

氢化铁的自旋极化效应及势能函数*

郑圆圆¹⁾ 任桂明¹⁾ 陈锐¹⁾ 王兴明¹⁾ 谌晓洪^{1)2)†} 王玲¹⁾²⁾
袁丽¹⁾ 黄晓凤¹⁾

1) (西华大学物理与化学学院, 成都 610039)

2) (西华大学先进计算中心, 成都 610039)

(2014年5月14日收到; 2014年6月19日收到修改稿)

B3LYP/6-311++g** 水平上预测了 FeH₂ 及 FeH 稳定构型讨论了其自旋极化效应, 并与实验结果进行了比较. 结果表明其基态分别为 FeH₂(⁵A₁) 和 FeH(⁴Δ), 自旋态对构型和物理性质均有显著影响. FeH₂ 具有 C_{2v} 对称性. 势能与核间距的关系用 4 参数 Murrell-Sorbie 函数进行拟合得到其分析势能函数. 由此推导出力常数和光谱数据, 并由多体项展式理论导出了基态 FeH₂ 分子的分析势能函数. 用这个分析势能函数分析表明: H+FeH 生成 FeH₂(C_{2v}) 分子通道存在一个 4.68 eV 深的势阱, 易生成 H—Fe—H 络合物分子. 反应 Fe+H₂ → HFeH, ΔH = -0.08305 eV, 是放热反应.

关键词: 氢化铁分子, 密度泛函理论 (DFT), 自旋极化, 分析势能函数

PACS: 31.15.A-, 67.63.-r, 31.15.aj, 31.50.-x

DOI: 10.7498/aps.63.213101

1 引言

作为八族过渡金属的 Fe, 有电子组态 [Ar].3d⁶.4 s². 由于 6 个 d 电子的存在, 它可能形成较复杂的铁化合物, 作为最简单的铁化合物 FeH₂ 也有复杂电子结构. 在天体物理学的观察中发现过渡金属氢化物包括铁的氢化物, 由于有丰富的光谱学特征, 对它们的光谱观察对研究恒星的温度、自转、磁场等均有意义^[1]. 过渡金属氢化物在氢化、烷烃活化反应的催化等方面也有价值^[2]. 铁的氢化物的制备、表征和电子结构都有广泛的研究. 实验上, Ozin 等^[3,4] 首先用基质隔离技术表征了 FeH₂ 分子; Körsgen 等^[5] 用激光磁共振光谱表征了 FeH₂ 基团, Ishimatsu^[6] 用 X 射线磁性圆二色谱研究了具有 3d 电子的过渡金属氢化物, 如 FeH, CoH 等的电子结构; Narygina 等^[7] 用 X 射线散射和 Mössbauer 谱研究了在类似与地核的高压 30 GPa 和 1600 K 时合成的面心结构的 FeH; Mat-

suoka 等^[8] 对 FeH 晶体的电阻进行了测试和理论模拟; Brown 等^[2,9,10] 用激光磁共振研究了气态 FeH₂ 分子; Miller 等^[11] 用激光光电子谱研究了包括 FeH₂⁻ 的过渡金属二氢化物阴离子的电子亲和能. 理论上, Martini 等^[12] 用 CASSCF 方法研究了 FeH₂ 和 FeD₂ 的反对称伸展振动谱的精细结构谱; Minot 等^[13] 用能带结构计算方法研究了 Fe 晶体中掺入氢的 Fe—H 体系的电子结构; Tanaka 等^[14] 用多组态相关 (MCSCF) 方法计算了 FeH₂ 的较低能量的三重态和五重态结构; Siegbahn 等^[15,16] 理论上预测该分子的基态是具有 D_{∞h} 的 ⁵Δ_g, Marian 等^[12,17] 报道了反对称伸缩振动谱中的精细结构效应和五重态的 FeH₂ 和 FeD₂ 分子的弯曲和对称伸缩振动能级; Xuefeng 等^[18] 用实验和理论方法研究了包括 FeH₂ 在内的过渡金属二氢化物的红外谱.

但是 FeH₂ 分子在平衡点附近的分析势能函数研究未见文献报道, 而这种分析势能函数对研究该分子的电子结构和化学反应动力学都有理论上的意义. 本文用 Gaussian09 软件包提供的密度泛函

* 四川省教育厅重点项目 (批准号: 14ZA0113) 和西华大学研究生创新基金 (批准号: ycyj2014127) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: shengxiaohongb@163.com

方法研究了FeH₂分子的自旋极化和分析势能函数, 对了解Fe的氢化物和含铁材料的储氢机理有理论参考价值.

