

基态 MgB_2 分子的结构与分析势能函数*

阮文^{1)†} 胡强林¹⁾ 谢安东¹⁾ 余晓光¹⁾ 罗文浪^{1)‡} 朱正和^{2)†}

1) 井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2008 年 12 月 21 日收到, 2009 年 3 月 20 日收到修改稿)

应用群论及原子分子反应静力学方法推导 MgB_2 分子的电子状态及其离解极限, 采用密度泛函 B3LYP 和从头计算 QCISD 方法在 6-311++G** 基组水平上, 对 MgB_2 分子可能的状态进行优化计算, 得出 MgB_2 的三重态能量最低, 其稳定构型为 C_{2v} , 平衡核间距 $R_e = 2.2977 \text{ \AA}$, 键角 $\alpha_{BMgB} = 41.5521^\circ$, 能量为 -248.9645 a.u. . 同时还计算了基态的简正振动频率: 对称伸缩振动频率 $\nu(B_2) = 315.4430 \text{ cm}^{-1}$, 反对称伸缩振动频率 $\nu(A_1) = 418.1883 \text{ cm}^{-1}$ 和弯曲振动频率 $\nu(A_1) = 968.9672 \text{ cm}^{-1}$. 在此基础上, 使用多体项展式理论方法, 导出了基态 MgB_2 分子的解析势能函数, 其等势面准确再现了基态 MgB_2 平衡结构和离解能, 并由此讨论了 $B + MgB$ 和 $Mg + BB$ 分子反应的势能面静态特征.

关键词: MgB_2 , 多体项展式理论, 解析势能函数

PACC: 3120, 3130, 3420, 3520D

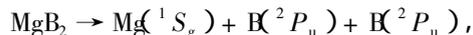
1. 引言

B 与很多金属都能形成硬度和熔点很高的晶体硼化物. 它们的化学性质稳定, 可由元素直接化合或用活泼金属还原氧化物制取, 可用作耐火、研磨、超导等材料. 自发现二元金属超导体 MgB_2 以来^[1], 由于 MgB_2 的高温超导性能具有潜在的巨大应用价值, 引起了广大理论和实验科技人员的广泛关注^[2]. 近几年来, 世界各国的研究人员使用各种现代化研究手段, 合成了多种形式的 MgB_2 样品, 包括多晶、单晶、薄膜、线材、带材等, 并对 MgB_2 超导体的物理性质进行了大量实验和理论研究^[3-13]. 文献 [4] 分别运用单双取代二次组态相互作用 (QCISD) /6-311G* 和单双取代 (包括三重激发) 耦合簇理论 (CCSD(T)) /cc-pVTZ 两种方法对 MgB_2 分子的稳定结构和振动特性进行了研究, 文献 [5] 用密度泛函理论 (DFT) B3LYP (Becke 3-parameter exchange, Lee, Yang and Parr) 方法在 6-31G* 基组水平上对 $(MgB_2)_n$ 团簇各种可能的构型进行几何结构优化, 预测了各团簇的最稳定结构. 近期研究^[16] 还表明,

可以通过利用高温下 Mg 蒸汽和 B 粉末或纤维的反应获得 MgB_2 晶体^[16]. 研究 Mg 与 B 的反应动力学对进一步了解 MgB_2 的形成将会提供更多的信息, 并有可能为制备高质量的 MgB_2 超导晶体找到更好的方法. 分子的电子结构和势能函数是分子反应动力学研究的基础, 因此研究 MgB_2 的结构和解析势能函数具有重要的意义. 文献 [4, 5] 指出了其基电子态为 $^1A_1(C_{2v})$. 我们分别采用 DFT^[17-19] B3LYP 和从头算 QCISD 方法在 6-311++G** 基组水平上, 对 MgB_2 的可能电子状态进行了计算, 得到其基电子态为 $^3B_1(C_{2v})$, 并在此基础上利用多体项展式理论方法首次得到了 $MgB_2(^3B_1)$ 的解析势能函数.

