

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

基态 XO^{n+} ($X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1$) 的势能函数和第一垂直电离势王蓉¹ 蒋刚¹ 蒙大桥² 朱正和^{1,*}¹ 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065; ² 中国工程物理研究院表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621907

摘要: 运用原子分子反应静力学原理推导出 XO^{n+} ($X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1$) 的基态电子状态及离解极限. 运用密度泛函的 B3P86 方法和 LANL2DZ 赝势基组及 aug-cc-pVTZ 全电子基组, 对 XO^{n+} ($X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1$) 体系进行计算, 获得了这些分子及其离子基态的 Murrell-Sorbie 解析势能函数. 同时计算了 XO^{n+} ($X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1$) 的光谱数据, 计算了 XO ($X=Ru, Rh, Pd$) 中性分子的第一垂直电离势.

关键词: XO^{n+} ($X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1$); 势能函数; 垂直电离势

中图分类号: O641

Potential Energy Functions and the First Vertical Ionization Potential of XO^{n+} ($X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1$)WANG Rong¹ JIANG Gang¹ MENG Da-Qiao² ZHU Zheng-He^{1,*}¹Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China; ²National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, Sichuan Province, P. R. China

Abstract: Based on the atomic and molecular reaction statics, the ground electronic states of XO^{n+} ($X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1$) and their corresponding dissociation limits were systematically examined. Using the density functional B3P86 method in conjunction with the LANL2DZ basis set for X atoms and aug-cc-pVTZ basis set for O atom, we investigated molecular equilibrium geometries and dissociation energies for these systems. Analytical potential energy functions of XO^{n+} ($X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1$) were determined using the Murrell-Sorbie function. Spectroscopic data for XO^{n+} ($X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1$) and the first vertical ionization potentials of the neutral XO ($X=Ru, Rh, Pd$) molecules were calculated as well.

Key Words: XO^{n+} ($X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1$); Potential energy function; Vertical ionization potential

XO ($X=Ru, Rh, Pd$) 作为化工生产中重要的催化剂, 已广泛用于各种化学反应中^[1-6]. 为了提高其应用性能, 有必要对这些分子及其离子的微观结构和性质进行深入研究. 近年来, Krauss 等人^[7]运用多组态的自洽场方法得到了 RuO 分子的电子结构; Penner 等人^[8]对 PdO 分子的形成和分解进行了研究; Ketteler 等人^[9]用光电子分光镜在适当的压力和温度条件下, 研究了 PdO 分子的动力学参数; Li 等人^[10]运用阴极光电光谱得到了 RhO 分子的化学键与电子结构. 然而对 XO^{n+} ($X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1$) 分

子及其离子体系的势能函数和电离势的研究尚未见报道. 本工作运用密度泛函方法^[11,12], 计算了 XO^{n+} ($X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1$) 分子及其离子的基态电子状态、平衡结构和分析势能函数, 并获得了这些分子及其离子的力常数、光谱数据和中性分子的第一垂直电离势等数据, 为进一步了解这些分子及其离子的催化机理提供一定的理论依据和参考.

1 计算方法

密度泛函理论(density functional theory, DFT)^[11,12]

Received: December 25, 2008; Revised: March 17, 2009; Published on Web: April 6, 2009.

*Corresponding author. Email: zhuxm@scu.edu.cn; Tel: +86-13678104982.

