

VH、VH<sub>2</sub>分子稳定构型的红外谱频率理论研究

◆任桂明 杨洁

(武警警官学院 四川成都 610213)

摘要:本文用密度泛函理论的B3LYP和BP86方法在DZP全电子基组水平上对VH、VH<sub>2</sub>分子可能的几个较低能量构型的振动频率及其红外谱强度进行了理论研究与计算,结果表明:该系列基态分子红外谱强度均大于100 cm<sup>-1</sup>,均可由红外谱进行表征,基态分子以外的其他较低能量结构除了1S-1及2S-1构型的红外谱强度较小外,其余构型均有红外谱强度大于100 cm<sup>-1</sup>的情况。

关键词:密度泛函;钒氢化合物;红外谱频率

## 1、引言

上世纪以来,世界各国所面临的能源紧缺和环境污染问题越来越严重,各种高效能、高环保的新型能源越来越引起人们的重视<sup>[1]</sup>。氢气作为备选能源之一,如何更安全、廉价、大量的贮氢被广泛研究。钒的氢化物不仅是很有研究价值的贮氢材料之一,而且根据文献报道,应用钒氢化物的热脱附氢同位素源在惯性约束核聚变的反应研究中有十分广泛的应用<sup>[2-3]</sup>。纯钒团簇的几何构型、稳定性等方面的研究已有文献报道<sup>[4]</sup>,但研究钒的氢化物的红外谱频率还未见文献报道,本文将对VH、VH<sub>2</sub>分子稳定构型的红外谱频率进行理论计算,为进一步研究钒的氢化物贮氢性能的提供理论数据支撑。

## 2、计算方法

先将V、H原子组成各种不同的空间结构,再调整分子的键长、键角和二面角等参数,分别用B3LYP和BP86方法在DZP全电子基组水平上对VH、VH<sub>2</sub>分子的红外谱频率进行理论计算。

## 3、结果与讨论

计算得到的基态分子结构如图1所示,均为无虚频结构,且两种方法计算所得结构的金属钒原子与氢原子之间的键长均在单键长度要求范围内。表1为用两种方法计算所得到的VH较低能量构型的分子振动频率,其中用B3LYP计算所得VH基态构型是五重态的1S-5,它的振动频率为1652 cm<sup>-1</sup>,其红外光谱强度为189 km.mol<sup>-1</sup>。比基态构型能量稍高的三重态1S-3分子振动频率为1525 cm<sup>-1</sup>,其红外光谱强度为139 km.mol<sup>-1</sup>。一重态的1S-1分子振动频率为1549 cm<sup>-1</sup>,其红外谱强度为70 km.mol<sup>-1</sup>。用BP86方法计算得VH基态构型仍为五重态,用2S-5表示,其振动频率为1638 cm<sup>-1</sup>,红外光谱强度为142 km.mol<sup>-1</sup>。比基态构型能量稍高的三重态结构2S-3的分子振动频率为1662 cm<sup>-1</sup>,红外光谱强度为110 km.mol<sup>-1</sup>。一重态的2S-1分子振动频率为1590 cm<sup>-1</sup>,红外谱强度为57 km.mol<sup>-1</sup>。表2、3为用两种方法计算所得到的VH<sub>2</sub>分子较低能量构型的分子振动频率,其中用B3LYP方法计算得VH<sub>2</sub>基态构型为四重态的3Q-1,分子振动频率有三个,最小的为594 cm<sup>-1</sup>,最大的为1640 cm<sup>-1</sup>,当振动频率为1616 cm<sup>-1</sup>时,红外谱强度最强,为437 km.mol<sup>-1</sup>,当强度为594 km.mol<sup>-1</sup>时,振动频率为137 cm<sup>-1</sup>,当强度为146 km.mol<sup>-1</sup>时,振动频率为1640 cm<sup>-1</sup>。六重态的3Sex-1构型,分子振动频率最小为451 cm<sup>-1</sup>,最大为3903 cm<sup>-1</sup>,当振动频率为3903 cm<sup>-1</sup>时,红外谱强度最强,为225 km.mol<sup>-1</sup>。二重态的3D-1构型,分子振动频率最小为631 cm<sup>-1</sup>,最大为1690 cm<sup>-1</sup>,当振动频率为1690 cm<sup>-1</sup>时,红外谱强度最强,为417 km.mol<sup>-1</sup>。用BP86方法计算所得VH<sub>2</sub>分子基态构型依然为四重态,用4Q-1表示,分子振动频率有三个,其中最小的为622 cm<sup>-1</sup>,最大为1647 cm<sup>-1</sup>,当振动频率为1629 cm<sup>-1</sup>时,红外谱强度最强,为354 km.mol<sup>-1</sup>,当强度为101 km.mol<sup>-1</sup>时,振动频率为622 cm<sup>-1</sup>,当强度为118 km.mol<sup>-1</sup>时,振动频率为1647 cm<sup>-1</sup>。二重态的4D-1构型,分子振动频率最小为635 cm<sup>-1</sup>,最大为1673 cm<sup>-1</sup>,当振动频率为1656 cm<sup>-1</sup>时,红外谱强度最强,为378 km.mol<sup>-1</sup>。由此可知,该系列基态分子强度均大于100 cm<sup>-1</sup>,均可由红外谱进行表征。

