

LaH₂ 分子基态 (C_{2v} , \tilde{X}^2A_1) 的势能函数*

冉 鸣^{a, b**}, 蒋 刚^a, 高 涛^a, 朱正和^a

(a. 四川大学原子分子物理所, 成都, 610065)

(b. 四川师范大学化学系, 成都, 610066)

摘 要: 在 QCISD 水平上基于相对论紧致有效势 (RCEP: Relativistic Compact Effective Potential) 方法优化出 LaH₂ 分子的基态为 C_{2v} (\tilde{X}^2A_1) 构型, 其 $\angle HLaH=124.4^\circ$, 平衡核间距 $Re=2.1945 \text{ \AA}$ 和离解能 $De=5.599 \text{ eV}$, 并计算出谐振频率: $\nu_1=1216.521 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2=1087.417 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu_3=2156.9572 \text{ cm}^{-1}$. 在此基础上, 应用多体项展式理论, 导出了基态 LaH₂ 的分析势能函数, 该势能表面准确地再现了 LaH₂ (C_{2v}) 平衡结构, 并根据势能函数等值面讨论了 H+LaH 反应和 La+H₂ 反应的势能面静态特征, 结果表明在 La+H₂ 通道上存一个能垒为 1.6 eV 的鞍点, 而 H+LaH 反应通道是无阈能的.

关键词: LaH₂; 多体项展式理论; 分析势能函数

中图分类号: O561.3

文献标识码: A

1 引 言

贮氢金属材料的研究是世人关注的前沿课题, 以稀土 La-Ni 合金为基础的贮氢材料已被认为是最有实用价值的. 目前的工作大多集中在对该材料的结构、性能和贮氢过程性质及贮氢容量等方面^[1-3], 但对储氢微观机理特别是储氢过程动力学探讨较少. 虽然吸氢过程伴随合金氢化物的生成, 可仍能观测到合金中单个金属形成氢化物(如 LaH₂)^[4]. 为了要全面了解贮氢金属材料的储氢机制, 不仅要认识贮氢合金的结构及其氢化过程, 而且也有必要弄清合金中单个金属原子生成氢化物的结构及其动力学行为, 特别应从分子反应动力学角度探讨其氢化的全过程, 而分析势能函数是动力学研究的基础, 故有必要对 La、Ni 等原子的氢化物结构、分析势能函数和动力学特征进行研究.

1991 年 Sengupta 用 APW 方法研究了 LaH₂ 的键能和光谱特性^[1], 实验测得 LaH₂ 离解第一个 H 的能量为 $(1.1 \pm 0.1) \text{ eV}$, 第二个为 2.9 eV. Barnes 等用实验研究了 LaH₂ 的电子态^[5], 同年 Corder 等用 X 射线衍射法研究了 LaH₂ 的对称性^[6]. 由于 La 原子属于镧系元素, 因此用一般的从头计算方法获得相关数据将遇到较大的困难, 仅 Das 等于 1991 年应用活动空间 (CASSCF) 和二级组态相互作用 (SOC) 方法计算了 LaH₂ 的基电子态和激发态^[6], 研究表明 LaH₂ 的基态为 2A_1 态, 分子为 C_{2v} 构型, $Re=2.145 \text{ \AA}$, 其夹角为 111.9° , 计算得到的 $\text{La}(^2D_3/2)+\text{H}_2 \rightarrow \text{LaH}_2(^2A_1)$ 反应能 (the energy of reaction) 为 -46 kJ/mol , 但是没有给出势能函数和离解

* 中国工程物理研究院材料研究所基金课题 (06) 1998.

** 通讯联系人, Email: scsdranming@21cn.com

收稿日期: 1999-10-12; 修回日期: 2000-02-20.