表面物理与化学国家重点实验室基金项目(08H0135)资助

是通过构造电子密度的泛函来模拟电子相关的一种高效的理论计算方法, 它将电子能量分成动能、电子-核吸引能和 Coulomb 排斥能以及交换相关项等几部分分别计算, 可以方便地处理电子相关问题, 已成为量子化学重要的计算方法. 杂化密度泛函 B3P86 方法, 既包含了 Hartree-Fock 交换能, 又包含了密度泛函交换的相关能, 具有较高的计算精度^[13]. 本工作基于 Gaussian 03W 程序^[14], 采用 B3P86 方法进行计算. 由于 Ru、Rh、Pd 属于重过渡金属, 存在 d 轨道相互作用, 相对论效应十分明显, 且原子性质主要取决于价层电子, 故对 Ru、Rh、Pd 原子选择了包含相对论效应的赝势基组 LANL2DZ 进行计算. LANL2DZ 基组是 Los Alamos ECP 上加了双 zeta (DZ), 使计算得到简化的同时精度也得到保证, 已广泛应用于过渡金属的量子力学计算中^[15-18]. 对 O 原子则使用全电子 aug-cc-pVTZ 三 zeta 基组.

2 $XO^m(X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1)$ 的离解极限

为了确定分子及其离子的势能函数, 必须首先确定分子的准确电子状态、平衡结构及其离解后各原子的电子状态, 即离解极限. 否则, 不可能得到正确的解析势能函数, 因为不同的电子状态或同一电子状态的不同离解方式所对应的势能函数不同. 采用 B3P86 方法和 LANL2DZ+aug-cc-pVTZ 基组, 计算了基态 $XO^m(X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1)$ 的平衡核间距、电子状态和电子能量, 优化结果如表 1 所示.

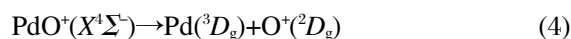
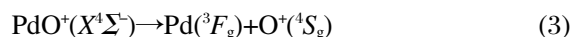
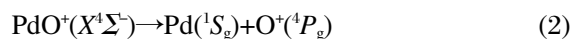
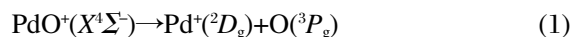
根据原子分子反应静力学原理^[9], 可以确定 $XO^m(X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1)$ 的离解极限. 下面以 PdO^+ 为例, 说明其离解极限的确定方法.

PdO^+ 是线性双原子分子, 属于 $C_{\infty v}$ 群, 从表 1 中可以看到 PdO^+ 离子的基电子状态是 $X^4\Sigma^-$. 同时, Pd^+ 离子的基电子组态为 $4p^64d^9$, 基电子状态为 2D_g ; Pd 原子的电子组态为 $4p^64d^{10}$, 基电子状态为 1S_g , 第一激发态为 3D_g , 第三激发态为 3F_g ; O 原子的电子组态

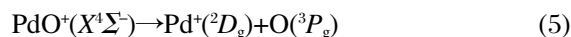
表 1 基态 $XO^m(X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1)$ 的 B3P86 优化结果
Table B3P86 calculated results of ground state $XO^m(X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1)$

	Electronic state	r/nm	$E(a.u.)$
RuO	$X^2\Delta$	0.1718	-169.5530
RhO	$X^1\Sigma^-$	0.1715	-185.2014
PdO	$X^2\Sigma^-$	0.1836	-202.4393
RuO ⁺	$X^6\Sigma^-$	0.1755	-169.1946
RhO ⁺	$X^3\Sigma^-$	0.1658	-184.8526
PdO ⁺	$X^4\Sigma^-$	0.1787	-202.0885

为 $2p^4$, 基电子状态为 3P_g ; O^+ 离子的基电子组态为 $2P^3$, 基电子状态为 4S_g , 第一和第二激发态分别为 2D_g 和 4P_g ; 根据原子分子反应静力学原理, 考虑这些分子和离子所属群的不可约表示, 按照分离原子法的要求, 将这些原子或离子进行直积、约化等运算, 确定出 PdO^+ 可能的离解通道如下:



对于通道(4), 由于 Pd 原子和 O^+ 离子分别处于激发态上, 其离解能肯定高于 Pd 原子处在基态的通道(1)、(2)和(3). 可以根据原子分子反应静力学的最优能量过程原则^[9], 最终确定出 PdO^+ 离子最佳的离解通道为:



类似的, 可以确定 $XO^m(X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1)$ 所有的最优离解通道. 如表 2 所示.