2. MgB_2 分子基态的电子状态和离解极限

分子结构的优化首先要确定分子的自旋多重性. MgB_2 分子自旋多重性可由原子分子反应静力学原理^[20, 21] 确定. 若 MgB_2 分子离解为原子基态, Mg 原子和 B 原子的基态分别为 1S_g 和 2P_u , 即



* 国家自然科学基金 (批准号: 10847138, 10676022, 10965002, 30960031), 江西省教育厅科研计划 (批准号: 2007325, 2007326) 和江西省科技厅工业攻关计划 (批准号: 200621) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhuxm@scu.edu.cn

则 MgB_2 分子可能的多重性有单重态和三重态. 若 MgB_2 分子离解为原子激发态, 则 MgB_2 分子可能为单重态和三重态等. 而 MgB_2 分子点群的可能对称性有 $D_{\infty h}$, C_{2v} , $C_{\infty v}$ 和 C_s 等, 采用 B3LYP 方法在 6-311++G** 基组水平上, 保持 MgB_2 分子以上的各种点群对称性对其单重态和三重态结构进行几何优化与计算. 在优化过程中分别优化出了 $D_{\infty h}$ 和 C_{2v} 对称性的两种电子态的稳定结构, 而对 $C_{\infty v}$ 只优化出了三重态结构 $^3\Sigma^-$, C_s 对称性没有优化出稳定的平衡结构. 优化计算结果见表 1. 由表 1 可见, C_{2v} 对称性的平衡结构下能量比 $D_{\infty h}$ 对称性的平衡结构能量约低 3.2128 eV (单重态) 和 3.3731 eV (三重态), $C_{\infty v}$ 的三重态 $^3\Sigma^-$ 的能量为 -249.5799942 a. u., 比 3B_1 高 0.20 eV 左右, 说明 MgB_2 分子的基态可能为 $^3B_1(C_{2v})$. 为了进一步明确 MgB_2 分子的基电子状态, 我们分别采用了不同方法在 6-311++G** 基组水平上对 C_{2v} 点群对称性的单重态和三重态作了进一步优化计算, 所得结果见表 2. 一般而言, 分子能量越低状态越稳定, 前线轨道能隙越大, 状态也越稳定. 由表 2 可见, 三重态 3B_1 结构比单重态 1A_1 更稳定, 故我们认为 MgB_2 分子的基态为 $^3B_1(C_{2v})$. 而文

献 [14, 15] 指出 MgB_2 体系基态为 $^1A_1(C_{2v})$, 为此我们采用文献 [14] 的方法, 计算结果列于表 3. 由此可见, 在用 CCSD(T)/cc-pVTZ 方法时得到 1A_1 态的能量比 3B_1 态的能量仅低 0.0168 eV. 文献 [14] 中的绝大部分数据与本文的计算结果一致, 但文献 [14] 在 CCSD(T)/cc-pVTZ 方法下 1A_1 态的能量比 3B_1 态的能量低 412 cm^{-1} , 即 0.05108 eV, 这与我们计算结果稍有不同. 我们认为两者的能量相差太小, 不足以说明 1A_1 态的能量最低. 而结合表 2 数据, 使用其他方法计算时, 1A_1 态的能量比 3B_1 态高 0.2322—1.4663 eV, 再结合前线轨道能隙, 可见 MgB_2 分子的基态为 $^3B_1(C_{2v})$ 的可能性更大些. 故我们认为 MgB_2 的基电子态为 3B_1 .

表 1 B3LYP 方法计算 MgB_2 分子的各种可能构型的振动频率 ν_i 和能量 E

电子状态	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}	ν_3/cm^{-1}	$E/\text{a. u.}$
$\Sigma_g^-(D_{\infty h})$	71.9630	301.5755	415.7825	-249.456303
三重态($D_{\infty h}$)	44.6179	313.2264	498.0375	-249.4643107
$^1A_1(C_{2v})$	432.7229	480.4202	1124.4523	-249.5743676
$^3B_1(C_{2v})$	319.7130	435.9292	997.8025	-249.5882666

表 2 MgB_2 分子 C_{2v} 的平衡结构和能量 E 及前线轨道能隙 ΔE_g

方法	电子态	能量 $E/\text{a. u.}$	核间距 $R_{\text{MgB}}/\text{\AA}$	键角 $\alpha_{\text{BMgB}}/(\text{^\circ})$	能隙 $\Delta E_g/\text{eV}$
B3LYP	1A_1	-249.574368	2.2098	41.1346	1.595167
	3B_1	-249.588267	2.2656	41.5879	3.104617
QCISD	1A_1	-248.9557897	2.2359	41.3038	6.307376
	3B_1	-248.9644741	2.2977	41.5521	7.458972
CCSD	1A_1	-248.715157	2.2383	41.1440	6.307197
	3B_1	-248.769043	2.2945	41.6819	7.480307