能,而这是研究反应动力学的基础。

70年代末提出并在其后完善的有效势 ECP (Effective Core Potential) 方法,才使重元素的量子力学计算成为可能,本文首先用原子分子反应静力学^[7,8]导出 LaH₂ 分子的可能电子状态,然后应用在 ECP 方法基础上发展起来的相对论紧致有效势 RCEP (Relativistic Compact Effective Potential) 方法^[9],用 G94W 程序的 QCISD 方法对 LaH₂ 体系基态的平衡几何、离解能和力常数等进行计算,并在此基础上,根据微观可逆性原则,应用多体项展式方法^[9],构造了基态 LaH₂ 分子的全空间势能面。

2 LaH₂(\bar{X}^2A_1) 的 ab initio 计算

2.1 相对论紧致有效势方法

本文计算中,La 采用相对论紧致有效势 RCEP 方法^[9],该方法使用基于全电子相对论原子 Hartree-Fock 数值波函数计算得到的单电子有效势来取代 Hamiltonian 算符中涉及原子实电子势能算符,它有效地处理了 Darwin 效应和 Mass-velocity 效应,是一种准确程度很高的近似方法。¹³⁹La 原子的电子被分割为两部分^[9],原子实部分包含 46 个电子(即 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d¹⁰),其 RCEP 势的 Gaussian 函数展开式 $\sum d_k r^{n_k} e^{-\zeta_k r^2}$ 的系数已列在表 1 中,而 11 个价电子为 5s²5p⁶5d¹6s²,其在 RCEP 势下的收缩价电子基函数列于表 2。

表 1 La 的 RCEP^[9] 的 Gaussian 函数形式 $\sum d_k r^{n_k} e^{-\zeta_k r^2}$

Table 1 Representation of the La RCEP^[9] in terms of Gaussian functions of the form $\sum d_k r^{n_k} e^{-\zeta_k r^2}$

	n_k	ζ_k	d_k		n_k	ζ_k	d_k
V_g	1	1.42345	-2.85665	V_{d-g}	0	1.52169	1.67298
V_{r-g}	0	22.29739	8.85347		2	1.52182	18.46625
	2	1.85112	110.12463	V_{r-g}	1	2.67762	-4.64430
	2	1.64320	-68.41778		1	10.06608	-14.43101
V_{p-r}	0	1.77635	2.98675				
	2	2.47524	53.65423				

表 2 La 原子基函数^[9] $\sum C_s r^s e^{-\alpha_s r^2}$ (sp, $s=1$; d, $s=2$)

Table 2 Atomic basis set^[9] for the valence electron of La atom (sp, $s=1$; d, $s=2$)

	α_{sp}	C_s	C_p		α_d	C_d
1sp	9.173	-0.054833	-0.009798	1d	1.238	-0.053797
	3.120	0.676604	0.231262		0.6061	0.380144
	2.104	-1.034429	-0.601215		0.2518	0.720349
	1.320	-0.518907	0.195189			
	0.4960	1.631603	1.076137			
2sp	0.2004	1.0	1.0	2d	0.09787	1.0
3sp	0.6182	-0.107095	-0.051869	3d	0.03536	1.0
	0.04546	1.033448	1.008108			
4sp	0.01775	1.0	1.0			

2.2 LaH₂ 基态 \tilde{X}^2A_1 的分子结构

对 La 原子应用 RCEP 势及其对应的基函数, 对 H 原子应用全电子的 6-311G**, 在 QCISD 水平上计算了 LaH₂ 体系基态的平衡几何、谐性力常数和简正振动频率。QCISD (Quadratic Configuration Interaction of Singly and Doubly Substitutions) 方法是除考虑单双取代的组态相互作用方法, 还包含了部分的三取代组态波函数的作用。计算表明, 基态的 LaH₂ 属于 C_{2v} 点群, 它具有 2A_1 对称性的电子态, $\angle\text{HLaH}=124.4^\circ$, $R_e=2.1945 \text{ \AA}$ 。文献[7]用全电子计算出来的结构是 $R_e=2.145 \text{ \AA}$, $\angle\text{HLaH}=111.9^\circ$ 。本文计算出来的谐振频率为: 对称伸缩振动频率 $\nu_1=1216.521 \text{ cm}^{-1}$, 弯曲振动频率 $\nu_2=1087.417 \text{ cm}^{-1}$ 和反对称伸缩振动频率 $\nu_3=2156.9572 \text{ cm}^{-1}$ 。

