, 所以 H(5) 与 V(2) 原子之间的相互作用较弱. (1b) 的对称性属于 C_1 点群, 电子态为 4A , 它的初始构型与 (1a) 的相同, 但由于自旋多重度的不同, 优化所得结果在构型上与基态相差很大 (水分子未被解离), 且能量比基态高 1.148 eV.

$\text{VO}_2\text{H}_2\text{O}$ 的基态结构 (2a) 对称性属于 C_1 点群, 电子态为 2A , H_2O 没有被解离. 它的氧原子 O(6) 与 VO_2 中的钒原子 V(1) 的平衡核间距 R_{61} 为 0.2099 nm, 接近 O 与 V 原子的共价键半径之和, 比 VOH_2O (1a) 中 O(3) 与 V(2) 间的平衡核间距大 0.0315 nm, 可见 O(6) 与 V(1) 间的相互作用比 VOH_2O (1a) 中 O(3) 与 V(2) 间的相互作用弱; H_2O 中的两个 H 原子与 VO_2 中的两个 O 原子关于 O(6)-V(1) 连线接近对称分布, 两个氢氧键长 R_{64}, R_{65} 为 0.0972 nm, 氢氧键角为 107.4° ; 两个钒氧键长 R_{12}, R_{13} 均为 0.1623 nm, O-V-O 键角为 118.6° , 即, 相对于独立的 H_2O 和 VO_2 , $\text{VO}_2\text{H}_2\text{O}$ (2a) 中的氢氧键长和钒氧键长都只有微小伸长, H-V-H 键角和 O-V-O 键角增大, 其增加值分别为 $2.6^\circ, 3.6^\circ$, 但 H_2O 和 VO_2 的总体结构变化不大. $\text{VO}_2\text{H}_2\text{O}$ 的其他稳定构型均无水分子被解离的构型出现, 且能量高于基态至少 1.97 eV, 说明 (2a) 是 $\text{VO}_2\text{H}_2\text{O}$ 的稳定结构中的最优构型.

$\text{VO}_3\text{H}_2\text{O}$ 的较低能量的稳定构型仅有二个, 且没有出现水分子被解离的情况. 基态结构 (3a)

的对称性属于 C_1 点群, 电子态为 2A , H_2O 的氧原子 O(5) 与 VO_3 中的钒原子 V(4) 的平衡核间距 R_{45} 为 0.2080 nm, 比 VO_2H_2O 中 H_2O 中的氧原子与 VO_3 中的钒原子的距离小 0.0019 nm, 说明两者的相互作用更强一些. (3a) 中来自 H_2O 中的两个氢原子居于 O(5)-V(4) 连线同侧, 两个氢氧键长约为 0.0972 nm, 氢氧氢键角为 108.0° ; 相对于独立的 H_2O 分子, 氢氧键长略有伸长而氢氧氢键角

增大, 这一点与 VO_2H_2O 的基态相似; VO_3 基团相对于独立存在的 VO_3 分子, 相关几何参数变化甚小, (见表 1、表 2), 即基态中, H_2O 和 VO_2 的总体结构变化也不大. (3b) 的对称性和电子态与 (3a) 相同, 不同的是来自 H_2O 中的两个氢原子居于 O(5)-V(4) 连线异侧, 能量仅比 (3a) 高了 0.04 eV, 表明这两个氢原子在空间的方位对能量有微小的影响.