表 3 QCISD/6-311G* 和 CCSD(T)/cc-pVTZ 方法对 MgB_2 分子 C_{2v} 平衡结构的计算结果

方法	电子态	能量 $E/\text{a. u.}$	核间距 $R_{\text{MgB}}/\text{\AA}$	键角 $\alpha_{\text{BMgB}}/(\text{^\circ})$	能隙 $\Delta E_g/(\text{eV})$	数据来源
QCISD/6-311G*	1A_1	-248.9547972	2.2337	41.3430	6.429557	本文计算
	3B_1	-248.9633273	2.2933	41.6443	7.584689	本文计算
	1A_1	-248.9547972	2.234	41.343	—	文献 [14]
	3B_1	-248.9634985	2.291	41.923	—	文献 [14]
CCSD(T)/cc-pVTZ	1A_1	-249.0094219	2.2317	41.0904	6.398264	本文计算
	3B_1	-249.0088038	2.2833	41.658	7.547409	本文计算
	1A_1	-249.0089841	2.232	41.092	—	文献 [14]
	3B_1	-248.0070967	2.278	41.892	—	文献 [14]

Mg 和 B 原子基态分别为(1S_g)和(2P_u), MgB 和 B_2 分子基电子态分别为 $X^2\Pi$ 和 $X^3\Sigma_g^-$. 它们分解为 C_{2v} 群的不可约表示及直和分别为 $^1S_g \rightarrow ^1A_1$; $^2P_u \rightarrow ^2A_1 \oplus ^2B_1 \oplus ^2B_2$; $^2\Pi \rightarrow ^2B_1 \oplus ^2B_2$; $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3B_1$. 经过直积和约化后可得到 MgB_2 的基电子态 \tilde{X}^3B_1 . 因此, 根据原子分子反应静力学原理^[20, 21] 导出了 MgB_2 (\tilde{X}^3B_1) 合理的离解极限为

$$MgB_2(\tilde{X}^3B_1) \rightarrow \begin{cases} Mg(^1S_g) + B(^2P_u) + B(^2P_u), \\ MgB(X^2\Pi) + B(^2P_u), \\ B_2(X^3\Sigma_g^-) + Mg(^1S_g). \end{cases} \quad (1)$$

3. MgB_2 分子基态的平衡结构与性质

为了使研究结果更准确, 本工作最终采用 QCISD/6-311++G** 方法对 MgB_2 体系基态的平衡几何、振动频率和谐性力常数等进行了详细计算. 得到基态 $MgB_2(\tilde{X}^3B_1)$ 的平衡结构 $R_{e1} = R_{e2} = 2.2977\text{\AA}$, $R_{e3} = 1.6314\text{\AA}$, 键角 $\alpha_{BMgB} = 41.5521^\circ$, 简正振动频率 $\nu_1(B_2) = 315.4430\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(A_1) = 418.1883\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(A_1) = 968.9672\text{ cm}^{-1}$.

由(1)式得 $MgB_2(\tilde{X}^3B_1)$ 的完全离解极限为 $Mg(^1S_g) + B(^2P_u) + B(^2P_u)$, 要计算 $MgB_2(\tilde{X}^3B_1)$ 对应于该离解极限的离解能 E_d , 只需求出 MgB_2 基态与离解后各原子基态 $Mg(^1S_g) + B(^2P_u) + B(^2P_u)$ 的能量差 ΔE 即可, 即 $E_d = \Delta E$. 基态 MgB_2 的能量是 -248.9644745 a.u. , Mg 和 B 原子基态能量分别是 -199.6399736 a.u. 和 -24.5912833 a.u. , 可见基态 MgB_2 的离解能 $E_d = 3.8623\text{ eV}$. 此外, 我们还计算了 $MgB_2(\tilde{X}^3B_1)$ 的谐性力常数, 所有的结果均列在表 4 中.

