

文章编号: 1007-4627(2002)02-0221-03

H₉ 团簇的电子结构与能量计算

孙 悦, 苕清泉, 杨向东

(四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

摘 要: 对氢原子团簇 H₉ 的电子结构提出了一个物理模型. 认为其电子结构类似于氟原子的电子结构, 具有 2 个 1s 电子, 2 个 2s 电子和 5 个 2p 电子. 其基态可写为 H₉(1s²2s²2p⁵)²P. 用电子波函数计算出该团簇的总能量为 E = -4.99(Har. atomic unit), 键长为 R = 1.59a₀, 与过去用改进的量子力学排列通道法计算的结果非常吻合. 这表明所提出的物理模型是合理的, 而且所提出的电子波函数对研究 H₉ 团簇的物理性质很有用.

关键词: H₉ 团簇; 电子结构; 变分计算

中图分类号: O562.1 **文献标识码:** A

1 简介

在过去的 10 年中, 氢原子团簇的构形和稳定性广为研究^[1-6]. 苕清泉等^[1]用量子力学排列通道法(MACQM)计算 H₉ 团簇的结构和总能量. 理论研究表明 H₉ 团簇可能存在一个稳定的体心立方结构(见图 1), 其中 R = 1.55a₀ 为立方体中心位置的氢原子核与位于立方体顶角处的氢原子核之间的距离, 计算出该体系的总能量为 E = -5.10 Har. atomic unit. 但在进行计算时没有考虑 H₉ 团簇的电子结构. 在本文中考虑了该团簇的电子结构, 并提出了对应这些不同壳层电子的一个波函数集.

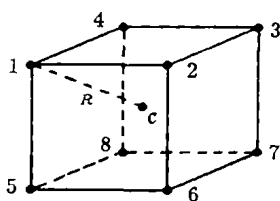


图 1 H₉ 团簇的结构

如图 1 所示, 当 H₉ 团簇的 9 个电子在立方结构的外部时, 9 个核在每个电子上的作用可近似地视为立方体中心带正电的原子核加上均匀分布在半径为 R 的球形表面上的 8 个带正电的核的作用. 球外部分电子的作用可视为集中于球心的全部 9 个核的作用. 所以我们认为 H₉ 团簇的 9 个电子分布可

近似看作类氟原子中电子的分布: 2 个 1s 电子, 2 个 2s 电子和 5 个 2p 电子. 在该近似模型下, H₉ 团簇电子波函数的表达式与在电子结构(1s²2s²2p⁵)的²P 状态下的类氟原子的波函数类似. 在计算中我们将选择与早先文献[7]中相同的解析波函数.

必须注意的是, 受 9 个氢核作用的位于 r ≥ R 的一个电子的 Coulombic 势能的等于 -9/r, 这等效于全部 9 个氢核都集中于球心的值. 但是该电子位于 r ≤ R 的位置时, 其值等于 -1/r - 8/R. 其中 -8/R 是由均匀分布在半径为 R 的球面上的 8 个氢核在球内部产生的, 而 -1/r 是由位于中心的氢核产生的.

2 计算方法

在单中心球模型近似下, H₉ 团簇系统的 Hamiltonian 算符 H 可写成下面的形式

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \left(\frac{1}{r_i} + \frac{8}{r_{>}} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha, \beta}}, \quad (1)$$

式中的第二项为每个电子与不同氢核之间 Coulombic 势能的总和; 当 r > R 时, r_> = r_i; 而 r ≤ R 时, r_> = R. 第三项表示不同电子之间的排斥势能的总和. 最后一项表示不同原子核之间的排斥势能.

在单中心球模型近似下, 可选择类氟原子的电

收稿日期: 2002-02-27; 修改日期: 2002-04-09

作者简介: 孙悦(1956-), 男(汉族), 重庆人, 副研究员, 从事高温高压下原子分子相互作用研究.

