

# CrH<sup>n</sup> (n = 0, +1, +2) 分子及离子的势能函数

黄 萍<sup>1)†</sup> 朱正和<sup>2)</sup>

1) 四川师范大学化学与材料科学学院 成都 610066)

2) 四川大学原子分子物理研究所 成都 610065)

(2006 年 3 月 13 日收到, 2006 年 7 月 12 日收到修改稿)

用原子分子反应静力学原理推导出 CrH<sup>n</sup> (n = 0, +1, +2) 的电子状态及其离解极限. 对 H 原子采用 6-311++G\*\* 基组, 对 Cr 原子采用 SVP (split valence polarization) 全电子基组, 用 B3PW91 方法计算了它们的平衡几何、电子状态. 在此基础上分别计算 CrH, CrH<sup>+</sup> 的 Murrell-Sorbie 解析势能函数和 CrH<sup>2+</sup> 的解析势能函数及其对应的力常数、光谱参数. 理论计算值与实验值和文献计算值符合较好. 从离解极限和通道解释了不同的势能函数形状. 计算表明: CrH<sup>+</sup> 的势能曲线均具有对应于稳定平衡结构的极小点, 说明 CrH<sup>+</sup> 可稳定存在. 而 CrH<sup>2+</sup> 离子的势能曲线对应于不稳定的排斥态, 说明 CrH<sup>2+</sup> 是不稳定的.

关键词: CrH<sup>n</sup> (n = 0, +1, +2), 势能函数, 光谱参数, 稳定性

PACC: 3110, 3120, 3130

## 1. 引 言

镁基储氢材料是当前能源研究项目中的热点, 目前主要通过实验方法来研究其制备工艺. 在 Mg<sub>2</sub>Ni 系合金中加入不同的过渡金属元素以改善储氢材料的性能, 其中比较重要的就是加入 Cr 元素<sup>[1-3]</sup>. 要搞清楚储氢材料的机理, 有必要对各材料中各元素的氢化行为进行系统研究. Xiao 等<sup>[4]</sup>较早对铬氢化物的紫外光谱进行了研究; Armentrom 等<sup>[5]</sup>用实验方法研究了 CrH<sup>+</sup> 的结构; Galbraith 等<sup>[6]</sup>用价键理论研究了 CrH<sup>+</sup>, 得到了其结构的相关信息; Wang 等<sup>[7]</sup>用从头计算方法研究了 Cr 与 H<sub>2</sub> 的微观反应, 得到了 CrH 的基态电子状态、平衡几何和振动频率; Bauschlicher 等<sup>[8]</sup>对 CrH 分子基态和激发态进行了计算, 获得了有关该分子的基态电子状态、平衡几何和光谱数据. Wilson 等<sup>[9]</sup>用多组态的自洽场 (SCF) 和 IC-MRCI 方法对 CrH<sup>n+</sup> (n = 0, 1, 2) 进行了从头计算, 得到了 CrH<sup>n+</sup> (n = 0, 1, 2) 各基态电子状态、平衡几何和振动频率. 但对于 CrH<sup>n</sup> (n = 0, +1, +2) 分子及离子体系势能函数和稳定性的研究作者尚未见报道, 因此, 研究关于 CrH<sup>n</sup> (n = 0, +1,

+2) 体系的势能函数和稳定性的相关信息是必要的. 用从头计算研究分子体系的势能函数, 进而计算光谱数据的方法已经在不少研究者前期的工作中得到应用<sup>[10-12]</sup>. 本工作通过从头计算, 得到 CrH 分子及其离子平衡结构和体系的势能曲线, 用解析势能函数进行拟合, 并计算其光谱数据. 然后与其他实验值和计算值进行比较, 以确定计算方法的可靠性和正确性.

## 2. 计算方法

对过渡元素金属氢化物的从头计算研究一直是令人关注的. Harrison<sup>[13]</sup>比较了不同的计算结果与实验值的偏差, 其中密度泛函理论方法是较好的一种, 其对分子离子的计算中产生较小的正偏差. 对 CrH 分子的从头计算, 文献 [7] 曾报道采用有效原子实势 SDD 基组, 本工作采用 Gaussian98 程序, 对 H 原子采用 6-311++G\*\* 基组, 对 Cr 原子采用全电子的 SVP (split valence polarization) 基组, 用 B3PW91 方法对 CrH<sup>n</sup> (n = 0, +1, +2) 分子离子体系进行研究, 以得到该分子离子体系势能函数和稳定性的相关信息. SVP 基函是相关协调 (correlation consistent) 基函, 它主要用于对开壳层的准平衡势能函数的计算,

† E-mail: huangping56@126.com

对 Cr 原子而言其包含了  $4s$   $3p$  及  $3d$  的极化函数.