2 基态铁氢化物结构和分析势能函数

2.1 FeH和FeH₂分子的自旋极化

在Gaussian09给出的三种密度泛函方法(B3LYP, BP86和B3LYP*)在6-311++g(d,p)基组水平上对FeH和FeH₂的可能构型和多重度, 按本

课题组^[19]给出的方法搜寻其基态.

计算三原子分子的构型和势能函数时所用的方法是密度泛函理论中的B3LYP方法, 即混合HF/DFT, 用3参数Beck相关泛函(B3)^[20], 与Lee-Yang-Parr^[21]交换泛函结合的密度泛函方法. 第二种密度泛函是BP86, 即1988年Beck提出的相关泛函(B), 与1986年Perdew^[22,23]提出的交换泛函(P86)结合的密度泛函方法. 第三种密度泛函用的是电子态与实验值更接近的, 经过修改的B3LYP方法.

表1 FeH₂分子的稳定构型的几何参数(Fe—H键长 R_{FeH} , 键角 $\angle\text{HFeH}$)、总能量($-E$), 相对能量(ΔE), 自旋角动量平方的平均值($\langle S^2 \rangle$) 计振动频率

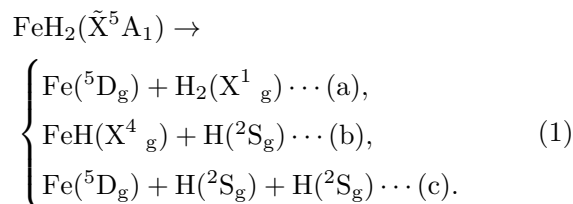
B3LYP/6-311++g(d,p)							
	QU-1 (C_{2v} , 5A_1)	TR-1 (C_{2v} , 3B_1)	SE-1 (C_{2v} , 7A_1)	SI-1 (C_{2v} , 1A_1)	SI-2 (C_{2v} , 1A_1)	SI-3 (C_{2v} , 1A_1)	SI-4 ($D_{\infty h}$, $^1\Sigma_g$)
$-E$	1264.82676	1264.81079	1264.74177	1264.73661	1264.73343	1264.73148	1264.72349
ΔE	0.	10.0	53.3	56.6	58.6	59.8	64.8
R_{FeH}	1.624	1.534	1.693	1.541	1.499	1.476	1.603
$\angle\text{HFeH}$	145.3	102.7	81.7	32.9	106.0	72.7	180.0
$\langle S^2 \rangle$	6.0	2.1	12.0	0.	0.	0.	0.
freq	534(145)	660(101)	484(49)	1157(553)	857(75)	421(45)	798(128)
	1651(747)	1803(232)	1441(119)	1845(6)	1974(71)	2049(85)	1539(2389)
	1765(30)	1831(39)	1444(79)	2662(388)	2076(68)	2259(135)	1854(0)
BP86/6-311++g(d,p)							
$-E$	1264.9963482	1264.98305	1264.89789	1264.93334	1264.93334	1264.93334	1264.65637
ΔE	0.	8.3	61.8	39.5	39.5	39.5	213.3
R_{FeH}	1.618	1.518	1.690	1.501	1.501	1.501	1.598
$\angle\text{HFeH}$	145.1	100.0	83.6	102.9	102.9	102.9	180.0
$\langle S^2 \rangle$	6.0	2.1	12.0	0.0	0.0	0.0	0.0
freq	589(112)	589(106)	464(51)	722(102)	722(102)	722(102)	743(123)
	1712(348)	1855(146)	1417(89)	1929(200)	1929(200)	1929(200)	1738(411)
	1762(30)	1885(34)	1437(130)	1967(45)	1967(45)	1967(45)	1826(0)
B3LYP*/6-311++g(d,p)							
$-E$	1264.65568	1264.64484	1264.57049	1264.57345	1264.56929	1264.57345	1264.55348
ΔE	0.	6.8	53.5	51.6	54.2	51.6	64.1
R_{FeH}	1.617	1.529	1.693	1.532	1.498	1.532	1.600
$\angle\text{HFeH}$	142.3	102.0	82.3	34.0	105.8	34.0	180.0
$\langle S^2 \rangle$	6.0	2.1	12.0	0.0	0.0	0.0	0.0
freq	588(122)	644(101)	482(52)	1154(522)	852(68)	1154(522)	802(114)
	1667(613)	1818(209)	1435(79)	1870(9)	1975(56)	1870(9)	1532(2628)
	1768(33)	1847(39)	1441(123)	2509(296)	2084(41)	2509(296)	1852(0)

