

# MgB 和 MgB<sub>2</sub> (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) 的结构与解析势能函数\*

韩晓琴<sup>1)2)</sup> 蒋利娟<sup>3)</sup> 刘玉芳<sup>1)†</sup>

1) (河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

2) (商丘师范学院物理与信息工程系, 商丘 476000)

3) (新乡学院物理系, 新乡 453003)

(2009 年 7 月 9 日收到; 2009 年 9 月 28 日收到修改稿)

分别采用 QCISD/6-311G 和 QCISD/6-311 + + G(df) 方法, 对 MgB 和 MgB<sub>2</sub> 分子的微观结构进行理论计算. 在此计算基础上, 运用多体展式理论方法, 推导出 MgB<sub>2</sub> 分子的解析势能函数, 其等值势能面图准确再现了 MgB<sub>2</sub> 分子的结构特征及势阱深度, 并讨论了 B + MgB 和 Mg + BB 分子反应的势能面特征. 这些结果可用于微观反应动力学的研究.

**关键词:** MgB, MgB<sub>2</sub>, 分子结构, 势能函数

**PACC:** 3120, 3130, 3520D, 3520G

## 1. 引 言

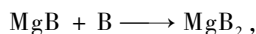
MgB<sub>2</sub> 作为新型的超导材料已取得了很多研究成果<sup>[1-5]</sup>. 在已发现的常规超导材料中, MgB<sub>2</sub> 的中界转变温度最高且化学性质稳定, 因此在应用方面具有很大的潜力. 2001 年 3 月初, 日本科学家 Nagamatsu 等<sup>[6]</sup> 发现 MgB<sub>2</sub> 在 39 K 左右时表现出超导性. 2004 年, 韩克利等<sup>[7]</sup> 采用 QCISD/6-311G\* 和 CCSD(T)/CC-PVTZ 两种方法对 MgB<sub>2</sub> 分子的稳态结构和振动特性进行了研究; 2006 年, 陈玉红等<sup>[8]</sup> 研究了 MgB<sub>2</sub> 团簇结构与性质的密度泛函理论. 同年, 美国宾州大学的李奇等<sup>[9]</sup> 仔细测量了剩余电阻极小的 MgB<sub>2</sub> 薄膜的磁阻. 为了对 MgB<sub>2</sub> 分子有更多的了解, 本文在 Gaussian03 程序下, 采用 QCISD/6-311 + + G(df) 方法对 MgB<sub>2</sub> 分子的平衡几何、离解能、谐振频率和力常数等进行了计算, 利用多体项展式理论推导出 MgB<sub>2</sub> 分子基态的势能函数, 并根据势能函数讨论了 B + MgB, Mg + B<sub>2</sub> 的反应机理. 为进一步研究动力学特性提供了理论依据.

## 2. 基态 MgB<sub>2</sub> 的电子状态与离解极限

为了准确表达体系的势能函数, 须确定在分子

离解极限中各种原子和原子团的电子状态. 若 Mg 和 B 原子分别为基态 <sup>1</sup>S<sub>g</sub> 和 <sup>2</sup>P<sub>u</sub>, 则组合 <sup>1</sup>S<sub>g</sub> + <sup>2</sup>P<sub>u</sub> 只能得到二重态, 而由从头计算结果<sup>[8]</sup> 给出 MgB (<sup>X<sup>4</sup>Σ<sup>-</sup></sup>) 原子团的基态为四重态, 因此, Mg 和 B 原子不能同时为基态电子态.