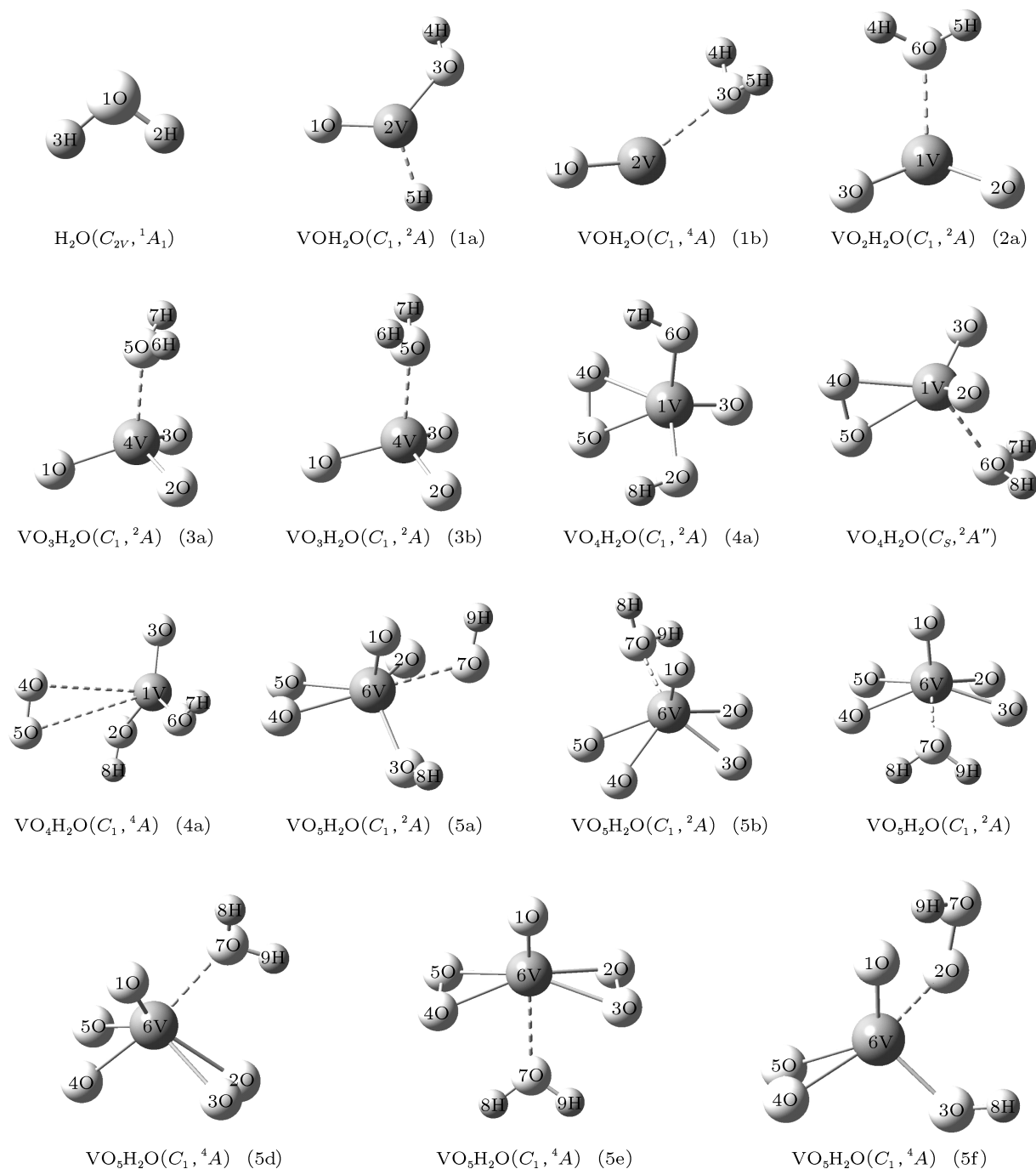


图2 水分子与 VO_xH_2O ($x = 1-5$) 的稳定构型

$\text{VO}_4\text{H}_2\text{O}$ 存在三种低能量的稳定构型, 它们的对称性分别属于 C_1 , C_S 和 C_1 点群, 它们的电子态分别为 2A , $^2A''$ 和 4A . (4a), (4c) 构型中水分子已被解离, 且 (4c) 构型中由于 O(4) 和 O(5) 两个氧原子与 V 原子的核间距 R_{45} 高达 0.35 nm, 所以还产生了相对独立的 O_2 基团, 但 (4c) 构型的能量比 $\text{VO}_4\text{H}_2\text{O}$ 的基态构型 (4a) 的能量高 1.34 eV, 不够稳定. 基态构型 (4a) 中, 水分子和 VO_4 的结构发生了非常大的变化 (见图 2, 表 1 和表 2). 从 H_2O 分离出的 OH 基团键长 R_{67} 为 0.0971 nm, 并通过 O(6) 原子与 V(1) 原子成键, 键长 R_{16} 为 0.1792 nm, 与 VOH_2O 中的 O(3)-V(2) 键长接近, 表明 O(6) 原子与 V(1) 原子间存在较强的相互作用; 从 H_2O 分离出的氢原子 H(8) 与 VO_4 中氧原子 O(2) 成键, 形成一个新的与从水分子分离出的 OH 基团一样的 OH 基团, 而且该基团中氧原子 O(2) 与钒原子 V(1) 之间的距离 R_{12} 也为 0.1792 nm, 表明 O(2) 原子与 V(1) 原子间也存在较强的相互作用. (4b) 构型中水分子 H_2O 未被解离, 能量比基态 (4a) 的能量高 0.37 eV, 再一次表明, 水分子中 H—O 键断裂并与 VO_4 中的 O 原子形成新的 OH 键后的结构 (4a) 更加稳定.