理论研究表明双原子 FeH 分子以 4 重态能量最低, 为 -1264.23694 a.u., 谐振频率没有虚数, 为 1755 cm^{-1} , 所以本文理论上认为 4 重态是该分子的基态. 具有 $R_e^0 = 0.1557\text{ nm}$ 的平衡核间距, 电子态为 $^4\Delta$, 与实验值^[24] 平衡距离 0.1620 nm 和谐振频率 1764 cm^{-1} 符合得很好, 由于该分子是 4 重态为基态, 也就是说该分子的 Fe 原子有 3 个未成对电子, 当它与 H 形成 FeH 基态分子时, 该分子有自旋极化现象, 它容易与其他原子形成化学键, 具有较高的化学活性, 是一个顺磁分子. 另外, 对 H_2 分子的分析势能函数研究已有文献^[19] 报道. 为了准确判断 FeH_2 的基态, 本文用三种密度泛函方法来搜索其无虚频的最低能量构型, 三种方法均预测 5 重态的 C_{2v} 构型为基态, 也就是说基态 FeH_2 有 4 个未成对电子, 该分子也有明显的自旋极化效应. 表 1 给出了 FeH_2 在 1, 3, 5, 7 重态下理论预测的较低能量的稳定构型, 更高多重性构型本文也进行了研究, 但由于能量太高, 本文不予列出. 表中 QU 代表五重态, TR 代表三重态, SE 代表七重态, SI 代表一重态, B3LYP/6-311++g(d,p) 给出的无虚频最低能量构型为 QU-1, 对称性为 C_{2v} , 分子电子态为 5A_1 . Fe—H 平衡核间距为 $R_e^0 = 0.1624\text{ nm}$, 总电子能量为 $E = -1264.82676\text{ a.u.}$, 键角为 145.3° . BP86 预测 $R_e^0 = 0.1618\text{ nm}$, $\angle\text{HFeH} \approx 145.1^\circ$. B3LYP* 预测 $R_e^0 = 0.1617\text{ nm}$, 平衡键角为 142.3° . 三重态和七重态均只有一个平衡几何构型, 其中三重态能量, 三种方法均预测它与基态构型能量高 $6.8\text{--}10.0\text{ kcal/mol}$. 七重态就比基态高 53.3 kcal/mol (B3LYP), 61.8 kcal/mol (BP86), 53.5 kcal/mol (B3LYP*). 一重态, B3LYP 方法预测有四种稳定构型, 其中三个具有 C_{2v} 构型, 它们的 Fe—H 键长分别为 0.1541 nm , 0.1499 nm , 0.1476 nm , 它们的键角分别为 32.9° , 106.0° 和 72.7° 和一个具有 $D_{\infty h}$ 构型, Fe—H 键长为 0.1603 nm . 这四个构型的能量相差在 10 kcal/mol 以内. 它们与具有 5 重态的基态能量相差 50 kcal/mol 以上, BP86 方法预测有两种稳定构型, 一个为 Fe—H 键长为 0.1501 nm , 键角为 102.9° 的 C_{2v} 构型和一个键长为 0.1598 nm 的 $D_{\infty h}$ 构型. B3LYP* 预测有三中平衡构型, 两种 Fe—H 键长分别为 0.1532 nm 和 0.1498 nm , 键角分别为 34.0° 和 105.8° 的 C_{2v} 构型以及一个 Fe—H 键长为 0.1600 nm 的 $D_{\infty h}$ 构型. 其中由于七重态及一重态能量都比作为基态的五重态能量高 50 kcal/mol 以上, 所以实验合成的概

率不大, 因此研究五重态和三重态比较有价值. 从表 1 可以看出 FeH_2 分子的电子结构非常复杂. 限于篇幅, 因此本文只讨论基态五重态的情况.