若 B 原子为基态 <sup>2</sup>P<sub>u</sub>, 则组合 <sup>2</sup>P<sub>u</sub> + <sup>4</sup>Σ<sup>-</sup> 只能得到三重与五重态, 而文献<sup>[7, 8]</sup> 表明 MgB<sub>2</sub> 体系基态为单重态. 若 B 原子为激发态 <sup>4</sup>P<sub>g</sub><sup>[10]</sup>, 则基态 MgB 和激发态 B 生成 MgB<sub>2</sub> 分子的电子状态可表述为



$${}^4\Sigma \otimes {}^4P_g = {}^{1,3,5,7}A_1 \oplus {}^{1,3,5,7}B_2 \oplus {}^{1,3,5,7}B_1. \quad (1)$$

同理, 若 Mg 为基态 <sup>1</sup>S<sub>g</sub>, 则 Mg (<sup>1</sup>S<sub>g</sub>) 和 B<sub>2</sub> (<sup>X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup></sup>)<sup>[11]</sup> 只能得到三重态, 若 Mg 为激发态 <sup>3</sup>P<sub>u</sub>, 则生成 MgB<sub>2</sub> 的电子状态可表述为



$${}^3P_u + {}^3\Sigma_g^- = {}^{1,3,5}A_1 \oplus {}^{1,3,5}A_2 \oplus {}^{1,3,5}B_2 \oplus {}^{1,3,5}B_1. \quad (2)$$

从头计算结果给出的电子状态为 <sup>1</sup>A<sub>1</sub>, 与 (1) 和 (2) 式对比, 得出 MgB<sub>2</sub> 的基态为 <sup>1</sup>A<sub>1</sub> (C<sub>2v</sub> 群). 根据微观过程的可逆性原理<sup>[12]</sup>, 可得基态 MgB<sub>2</sub> 的可能离解极限为

$$\text{MgB}_2({}^1A_1) \rightarrow \begin{cases} \text{B}({}^4P_g) + \text{MgB}({}^X{}^4\Sigma), \\ \text{Mg}({}^3P_u) + \text{B}_2({}^X{}^3\Sigma_g^-), \\ \text{Mg}({}^3P_u) + \text{B}({}^4P_g) + \text{B}({}^4P_g), \end{cases} \quad (3)$$

\* 国家自然科学基金(批准号:10574039)、教育部科学技术研究重点项目基金(批准号:206084)和河南省高校杰出科研人才创新工程(批准号:2006KYCX002)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yf-liu@henannu.edu.cn

由上述离解极限可求得基态 MgB<sub>2</sub> 分子的离解能为

$$D_e(\text{MgB}_2) = 10.095 \text{ eV}. \quad (4)$$

### 3. MgB<sub>2</sub> 分子的平衡结构及其力学性质

结构与性质是多体项展式分析势能函数的基

础. 本文采用 Gaussian03 程序, 用 QCISD 方法, 在 6-311++G(df) 基组水平上, 对 MgB<sub>2</sub> 分子的键长  $R$ 、键角  $\alpha_{\text{MgB}}$ 、离解能  $D_e$ 、力常数  $f$ 、谐振频率  $\omega$  (对称伸缩振动频率  $\omega_1(a_1)$ 、弯曲振动频率  $\omega_2(b_2)$ 、反对称伸缩振动频率  $\omega_3(a_1)$ ) 等进行了计算, 结果见表 1.

表 1 MgB<sub>2</sub> 分子的结构与性质常数

$\alpha_{\text{MgB}}/(\circ)$	$R_{\text{MgB}}/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$\omega/\text{cm}^{-1}$	$f/\text{a. u.}$
0.222	41.34	10.095	$\omega_1(a_1) = 436.817$	$f_{11} = f_{22} = 0.06331$
(0.221)			$\omega_2(b_2) = 471.585$	$f_{12} = -0.00812$
			$\omega_3(a_1) = 1115.728$	$f_{13} = f_{23} = -0.01044$
				$f_{33} = 0.26325$

注: 括号里的数值为文献[8]值

从结构优化可知, MgB<sub>2</sub> 具有 C<sub>2v</sub> 构型, 其基态为 <sup>1</sup>A<sub>1</sub>.