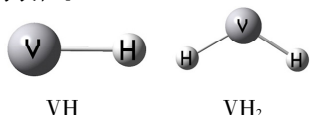


图1 VH、VH<sub>2</sub>分子的基态结构

表1 VH较低能量构型的振动频率 $\omega$ /cm<sup>-1</sup>

| 名称   | 振动频率 $\omega$ /cm <sup>-1</sup> | 名称   | 振动频率 $\omega$ /cm <sup>-1</sup> |
|------|---------------------------------|------|---------------------------------|
|      | B3LYP                           |      | BP86                            |
| 1S-5 | 1652(189)                       | 2S-5 | 1638(142)                       |
| 1S-3 | 1525(139)                       | 2S-3 | 1662(110)                       |
| 1S-1 | 1549(70)                        | 2S-1 | 1590(57)                        |

表2 VH<sub>2</sub>较低能量构型的振动频率 $\omega$ /cm<sup>-1</sup>(B3LYP)

| 名称     | 振动频率 $\omega$ /cm <sup>-1</sup> |
|--------|---------------------------------|
| 3Q-1   | 594(137)/1616(473)/1640(146)    |
| 3Sex-1 | 451(42)/912(25)/3903(225)       |
| 3D-1   | 631(109)/1689(224)/1690(417)    |

表3 VH<sub>2</sub>较低能量构型的振动频率 $\omega$ /cm<sup>-1</sup>(BP86)

| 名称   | 振动频率 $\omega$ /cm <sup>-1</sup> |
|------|---------------------------------|
| 4Q-1 | 622(101)/1629(354)/1647(118)    |
| 4D-1 | 635(75)/1656(378)/1673(143)     |

## 4、结论

本文用两种密度泛函方法,从理论上预测了VH、VH<sub>2</sub>分子的较低能量构型的红外谱频率,其中四个基态构型的红外谱频率分别是:1S-5, 1652 cm<sup>-1</sup>(189 km.mol<sup>-1</sup>), 2S-5, 1638 cm<sup>-1</sup>(142 km.mol<sup>-1</sup>), 3Q-1, 1616 cm<sup>-1</sup>(473 km.mol<sup>-1</sup>), 4Q-1, 1629 cm<sup>-1</sup>(354 km.mol<sup>-1</sup>),四个基态结构红外谱频率均大于100 cm<sup>-1</sup>,均较强,由此可见可将红外谱作为VH、VH<sub>2</sub>分子结构表征的手段之一。

## 参考文献:

- [1]刘少雄. 电化学原位红外光谱研究铂电极上有机小分子吸附和氧化的反应机理和动力学[D].中国科学技术大学, 2013.
- [2]H.Yukawa, M.Takagi,A.Teshima,M.Morinaga,JAlloys Comp, 330-332:105-109,2002
- [3]Hiroshi Yukawa, Akira Teshima, Daisuke Yamashitaa,et al,J.Alloys Comp,337:264,2002
- [4]杨彪.V-5Cr-5Ti合金的第一性原理研究[D].西南科技大学, 2015.