表 4 基态 MgB_2 的结构与性质

参量	计算值
$R_1/\text{\AA}$	2.2977
$R_2/\text{\AA}$	2.2977
E_d/eV	3.8623
$f_{11}/\text{a.u.}$	0.03944
$f_{22}/\text{a.u.}$	0.03944
$f_{12}/\text{a.u.}$	0.00237
θ/K°	41.5521
$f_{01}/\text{a.u.}$	-0.00422
$f_{02}/\text{a.u.}$	-0.00477
$f_{00}/\text{a.u.}$	0.01151

4. MgB_2 分子基态的势能函数

由多体项展式理论方法^[21-24], 基态 MgB_2 的势能函数可写为

$$V = V_B^{(1)} + V_{Mg}^{(1)} + V_B^{(1)} + V_{BMg}^{(2)}(R_1) + V_{MgB}^{(2)}(R_2) + V_{BB}^{(2)}(R_3) + V_{BMgB}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (2)$$

其中 $R_1 = R_2 = R_{MgB}$, $R_3 = R_{BB}$.

(2)式的前三项为单体项, 通常选择原子处于基态时的能量为零, 故这三项均为零.

(2)式的中间三项为两体项, 两体项通常选用 Murrell-Sorbie 函数^[25].

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

式中, $\rho = R - R_e$, R 和 R_e 分别为核间距和平衡核间距. a_1, a_2, a_3 是参数. 运用 QCISD/6-311++G** 方法对 $B_2(X^3\Sigma_g^-)$ 和 $MgB(X^2\Pi)$ 进行单点能扫描, 再利用最小二乘法拟合, 将 $B_2(X^3\Sigma_g^-)$ 和 $MgB(X^2\Pi)$ 参数 a_1, a_2, a_3 计算出来, 结果见表 5 和表 6, 分别与文献 21, 26, 27 符合较好.

表 5 基态 B_2 和 MgB 的 Murrell-Sorbie 势能函数

参量	$B_2(X^3\Sigma_g^-)$		$MgB(X^2\Pi)$	
	本文	文献 21]	本文	文献 26]
E_d/eV	3.280	3.085	0.47099	0.52339
r_e/nm	0.1617	0.1590	0.24548	0.24318
a_1/nm^{-1}	33.72	35.78	36.059	28.2356
a_2/nm^{-2}	288.6	277.4	303.075	130.587
a_3/nm^{-3}	971	748	799.1	446.4

(2)式的最后一项为三体项, 三体项一般可写成

$$V_{BMgB}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (4)$$

式中 P 为 (R_1, R_2, R_3) 的多项式, T 为量程函数. 量程函数的一种可能的选择为

$$T = \Pi[1 - \tanh(\gamma_i S_i/2)], \quad (5)$$

式中 γ_i 为参数, S_i 为对称内坐标. 当 S_i 趋于无穷大时, T 趋于零, 从而保证当任何一个原子移动无穷远时 $V_{BMgB}^{(3)}$ 必为零的条件.

由于三体项需要表示为对称内坐标的函数, 选用 C_{2v} 构型的对称变换矩阵^[28], 则内坐标向对称内坐标的变换如下:

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{pmatrix},$$

$$\rho_i = R_i - R_i^0 \quad (i = 1, 2, 3). \quad (6)$$

表 6 基态 B₂ 和 MgB 的光谱数据

	$f_2/10^2 \text{ aJ} \cdot \text{nm}^{-2}$	$f_3/10^3 \text{ aJ} \cdot \text{nm}^{-3}$	$f_4/10^4 \text{ aJ} \cdot \text{nm}^{-4}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e \chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}
MgB($X^2\Pi$)	0.52378	-2.4898	7.8075	334.69	6.4084	0.3810	0.0072
	0.46235 ^[26]	-2.1448 ^[26]	8.0506 ^[26]	328.72 ^[26]	5.9822 ^[26]	0.3852 ^[26]	0.0086 ^[26]
B ₂ ($X^3\Sigma_g^-$)	2.9407	-12.6627	38.1221	960.9	6.99	1.158	0.0012
	—	—	—	1051.3 ^[27]	9.35 ^[27]	1.212 ^[27]	0.0014 ^[27]

式中 $\rho_i = R_i - R_i^0$ ($i = 1, 2, 3$). 参考坐标 $R_1^0 = R_2^0 = R_{el} = 2.2977 \text{ \AA}$, $R_3^0 = R_{B_2} = 1.6314 \text{ \AA}$. 可见, 多项式 P 也为 S_i 的函数. 选择多项式 P 和量程函数 T 的形式如下:

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3 + C_5 S_1 S_3 + C_6 S_1^2 + C_7 S_3^2, \quad (7)$$

$$T = [1 - \tanh(\gamma_1 S_1/2)][1 - \tanh(\gamma_3 S_3/2)], \quad (8)$$

(7) 式中 7 个线性系数 C_i ($i = 1, 2, \dots, 7$), 可由前面已得到的 MgB₂ 平衡键长、键角、离解能和二阶力常数构成的 7 个已知条件得到 7 个线性方程组求解得出, 而(8)式中的两个非线性系数 γ_1, γ_3 则可通过对势能表面进行非线性优化确定. 计算结果列于表 7.