子波函数作为 H_9 团簇系统的电子波函数. 采用了芮清泉和黄树勋教授给出的单电子原子波函数^[7]:

$$\left. \begin{aligned} 1s \text{ 电子: } \Psi_1(r) &= N_1 e^{-\mu r} \\ 2s \text{ 电子: } \Psi_2(r) &= N_2 (\mu r e^{-\mu r} - N e^{-\mu a r}) \\ 3s \text{ 电子: } \Psi_3(r) &= N_3 \mu r \cos\theta e^{-\mu r} \\ &\Psi_4(r) = N_4 \mu r \sin\theta e^{i\varphi - \mu r} \\ &\Psi_5(r) = N_5 \mu r \sin\theta e^{-i\varphi - \mu r} \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

其中 μ 和 a 是变分参数, N 是正交系数, $N_1 - N_5$ 是与 μ 和 a 有如下关系的归一化常数:

$$\left. \begin{aligned} N &= 24 \frac{a^3}{(1+a)^4} & N_1 &= \sqrt{\frac{\mu^3 a^3}{\pi}} \\ N_2 &= \sqrt{\frac{\mu^3}{3\pi M}} & N_3 &= \sqrt{\frac{\mu^3}{\pi}} \\ N_4 &= N_5 = \sqrt{\frac{\mu^3}{2\pi}} & M &= 1 - \frac{192a^3}{(1+a)^8} \end{aligned} \right\}. \quad (3)$$

公式(2)给出了 H_9 团簇的 5 个轨道波函数. 其中每条轨道可容纳 2 个电子. 在常态下, H_9 团簇 9 个电子分布在 5 条轨道中, 形成与类氟原子类似的 2P 态电子结构 ($1s^2 2s^2 2p^5$). H_9 团簇的总波函数可用上述 5 个电子波函数的 Slater 行列式表示. 因此 H_9 团簇的总能量亦可用下式表示

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau, \quad (4)$$

其中 H 是由(1)式表示的 Hamiltonian 算符. 用上述方法计算出的能量 E 是 a, μ 和 R 这 3 个参数的函数. 改变这 3 个参数得到的 E 的最小值即为 H_9 团簇系统的最小能量. 参照氟原子的变分参数^[7], 可选出一组适于 H_9 团簇的 a, μ 值, 并使 E 成为只有一个参数 R 的函数 $E(R)$. 这样就可以从 $E(R)-R$ 曲线的最小点得到对应的总能量值.

将(2)式中的单电子波函数替换方程(4)中 H_9 团簇的总波函数 Ψ 进行积分, 同时引入下列变量:

$$\left. \begin{aligned} T_i &= \frac{1}{2} \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d\tau \\ V_i &= \int \Psi_i^* \left(\frac{1}{r} + \frac{8}{r} \right) \Psi_i d\tau \\ V_{ij} &= \int \frac{|\Psi_i(r_1)|^2 |\Psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ X_{ij} &= \int \frac{\Psi_i^*(r_1) \Psi_j^*(r_2) \Psi_i(r_2) \Psi_j(r_1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \right\}. \quad (5)$$

则方程(4)中 H_9 团簇在电子结构为 $(1s^2 2s^2 2p^5)^2 P$ 态的总能量 E 可展开为

$$E = 2(T_1 + T_2) + 5T_3 - (2V_1 + 2V_2 + 5V_3) + V_{11} + V_{22} + V_{33} + V_{44} + 2(2V_{12} + 5V_{13} + 5V_{23} + 3V_{34} + V_{44}) - 2X_{12} - 5(X_{13} + X_{23} + X_{34}) + V_{NN}, \quad (6)$$

其中

$$V_{NN} = \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha, \beta}} = \frac{(10 + 6\sqrt{3} + 3\sqrt{6})}{R_{\alpha, \beta}} \approx \frac{27.741}{R}. \quad (7)$$

式(6)中的变量 T_i, V_{ij} 和 X_{ij} 具有与文献[7]给出的表达式相同的形式, 这里就不再赘述. 但是变量 V_i 不同于文献[7]给出的表达式, 必须根据下列表达式重新进行计算:

$$\begin{aligned} V_i &= \int \Psi_i^*(r) \left[\frac{1}{r} + \frac{8}{r} \right] \Psi_i(r) d\tau \\ &= \int_0^\infty \Psi_i^2(r) \frac{1}{r} 4\pi r^2 dr + \int_0^R \Psi_i^2(r) \cdot \frac{8}{R} 4\pi r^2 dr + \int_R^\infty \Psi_i^2(r) \frac{8}{r} 4\pi r^2 dr. \end{aligned} \quad (8)$$