由表 2 可看出, $XO^m(X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1)$ 分子及其离子的离解能均较大. 分子及其离子的离解能越大, 说明这些分子及其离子越稳定. 计算出的离解能与实验值和文献结果基本一致^[20-23].

3 $XO^m(X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1)$ 的势能函数 分子势能函数就是给定电子状态在全空间范围

表 2 $XO^m(X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1)$ 的离解通道和离解能

Table 2 Dissociation channels and dissociation energies of $XO^m(X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1)$

	Dissociation channel	D_e/eV	$D_e(\text{expt})/eV$	$D_e(\text{theo1})^a/eV$	$D_e(\text{theo2})^b/eV$
RuO	$RuO(X^2\Delta) \rightarrow Ru(^5F_g) + O(^3P_g)$	4.9995	4.2000 ^[21]	4.3620	4.8160
RhO	$RhO(X^1\Sigma^-) \rightarrow Rh(^4F_g) + O(^3P_g)$	4.2027	4.2000 ^[21]	3.3130	3.9090
PdO	$PdO(X^2\Sigma^-) \rightarrow Pd(^1S_g) + O(^3P_g)$	2.5425	2.9180 ^[21]	2.0680	2.3860
RuO ⁺	$RuO^+(X^6\Sigma^-) \rightarrow Ru(^4F_g) + O(^3P_g)$	3.2803	3.8105 ^[20]		
RhO ⁺	$RhO^+(X^3\Sigma^-) \rightarrow Rh(^3F_g) + O(^3P_g)$	2.8212	3.0251 ^[20]		
PdO ⁺	$PdO^+(X^4\Sigma^-) \rightarrow Pd(^2D_g) + O(^3P_g)$	2.0159	1.5700 ^[20]		

D_e : dissociation energy; a) from Ref.[23], theoretical data by modified coupled pair functional(MCPE) method, b) from Ref.[23], theoretical data by B3P86 method and SDD/6-311+G(d) basis set

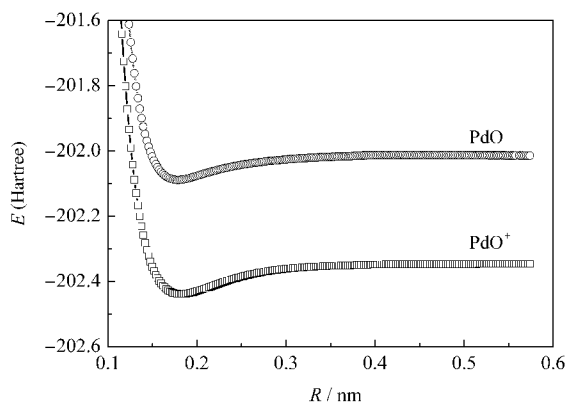


图1 PdO中性分子及其离子的势能曲线

Fig.1 Potential energy curves of $PdO^{n+}(n=0, 1)$

内的电子本征能量函数,它是研究原子分子碰撞和分子反应动力学的基础,也是研究分子结构与性质的依据,已广泛应用于辐射化学、激光化学等方面.双原子分子势能函数是构造多原子分子全空间势能函数的基础,因此,理论计算导出双原子分子基态的势能函数是重要的研究课题.

由计算得到 $XO^{n+}(X=Ru, Rh, Pd, n=0, 1)$ 分子及其离子基态下一系列单点势能值后,可用 Murrell-Sorbie(M-S)函数

$$V(\rho) = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a\rho) \quad (6)$$

进行拟合而得到势能函数^[24-26].式(6)中, $\rho = R - R_e$, R 、 R_e 分别为核间距和平衡核间距, a_1 、 a_2 、 a_3 为势能函数参数, D_e 为离解能.由于 $XO^{n+}(X=Ru, Rh, Pd, n=0, 1)$ 分子及其离子的势能函数曲线相似,图1中仅给出了 $PdO^{n+}(n=0, 1)$ 分子及其离子的势能函数曲线.根据拟合得到的各参数可计算出这些分子及其离子