对于 $\text{VO}_5\text{H}_2\text{O}$, 优化发现存在六种低能

量的稳定构型 (见图 2), 它们的对称性均属于 C_1 点群. 其中 (5a), (5b), (5c) 的电子态相同, 为 2A , (5d), (5e), (5f) 的电子态相同, 为 4A . 三个二重态 (5a), (5b), (5c) 的能量非常接近, 后两者的能量仅仅比基态 (5a) 分别高出 0.01 eV 和 0.09 eV, 但后两者在构型上与基态的差异非常明显, 即 (5b), (5c) 构型中原有的水分子未被解离, 而基态 (5a) 中 H_2O 和 VO_5 的结构变化也非常大, 原来的水分子已被解离. 四重态 (5d), (5e), (5f) 的能量分别高于基态 0.85 eV, 1.02 eV, 1.43 eV. $\text{VO}_5\text{H}_2\text{O}$ 基态 (5a) 中, 从 H_2O 分离出的 OH 基团中的氧原子 O(7) 与原 VO_5 中的钒原子 V(6) 之间的距离 R_{67} 为 0.2263 nm, 比 O 与 V 原子的共价键半径之和大 0.0133 nm, 因而此构型中的 OH 基团与 V 原子之间的相互作用较 VOH_2O 和 $\text{VO}_4\text{H}_2\text{O}$ 中存在的同类相互作用弱; 从 H_2O 分离出的氢原子 H(8) 与 VO_5 中的原子 O(3) 成键形成 OH 基团, 键长 R_{38} 为 0.0970 nm, 同时使氧原子 O(3) 与 V(6) 原子的键长 R_{63} 由原来的 0.1827 nm 缩短为 0.1788 nm, 这两个键长参数与 $\text{VO}_4\text{H}_2\text{O}$ 中的同类情况非常接近, 所以与之对应的相互作用强弱也与 $\text{VO}_4\text{H}_2\text{O}$ 中的相当.

表 2 H_2O 及 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 基态的电子态 (state), 能量 (E), 键长 (R); VO_x 和 H_2O 的键角 A 及二面角 (D)

团簇	state	$E/\text{a.u.}$	R/nm		$A/(\circ)$	$D/(\circ)$
H_2O	1A_1	-76.44454	$R_{12} = R_{13} = 0.9673$		$\angle 213 = 104.7$	
VOH_2O	2A	-1095.75991	$R_{21} = 0.1579$	$R_{23} = 0.1784$		
			$R_{35} = 0.2856$	$R_{34} = 0.0968$		
			$R_{25} = 0.1652$			
$\text{VO}_2\text{H}_2\text{O}$	2A	-1171.02580	$R_{12} = R_{13} = 0.1623$	$R_{61} = 0.2099$	$\angle 213 = 118.6$	
			$R_{64} = R_{65} = 0.0972$		$\angle 465 = 107.4$	
$\text{VO}_3\text{H}_2\text{O}$	2A	-1246.26106	$R_{41} = 0.1760$	$R_{45} = 0.2080$	$\angle 142 = 111.1$	
			$R_{42} = R_{43} = 0.1617$	$R_{56} = R_{57} = 0.972$	$\angle 143 = 111.1$	$D_{3V12} = 127.8$
					$\angle 243 = 113.8$	
$\text{VO}_4\text{H}_2\text{O}$	2A	-1321.48988	$R_{12} = R_{16} = 0.1792$	$R_{13} = 0.1565$	$\angle 213 = 107.3$	
			$R_{14} = 0.1979$	$R_{15} = 0.1975$	$\angle 415 = 39.0$	$D_{4V23} = 133.8$
			$R_{67} = R_{28} = 0.0971$			$D_{523V} = 47.3$
$\text{VO}_5\text{H}_2\text{O}$	2A	-1396.64373	$R_{61} = 0.1575$	$R_{62} = 0.1845$	$\angle 213 = 107.3$	$D_{1V54} = -84.8$
			$R_{63} = 0.1788$	$R_{64} = 0.1971$	$\angle 415 = 39.1$	$D_{1V53} = -138.6$
			$R_{65} = 0.1978$	$R_{38} = 0.0970$		$D_{1V52} = 107.9$
			$R_{79} = 0.0979$	$R_{61} = 0.2263$		

计算表明, $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 的基态构型的对称性均属于 C_1 点群, 电子态均为 2A , $x = 1, 4, 5$ 的基态中水分子已被解离, 另两者的基态中水分子未被解离. 非解离相互作用中水分子和不同尺寸的 VO_x 之间的相互作用都是通过水分子中的 O 原子和 V 原子结合的, 而非 H 原子, 这可能是由于水分子中的 O 原子拥有一对孤立的电子, 与 H 原子相比 O 原子更有利于与外面的其他原子或分子发生相互作用; 解离相互作用中, 被解离的 H 和 OH 除 VOH_2O 中 H 原子与 V 原子存在较弱的相互作用外, 其他两者中的 H 和 OH 或是通过水分子中的氧原子或是通过 VO_x 中的某个氧原子与 V 结合的.