表 7 MgB₂ 分子三体项分析势能函数

参量	计算值
C_1	0.431462500
C_2	1.085173
C_3	-1.082977
C_4	0.03785381
C_5	-0.05017996
C_6	0.1806287
C_7	-6.745538
γ_1	2.65
γ_3	0.55

5. MgB₂ 的势能等值图及讨论

对应 MgB₂ 解析势能函数(2)式的等值势能面如图 1 和图 2 所示, 这些图正确复现了 MgB₂($\tilde{X}^3 B_1$) 的平衡结构特征. 在图 1 中固定键角为 41.5521° , 此图表示了 Mg—B 和 B—Mg 键对称伸缩振动的等值势能图. 从图 1 可以发现, 在 $R_{B_{Mg}} = R_{MgB} = 2.2977 \text{ \AA}$ 附近, 出现一个势阱(-3.85 eV), 对应平衡点($R_1 = R_2 = 2.2977 \text{ \AA}$), 准确地再现了基态 MgB₂ 分子的构

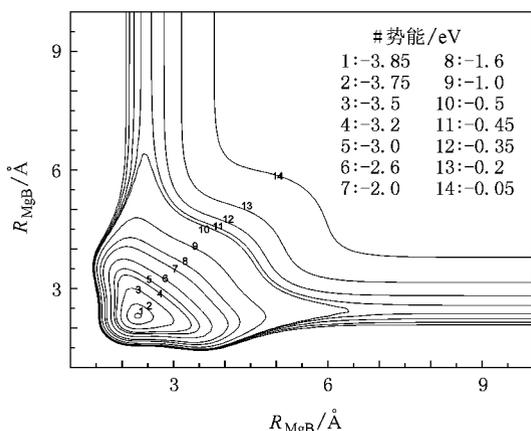


图 1 MgB₂ 分子的伸缩振动等值势能面

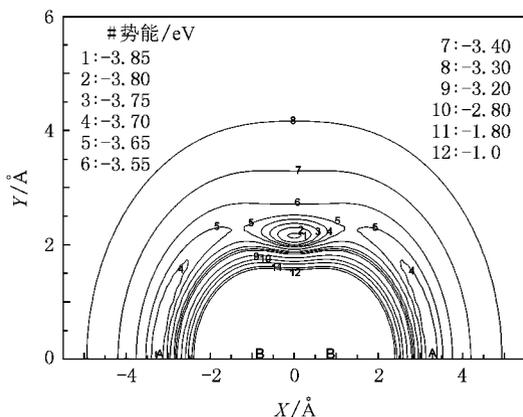


图 2 MgB₂ 分子的旋转等值势能面

型及离解能为 3.8623 eV. 这与优化结果完全一致. 通过对势能面逐点进行单点能计算, 发现反应过程 $B + MgB \rightarrow MgB_2$ 不存在势垒. 因而说明这是一个容易发生的无阈能反应过程.

把 $R_{BB} = 1.6314 \text{ \AA}$ 固定于 x 轴上, 得到 Mg 原子绕 B-B 旋转的等值势能图, 如图 2 所示. 图 2 仍然再现了 MgB₂($\tilde{X}^3 B_1$) 的平衡结构特征. 当 Mg 原子处于键角的中心线, 且 $R_{B_{Mg}} = R_{MgB} = 2.2977 \text{ \AA}$ 时, 分子的能量最低(-3.85 eV), 这与 MgB₂ 分子基态的离解