表3 基态 $XO^{n+}(X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1)$ 的光谱数据
Table 3 Spectroscopic data for ground state XO^{n+}
($X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1$)

Electronic state	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/cm^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}
RuO($^2\Delta$)	0.1718	916.5333	4.4571	0.4134	0.0025
	<i>0.1721</i>	<i>888.3</i>			
RhO($^4\Sigma^-$)	0.1715	857.3214	4.8187	0.4139	0.0029
	<i>0.1723</i>	<i>826.2</i>			
PdO($^3\Sigma^-$)	0.1836	625.9515	4.4517	0.3593	0.0032
	<i>0.1851</i>	<i>595.9</i>			
RuO($^6\Sigma^-$)	0.1755	797.7970	5.6603	0.3959	0.0032
	<i>0.1773</i>	<i>777.8</i>			
RhO($^3\Sigma^-$)	0.1658	843.0784	9.0434	0.4432	0.0047
	<i>0.1666</i>	<i>963.1</i>			
PdO($^4\Sigma^-$)	0.1787	664.7931	6.7568	0.3801	0.0041
	<i>0.1802</i>	<i>665.4</i>			

R_e : internuclear distance, ω_e : vibrational frequency, $\omega_e x_e$: anabrational frequency, B_e : rigid constant, α_e : non-rigid constant; The italic data are obtained by B3P86 method and SDD/6-311+G(d) basis set in Ref.[23].

的光谱数据(如表3所示).

从这些分子及其离子势能曲线可以看出,它们都具有对应于分子基态的极小点,说明 $XO^{n+}(X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1)$ 分子及其离子是稳定的.分子离子是否可以稳定存在与其离解通道有关,从表2可以看出这些分子离子的两个原子之间只存在化学键力和核排斥力,与一般的双原子分子一样,势能曲线仅有一个极小点,对应稳定的分子态.表3给出的 $XO^{n+}(X=Ru, Rh, Pd; n=0, 1)$ 的光谱数据与实验值和文献相一致^[21-23].

4 $XO(X=Ru, Rh, Pd)$ 的第一垂直电离势

按照垂直电离势(VIP)的定义, XO 分子电离成 XO^+ 离子的相对能量为第一电离势^[27]:

$$I^* = E(XO^+) - E(XO) - E_0(XO) \quad (7)$$

其中, $E(XO)$ 为 XO 分子在平衡位置 $R=R_e$ 时的能量; $E(XO^+)$ 为 XO^+ 离子在 $R=R_e$ 的能量; $E_0(XO)$ 为 XO 分子的零点能,可由下式计算得到:

$$E_0(XO) = \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e \quad (8)$$

图2是以 PdO 分子为例计算第一垂直电离势的示意图.同时,还可以利用 XO 和 XO^+ 的总能量差来得这些中性分子的第一电离势(即绝热电离势 AIP),总的计算结果如表4所示.由表中数据可见,这些分子的垂直电离势与绝热电离势之间没有明显差别,表明 $XO^+(X=Ru, Rh, Pd)$ 与其对应的 $XO(X=Ru, Rh, Pd)$ 的基态结构是同一构型.在表4中还列举出两组理论计算值,从表中数据可以看出 $XO(X=Ru, Rh, Pd)$ 的第一垂直电离势均较大,说明基态 $XO(X=Ru, Rh, Pd)$ 不容易失去电子,其化学性质较稳定.