### 3. $\text{CrH}^n (n=0, +1, +2)$ 分子及离子的离解极限

用 B3PW91/6-311++G\*\*/SVP 方法从头计算结果表明: 优化得到  $\text{CrH}$  分子及  $\text{CrH}^{2+}$  的二重态、四重态和六重态; 得到  $\text{CrH}^+$  的一重态、三重态和五重态. 优化结果列于表 1. 由表 1 可知,  $\text{CrH}$  分子的基态为  $X^6\Sigma^+$ , 而  $^2\Sigma^+$  和  $^4\Sigma^+$  为激发态;  $\text{CrH}^+$  的基态为  $^5\Sigma^+$ , 其  $^1\Sigma^+$  和  $^3\Sigma^+$  为激发态; 而  $\text{CrH}^{2+}$  的基态为  $^6\Sigma^+$ , 激发态为  $^2\Sigma^+$  和  $^4\Sigma^+$ . 上述结论与文献 [4—9] 的结论一致, 其基态的平衡核间距与文献基本符合. 在此基础上计算了各多重态的势能曲线, 见图 1、图 2. 表 1 及图 1、图 2 中的能量  $E$  以哈特里能量  $E_H$  为单位.

表 1  $\text{CrH}^n (n=0, +1, +2)$  分子及离子的从头计算结果

$\text{CrH}^n$	电子态	$R_e/\text{nm}$	$E/E_H$
$\text{CrH}$	$^2\Sigma^+$	0.16361	-1044.7056
$\text{CrH}$	$^4\Sigma^+$	0.16336	-1044.7866
$\text{CrH}$	$^6\Sigma^+$	0.16731	-1044.8446
$\text{CrH}^+$	$^1\Sigma^+$	0.15842	-1044.4112
$\text{CrH}^+$	$^3\Sigma^+$	0.16309	-1044.4451
$\text{CrH}^+$	$^5\Sigma^+$	0.16200	-1044.5612
$\text{CrH}^{2+}$	$^2\Sigma^+$	0.2170	-1043.8230
$\text{CrH}^{2+}$	$^4\Sigma^+$	0.2186	-1043.9113
$\text{CrH}^{2+}$	$^6\Sigma^+$	0.24005	-1043.9307

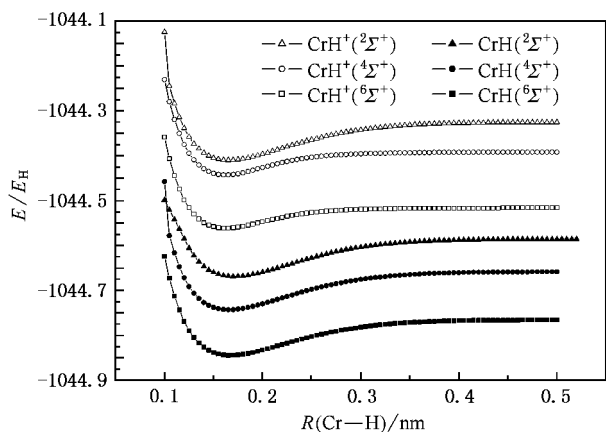


图 1  $\text{CrH}$  和  $\text{CrH}^+$  的势能曲线

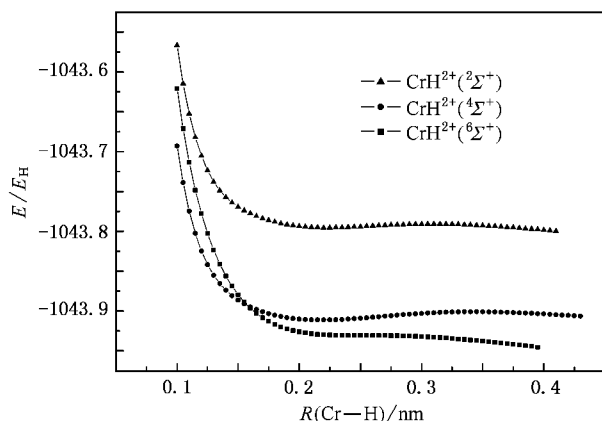


图 2  $\text{CrH}^{2+}$  的势能曲线

分子的电子状态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其势能函数是不相同的. 本工作采用从头计算确定出分子的电子状态, 再根据原子分子静力学原理 [14] 确定各分子离子离解极限. 下面确定其基态的离解极限.