为了计算 LaH₂ (\tilde{X}^2A_1) 对应于离解极限 $\text{La}(^2D_g)+\text{H}(^2S_g)+\text{H}(^2S_g)$ 的离解能 D_e , 首先优化出 LaH₂ (\tilde{X}^2A_1) 平衡结构的能量为 $-31.99236 \text{ Hartree}$, 然后, 在 QCISD/RECP 水平上计算 $\text{La}(^2D_g)$ 的能量为: $-30.78699 \text{ Hartree}$, H 的基态能量为 $-0.4998098 \text{ Hartree}$, LaH₂ (\tilde{X}^2A_1) 的离解能可计算为 $D_e=E_{\text{La}}+2E_{\text{H}}-E_{\text{LaH}_2}=5.599 \text{ eV}$ 。表 1 列出了 ab initio 计算出的有关参数。

表 3 LaH₂ (\tilde{X}^2A_1) 的平衡几何、离解能与力常数

Table 3 The equilibrium geometry, dissociation energy and harmonic forces constants of LaH₂ (\tilde{X}^2A_1)

$R_{\text{LaH}}/\text{\AA}$	2.1945	$R_{\text{HH}}/\text{\AA}$	3.944
$\angle\text{HLaH}/(^\circ)$	124.44	D_e/eV	5.599 ^a
$f_{\text{HLa}}/\text{Hartree Bohr}^{-2}$	0.0637163	$f_{\text{HLa-HaH}}/\text{Hartree Bohr}^{-2}$	-1.14745×10^{-3}
$f_{\text{HLa}, \angle\text{HLaH}}/\text{Hartree Bohr}^{-1} \text{ rad}^{-1}$	0.0440867	$f_{\angle\text{HLaH}}/\text{Hartree rad}^{-2}$	0.106546

* Relative to dissociation limit $\text{La}(^2D_g)+\text{H}(^2S_g)+\text{H}(^2S_g)$

3 多体项展式的势能函数

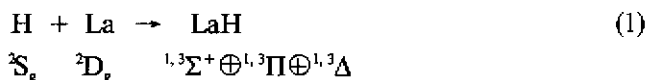
要获得其合理势能函数就必须了解 LaH、LaH₂ 的电子状态和正确离解极限。根据原子分子反应静力学原理^[7]可推导出其基态电子状态。La 的基态电子状态为 2D_g , 当生成 LaH(C_{∞v}) 分子时, 其对称性还会进一步降低, 即 2D_g 分解为 C_{∞v} 不可约表示的直和

$$^2D_g = ^2\Sigma^+ \oplus ^2\Pi \oplus ^2\Delta$$

设 H 处于基态 2S_g , 则 2S_g 向 C_{∞v} 分解为 $^2\Sigma^+$, 两者直积和约化为

$$^2\Sigma_g^+ \otimes ^2\Sigma^+ \oplus ^2\Pi \oplus ^2\Delta = ^1,^3\Sigma^+ \oplus ^1,^3\Pi \oplus ^1,^3\Delta$$

因此由基态的 H 和基态的 La 生成 LaH 分子的电子状态有 $^1\Sigma^+$ 、 $^3\Sigma^+$ 、 $^1\Pi$ 、 $^3\Pi$ 、 $^1\Delta$ 、 $^3\Delta$ 。以上所述可以表述为



这些电子状态均是可能的电子状态。

由电子组态法也可确定 LaH 电子状态。基于相对论紧致有效势方法 (RCEP) 在 QCISD 水平计算得到 LaH 分子的电子组态为:

α orbital	σ^2	σ^2	Π^4	σ^2	σ^2
E/a.u.	-1.84559	-1.07409	-1.07057	-0.36358	-0.19210

(2)

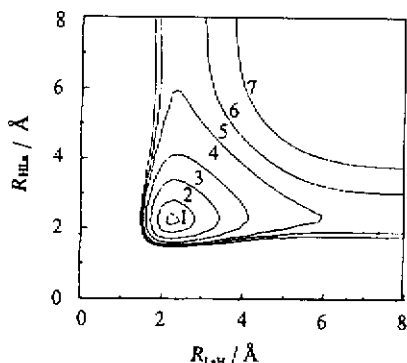
这时, 电子状态为 $^1\Sigma^+$ 。对比(6)和(7)式, LaH 的基电子状态为 $X^1\Sigma^+$ 。根据微观过程可逆性