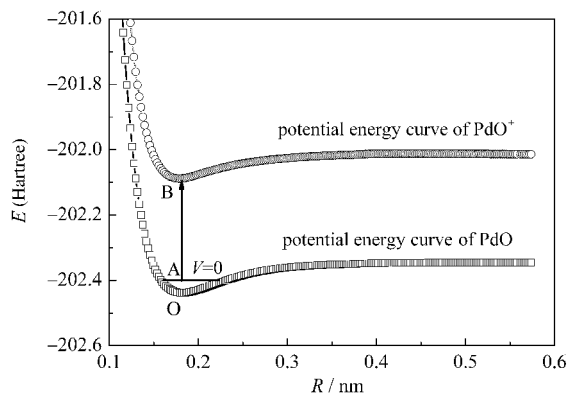


图2 PdO分子第一垂直电离势的计算图

Fig.2 The first vertical ionization potential graph of PdO

O→A: zero point energy; A→B: the first vertical ionization potential

表 4 XO(X=Ru, Rh, Pd)的第一电离势
Table 4 The first ionization potentials of XO (X=Ru, Rh, Pd)

	E_0	$I^v(\text{VIP})$	$I^a(\text{AIP})$	$I^a(\text{Theo1})^a$	$I^b(\text{Theo2})^b$
$\text{RuO}(\text{}^3\Delta) \rightarrow \text{RuO}^+(\text{}^6\Sigma^-)$	0.05696	9.7202	9.7510	9.5180	9.1690
$\text{RhO}(\text{}^4\Sigma^-) \rightarrow \text{RhO}^+(\text{}^3\Sigma^-)$	0.05300	9.5132	9.4912	9.6840	9.1600
$\text{PdO}(\text{}^3\Sigma^-) \rightarrow \text{PdO}^+(\text{}^4\Sigma^-)$	0.03867	9.5284	9.5462	9.6140	9.0860

E_0 : zero point energy, $I^v(\text{VIP})$: vertical ionization potential, $I^a(\text{AIP})$: adiabatic ionization potential; a) from Ref.[23], theoretical data by B3P86 method and SDD/6-311+G(d) basis set; b) from Ref.[23], theoretical data by B3LYP method and SDD/6-311+G(d) basis set

5 结论

利用原子分子反应静力学原理, 推导了 XO^{n+} (X=Ru, Rh, Pd; $n=0, 1$) 分子及其离子的基态电子状态, 以及对应的离解极限. 用 B3P86 方法和 LANL2DZ+aug-cc-pVTZ 基组计算, 获得了这些分子和离子基态的 M-S 解析势能函数. 结果表明, XO^{n+} (X=Ru, Rh, Pd; $n=0, 1$)体系的势能曲线均有对应于稳定平衡结构的极小点, 说明气态 XO^{n+} (X=Ru, Rh, Pd; $n=0, 1$)是可以稳定存在的. 同时, 获得了 XO (X=Ru, Rh, Pd) 分子的第一垂直电离势, 其值均较大, 说明基态 XO(X=Ru, Rh, Pd)不容易发生电离, 其化学性质较稳定.