对于  $\text{CrH}^+$ , 其可能的离解通道如下:



Cr 原子与 H 原子的一次电离势分别为 6.766 和 13.598 eV, 根据它们的一次电离势值可知, 通道 (2) 是能量最优的, 比通道 (1) 低 6.832 eV.  $\text{Cr}^+$  的基态电子状态为  $^4F_u$ , 当其 与 H 原子按通道 (2) 形成  $\text{CrH}^+$ , 其离子为  $C_{\infty v}$  群. 按分离原子法的要求将原子群分解为  $C_{\infty v}$  群的表示, 基态  $\text{H}(^2S_g)$  分解为  $C_{\infty v}$  群表示的直和为

$$^2S_g \longrightarrow ^2\Sigma_g^+.$$

基态  $\text{Cr}^+(^4F_u)$  分解为  $C_{\infty v}$  群表示的直和为

$$^4F_u \longrightarrow ^4\Sigma_u^+ \oplus ^4\Pi_u \oplus ^4\Delta_u \oplus ^4\Phi_u.$$

若基态  $\text{H}(^2S_g)$  与基态  $\text{Cr}^+(^4F_u)$  按通道 (2) 组合  $^2S_g + ^4F_u$  的直积为

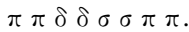
$$\begin{aligned} & ^2\Sigma_g^+ \oplus (^4\Sigma_u^+ \oplus ^4\Pi_u \oplus ^4\Delta_u \oplus ^4\Phi_u) \\ & = ^3,5\Sigma_u^+ \oplus ^3,5\Pi_u \oplus ^3,5\Delta_u \oplus ^3,5\Phi_u. \end{aligned}$$

所以, 基态  $\text{CrH}^+$  可能的电子状态有  $^3,5\Sigma_u^+$ ,  $^3,5\Pi_u$ ,  $^3,5\Delta_u$ ,  $^3,5\Phi_u$ , 而从头计算给出  $\text{CrH}^+$  的  $\alpha$  电子和  $\beta$  电子占据的分子轨道分别为

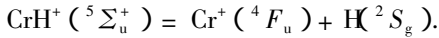
$$\pi \pi \delta \delta \sigma \sigma \pi \pi \sigma$$

为了表达分子及其离子的势能函数, 必须确定

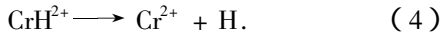
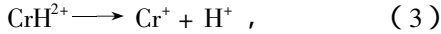
和



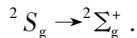
这时最外层分子轨道是  $\sigma$ , 由电子组态法得到电子状态为  ${}^5\Sigma_u^+$ . 可得基态  $\text{CrH}^+$  的离解极限为



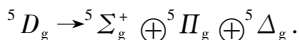
对于  $\text{CrH}^{2+}$ , 可能的离解通道也有两个, 即



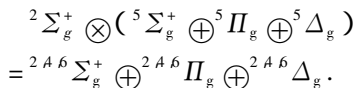
$\text{Cr}$  原子的二次电离势为 16.502 eV. 根据它们的一次电离势值可知, 通道(4)是能量最优的, 比通道(3)低 3.862 eV.  $\text{Cr}^{2+}$  的基电子状态为  ${}^5D_g$ , 当其与  $\text{H}$  原子按通道(4)形成  $\text{CrH}^{2+}$ , 其群的表示为  $C_{\infty v}$ . 按分离原子法将原子群分解为  $C_{\infty v}$  群的表示, 基态  $\text{H} ({}^2S_g)$  分解为  $C_{\infty v}$  群表示的直和为



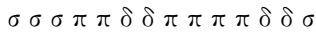
基态  $\text{Cr}^{2+} ({}^5D_g)$  分解为  $C_{\infty v}$  群表示的直和为



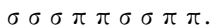
若基态  $\text{H} ({}^2S_g)$  与基态  $\text{Cr}^{2+} ({}^5D_g)$  按通道(4)组合  ${}^2S_g + {}^5D_g$  的直积为



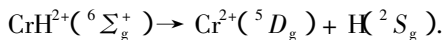
从头计算给出  $\text{CrH}^{2+}$  的  $\alpha$  电子和  $\beta$  电子占据的分子轨道分别为



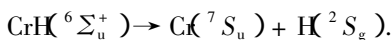
和



这时最外层分子轨道是  $\sigma$ , 由电子组态法得到电子状态为  ${}^6\Sigma_g^+$ . 所以, 基态  $\text{CrH}^{2+}$  离解极限是