其中, S_2 对 R_1 与 R_2 的交换是反对称的, 但 R_1 与 R_2 交换后的分子是等同的, 为了满足这一物理意义, S_2 只能含偶次项. 在式(9)、(10)中, 有七个线性系数 ($C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7$) 和两个非线性系数 (γ_1, γ_2), 对势能表面进行非线性优化, 确定出两个非线性系数, 而七个线性系数由七个已知条件确定, 该条件是表3所列的四个二阶力常数及离解能, 外加平衡结构的总势能 V 与 R_1 的一阶偏微分, 此时取 $V_1 = V_2 = 0$, 其中 V_1 是总的势能对 R_1 求导, V_2 是总的势能对 R_2 求导, 共计七个已知条件. 两体项参数见表4, 这样分析势能函数的参数可由此而确定, 三体项参数列于表5. 势能函数(7)式的等值势能图如图1、2.

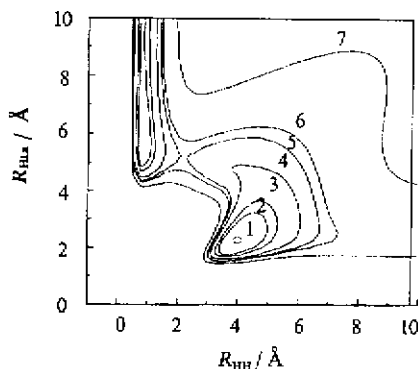
表5 势能函数的三体项参数

Table 5 Coefficients of 3-body term of potential energy function

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	γ_1	γ_2
37.71595	3.457786	3.935749	-24.56517	-1.85292	-2.86681	3.506893	1.0	0.5

图1 $\text{LaH}_2(\tilde{X}^2A_1)$ 势能表面的等值图Fig. 1 Contours of the potential the ground state $\text{LaH}_2(\tilde{X}^2A_1)$

1: -5.6 eV, 2: -5.0 eV, 3: -4.0 eV, 4: -3.0 eV, 5: -2.0 eV, 6: -1.5 eV, 7: -1.0 eV

图2 $\text{LaH}_2(\tilde{X}^2A_1)$ 势能表面的等值图Fig. 2 Contours of the potential the ground state $\text{LaH}_2(\tilde{X}^2A_1)$

1: -5.6 eV, 2: -5.0 eV, 3: -4.0 eV, 4: -3.0 eV, 5: -2.4 eV, 6: -2.1 eV, 7: -1.0 eV

图1是固定 $\angle\text{HLaH} = 124.44^\circ$ 表示 $\text{La}-\text{H}$ 键对称伸缩振动的等值势能图. 从图中可见, 在 $R_{\text{HLa}} = R_{\text{LaH}} = 2.2 \text{ \AA}$ 处, 出现一势阱 (-5.6 eV), 该处表示形成的 LaH_2 分子, 并且在两个对称的 $\text{H}(\text{g}) + \text{LaH}(\text{g}) \rightarrow \text{LaH}_2(\text{g})$ 反应通道上未见鞍点, 说明该反应为无阈能反应.

图2中固定 $\angle\text{HLaH} = 124.4^\circ$, 此图表示了 $\text{H}-\text{H}$ 键对称伸缩振动的等值势能图. 从图中发现, 在 $R_{\text{LaH}} = 2.2 \text{ \AA}$ 、 $R_{\text{HH}} = 3.94 \text{ \AA}$ 处, 出现一势阱 (-5.6 eV), 该处表示形成的 LaH_2 分子. 在 $\text{La}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{LaH}_2(\text{g})$ 反应通道上出现一个的鞍点, 其位置是 $R_{\text{HH}} = 2.2 \text{ \AA}$ 、 $R_{\text{LaH}} = 5.1 \text{ \AA}$, 垒高约 1.6 eV. 说明该反应为有阈能反应. 该反应的阈能约为 153.8 kJ/mol, 在 $R_{\text{LaH}} > 10 \text{ \AA}$ 时可视为反应物 $\text{La} + \text{H}_2$ 的能量, 其值为 -5.0 eV. $\text{La}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{LaH}_2(\text{g})$ 反应的反应热为: $H = -5.6 - (-5.0) = -0.6 \text{ eV}$, 即 -57.86 kJ/mol. 文献[7]计算的能垒为 87.8 kJ/mol, 反应能为 -46 kJ/mol. 由于我们采用 RCEP 方法与文献[7]采用的不同, 这一结果应为合理.