2.2 基态 FeH_2 分子的离解通道分析

本文根据原子分子反应静力学原理^[25] 对 FeH_2 分子的离解通道进行分析. 用三种密度泛函方法均预测 FeH_2 的基态是 5 重态, 具有 C_{2v} 对称性和电子态为 $\tilde{X}^5A_1$. 为了分析基态 FeH_2 分子的离解通道, 需要了解 Fe 原子、H 原子、 H_2 分子和 FeH 分子的基态电子态. 先假定它们具有 (1) 式所给出的离解通道, 产物都是基态. 看这些离解通道是否合理, 如果合理, 就认为这就是该基态分子的离解通道. 先看 Fe+ H_2 通道. Fe 具有 5D_g 的基态光谱项. 也就是 5D_g 原子群, 将该原子群分解为 C_{2v} 分子群的不可略表示 $2^5A_1 + ^5A_2 + ^5B_1 + ^5B_2$, 具有 $D_{\infty h}$ 分子群的 H_2 基态电子态分解为 C_{2v} 分子群的不可略表示 X^1A_1 , 它们的直积为 $2^5A_1 + ^5A_2 + ^5B_1 + ^5B_2$, 包括了 X^5A_1 , 也就是通道 $\text{Fe}(^5D_g) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g)$ 是基态 $\text{FeH}_2(X^5A_1)$ 的合理离解通道之一; 同理可以分析得到: $\text{FeH}(X^4\Delta) + \text{H}(^2S_g)$ 和 $\text{Fe}(^5D_g) + \text{H}(^2S_g) + \text{H}(^2S_g)$ 均为合理离解通道. 综上所述, 基态 $\text{FeH}_2(\tilde{X}^5A_1)$ 分子有以下三个合理离解通道:



2.3 用多体项展式理论研究基态 FeH_2 的分析势能函数

基态 FeH_2 分子属于 AB_2 型分子, 且有 (1) 式给出的离解通道, 由于两个氢原子的不可区分性, 也就是交换性, 基态 FeH_2 还具有 C_{2v} 对称性, 因而根据多体项展式理论得到的分析势能函数应该有如下形式^[19]:

$$\begin{aligned} V(R_1, R_2, R_3) &= V_{\text{FeH}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{FeH}}^{(2)}(R_2) + R_{\text{HH}}^{(2)}(R_3) \\ &\quad + V_{\text{FeH}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \end{aligned} \quad (2)$$

式中的双体项, 按 2.2 部分分析采用 4 参数 Murrell-Sorbie 式是合理的, H_2 的数据见文献^[26—28]. 由

于所有离解通道的单个原子都是基态, 所以可以合理将基态原子的能量假定为零, 合理选择参考坐标和参考结构对给出合理的多体项展式是有帮助的. 由于五重态的势能面上为单极小点, 所以其参考结构选择为 ($R_1^0 = 0.155729$ nm, $R_2^0 = 0.55729$ nm, $R_3^0 = 0.007441$ nm). 由于本文研究的基态 FeH_2 分子具有 AB_2 型构型, 则内坐标选择如下:

令 $\rho = R_i - R_i^0$ ($i = 1, 2, 3$), 相应的对称内坐标为

$$\begin{bmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix},$$

(2) 式中 $V_{\text{FeH}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 为三体项, 采用的形式为

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

其中 P 多项式展式, 是上面给出的对称内坐标 s_i 有关函数, T 为三体项的量程函数, 分析基态 FeH_2 的对称性后, 认为它们应该具有如下形式:

$$P = C_1 + C_2 s_1 + C_3 s_2^2 + C_4 s_3 + C_5 s_1 s_3 + C_6 s_1^2 + C_7 s_3^2, \quad (4)$$

$$T = \left[1 - \tanh\left(\frac{\gamma_1 s_1}{2}\right) \right] \left[1 - \tanh\left(\frac{\gamma_3 s_3}{2}\right) \right]. \quad (5)$$

该形式函数的分析见文献 [19].

由于 B3LYP 预测了具有 C_{2v} 对称性的五重态分子为基态, 本文力常数数据采用 B3LYP/6-311++g(d,p) 得到的数据, 列于表 2.