同理可证明  $\text{CrH}$  离解极限为



#### 4. $\text{CrH}^n (n = 0, +1, +2)$ 分子及离子的势能函数与光谱数据

由从头计算得到  $\text{CrH}^n (n = 0, +1, +2)$  分子及离子各电子状态的一系列单点势能值后, 分析它们各自势能曲线(见图 1、图 2)的形状可知,  $\text{CrH}$ ,  $\text{CrH}^+$  分子及离子的势能曲线具有吸引支和排斥支, 并有一个极小点, 对应其分子的稳定结构. 对于这种势能曲线, 可用下列 Murrell-Sorbic (M-S) 势能函数<sup>[15]</sup>进行拟合:

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (5)$$

式中,  $D_e$  为离解能,

$$\rho = R - R_e,$$

其中,  $R$  为核间距,  $R_e$  为平衡值. 拟合曲线见图 3. 其中实线为计算数据所得势能曲线, 拟合所得参数见表 2. 由表 2 可知, 计算的离解能与文献值较为符合.

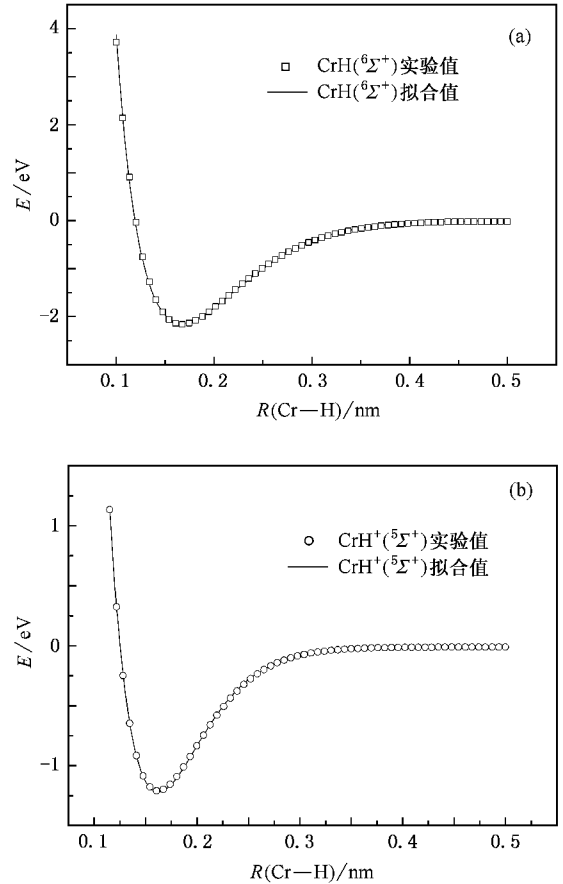


图 3  $\text{CrH} ({}^6\Sigma^+)$  和  $\text{CrH}^+ ({}^5\Sigma^+)$  离子的基态势能曲线 (a)  $\text{CrH} ({}^6\Sigma^+)$ , (b)  $\text{CrH}^+ ({}^5\Sigma^+)$

表 2  $\text{CrH}$ ,  $\text{CrH}^+$  的 M-S 势能函数参量

$\text{CrH}$ , $\text{CrH}^+$	电子态	$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$
$\text{CrH}$	${}^2\Sigma^+$	2.25912	28.0175	159.9503	0.1271
$\text{CrH}$	${}^4\Sigma^+$	2.28009	32.5193	349.6569	2879.30167
$\text{CrH}$	${}^6\Sigma^+$	2.181	1.8925	-0.5746	$-2.4392 \times 10^{-3}$
$\text{CrH}^+$	${}^1\Sigma^+$	1.21462	22.73858	-130.80125	419.11433
$\text{CrH}^+$	${}^3\Sigma^+$	1.38373	16.13858	-230.70442	719.0477
$\text{CrH}^+$	${}^5\Sigma^+$	1.299	1.79315	-2.29513	0.62337

根据拟合得到的各参数可计算  $\text{CrH}$ ,  $\text{CrH}^+$  的二阶、三阶和四阶力常数<sup>[15]</sup>, 进而计算其对应的光谱数据. 由此可知, 计算的势能函数、光谱数据与实验值和文献计算值比较一致.