3.3 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 团簇的相对稳定性

$\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 基态团簇的平均结合能, 最高占据轨道 (HOMO) 与最低空轨道 (LUMO) 的能量及其能级间隙分别在表 3 中给出. 平均结合能定义如下:

$$E_b(x) = [(x+1)E(\text{O}) + E(\text{V}) + 2E(\text{H}) - E(\text{VO}_x\text{H}_2\text{O})]/(x+4),$$

其中 $E(\text{O})$, $E(\text{V})$, $E(\text{H})$ 和 $E(\text{VO}_x\text{H}_2\text{O})$ 分别表示最稳定的 O, V, H 和 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ 团簇的总能量.

通过分析团簇的平均结合能可以了解团簇间的相对稳定性, 对于 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ 团簇, 很重要的一点还要看它的稳定性是否相对于相互作用前的团簇 H_2O 和 VO_x 的稳定性有所提高, 为此, 表 3 中还给出了 H_2O 和 VO_x 的平均结合能. 由表 3 可知, $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 的平均结合能均比自由状态的 H_2O 分子的平均结合能高, 高出值介于 0.36—0.62 eV 之间, 同时 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ 的平均结合能大于或接近 VO_x ($x = 1-5$) 的平均结合能, 表明水分子倾向于在团簇 VO_x 上吸附, 从而形成 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 团簇. $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 团簇中 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2, 3, 4$) 的平均结合能接近, 大约为 3.9 eV, 高于其他 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ 成员的平均结合能, 表明 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2, 3, 4$) 三者的稳定性较高; 另外两个团簇 VOH_2O , $\text{VO}_5\text{H}_2\text{O}$ 的平均结合能约为 3.7 eV, 稳定性较低.

最高占据分子轨道的能级反应了团簇分子失电子能力的强弱, 按 Koopmanns 定理, 最高占据分

子轨道能级的负值代表该物质的第一电离能, 电离能越低最高占据分子轨道能级就越高, 该物质越易失去电子; 而最低空分子轨道能级在数值上与分子的电子亲和势相当, 最低空分子轨道能级越低, 该物质越易得到电子. 从表 3 可看出, $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 各团簇的最高占据分子轨道能级均为负值, 说明团簇不易失去电子; 最低空分子轨道能级也为负, 证明该物质易得电子. 能隙的大小反映了电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力, 在一定程度上代表分子参与化学反应的能力. 如表 3 中所列, $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ 团簇的能隙总是大于对应的 VO_x 团簇的能隙, 表明 H_2O 与 VO_x 结合后化学活性变小, 稳定性增强. 其中比较而言, 水分子被离解的三个团簇 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 4, 5$) 的化学活性较小, 水分子未被离解的二个团簇 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2, 3$) 的化学活性较大.

为了考察水分子和 VO_x 团簇的相互作用, 本文计算了该体系的相互作用能 (见表 4), 相互作用能定义如下:

$$E_i = E[\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}] - E[(\text{VO}_x)_{\text{abs}}] - E[(\text{H}_2\text{O})_{\text{abs}}],$$

其中 $E[\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}]$ 为 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ 处于基态的能量, $E[(\text{VO}_x)_{\text{abs}}]$, $E[(\text{H}_2\text{O})_{\text{abs}}]$ 为分子处于吸附状态构型时具有的能量, 其大小为保留 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ 基态中来自 VO_x 或 H_2O 的原子成员, 其余部分直接去掉, 然后进行单点能计算所得的能量. 相互作用能 E_i 的负值等于在保持 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ 基态中的 VO_x 构型不变的前提下, 将来自 H_2O 的成员同时从 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ 中离解所需的能量.

E_i 的负值表征了 H_2O 和 VO_x 之间的结合能力, E_i 的负值越大, 表示结合能力越强, 反之, 则越小. 计算数据显示, H_2O 体系与 VO_x 之间的结合强弱顺序为 $\text{VO}_4\text{H}_2\text{O} > \text{VO}_5\text{H}_2\text{O} > \text{VOH}_2\text{O} > \text{VO}_3\text{H}_2\text{O} > \text{VO}_2\text{H}_2\text{O}$, 而且未被解离的 H_2O 与 VO_x 之间的结合能力远小于被解离的 H_2O 体系与 VO_x 之间的结合能力, 即易于从 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2, 3$) 团簇中离解出 H_2O 分子, 但却极难从 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 4, 5$) 团簇中离解出 H_2O 分子.