### 4. MgB, B<sub>2</sub> 的结构、性质及解析势能函数

本文采用 QCISD/6-311G 方法, 对 MgB 分子进行了几何优化, 在优化的基础上对分子进行频率计算, 并对基态进行单点能扫描. 结果表明基态为 <sup>4</sup>Σ<sup>-</sup>, 平衡核间距为 0.2161 nm, 谐振频率为 533.6611 cm<sup>-1</sup>, D<sub>e</sub> 为 2.261 eV. 通过理论计算得到的结果与实验值和文献值符合得非常好. 对得到的一系列单点势能值采用最小二乘法, 拟合势能函数<sup>[13]</sup>为

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

其中  $\rho = R - R_e$ ,  $R, R_e$  分别为双原子分子的核间距和平衡间距,  $D_e$  为离解能,  $a_1, a_2, a_3$  为拟合参数, 其结果列于表 2.

图 1 给出了 MgB(<sup>4</sup>Σ<sup>-</sup>) 的单点能量值和拟合势能曲线. 可以看出在计算范围内扫描得到的能量点与拟合势能函数重合, 正确表达了 MgB 分子的势能随核间距的变化趋势. 由 Murrell-Sorbie 势能函数参数与力常数的关系以及力常数  $f_2, f_3, f_4$  与光谱数据的关系<sup>[13]</sup>, 求得分子的光谱数据和力常数. 结果见表 3.

表 2 B<sub>2</sub><sup>[13]</sup> 和 MgB 的 Murrell-Sorbie 势能函数参数

	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$	基电子态
B <sub>2</sub>	0.15900	3.085	35.780	277.40	748.0	X <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup>
MgB	0.21610	2.261	33.255	368.54	1587.9	X <sup>4</sup> Σ
文献[8]	0.21000					

表 3 基态 B<sub>2</sub> 和 MgB 的力常数与光谱常数

	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$f_2/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{aJ}\cdot\text{nm}^{-4}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e X_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$
B <sub>2</sub>	1.19461	358.062	-18039.8	640478	0.0136	9.21279	1051.3
MgB	0.646713	133.432	-3453.89	1327300	0.00407	-33.3325	533.6611

### 5. 基态 MgB<sub>2</sub> 的多体项展式势能函数

对于 MgB<sub>2</sub> 分子, 设基态原子能量为零, 由多体项展式理论方法, 得到 MgB<sub>2</sub> 分子的势能函数为

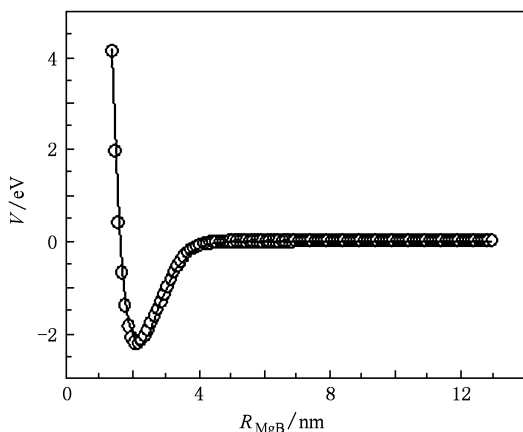
$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{MgB}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{MgB}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{BB}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{MgB}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (6)$$

其中  $R_1, R_2$  为 Mg 和 B 两原子之间的核间距 ( $R_1 =$

$R_2 = R_{\text{MgB}}$ ),  $R_3$  为两个 B 原子之间的核间距 ( $R_3 = R_{\text{BB}}$ ). (6) 式中  $V_{\text{MgB}}^{(2)}(R_1), V_{\text{MgB}}^{(2)}(R_2), V_{\text{BB}}^{(2)}(R_3)$  为两体项 MgB(<sup>4</sup>X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>), B<sub>2</sub>(<sup>3</sup>X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>) 的势能函数, 势能函数参数见表 2.  $V_{\text{MgB}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  为三体项 MgB<sub>2</sub>(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) 的势能函数, 通常可表示为多项式  $P$  和量程函数  $T$  的乘积<sup>[13]</sup>

$$V_{\text{MgB}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (7)$$

式中  $P, T$  分别表示为

图1 MgB( $^4\Sigma^-$ )的分子势能曲线

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3 + C_5 S_3^2 + C_6 S_1 S_3 + C_7 S_1^2, \quad (8)$$

$$T = [1 - \tanh(\lambda_1 S_1/2)] \times [1 - \tanh(\lambda_3 S_3/2)]. \quad (9)$$