从我们的计算中可知(见表4), $\text{La}-\text{H}$ 键能 $D(\text{La}-\text{H})=2.633\text{ eV}$ 、 H_2 分子键能为 $D(\text{H}-\text{H})=4.747\text{ eV}$ 。 $D(\text{La}-\text{H})$ 小于 $D(\text{H}-\text{H})$, 这样在 La 原子与 H_2 分子反应过程中, La 原子不能通过其键伸缩从 H_2 分子中吸引 H 原子, 形成 LaH_2 分子。也就是说, 在整个反应过程中 $\text{H}-\text{H}$ 键是不可能断开的, 可以推论形成 LaH_2 的机理可能是 La 原子直接插入 H_2 分子中。

4 结 论

本文在 QCISD 水平上, 应用相对论紧致有效原子势 (RCEP) 方法, 优化出 $\text{LaH}_2(\tilde{X}^2A_1)$ 分子稳定构型为 C_{2v} , 采用多体项展式方法, 导出 $\text{LaH}_2(\tilde{X}^2A_1)$ C_{2v} 分子的分析势能函数, 该函数能正确的复现了分子的平衡结构及能量。势能面的静态特征表明: H 与 LaH 分子反应碰撞, 是一个无阈能的反应, 而 La 与 H_2 分子反应碰撞生成 $\text{LaH}_2(C_{2v})$ 分子, 是一个有阈能反应, 即是需活化能的放热反应, 所导出的分析势能函数正确地表述了 LaH_2 分子的动力学特征, 将进一步用于分子反应动力学研究。

参 考 文 献

- [1] Sengupta R, Chatterjee S. *Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys. Symp.*, 1982, 25c: 388
- [2] Vajda P, Burger J P. *J. Phys. Condens. Matter.*, 1991, 3: 6267
- [3] Han J I, Jai Young Lee. *Int. J. Hydrogen Energy.*, 1988, 13: 577
- [4] Barnes R G, Chang C T. *J. Less-Common Met.*, 1991: 172
- [5] Conder K, Longmei W. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1991, 28(suppl): 387
- [6] Das K K, Balasubramian K. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 42
- [7] Zhu Zhenghe (朱正和). *Atomic and Molecular Reaction Statics (原子分子反应静力学)*, Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 1996
- [8] Zhu Zhenghe (朱正和), Yu Huagen (俞华根). *Molecular Structure and Potential Energy Function (分子结构与分子势能函数)*, Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 1997
- [9] Walter J S, Morris K, Harold B, Paul G J. *Can. J. Chem.*, 1992, 70: 612

Analytical Potential Energy Function for the Ground State (C_{2v}, \tilde{X}^2A_1) of LaH_2^*

Ran Ming^{a, b**}, Jiang Gang^a, Gao Tao^a, Zhu Zhenghe^a

(a. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065)

(b. Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

Abstract The present work has derived analytical potential energy function for the ground state (C_{2v}, \tilde{X}^2A_1) of LaH_2 . In the first place, the electronic state and its reasonable dissociation limits are correctly determined based on Atomic and Molecular Reaction Statics (AMRS), and then, using the relativistic compact effective potential (RCEP) for La, the equilibrium geometry, dissociation energy and harmonic frequencies for LaH_2 have been calculated by ab initio method, the results show that $R_{LaH} = 2.1945 \text{ \AA}$, $\angle HLaH = 124.4^\circ$ and $De = 5.599 \text{ eV}$, and ν_1 , ν_2 and ν_3 are 1216.521, 1087.417 and 2156.957 cm^{-1} , respectively. Molecular reaction kinetic of $La + H_2$ and $La + H$ based on this potential energy function is under the way.

Key words LaH_2 , Many-body expansion method, Analytical potential energy function

* Project supported by the fund for institute of material, China academy of engineering physics (06) 1998.

** To whom correspondence should be addressed.