对于 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 4, 5$) 团簇, 我们计算了来自水分子的 H 原子和 OH 基团从团簇离解的离解能 (见表 4). 由表 4 可知从水分子未被解离

的团簇 $\text{VO}_2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{VO}_3\text{H}_2\text{O}$ 的基态中离解出水分子的能量为 1.65 eV 左右, 与文献 [21] 的计算结果 1.67 eV 接近, 但是从水分子已被解离的另三个团簇基态中分离出原来的水分子成员所需能量却要大很多. 计算显示, VOH_2O 和 $\text{VO}_5\text{H}_2\text{O}$ 中来自 H_2O 的 H 和 OH 总有一个与团簇结合得不够紧密, 这是这两个团簇中 H_2O 体系和 VO_x 之间的结合能力比 $\text{VO}_4\text{H}_2\text{O}$ 中 H_2O 体系和 VO_x 之间的结

合能力弱的主要原因, 也是 VOH_2O 和 $\text{VO}_5\text{H}_2\text{O}$ 比 $\text{VO}_4\text{H}_2\text{O}$ 的平均结合能小的重要因素. 计算还显示, 从 VOH_2O 中离解出 H 原子和从 $\text{VO}_5\text{H}_2\text{O}$ 中离解出 OH 基团的能量分别为 2.881 eV 和 2.376 eV, 比直接从水分子中将氢氧键断开所需平均能量 4.82 eV^[27] 小很多, 而且均在可见光能量范围内, 这两个化学过程有可能在可见光催化条件下进行.

表 3 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 基态的结合能 (E_b), 最高占据轨道 (HOMO), 最低空轨道 (LUMO) 能量及其能级间隙 (GAP)

团簇	E_b /eV	团簇	E_b /eV	GAP/eV	团簇	E_b /eV	HOMO/a.u.	LUMO/a.u.	GAP/eV
H_2O	3.299	VO	3.190	2.553	VOH_2O	3.659	-0.25999	-0.12401	3.700
		VO_2	3.931	2.758	$\text{VO}_2\text{H}_2\text{O}$	3.879	-0.20787	-0.08699	3.289
		VO_3	3.954	2.772	$\text{VO}_3\text{H}_2\text{O}$	3.916	-0.29386	-0.19137	2.789
		VO_4	3.941	3.528	$\text{VO}_4\text{H}_2\text{O}$	3.922	-0.31230	-0.17862	3.638
		VO_5	3.697	2.465	$\text{VO}_5\text{H}_2\text{O}$	3.701	-0.30715	-0.17037	3.722

表 4 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 基态的相互作用能 (E_i) 及离解能 (E_d)

团簇	$-E_i$ /eV	$E_d(\text{OH})$ /eV	$E_d(\text{H})$ /eV	$E_d(\text{H}_2\text{O})$ /eV
VOH_2O	7.308	5.186	2.881	7.308
$\text{VO}_2\text{H}_2\text{O}$	1.599			1.599
$\text{VO}_3\text{H}_2\text{O}$	1.716			1.716
$\text{VO}_4\text{H}_2\text{O}$	8.254	4.089	5.100	8.254
$\text{VO}_5\text{H}_2\text{O}$	7.604	2.376	5.219	7.604

3.4 振动频率分析

团簇的振动频谱是由其本身的内在结构所决定的, 因此, 我们计算了 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 基态团簇的振动频率, 频谱如图 3 所示. 对于孤立的 VO_x ($x = 1-5$) 团簇的振动谱主要分布在 100 cm^{-1} 到 1300 cm^{-1} 的低频区 (见表 1), 当吸附水分子以后, $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 的光谱在 1300 cm^{-1} 到 4000 cm^{-1} 高频处出现了振动谱, 低频振动模主要对应于 VO_x 中的振动, 高频振动模与 H_2O 中的成员的振动有关.