References

- McQuire, M. W.; Rochester, C. H. *J. Catal.*, **1995**, **157**: 396
- Zhang, Y. J.; Niu, J. R.; Wang, G. Z.; Li, D.; Dai, H. X.; He, H.; Qiu, W. G. *J. Chin. Tare. Ear. Soc.*, **2006**, **24**: 1 [张玉娟, 牛建荣, 王国志, 李冬, 戴洪兴, 何洪, 邱文革. 中国稀土学报, **2006**, **24**: 1]
- Wang, H. H.; Zhao, C. J.; Yan, M. M.; Jiang, Z. Y. *Acta. Chim. Sin.*, **2002**, **60**: 1203 [王海红, 赵崇军, 严曼明, 江志裕. 化学学报, **2002**, **60**: 1203]
- Li, W. Z.; Liu, H. C. *Chin. J. Catal.*, **2006**, **27**: 840 [李为臻, 刘海超. 催化学报, **2006**, **27**: 840]
- Adams, D. L.; Peterson, L. E.; Sorensen, C. S. *J. Phys.*, **1985**, **18**: 1753
- Samata, H.; Mishiro, A.; Sawada, S.; Nagatu, Y.; Uchida, T.; Kai, M.; Ohtsuka, M.; Lan, M. D. *J. Phys. Chem. Solids*, **1998**, **59**: 1444
- Krauss, M.; Stevens, W. J. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **82**: 5584
- Penner, S.; Wang, D.; Jenewein, B.; Gahasch, H.; Kleotzer, B. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 94703
- Ketteler, G.; Ogletree, D. F.; Bluhm, H.; Liu, H. J.; Hebenstreit, E. L. D.; Salmeron, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 18269
- Li, X.; Wang, L. S. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109**: 5265
- Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **1964**, **136**: B864
- Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.*, **1965**, **140**: A1133
- (a) Xu, Y. Q.; Gao, X. M.; Zhang, W. J. *Acta. Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 1075 [许永强, 高晓明, 张为俊. 物理化学学报, **2007**, **23**: 1075]
- (b) Ruan, W.; Luo, W. L.; Zhang, L.; Zhu, Z. H. *Acta. Phys. Sin.*, **2008**, **57**: 6207 [阮文, 罗文浪, 张莉, 朱正和. 物理学报, **2008**, **57**: 6207]
- (c) Yan, S. Y. *Acta. Phys. Sin.*, **2006**, **55**: 3408 [阎世英. 物理学报, **2006**, **55**: 3408]
- Frisch, M. J.; Truch, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03, Revision B.02. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 2003
- Wang, L. X.; Liu, Y.; Tuo, X. L.; Li, S. N.; Wang, X. G. *Acta. Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 1560 [王罗新, 刘勇, 鹿新林, 李松年, 王晓工. 物理化学学报, **2007**, **23**: 1560]
- Kong, F. J.; Du, J. G.; Jiang, G. *Acta. Phys. Sin.*, **2008**, **57**: 149 [孔凡杰, 杜际广, 蒋刚. 物理学报, **2008**, **57**: 149]
- Li, X. B.; Luo, J. S.; Guo, Y. D.; Wu, W. D.; Wang, H. Y.; Tang, Y. J. *Acta. Phys. Sin.*, **2008**, **57**: 4857 [李喜波, 罗江山, 郭云东, 吴卫东, 王红艳, 唐勇建. 物理学报, **2008**, **57**: 4857]
- Ji, Y. J.; Wu, H. S.; Zhang, F. Q.; Jia, J. F. *Acta. Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**: 257 [纪永军, 武海顺, 张富强, 贾建峰. 物理化学学报, **2008**, **24**: 257]
- Zhu, Z. H. Atomic and molecular reaction statics. Beijing: Science Press, 1996: 57-70 [朱正和. 原子分子反应静力学. 北京: 科学出版社, 1996: 57-70]
- Chen, Y. M.; Armentrout, P. B. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **103**: 618
- Huber, K. P.; Herzberg, G. Molecular spectra and molecular structure. Vol.IV, Constants of diatomic molecule. New York: Van Nortrand Reinhold Company, 1979
- Siegbahn, P. E. M. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, **201**: 15
- Song, P.; Guan, W.; Su, Z. M.; Wu, Z. J. *Theor. Chem. Acc.*, **2007**, **117**: 407
- Zhu, Z. H.; Yu, H. G. Molecular structure and molecular potential function. Beijing: Science Press, 1997: 109-116 [朱正和, 俞华根. 分子结构与分子势能函数. 北京: 科学出版社, 1997: 109-116]
- Luo, W. L.; Ruan, W.; Zhang, L.; Xie, A. D.; Zhu, Z. H. *Acta. Phys. Sin.*, **2008**, **57**: 4833 [罗文浪, 阮文, 张莉, 谢安东, 朱正和. 物理学报, **2008**, **57**: 4833]
- Yan, S. Y.; Xu, G. L. *Chin. Phys.*, **2007**, **16**: 686
- Ran, M.; Gao, T.; Huang, P. *Chin. J. Chem. Phys.*, **2004**, **17**: 28 [冉鸣, 高涛, 黄萍. 化学物理学报, **2004**, **17**: 28]