对于双电荷的双原子分子离子,其离子除了存在化学键力和核排斥力外,还可能存在着正电荷对的库仑排斥力.如果库仑排斥力与核排斥力起主要作用,则其势能曲线将是完全排斥的,无能量极小点.若化学键力和核排斥力可达平衡,将出现能量极小点.当化学键力和库仑排斥力达到平衡时将出现势能极大值,即火山态.对于这种势能曲线, M-S 势能函数形式就不适用了.为了描述此类新特点,文献 [16] 提出了一种四参数势能函数,该势能函数的形式为

$$V(\rho) = \frac{a_1}{\rho - a_2} - \frac{a_3}{(\rho + a_4)^2}, \quad (6)$$

式中

$$\rho = R - R_{\min},$$

其中  $R$  为核间距,  $R_{\min}$  为能量极小点的原子核间距离.  $\text{CrH}^{2+}$  拟合势能曲线见图 4, 其中实线为计算数据所得势能曲线. 拟合所得各势能参数见表 3, 表中  $\Delta E$  是势能极大点与极小点的能量之差. 由该势能函数可计算二阶、三阶和四阶力常数, 进而可计算得到光谱数据.

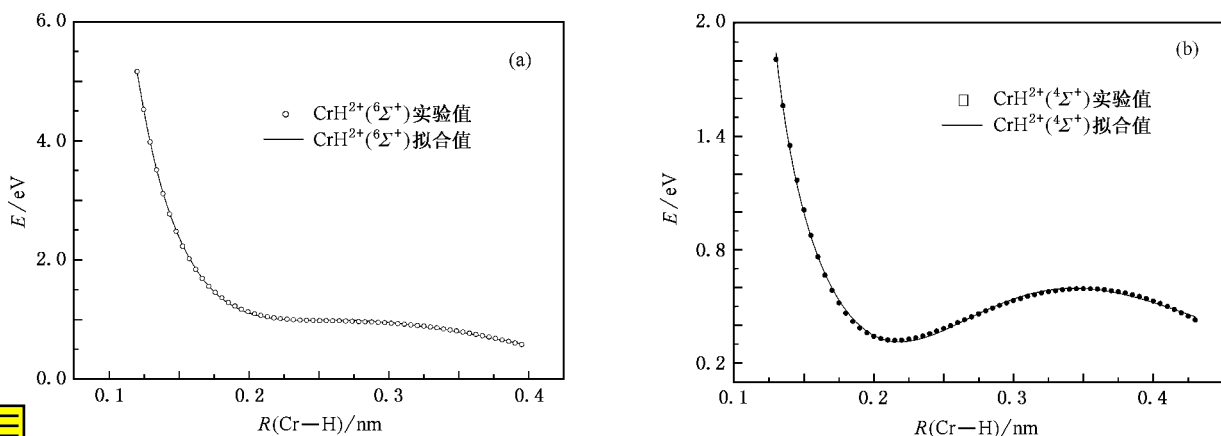


图 4  $\text{CrH}^{2+}({}^6\Sigma^+, {}^4\Sigma^+)$  的势能曲线 (a)  ${}^6\Sigma^+$ , (b)  ${}^4\Sigma^+$

表 3  $\text{CrH}^{2+}$  的势能函数参数

电子态	$\Delta E/\text{eV}$	$a_1/\text{eVnm}$	$a_2/\text{nm}$	$a_3/\text{eVnm}^2$	$a_4/\text{nm}$
${}^2\Sigma^+$	0.12491	47.49341	-0.32639	2.69722	0.50919
${}^4\Sigma^+$	0.28337	49.17211	-0.33121	30.49171	0.52495
${}^6\Sigma^+$	0.01427	20.9011	-0.26252	8.92744	0.40242

## 5. 讨 论

表 4 为势能函数各参数计算所得的力常数和光谱数据. 从计算结果看, 本工作的数据与文献值基本符合, 说明我们的计算方法是可靠和正确的. 应该指出, 对于  $\text{CrH}^{2+}$ , 我们的  $R_e$  计算值为 0.24005 nm, 而文献 [8] 为 0.2101 nm, 有较大的差异, 但我们计算的光谱数据  $\omega_e$  与之符合较好.

由图 1 的势能曲线可知,  $\text{CrH}$  和  $\text{CrH}^+$  分子及离子均具有对应于分子稳定平衡结构的极小点, 说明  $\text{CrH}$  和  $\text{CrH}^+$  分子及离子可稳定存在. 分子离子能否稳定存在与其离解通道有关. 根据  $\text{CrH}$  和  $\text{CrH}^+$  分子及离子的离解通道, 两原子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, 对应稳定的分子和离子态, 离解能越大分子离子就越稳定.