对于 $\text{VO}_2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{VO}_3\text{H}_2\text{O}$ 团簇, 其红外和拉曼光谱图如图 3 所示. 由图可以看到, 两者的红外振动峰对应的频率非常接近. $\text{VO}_2\text{H}_2\text{O}$ 团簇位于 1628 cm^{-1} , 3783 cm^{-1} , 3879 cm^{-1} 的高频振动和 $\text{VO}_3\text{H}_2\text{O}$ 团簇位于 1623 cm^{-1} , 3788 cm^{-1} ,

3886 cm^{-1} 的高频振动分别对应于两团簇中水分子的 OH 键的弯曲振动模和伸缩振动模, 这一结果与水分子吸附在二氧化钛团簇上的情形相似^[28]. 孤立水分子中 OH 键的弯曲振动模和伸缩振动模对应的频率分别位于 1640 cm^{-1} , 3825 cm^{-1} , 3944 cm^{-1} , 可见 $\text{VO}_2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{VO}_3\text{H}_2\text{O}$ 两团簇的水分子中 OH 键的弯曲振动模和伸缩振动模对应的频率相对于孤立水分子的变化不大, 说明 VO_x ($x = 1, 2$) 与水分子间的相互作用比较弱, 水分子基本结构几乎没有改变. 两者频谱的最显著的不同是 $\text{VO}_3\text{H}_2\text{O}$ 团簇在低频 602 cm^{-1} 处有一个很明显的拉曼峰, 这一不同有利于在实验上区别这两种团簇分子.

VOH_2O 团簇在高频区 1808 cm^{-1} 和 3882 cm^{-1} 处对应于较强的红外和拉曼峰值, 前者的振动模对应于从 H_2O 被解离出的 H 原子沿 V 原子与 H 原子连线的伸缩振动, 后者的振动模对应于从 H_2O 被解离出的 OH 基团的伸缩振动. $\text{VO}_4\text{H}_2\text{O}$ 团簇中两个 OH 基团的伸缩振动频率非常接近, 为 3831 cm^{-1} 和 3837 cm^{-1} , 它们对应的峰值既是红外活性振动模也是拉曼活性振动模. $\text{VO}_5\text{H}_2\text{O}$ 团簇的红外和拉曼峰出现在 3706 cm^{-1} 和 3850 cm^{-1} 处, 它们分别对应于游离 OH 的伸缩振动和新生成的 OH 的伸缩振动.

比较 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 4, 5$) 三个团簇的振动谱不难发现它们具有的共同特征: 其一是在红外谱中 1600 cm^{-1} 频率附近不再出现水分子的弯曲振动特征峰, 其二是拉曼谱中拉曼峰从低频区域消失,

仅仅出现在频率大于 1300 cm^{-1} 的高频区. 这两个特征是非解离相互作用所不具备的, 所以可用作从实验上鉴别水分子在 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ 团簇中是否被离解的有力判据.