基态 MgB<sub>2</sub> 分子为 C<sub>2v</sub> 构型, 为了方便研究势能函数, 根据势能面的结构特征, 采用优化内坐标. 取 MgB<sub>2</sub> 的两个平衡键长为参考结构,  $R_1^0 = R_2^0 = R_{\text{MgB}} = 0.222 \text{ nm}$ ,  $R_3^0 = R_{\text{BB}} = 0.15673 \text{ nm}$ . 故内坐标  $\rho_i$  经下列变换成为优化内坐标  $S_i$ , 形式为

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}, \quad (10)$$

其中  $\rho_i = R_i - R_i^0$ ,  $S_2$  对  $R_1$  和  $R_2$  的交换是反对称的 ( $i = 1, 2, 3$ ), 但  $R_1$  和  $R_2$  交换后分子是相同的, 为了满足这一物理意义,  $S_2$  只能含偶次项. (8) 和 (9) 式中分别有 7 个线性系数和两个非线性系数  $\lambda_1, \lambda_3$ . 对势能面进行非线性优化, 可以确定出两个非线性系数  $\lambda_1, \lambda_3$ , 而 7 个线性系数由 7 个线性方程组求解得出. 结果列于表 4 中, 势能函数(6)式的等值势能图如图 2—4 所示<sup>[14—19]</sup>:

图 2 是固定  $\alpha_{\text{BMgB}} = 41.34^\circ$  时, 对势能函数(6)式绘制的对称伸缩振动等值势能面图, 图中正确再现了 MgB<sub>2</sub> 分子的 C<sub>2v</sub> 结构特征. 在平衡点  $R_{\text{MgB}} = 0.222 \text{ nm}$  处, 有一势阱, 其深度为 10.095 eV, 而且在 B + MgB → MgB<sub>2</sub> 反应中没有鞍点存在, 不存在明显的势垒, 容易生成 B—Mg—B 络合物, 是一个很容易进行的无阈能反应.

表 4 MgB<sub>2</sub> 势能函数的三体项参数

参数	数值	参数	数值
$C_1$	-2.522	$C_6$	-2.246
$C_2$	-1.652	$C_7$	-1.08887
$C_3$	-0.07283	$\lambda_1$	0.8
$C_4$	-0.975	$\lambda_3$	1.2
$C_5$	-12.347		

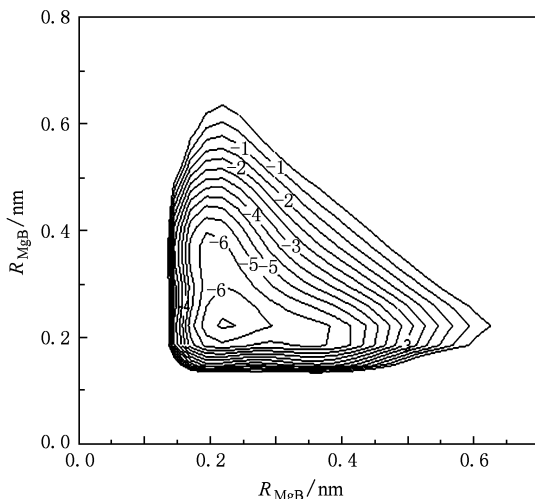
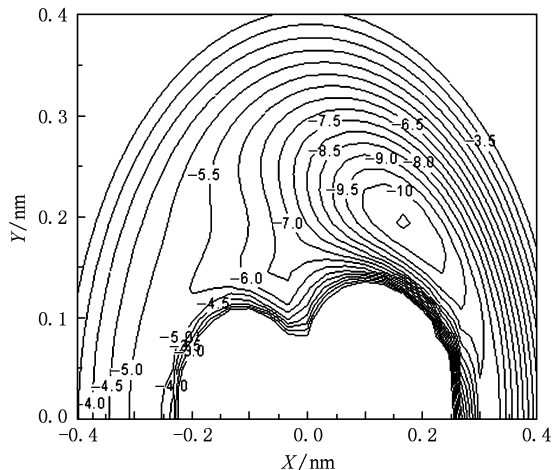
图2 MgB<sub>2</sub>( $^1A_1$ )分子伸缩振动的等值势能图(等值线的间隔为 0.5 eV)图3 B绕Mg—B( $R_{\text{MgB}} = 0.222 \text{ nm}$ )旋转的等值势能图(等值线的间隔为 0.5 eV)