能 3.8623 eV 及平衡结构特征 $R_{\text{BMg}} = R_{\text{MgB}} = 2.2977\text{\AA}$, 键角为 41.5521° 完全相符. 从等值势能图可见, 在 B—B 键的两端, 即 $x = \pm 3.2\text{\AA}$, $y = 0$ 处有两个等价的极小点(A 点), 其势能值约为 -3.71 eV, 这可能是一个亚稳态 Mg-B-B 结构. 如果 Mg 原子要从 B_2 的两边接近 B 原子, 可生成比基态能量高 0.15 eV 的 Mg-B-B 亚稳态结构, 这与我们优化计算的结果一致. 亚稳态与稳态之间存在两个鞍点, 位于 $x \approx \pm 1.33\text{\AA}$, $y \approx 2.26\text{\AA}$, 其势能值约为 -3.65 eV. Mg 原子可以通过内迁移由亚稳态 Mg-B-B 越过 0.2123 eV 高度的势垒, 形成 $\text{MgB}_2(C_{2v})$ 分子. 可见反应具有方向性, 以 Mg 原子垂直进攻 B—B 键可能比较容易生成 $\text{MgB}_2(C_{2v})$ 络合物. MgB_2 分子的这些静力学特征尚需原子分子反应动力学研究进一步加以证明.

由上述分析可知: 对于生成 $\text{MgB}_2(C_{2v})$ 分子的两个反应, $B + \text{MgB} \rightarrow \text{MgB}_2$ 反应是易于发生的无阈能反应. 而 $\text{Mg} + B_2 \rightarrow \text{MgB}_2$ 存在鞍点, 反应具有方向

性. 基态 MgB_2 分子的这两种等值势能图, 是从不同角度检验势能面是否符合三原子分子几何构型的标度. 结果表明, 得到的 MgB_2 分子的势能函数解析式能准确地再现它的结构特征.

6. 结 论

在优化 MgB_2 稳定构型和平衡几何基础上, 确定了 $\text{MgB}_2(\tilde{X}^3 B_1)$ 正确的离解极限和离解能及 $\text{MgB}_2(\tilde{X}^3 B_1)$ 分子的二阶力常数. 同时, 也获得了 $\text{MgB}_2(\tilde{X}^3 B_1)$ 离解产物两体项 $B_2(X^1 \Sigma_g^-)$ 和 $\text{MgB}(X^2 \Pi)$ 的势能函数. 在此基础上, 应用多体项展式理论方法首次得到了 $\text{MgB}_2(\tilde{X}^3 B_1)$ 的解析势能函数及等值势能图. 其等值势能图正确反应了 $\text{MgB}_2(\tilde{X}^3 B_1)$ 的平衡结构特征, 以及 $B + \text{MgB} \rightarrow \text{MgB}_2$ 和 $\text{Mg} + B_2 \rightarrow \text{MgB}_2$ 的反应静力学特点, 为进一步研究 MgB_2 的碰撞等微观反应机理奠定了基础.

- [1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J 2001 *Nature* **410** 63
- [2] Osborn R, Goremychkin E A, Kolesnikov A I, Hinks D G 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 17005
- [3] Tan M Q, Tao X M 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1193 (in Chinese) [谭明秋、陶向明 2001 物理学报 **50** 1193]
- [4] Gaitonde D M, Modak P, Rao R S, Godwal B K 2003 *Bull. Mater. Sci.* **26** 137
- [5] Yu Z G, Ma Y W, Wang D L, Zhang X P, Gao Z S, Watanabe K, Huang W W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6680 (in Chinese) [禹争光、马衍伟、王栋梁、张现平、高召顺、Watanabe K、黄伟文 2007 物理学报 **56** 6680]
- [6] Shu H B, Liu S, Ma R, Liu M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7262 (in Chinese) [舒华兵、刘 马 荣、刘 楣 2007 物理学报 **56** 7262]
- [7] Shang X F, Tao X M, Chen W B, Chen H X, Wang M, Tan M Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5838 (in Chinese) [尚学府、陶向明、陈文斌、陈会贤、王 森、谭明秋 2008 物理学报 **57** 5838]
- [8] Cui C X, Lui D B, Shen Y T, Sun J B, Meng F B, Wang R, Liu S G, Greer A L, Chen S, Glowacki B A 2004 *Acta Mater.* **52** 5757
- [9] Chai Y Q, Jin C Q, Liu B G 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2883 (in Chinese) [柴永泉、靳常青、刘邦贵 2003 物理学报 **52** 2883]
- [10] Yu Z Q, Wu K, Ma X B, Nie R J, Wang F R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 512 (in Chinese) [余增强、吴 克、马小柏、聂瑞娟、王福仁 2007 物理学报 **56** 512]
- [11] Mazin I I, Antropov V P 2003 *Physica C* **385** 49
- [12] Tajima S, Masui T, Uchiyama H, Quilty J W, Eltsev Y, Lee S, Yamamoto A, Mod H 2002 *Curr. Appl. Phys.* **2** 315
- [13] Xu M, Xiao Z, Wang Z 2003 *Surf. Sci.* **541** 14
- [14] Yang C L, Xin Z, Han K L 2004 *J. Mol. Struct.* **677** 11
- [15] 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]
- [16] Liu Z K, Schlom D G, Li Q, Xi X X 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3678
- [17] Mao H P, Wang H Y, Zhu Z H, Tang Y J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4542 (in Chinese) [毛华平、王红艳、朱正和、唐永建 2006 物理学报 **55** 4542]
- [18] Chen X H, Gao T, Zhu Z H, Luo S Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 178 (in Chinese) [谯晓洪、高 涛、朱正和、罗顺中 2007 物理学报 **56** 178]
- [19] Ruan W, Luo W L, Zhang L, Zhu Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6207 (in Chinese) [阮 文、罗文浪、张 莉、朱正和 2008 物理学报 **57** 6207]
- [20] 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)]
- [21] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和、俞华根 1997 分子结构与分子势能函数 (北京: 科学出版社)]
- [22] Meng D Q, Jiang G, Liu X Y, Luo D L, Zhang W X, Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1268 (in Chinese) [蒙大桥、蒋 刚、刘小亚、罗德礼、张万箱、朱正和 2001 物理学报 **50** 1268]