由图 2 的势能曲线和表 3 的  $\Delta E$  值可知,  $\text{CrH}^{2+}$  各态的势能曲线呈现两种类型: 一种是被称为火山态的势能曲线形态, 如  $\text{CrH}^{2+}({}^2\Sigma^+, {}^4\Sigma^+)$  的势能曲线. 另一种是由于  $\Delta E$  很小, 表现出完全排斥态的势能曲线 ( $\text{CrH}^{2+}({}^6\Sigma^+)$ ) (见图 4). 从图 4(a) 可以看出: 对于基态的  $\text{CrH}^{2+}({}^6\Sigma^+)$  势能曲线, 随着  $\text{Cr}-\text{H}$  键长的减小, 一直以排斥支出现. 当  $\text{Cr}-\text{H}$  键长无限大时,  $\text{CrH}^{2+}$  完全解离, 势能曲线走平. 当  $\text{Cr}-\text{H}$  键长逐渐减小时, 出现弱的库仑排斥支. 随着  $\text{Cr}-\text{H}$  键长的减小, 由于极其微弱的化学键力的存在, 排斥支变得平缓. 当  $\text{Cr}-\text{H}$  键长继续减小时, 出现  $\text{Cr}$  与  $\text{H}$  核间强的核排斥支. 据此判断, 基态  $\text{CrH}^{2+}({}^6\Sigma^+)$  的离解通道应为通道 (4), 即  $\text{CrH}^{2+} \longrightarrow \text{Cr}^{2+} + \text{H}$ .

火山态势能曲线类型可用  $\text{CrH}^{2+}({}^4\Sigma^+)$  的势能曲线进行说明. 从图 4(b) 可以看出: 随着  $\text{Cr}-\text{H}$  键长的减小, 首先出现正离子对间才存在的较强的库仑排斥支, 当距离达到 0.3500 nm 时, 由于  $\text{Cr}-\text{H}$  之

间化学键力和库仑排斥力达到平衡,出现极大值.随着 Cr—H 键长继续减小,化学键力逐渐增大,当距离达到平衡核间距 0.2168 nm 时,Cr—H 之间存在较强的化学键力,Cr—H 体系能量下降,达到极小

值,形成稳定的  $\text{CrH}^{2+}$ . 当 Cr—H 键长继续减小,出现 Cr 与 H 核间的强排斥支. 据此判断, $\text{CrH}^{2+}({}^4\Sigma^+)$  的离解通道应为通道(3),即  $\text{CrH}^{2+} \longrightarrow \text{Cr}^+ + \text{H}^+$ .

表 4 基态  $\text{CrH}({}^X\Sigma^+)$ ,  $\text{CrH}^+({}^Y\Sigma^+)$ ,  $\text{CrH}^{2+}({}^Z\Sigma^+)$  的力学和光谱数据

电子态	$R_e/\text{nm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$	$f_2/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-4}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	$a_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$
$\text{CrH}({}^2\Sigma^+)$	0.16361	2.25912	1.68337	-6.18892	12.37783	1706.50552	32.59244	0.14559	6.13891
$\text{CrH}({}^4\Sigma^+)$	0.16336	2.28009	1.30853	-6.51396	42.55860	1504.56601	18.85278	0.28281	6.43860
$\text{CrH}({}^X\Sigma^+)$	0.16729	2.181	1.52991	-6.21881	18.62061	1626.84973	33.00493	0.17984	6.22822
实验值 <sup>[17,18]</sup>	0.1656	2.03 ± 0.07				1581			
计算值 <sup>[8,9]</sup>	0.16654					1656.051	30.4912	0.18097	6.22222
	0.1656	1.930				1581			
$\text{CrH}^+({}^1\Sigma^+)$	0.15842	1.21462	1.51529	-8.53811	35.85196	1619.07290	62.83358	0.34314	6.84641
$\text{CrH}^+({}^3\Sigma^+)$	0.16309	1.38373	1.60038	-7.77294	26.67217	1663.90777	48.64824	0.246846	6.49994
$\text{CrH}^+({}^X\Sigma^+)$	0.16200	1.299	1.52574	-7.81171	28.61613	1624.62976	53.55394	0.28792	6.71181
实验值 <sup>[19,20]</sup>	0.163	1.37 ± 0.09							
计算值 <sup>[4,6,7,9]</sup>	0.1634	1.387				1882			
	0.1604	1.202							
$\text{CrH}^{2+}({}^2\Sigma^+)$	0.217		0.51967	-0.99286	1.95475	943.88635	4.94276	0.031751	3.61611
$\text{CrH}^{2+}({}^1\Sigma^+)$	0.2186		0.47673	-0.98684	1.94245	904.05321	6.52814	0.042839	3.56337
$\text{CrH}^{2+}({}^X\Sigma^+)$	0.24005		0.42946	-0.97766	2.40438	858.05914	6.46813	0.050184	2.9562
计算值 <sup>[21]</sup>	0.2107					883			