将(2)式给出的变分波函数代入式(8)即可得到

$$V_1 = \mu a + \frac{8}{R} - \frac{8}{R} e^{-\mu a R} (1 + \mu a R), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} V_2 &= \frac{\mu}{2M} \left[1 - \frac{32N}{3(1+a)^3} + \frac{2N^2}{3a^2} \right] + \frac{8}{R} - \frac{8}{RM} e^{-\mu R} \left[1 + \frac{3\mu R}{2} + (\mu R)^2 + \frac{1}{3} (\mu R)^3 \right] + \frac{128N}{(1+a)^4 RM} e^{-(1+a)\mu R} \left[1 + \frac{2}{3} (1+R) \cdot (\mu R) + \frac{1}{6} (1+a)^2 (\mu R)^2 \right] - \frac{8N^2}{3a^3 RM} e^{-2\mu R} (1 + \mu a R), \end{aligned} \quad (10)$$

$$V_3 = V_4 = V_5 = \frac{\mu}{2} + \frac{8}{R} - \frac{8}{R} e^{-2\mu R} \cdot \left[1 + \frac{3}{2} \mu R + (\mu R)^2 + \frac{1}{3} (\mu R)^3 \right]. \quad (11)$$

再将(9)-(11)式得到的 V_i 变分表达式和文献[7]给出的 T_i, V_{ij} 和 X_{ij} 变分表达式代入式(6), 即可得计算 H_9 团簇总能量 E 的公式. 显然 E 是 a, μ 和 R 的函数, 即

$$E = E(a, \mu, R), \quad (12)$$

改变 a , μ 和 R 的值, 即可得到系统平衡结构的最小总能量 E 和对应的键长 R 值.

3 结果和讨论

计算开始时, 在(12)式中固定一组合适的 a 和 μ 值, 使得 E 成为只含 R 的函数. 当我们选择 $a = 3.26$, $\mu = 2.65$ 时, 改变 R 的值即可得到对应的 E . 图 2 是相应的能量 E -键长随 R 变化的曲线.

由图可知, 在键长 $R = 1.59a_0$ 时, 对应的能量曲线最小点为 $E = -4.99$ (Har. atomic unit). 该结果与早先用改进的排列通道量子力学方法给出的结果^[1] ($R = 1.59a_0$, $E = -4.99$ Har. atomic unit) 非常一致. 这意味着我们提出的 H_9 团簇的电子结构模型是合理的. 我们得到的具有变分系数 $a =$

3.26 和 $\mu = 2.65$ 的电子波函数[式(2)]在研究 H_9 团簇的物理特性时非常有用. H_9 团簇具有与类氟原子类似的电子结构, 因此可称之为由 9 个氢原子构成的“人造氢原子”.

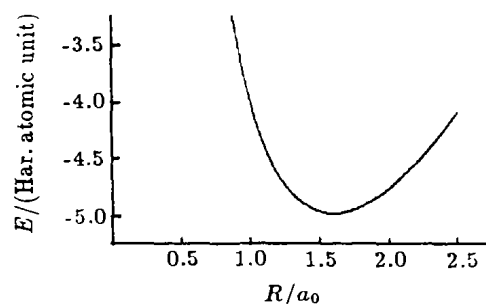


图 2 随键长 R 变化的 H_9 团簇的能量曲线

参 考 文 献:

- [1] 苟清泉, 张现周, 刘锦超. H_9 体系的结构与能量计算[J]. 原子与分子物理学报, 1989, 6: 995.
- [2] 朱俊, 卿勇. 用单中心球对称波函数对 H_7 团簇正八面体中心结构与能量的计算[J]. 四川大学学报(自然科学版), 1998, 35(6): 854.
- [3] 李萍, 杨仕清, 苟清泉. H_7 正八面体中心结构与能量的计算[J]. 原子与分子物理学报, 1994, 6: 995.
- [4] 苟清泉, 杨仕清, 李萍. 氢原子集团 H_{15} 的正二十面体中心结构与能量计算[J]. 原子与分子物理学报, 1993, 10: 2676.
- [5] 闵锁田. 氢团簇 H_n^+ 的结构化学研究(I)-簇核 H_3^+ 稳定结构及电子结构[J]. 汉中师范学院学报, 2000, 6: 47.
- [6] 李萍. H_n^+ 团簇形成的理论结构与计算[J]. 原子与分子物理学报, 2001, 35(2): 327.
- [7] 苟清泉, 黄树勋. 原子的解析波函数[J]. 物理学报, 1965, 21(6): 1293.

Calculation for Electronic Structure and Energy of Hydrogen Cluster H_9

SUN Yue, GOU Qing-quan, YANG Xiang-dong

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

Abstract: The electronic structure of H_9 cluster is proposed. The total energy of this cluster is calculated by using its electron wave functions. The results are in good agreement with the value calculated by using of the modified arrangement channel quantum mechanics method in a previous paper. The results also indicate that the electronic structure of H_9 cluster is similar to that of fluorine atom.

Key words: cluster of H_9 ; electronic structure; variational calculation