图 3 和图 4 分别为固定 Mg—B 键和 B—B 键在 X 轴上的旋转等值势能图. 它们都能清晰地表明, 在  $\alpha_{\text{BMgB}} = 41.34^\circ$ ,  $R_{\text{MgB}} = 0.222 \text{ nm}$  处, 出现一势阱, 其深度为 10.095 eV. 从图 3 可以看出, B 原子从与

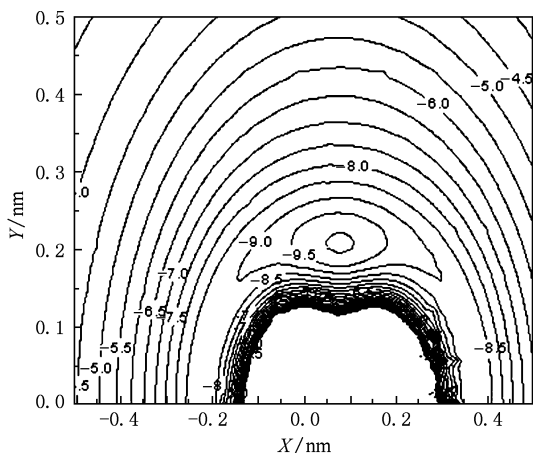


图4 Mg 绕 B—B( $R_{BB} = 0.15673$  nm) 旋转的等值势能图 (等值线的间隔为  $0.5$  eV)

Mg—B 键垂直的方向进攻 Mg—B 时生成较稳定的 MgB<sub>2</sub> 分子. 图 4 体现了基态 MgB<sub>2</sub> 的  $C_{2v}$  对称性, 同时表明 Mg 原子从与 B—B 键垂直的方向进攻 B—B 生成较稳定的 MgB<sub>2</sub> 分子.

## 6. 结 论

本文采用 QCISD/6-311 + + G(df) 方法, 对 MgB<sub>2</sub>( $\tilde{X}^1A_1$ ) 分子进行了优化计算, 得出它的电子状态为  $X^1A_1$ , MgB<sub>2</sub> 分子具有  $C_{2v}$  对称性, 其  $\alpha_{BMgB} = 41.34^\circ$ , 平衡核间距  $R_{MgB} = 0.222$  nm, 离解能  $D_e = 10.095$  eV, 并计算出谐振频率  $\omega_1(a_1) = 436.817$  cm<sup>-1</sup>,  $\omega_2(b_2) = 471.585$  cm<sup>-1</sup>,  $\omega_3(a_1) = 1115.728$  cm<sup>-1</sup>. 其理论结果与实验值符合很好. 采用 QCISD/6-311G 方法, 对 MgB( $^4\Sigma^-$ ) 分子进行了优化计算, 得到了它的微观几何结构、力学性质和光谱数据. 用最小二乘法拟合出 MgB 分子的 Murrell-Sorbie 势能函数. 在此基础上, 采用多体项展式方法导出了基态 MgB<sub>2</sub> 分子的解析势能函数及三种等值势能图, 其等值势能图从不同角度检验了势能面是否符合三原子分子的几何构型, 正确复现了 MgB<sub>2</sub> 的平衡结构特征和能量变化信息, 并给出一些动力学信息.