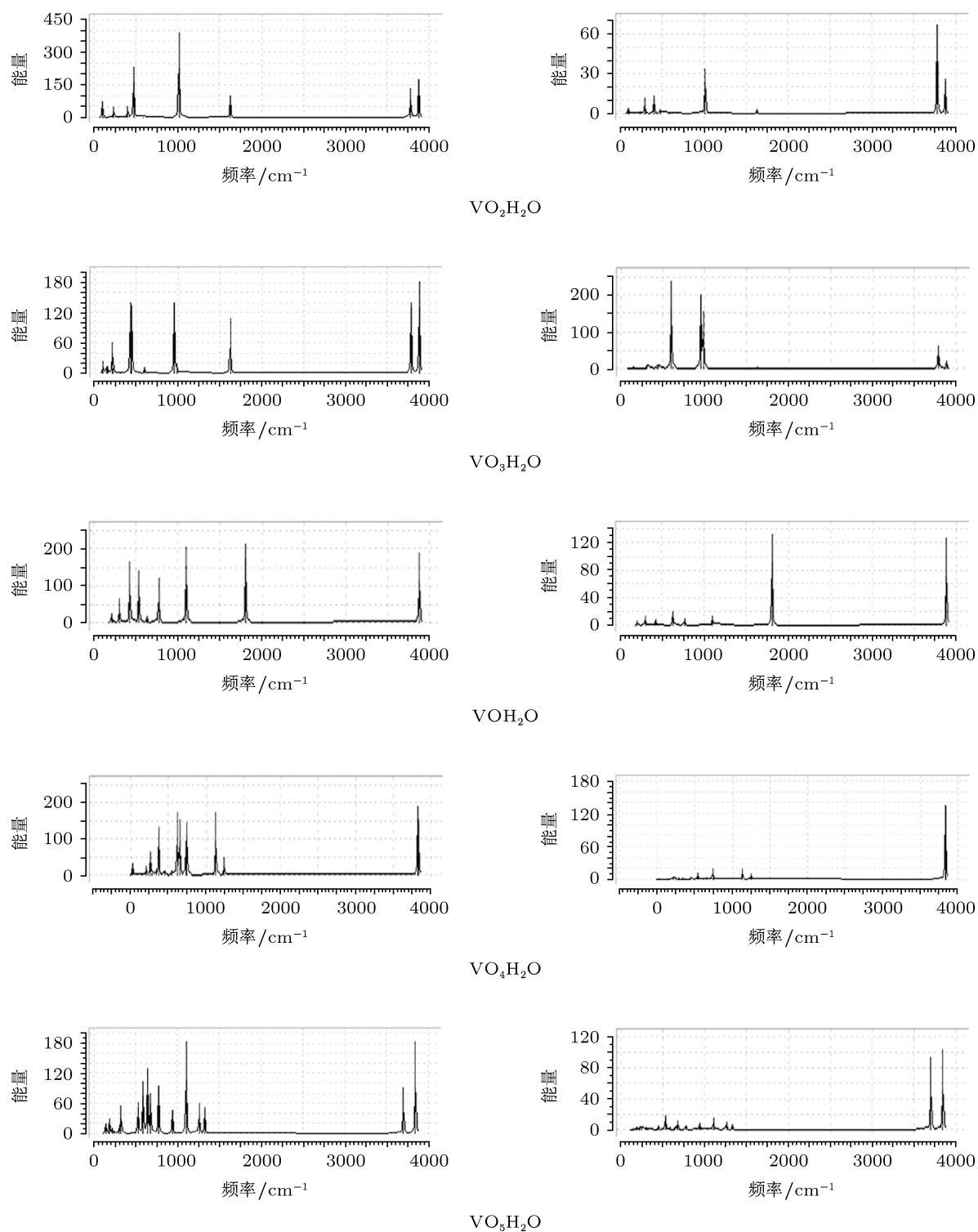


图3 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 基态的频谱 (左为红外谱; 右为拉曼谱)

4 结论

在 Gaussian09 程序包下, 通过密度泛函理论中 B3LYP/DZP 方法, 对 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 团簇进行了结构优化、能量和频率的计算, 分析了团簇的稳定性及频率特征. 研究表明:

1. $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 的基态构型的对称性均属于 C_1 点群, 电子态均为 2A , 其中 $x = 1, 4, 5$ 的基态中水分子已被解离, $x = 2, 3$ 的基态中水分子未被解离.

2. $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 的平均结合能均比自由状态的 H_2O 分子的平均结合能高, 大于或接近 VO_x ($x = 1-5$) 的平均结合能, 表明水分子倾向于在团簇 VO_x 上吸附, 从而形成 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 团簇. 吸附后形成的 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) 团簇中, 三个团簇 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 4, 5$) 的化学活性

较小, 另二个团簇 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2, 3$) 的化学活性较大. 此外, H_2O 体系与 VO_x 之间的结合强弱顺序为 $\text{VO}_4\text{H}_2\text{O} > \text{VO}_5\text{H}_2\text{O} > \text{VOH}_2\text{O} > \text{VO}_3\text{H}_2\text{O} > \text{VO}_2\text{H}_2\text{O}$.

3. VOH_2O 和 $\text{VO}_5\text{H}_2\text{O}$ 中来自 H_2O 的 H 和 OH 总有一个与团簇结合得不够紧密, 从 VOH_2O 中离解出 H 原子和从 $\text{VO}_5\text{H}_2\text{O}$ 中离解出 OH 基团的能量分别为 2.881 eV 和 2.376 eV, 表明存在通过可见光照射从 VOH_2O 中离解出 H 原子和从 $\text{VO}_5\text{H}_2\text{O}$ 中离解出 OH 基团的可能.

4. 水分子已被解离的团簇 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 4, 5$), 在红外谱中 1600 cm^{-1} 频率附近不再出现水分子的弯曲振动特征峰, 拉曼谱中的拉曼峰仅仅出现在频率大于 1300 cm^{-1} 的高频区, 这两个特征频率可作为从实验上鉴别水分子在 $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ 团簇中是否被解离的判据.