当 $\gamma_1 = 32.0 \text{ nm}^{-1}$, $\gamma_3 = 16.0 \text{ nm}^{-1}$, C_1 — C_7 的值为表 3 所列值时, 固定 $\angle\text{HFeH} = 145.3^\circ$ 参数, 以 Fe — H 键键长为变量就得到该势能曲面, 将该势能曲面的部分等势能曲线投影到平面得到伸缩图 (图 1); 固定两个氢原子距离, 设 $R_{\text{HH}} = 0.3099$ nm, 即它们的距离保持平衡距离, 让 Fe 原子沿 H — H 键为轴转动得到的部分等值势能曲线, 即旋转图图 2; 如果让一个 Fe — H 固定, 即 $R_{\text{FeH}} = 0.1624$ nm, 即让一个 FeH 在其平衡位置不变, 让另一个氢原子改变位置得到部分等势能曲线, 即旋转伸缩图图 3. 从图 1 可看出 $\text{FeH}+\text{H}$ 反应无势垒, 是一个无阈能反应, 在平衡点出有一个深度为 4.68 eV 的势阱,

该势阱的深度与 FeH_2 分子的原子化能一致. 从图 2 可以看出在两个氢原子中间有一个鞍点, 与量子力学结构优化结果一致; 从该图的第四条等势能曲线可以看出, 在 Fe 原子一边还有一个平衡点; 从第五条等势能曲线可以看出该分子还有一个鞍点. 从图 3 可以看出, 该图第四条等势能曲线表示在 Fe 原子一边, 两个氢原子在一边有一个平衡位置; 从第 6 条等势能曲线可以看出该分子还有一个鞍点. 对该系列参数所描述的分析势能函数对基态 FeH_2 分子在平衡位置附近的势能描述是可靠的.

表 2 FeH_2 分子的力常数

$F_{\text{R1R1}} = F_{\text{R2R2}}(\text{FeH}, \text{FeH}) = 10.63 \times 102 \text{ eV/nm}^2$
$F_{\text{R1R2}} = 0.85 \times 102 \text{ eV/nm}^2$
$F_{\alpha\alpha} = 1.39 \text{ eV/rad}^2$

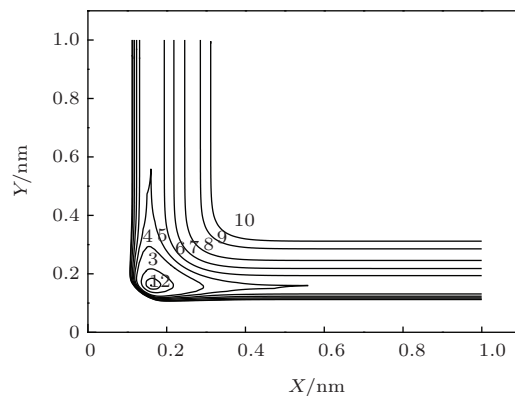


图 1 FeH_2 分子的伸缩图 (1:−4.68 eV, 2:−4.5 eV, 3:−4 eV, 4:−3 eV, 5:−2.5 eV, 6:−2 eV, 7:−1.5 eV, 8:−1.0 eV, 9:−0.5 eV, 10:−0.3 eV)

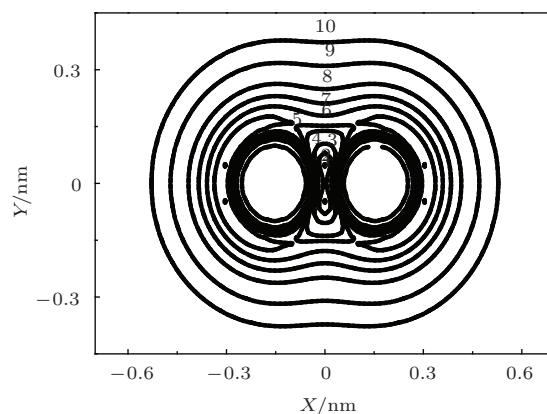


图 2 FeH_2 分子的旋转图 (1:−4.68 eV, 2:−4.4 eV, 3:−3.9 eV, 4:−3.185 eV, 5:−2.94 eV, 6:−2.5 eV, 7:−2 eV, 8:−1.5 eV, 9:−1.0 eV, 10:−0.8 eV, 11:2.5 eV)

表3 FeH₂ 分子的三体项函数的参数

$C_1: 6.687 \times 102 \text{ eV}$	$C_2: 9002 \times 103 \text{ eV/nm}$	$C_3: 2.359 \times 103 \text{ eV/nm}^2$	$C_4: -6.016 \times 103 \text{ eV/nm}$
$C_5: -3.960 \times 104 \text{ eV/nm}^2$	$C_6: 4.402 \times 104 \text{ eV/nm}^2$	$C_7: 1.424 \times 104 \text{ eV/nm}^2$	
$\gamma_1: 32.0 \text{ nm}^{-1}$	$\gamma_3: 16.0 \text{ nm}^{-1}$		

研究基态 FeH₂ 分子的动力学过程和相关原子和分子碰撞, 需要一个合理的分析势能函数. 由图 1 分析可知: 在离解通道 H+FeH→FeH₂(C_{2v}) 上存在一个 4.68 eV 深的势阱, 且没有势垒, 即该反应通道为无阈能反应, 容易生成 H—Fe—H 络合物分子.