[1] Bud'ko S L, Lapertot G, Petrovic C, Cunningham C E 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1877

[2] Hirsch J E, Marsiglio F 2001 *Phys. Rev. B* **64** 144523

[3] Kortus J, Mazin I I, Belashchenko K D 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4656

[4] Lorenz B, Meng R L, Chu C W 2001 *Phys. Rev. B* **64** 12507

[5] Schmidt H, Zasadzinski J F, Gray K E, Hinks D G 2001 *Phys. Rev. B* **63** 220504

[6] Nagamatsu J, Nagakawa N 2001 *Nature* **410** 63

[7] Yang C L, Zhang X, Han K L 2004 *J. Mol. Stru. (Theochem)* **677** 11

[8] Chen Y H, Zhang C R, Ma J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 171 (in Chinese) [陈玉红、张材荣、马 军 2006 物理学报 **55** 171]

[9] Li Q, Liu B T, Hu Y F, Chen J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 167003

[10] Liu Y F, Han X Q, Lü G S, Sun J F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4412 (in Chinese) [刘玉芳、韩晓琴、吕广申、孙金锋 2007 物理学报 **56** 4412]

[11] Dupuis M, Liu J 1978 *Chem. Phys.* **68** 2902

[12] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Statics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和 1996 原子与分子反应静

力学(北京:科学出版社)]

[13] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和、俞华根 1997 分子结构与势能函数(北京:科学出版社)]

[14] Ni Y, Jiang G, Zhu Z H 2004 *Acta Phys. Chim. Sin.* **20** 1380 (in Chinese) [倪 羽、蒋 刚、朱正和 2004 物理化学学报 **20** 1380]

[15] Hisatomo H 2002 *Physica C* **378** 18

[16] Sun J F, Wang J M, Shi D H, Zhang J C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4490 (in Chinese) [孙金锋、王杰敏、施德恒、张计才 2006 物理学报 **55** 4490]

[17] Zhu Y, Jiang G, Fang F, Zhu Z H 2006 *Acta Phys. Chim. Sin.* **22** 538 (in Chinese) [朱 瑜、蒋 刚、方 芳、朱正和 2006 物理化学学报 **22** 538]

[18] Jiang L J, Liu Y F, Liu Z Z, Han X Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 0201 (in Chinese) [蒋利娟、刘玉芳、刘振中、韩晓琴 2009 物理学报 **58** 0201]

[19] Zhao J, Cheng X L, Yang X D, Zhu Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5280 (in Chinese) [赵 俊、程新路、杨向东、朱正和 2009 物理学报 **58** 5280]

# Structure and potential energy function of MgB and MgB<sub>2</sub> (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)<sup>\*</sup>

Han Xiao-Qin<sup>1)2)</sup> Jiang Li-Juan<sup>3)</sup> Liu Yu-Fang<sup>1)†</sup>

1) (*College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China*)

2) (*Department of Physics and Information Engineering, Shangqiu Normal University, Shangqiu 476000, China*)

3) (*Department of Physics, Xinxiang University, Xinxiang 453003, China*)

(Received 9 July 2009; revised manuscript received 28 September 2009)

## Abstract

Quadratic configuration interaction (QCISD) method has been used to optimize the possible ground state structures of MgB and MgB<sub>2</sub> by the 6-311G and 6-311++G(df) basis sets. The potential energy functions of MgB<sub>2</sub> have been derived from the many-body expansion theory. The potential energy functions describe correctly the configurations and the dissociation energies of the two ground-state molecules. Molecular reaction kinetics of B + MgB and Mg + BB based on the potential energy functions is discussed briefly, which is successfully used for describing molecular reaction dynamics.

**Keywords:** MgB, MgB<sub>2</sub>, molecular structure, potential energy function

**PACC:** 3120, 3130, 3520D, 3520G

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574039), the Key Program of Science and Technology Research Foundation of Ministry of Education of China (Grant No. 206084), and the Innovation Talents Program of Institution of Higher Education of Henan Province, China (Grant No. 2006KYCX002).

† Corresponding author. E-mail: yf-liu@henannu.edu.cn