下面确定通道(3)的离解极限: $\text{H}^+({}^1S_g)$ 分解为  $C_{\infty v}$  群表示的直和为

$${}^1S_g \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$$

基态  $\text{Cr}^+({}^4F_u)$ 分解为  $C_{\infty v}$  群表示的直和为

$${}^4F_u \rightarrow {}^4\Sigma_u^+ \oplus {}^4\Pi_u \oplus {}^4\Delta_u \oplus {}^4\Phi_u$$

若  $\text{H}^+({}^1S_g)$ 与基态  $\text{Cr}^+({}^4F_u)$ 按通道(2)组合,

${}^1S_g + {}^4F_u$  的直积为

$$\begin{aligned} & {}^1\Sigma_g^+ \oplus ({}^4\Sigma_u^+ \oplus {}^4\Pi_u \oplus {}^4\Delta_u \oplus {}^4\Phi_u) \\ &= {}^2\Sigma_u^+ \oplus {}^2\Pi_u \oplus {}^2\Delta_u \oplus {}^2\Phi_u \end{aligned}$$

所以,激发态的  $\text{CrH}^{2+}$  可能的电子状态有  ${}^2\Sigma_u^+$ ,  ${}^2\Pi_u$ ,  ${}^2\Delta_u$ ,  ${}^2\Phi_u$ , 而从头计算给出  $\text{CrH}^{2+}$  的电子占据的最外层分子轨道均是  $\sigma$ , 由电子组态法得到电子状态为  $\Sigma^+$ . 可得激发态的  $\text{CrH}^{2+}$  的离解极限为

$$\text{CrH}^{2+}({}^2\Sigma_u^+) = \text{Cr}^+({}^4F_u) + \text{H}^+({}^1S_g)$$

本文计算表明:基态  $\text{CrH}^{2+}$  的  $R_e = 0.24005$  nm 比  $\text{CrH}$  和  $\text{CrH}^+$  分子的  $R_e$  大(见表 1),表明其化学键力较弱,表现在其势能曲线呈现较强的排斥支,对应于不稳定的排斥态,并且未见明显的势能曲线的

极小值,说明  $\text{CrH}^{2+}({}^6\Sigma^+)$  的稳定性极差. 处于激发态的  $\text{CrH}^{2+}({}^2\Sigma_u^+)$ ,虽然具有明显的能量极小点,但其  $\Delta E$  值均小于  $0.5 \text{ eV}^{[13]}$ ,所以它们也是不太稳定的.

## 6. 结 论

本工作用原子分子反应静力学原理推导出了  $\text{CrH}^n$  ( $n = 0, +1, +2$ ) 分子及离子的基态电子状态及其离解极限,对 H 原子采用 6-311++G\*\* 基组,对 Cr 原子采用 SVP 基组,用密度泛函 B3PW91 方法计算了其分子及离子的各电子状态的解析势能函数及其对应的平衡几何和光谱参数. 计算值与实验值和文献计算值基本符合,说明采用 6-311++G\*\*/SVP 基组计算  $\text{CrH}^n$  ( $n = 0, +1, +2$ ) 分子离子体系的结构和性质是可行的,计算结果也是可靠的. 计算表明  $\text{CrH}^+$  的势能曲线具有对应于稳定平衡结构的极小点,说明  $\text{CrH}^+$  可稳定存在,而  $\text{CrH}^{2+}$  的势能曲线对应于不稳定的排斥态,说明  $\text{CrH}^{2+}$  的稳定性较差.