-
- [1] Cox P A 1992 *Transition Metal Oxides An Introduction to Their Electronic Structure and Properties* (Oxford:Clarendon Press)
 - [2] Rao C N R, Raveau B 1995 *Transition metal oxides* (New York: VCH Publishers)
 - [3] Busca G, Lietti L, Ramis G, Berti F 1998 *Appl. Catal. B: Environmental* **18** 1
 - [4] Pasel J, Käßner P, Montanari B, Gazzano M, Vaccari A, Makowski W, Lojewski T, Dziembaj R, Papp H 1998 *Appl. Catal. B: Environmental* **18** 199
 - [5] Yamanaka I, Morimoto K, Soma M, Otsuka K 1998 *J. Mol. Catal. A* **133** 251
 - [6] Viparelli P, Ciambelli P, Lisi L, Ruoppolo G, Russo G, Volta J C 1999 *Appl. Catal. A* **184** 291
 - [7] Gao X T, Wachs I E 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 1261
 - [8] Calatayud M, Silvi B, Andrés J, Beltrán A 2001 *Chemical Physics Letters* **333** 493
 - [9] Calatayud M, Andrés J, Beltrán A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9760
 - [10] Vyboishchikov S F, Sauer J 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 10913
 - [11] Chertihin G V, Bare W D, Andrews L 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 5090
 - [12] Engeser M, Weiske T, Schröder D, Schwarz H 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 2855
 - [13] Weckhuysen B M, Keller D E 2003 *Catal. Today* **78** 25
 - [14] Cortez G G, Banares M A 2002 *J. Catal.* **209** 197
 - [15] Balducci G, Gigli G, Guido M 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 5616
 - [16] Pykavy M, Wüllen van C 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 5566
 - [17] Du Q, Wang L, Sheng X H, Gao T 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6308 (in Chinese) [杜泉, 王玲, 谌晓洪, 高涛 2006 物理学报 **55** 6308]
 - [18] Du Q, Wang L, Sheng X H 2008 *Acta Chim. Sin.* **66** 23 (in Chinese) [杜泉, 王玲, 谌晓洪, 王红艳, 高涛, 朱正和 2008 化学学报 **66** 23]
 - [19] Bjarnason A, Ridge D 1998 *Organometallics* **17** 1889
 - [20] Jakubikova E, Bernstein E R, 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 13339
 - [21] Avdeev V I, Tapilin V M 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 3609
 - [22] Sun K Q, Zhong Q 2008 *Environmental Chemistry* **27** 33 (in Chinese) [孙克勤, 钟秦, 黄丽娜 2008 环境化学 **27** 33]
 - [23] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
 - [24] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
 - [25] Hunzinger S 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 1293
 - [26] Dunning T H 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 2823
 - [27] Zhou G D, Duan L Y 2002 *Fundamentals of Structural Chemistry* (Beijing: Peking university press) pp242, 178, 179 (in Chinese) [周公度, 段连云 2002 结构化学基础 (北京: 北京大学出版社) 第 242, 178, 179 页]
 - [28] Chen H S, Meng F S, Li X F, Zhang S L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 0887 (in Chinese) [陈宏善, 孟凡顺, 李向富, 张素玲 2009 物理学报 **58** 0887]

Structures and stabilities of $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1\text{--}5$) clusters*

Jin Rong Chen Xiao-Hong[†]

(School of Physics and Chemistry, Research Center for Advanced Computation, Xihua University, Chengdu 610039, China)

(Received 20 June 2011; revised manuscript received 3 September 2011)

Abstract

The equilibrium geometries, vibrational frequencies of $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1\text{--}5$) and interactions between H_2O with VO_x ($x = 1\text{--}5$) are studied by using the density functional theory B3LYP/DZP method. The results show that ground states for $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1\text{--}5$) belong to C_1 point group symmetry, their electronic state is 2A , and in ground state of $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 4, 5$) water molecule H_2O is dissociated; H_2O molecule is absorbed easily in VO_x ($x = 1\text{--}5$) and $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1\text{--}5$) are formed; In $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1\text{--}5$), chemical activations of $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 4, 5$) are lower than those of $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2, 3$); the sequence of interaction strength between H_2O and VO_x ($x = 1\text{--}5$) is $\text{VO}_4\text{H}_2\text{O} > \text{VO}_5\text{H}_2\text{O} > \text{VOH}_2\text{O} > \text{VO}_3\text{H}_2\text{O} > \text{VO}_2\text{H}_2\text{O}$; there is possibility that OH segment and H atom are dissociated easily from VOH_2O and $\text{VO}_5\text{H}_2\text{O}$, respectively by visible light exposure. Criterion that H_2O molecule is dissociated in $\text{VO}_x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1\text{--}5$) is obtained by analyzing frequency spectrum.

Keywords: density-functional theory, stable frame, ground state, stability

PACS: 31.15.es, 36.20.Ng, 36.40.Qv

* Project supported by the Education Bureau of Sichuan Provincial Government (Grant Nos. 10ZA105, 10ZX012), and the Science and Technology Bureau of Sichuan Provincial Government (Grant No. 2009PZ0059).

[†] E-mail: shengxiaohongb@163.com