- [23] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 (in Chinese) [阎世英 2006 物理学报 **55** 3408]
- [24] Luo W L , Ruan W , Zhang L , Xie A D , Zhu Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4833 (in Chinese) [罗文浪、阮 文、张 莉、谢安东、朱正和 2008 物理学报 **57** 4833]
- [25] Murrell J N , Sorbie K S 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **70** 1552
- [26] Huang D H , Wang F H 2007 *J. Yibin Univ.* **6** 33 (in Chinese)
- [黄多辉、王藩候 2007 宜宾学院学报 **6** 33]
- [27] Huber K P , Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure (IV). Constants of Diatomic Molecules* (New York : van Nostrand Reinhold Company) p64
- [28] Liu Y F , Han X Q , Li G S , Sun J F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4412 (in Chinese) [刘玉芳、韩小琴、吕广申、孙金锋 2007 物理学报 **56** 4412]

Molecule structure and analytical potential energy function for the ground state of MgB_2 *

Ruan Wen^{1,2)} Hu Qiang-Lin¹⁾ Xie An-Dong¹⁾ Yu Xiao-Guang¹⁾ Luo Wen-Lang^{1,2)} Zhu Zheng-He²⁾†

¹⁾ *College of Mathematics and Physics , Jinggangshan University , Ji 'an 343009 , China)*

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

(Received 21 December 2008 ; revised manuscript received 20 March 2009)

Abstract

Ab initio methods and density functional theory B3LYP with QCISD/6-311 + + G** basis set have been used to calculate the equilibrium geometries and vibrational properties of the possible structures and electronic states of MgB_2 molecule. The present computational results predict that the ground electronic state is the triplet state 3B_1 of C_{2v} (B—Mg—B) with equilibrium geometry $R_e = 2.2977\text{\AA}$, $\alpha_{\text{BMgB}} = 41.5521^\circ$ and the energy of the ground state 3B_1 is -248.9645 a.u.. Similarly , the harmonic frequency has been calculated. Then , the analytic potential energy function of MgB_2 molecule is derived by many-body expansion theory for the first time. The contours of the potential energy surface are constructed , which clearly reproduce the character of the accurate equilibrium structure and dissociation energy for MgB_2 molecule. Furthermore , the molecular static reaction pathway is investigated based on this potential energy function.

Keywords : MgB_2 molecule , many-body expansion theory , analytical potential function

PACC : 3120 , 3130 , 3420 , 3520D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10847138 , 10676022 , 10965002 , 30960031) , the Scientific Research Program of the Education Bureau of Jiangxi Province , China (Grand Nos. 2007325 , 2007326) and the Technology Key Program of the Science and Technology Bureau of Jiangxi Province , China (Grand No. 200621).

† E-mail : zhuxm@scu.edu.cn