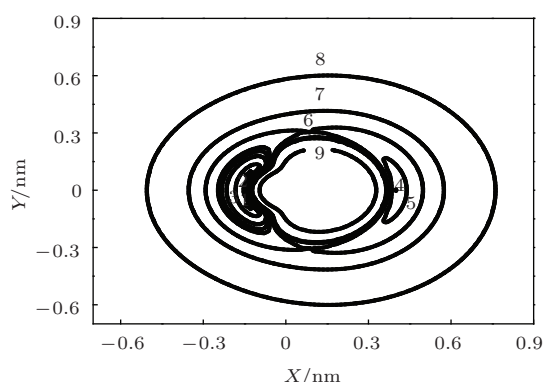


图3 FeH₂ 分子的伸缩旋转图 (1:−4.68 eV, 2:−4.5 eV, 3:−4 eV, 4:−3.709 eV, 5:−3.5 eV, 6:−2.97 eV, 6:−2.631 eV, 8:−2.49 eV, 9:+5.0 eV)

3 结 论

1) 用三种密度泛函(包括B3LYP, BP86和B3LYP*)方法, 在6-311++g(d,p)基组水平上对FeH₂的基态构型的搜索, 得到其具有FeH₂(X⁵A₁)基态电子态, 与文献报道和实验结果一致. 基态FeH₂分子的对称性为C_{2v}对称性, 其平衡几何构型参数在B3LYP/6-311++g(d,p)水平上的预测为R_{HFe} = R_{HFe} = 0.1624 nm, 原子化能−4.68 eV. 振动频率为ν₁(A₁) = 534 cm^{−1}, ν₂(B₂) = 1651 cm^{−1}, ν₃(A₁) = 1765 cm^{−1}. 没有虚频率. 有自旋极化效应.

2) 本文导出的基态FeH₂的势能面的分析表达式, 正确反映了该分子的平衡结构参数和力学常数. 从它给出的势能面的等势能曲线可以看出: 反应通道H+FeH→FeH₂(C_{2v})上存在一个势阱深为4.68 eV的势阱, 基态FeH₂是比较稳定. 反应通道Fe+H₂→HFeH上, ΔH = −0.08305 eV, 该反应通道是放热反应, 它的活化能不高, 这个能量可以由激光溅射或热能提供, 也就是说形成FeH₂的反应

通道可以是Fe原子沿垂直与H₂分子的化学键方向直接碰撞形成.