- [ 1 ] Hiraca I , Matsumoto T , Amano M *et al* 1983 *J. Less-Common Met.* **89** 85
- [ 2 ] Shang C X , Bououdinal M , Song Y *et al* 2004 *Int. J. Hydrogen Energy* **29** 73
- [ 3 ] Chen D , Wang Y M , Chen L *et al* 2004 *Acta Mater.* **52** 521
- [ 4 ] Xiao Z L , Hauge R H , Margrave J L 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 636
- [ 5 ] Armentrom P B , Beauchamp J L 1998 *Acc. Chem. Res.* **22** 315
- [ 6 ] Galbraith J M , Shurki A , Shaik S 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 1262
- [ 7 ] Wang X F , Andrews L 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 570
- [ 8 ] Bauschlicher C W , Ram R S , Bernath P F 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 1312
- [ 9 ] Wilson D J D , Marsden C J , Nagy-Felsobuki E I V 2003 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** 252
- [ 10 ] Fan X W , Geng Z D , Zhang Y S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5614 ( in Chinese ) [ 樊晓伟、耿振铎、张岩松 2005 物理学报 **54** 5614 ]
- [ 11 ] Li Q , Zhu Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 102 ( in Chinese ) [ 李 权、朱正和 2006 物理学报 **55** 102 ]
- [ 12 ] Shi D H , Sun J F , Yang X D *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 1566
- [ 13 ] Harrison J F 2000 *Chem. Rev.* **100** 679
- [ 14 ] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Statics* ( 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 ) ]
- [ 15 ] Zhu Z H 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* ( Beijing : Science Press ) ( in Chinese ) [ 朱正和 1997 分子结构与分子势能函数 ( 北京 科学出版社 ) ]
- [ 16 ] Wang F H , Yang C L , Zhu Z H *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 317
- [ 17 ] Huber K P , Herzberg G 1979 *Constants of Diatomic Molecules* ( New York : Van Nostrand Reinhold )
- [ 18 ] Armentrom P B , Sunderlin L S 1992 *Transition Metal Hydrides* ( New York : VCH Publishers )
- [ 19 ] Alvarado-Swaigood A E , Allison J , Harrison J F 1985 *Phys. Chem.* **89** 2517
- [ 20 ] Barone V , Adamo C 1997 *Int. J. Quantum Chem.* **61** 443
- [ 21 ] Harrison J F , Christopher P S 1999 *Mol. Phys.* **96** 31

## Potential energy function of CrH<sup>n</sup>( n = 0 , + 1 , + 2 )

Huang Ping<sup>1)†</sup> Zhu Zheng-He<sup>2)</sup>

1) *College of Chemistry and Material Science , Sichuan Normal University , Chengdu 610066 , China* )

2) *Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China* )

( Received 13 March 2006 ; revised manuscript received 12 July 2006 )

### Abstract

Based on the atomic and molecular reaction statics , the ground electronic states of CrH( X<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> ) , CrH<sup>+</sup>( <sup>5</sup>Σ<sup>+</sup> ) , CrH<sup>2+</sup>( <sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> ) and their dissociation limits have been derived. Using density functional method ( B3PW91 ) , 6-311 ++ G<sup>\*</sup> basis sets for H and split valence polarization basis sets for Cr , the molecular equilibrium geometry and dissociation energies for CrH<sup>+</sup>( <sup>5</sup>Σ<sup>+</sup> ) and CrH<sup>2+</sup>( <sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> ) have been calculated. The analytical potential energy functions for CrH( X<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> ) , CrH<sup>+</sup>( <sup>5</sup>Σ<sup>+</sup> ) and CrH<sup>2+</sup>( <sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> ) are determined. The force fields and spectroscopic parameters have been worked out from these analytical potential energy functions. For the ground state of CrH<sup>+</sup> , the calculated results of R<sub>e</sub> , f<sub>2</sub> , f<sub>3</sub> , f<sub>4</sub> , B<sub>e</sub> , α<sub>e</sub> , ω<sub>e</sub> and ω<sub>e</sub>χ<sub>e</sub> are 0.16200 nm , 1.52574 aJ/nm<sup>2</sup> , - 7.81171 aJ/nm<sup>3</sup> , 28.61613 aJ/nm<sup>4</sup> , 6.71181 , 0.28792 , 1624.6297 and 53.55394 cm<sup>-1</sup> , respectively ; and for the ground state of CrH<sup>2+</sup> , the corresponding parameters are 0.24005 nm , 0.42946 aJ/nm<sup>2</sup> , - 0.97766 aJ/nm<sup>3</sup> , 2.40438 aJ/nm<sup>4</sup> , 2.9562 , 0.050184 , 858.059 and 6.46813 cm<sup>-1</sup> , respectively. The theoretical results show minimum points in the potential energy curves of CrH<sup>+</sup>( <sup>5</sup>Σ<sup>+</sup> ) and CrH( X<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> ) , so we conclude that CrH( X<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> ) and CrH<sup>+</sup>( <sup>5</sup>Σ<sup>+</sup> ) are stable. But there are no minimum points in the potential energy curves of CrH<sup>2+</sup>( <sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> ) , so CrH<sup>2+</sup>( <sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> ) is not stable.

**Keywords** : CrH<sup>n</sup>( n = 0 , + 1 , + 2 ) , potential energy function , spectroscopic parameters , stability

**PACC** : 3110 , 3120 , 3130