参考文献

- [1] Wende S Reiners A G. Ludwig H 2009 *Astro. Astrophys.* **508** 1429
- [2] Körsgen H Mürtz P Lipus K Urban W, Towle J P Brown J M 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 4859
- [3] Ozin G A McCaffrey J G 1984 *J. Phys. Chem* **88** 645
- [4] Rubinovitz R L Nixon E R 1986 *J. Phys. Chem* **90** 1940
- [5] Heike M Christel M, Marian M 1998 *Mol. Phys.* **94** 843
- [6] Ishimatsu N 2011 *The Rev. Hig. Pres. Sci. and Tech.* **21** 176 (in Japanese)
- [7] Narygina O Dubrovinsky L S McCammon C A Kurnosov A Kantor I Y Prakapenka V B Dubrovinskaja N A 2011 *Ear Plan Sci Let* **307** 409
- [8] Matsuoka T, Hirao N Ohishi Y K Shimizu, Machida A Aoki K 2011 *The Rev. Hig. Pres. Sci. and Tech.* **21** 190 (in Japanese)
- [9] Körsgen H Evenson K M Brown J M 1997 *J. Chem. Phys* **107** 1025
- [10] Körsgen H Urban W Brown J M 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 3861
- [11] Miller A E S Feigerle C S Lineberger W C 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 4127
- [12] Martini H Marian C M 1998 *Molecular Physics* **94** 843
- [13] Minot C Demangeat C 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 2161
- [14] Tanaka K, Nobusada K 2004 *Chem. Phys. Lett.* **388** 389
- [15] Siegbahn P E M Blomberg M R A Bauschlicher J C W 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 1373
- [16] Granucci G Persico M 1992 *Chem. Phys.* **167** 121
- [17] Martini H Marian C M Peri M 1998 *Mol. Phys.* **95** 27
- [18] Xuefeng W, Andrews L 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 551
- [19] Du Q Wang L, Chen X H, Wang H Y, Gao T Zhu Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 0178 (in Chinese) [杜泉, 王玲, 湛晓洪, 王红艳, 高涛, 朱正和 2009 物理学报 **58** 0178]
- [20] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [21] Lee C, Yang W Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [22] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [23] Perdew J P 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8822
- [24] Dendramis D Zee R J V Weltner J W 1979 *The Astro* **231** 632
- [25] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Static* (Beijing: Science Press) (in Chinses) [朱正和 1996 原子分子反应静力学 (北京: 科学出版社)]
- [26] Du Q, Wang L, Shen X H, Gao T 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6308 (in Chinese) [杜泉, 王玲, 湛晓洪, 高涛 2006 物理学报 **55** 6308]
- [27] Hu S L, Shi T Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 093101
- [28] Wu D L, Tan B, Wan H J, Xie A D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 123101

Spin polarization and potential energy function of FeH_2 *

Zheng Yuan-Yuan¹⁾ Ren Gui-Ming¹⁾ Chen Rui¹⁾ Wang Xing-Ming¹⁾ Chen Xiao-Hong^{1)2)†}
 Wang Ling¹⁾²⁾ Yuan Li¹⁾ Huang Xiao-Feng¹⁾

1) (School of Physics-Chemistry, Xihua University, Chengdu 610039, China)

2) (Research Center for Advanced Computation, Xihua University, Chengdu 610039, China)

(Received 14 May 2014; revised manuscript received 19 June 2014)

Abstract

Among the three methods (B3LYP, BP86 and B3LYP**) in density functional theory (DFT), the best tools for predicting the ground state of metal hydride, the B3LYP method for predicting the harmonic frequencies and geometric parameters of the ground state of FeH_2 gives result in good accordance with the experimental data; so it is employed to optimize the structure of molecules FeH and FeH_2 in possible geometries and multiplicities based on 6-311++g(d,p) level in searching of the structure with the lowest energy. Results show that their electronic states in the ground states are $\text{FeH}(^4\Delta)$ and $\text{FeH}_2(^5A_1)$, supposing that the two molecules have three and four unpaired electrons respectively, with spin polarization effect, and they are paramagnetic substances, and the stable structure of molecule FeH_2 is of C_{2v} symmetry. The Murrell-Sorbie potential energy function-the sufficient analytical potential function form for biatomic molecules-with 4 parameters in molecule FeH is derived via the least square method. Their spectra data and force constants are deduced according to the results. The analytical potential energy function of FeH_2 is also obtained from the many-body expansion theory, which gives the analytical potential function of triatom molecules of the single-value potential surface consisting of three parts with single body terms, two body terms, and three body terms. The deduced analytical functions for FeH_2 in this paper predict successfully a global minimum stable structure of quintet FeH_2 with a 4.68 eV depth potential trap, and other higher energy stable and saddle structures. This potential function predicts the balanced ground structure and the second derivative force constants of this molecule. According to the potential function of $\text{FeH}_2(C_{2v})$, when it is formed from H and FeH , a potential trap with its depth being 4.68 eV is excited and the complex molecule of $\text{H}-\text{Fe}-\text{H}$ is easily formed. The reaction of $\text{Fe}+\text{H}_2 \rightarrow \text{HFeH}$ is exothermic with $\Delta H = -0.08305$ eV.

Keywords: hydride iron, density functional theory (DFT), spin polarization, potential energy function

PACS: 31.15.A-, 67.63.-r, 31.15.aj, 31.50.-x

DOI: 10.7498/aps.63.213101

* Project supported by the Key Fund Project of Department of Education Sichuan Province, China (Grant No. 14ZA0113), and the Innovation Fund of Postgraduate, Xihua University, Sichuan Province, China (Grant No. ycj2014127).

† Corresponding author. E-mail: shengxiaohongb@163.com