H₅⁺体系的一种可能构型

周奇年

(浙江工程学院公共计算机部, 杭州 310033. E-mail: zhouqn@zist.edu.cn)

摘要 根据先前工作中电子瞬时配对模型及通道划分的物理意义, 确定了 H₅⁺ 的一种可能构型: 正方形中心结构. 并用改进的 ACQM(arrangement channel quantum mechanics)方法计算其能量, 结果表明: 在正方形边长 $R = 2.5 a_0$ 处有极小能量 $E_e = -2.45981(2R_y)$. 这表明 H₅⁺ 体系的正方形中心结构具有一定的稳定性, 是 H₅⁺ 的一种可能构型.

关键词 H₅⁺ ACQM 通道 能量 构型

目前, 团簇的研究正处于多种学科交叉的范围, 从原子物理至凝聚态物理、量子化学、表面科学、材料科学乃至核物理学引入的概念及方法交织在一起, 构成了当今的团簇物理学. 在团簇和亚微米级体系之间又存在一个十分引人注目的新的微小体系, 即纳米体系, 纳米左右和纳米以下的结构是目前科技发展的重点之一. 多年来, 对氢离子簇 H_n⁺ 的研究在理论和实际方面均引起了极大的关注和兴趣^[1~4]. 一些实验研究已表明, 当电子束通过氢分子气体时, 氢离子簇 H_n⁺ 很容易形成, 它大量存在于星际空间, 在很多星际分子的形成机制中 H_n⁺ 起着重要的作用, 在星际离子-分子反应中占有举足轻重的地位. 因此, 对这些离子的形成及其性质的研究在天文物理、星际分子、化学反应动力学和新型材料性能的预测乃至纳米材料等领域都具有一定的价值和重要意义.

本文用先前工作^[5]中电子瞬时配对模型及通道划分的物理意义, 针对 H_n⁺ 团簇中 H₅⁺ 这一多体体系进行分析研究, 确定了 H₅⁺ 的一种可能构型: 正方形中心结构. 并用改进的排列通道量子力学 IACQM^[6, 7]

(improvement arrangement channel quantum mechanics)方法计算其能量, 发现在正方形边长为 $2.5 a_0$ 处有极小能量, 由此确定了 H₅⁺ 的一种可能构型.

1 构型及通道波函数与能量的确定

已有研究表明, H₅⁺ 的反应式为

其中 H₃⁺ 的稳定构型为 D_{3h}, 即平面等边三角形结构, H₂ 为线性结构. H₅⁺ 的结构是以 H₃⁺ 为核, 顶点接 H₂. 根据我们先前的工作^[5], H₂ 与 H₃⁺ 作用过程中, H₂ 在 H₃⁺ 的 3 个顶点“相接”是等概率的. 故 H₅⁺ 的可能结构为图 1 中的(a) ~ (c), 同时考虑这 3 种情况, 则 H₅⁺ 体系可构成四边形中心结构. 由于 3 种情况的等概率性, 四边形为正方形最为合适. 因此, H₅⁺ 的正方形中心结构(图 1(d))应为 H₅⁺ 体系的一种较稳定的构型. 应用 IACQM, 将体系划为 4 个通道:

- (1) (A, B, F, 1, 2) + (C, D, 3, 4),
- (2) (B, C, F, 2, 3) + (A, D, 1, 4),
- (3) (C, D, F, 3, 4) + (A, B, 1, 2),
- (4) (D, A, F, 4, 1) + (B, C, 2, 3),

图 1 H₅⁺ 构型示意图

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/CSB2002-47-7-516>

其中 1 ~ 4 分别代表 H_5^+ 体系中的 4 个电子. 相应的通道波函数为:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= N_1 [A(1)B(2) + A(1)F(2) \\ &\quad + F(1)B(2)][C(3)D(4) + C(4)D(3)], \\ \psi_2 &= N_2 [B(2)C(3) + B(2)F(3) \\ &\quad + F(2)C(3)][A(1)D(4) + A(4)D(1)], \\ \psi_3 &= N_3 [C(3)D(4) + C(3)F(4) \\ &\quad + F(3)D(4)][A(1)B(2) + A(2)B(1)], \\ \psi_4 &= N_4 [D(4)A(1) + D(4)F(1) \\ &\quad + A(4)F(1)][B(2)C(3) + B(3)C(2)],\end{aligned}$$

其中归一化系数满足

$$\begin{aligned}N_1 &= N_2 = N_3 = N_4 = 1 / \sqrt{2(1+s^2)(3+4s_1+2s_1^2)} \equiv N. \\ \text{在 Born-Oppenheimer 近似下, } H_5^+ \text{ 体系的哈密顿量为} \\ \hat{H} &= \sum_{i=1}^4 (-\nabla_i^2 / 2 - 1/r_{Ai} - 1/r_{Bi} - 1/r_{Ci} - 1/r_{Di} - 1/r_{Fi}) \\ &+ \sum_{i < j} \sum 1/r_{ij} + 1/R_{AB} + 1/R_{AC} + 1/R_{AD} + 1/R_{AF} + 1/R_{BC} \\ &+ 1/R_{BD} + 1/R_{BF} + 1/R_{CD} + 1/R_{CF} + 1/R_{DF}.\end{aligned}\tag{1}$$

第一通道作用势 $V^{(1)}$ 及通道哈密顿量 $H^{(1)}$ 为

$$\begin{aligned}\hat{V}^{(1)} &= 1/R_{AD} + 1/R_{BD} + 1/R_{FD} + 1/R_{AC} + 1/R_{BC} + 1/R_{FC} \\ &+ 1/r_{13} + 1/r_{23} + 1/r_{14} + 1/r_{24} - (1/r_{A3} + 1/r_{A4} + 1/r_{B3} + 1/r_{B4} \\ &+ 1/r_{F3} + 1/r_{F4}) - (1/r_{D1} + 1/r_{D2} + 1/r_{C1} + 1/r_{C2}), \\ \hat{H}^{(1)} &= \hat{H} - \hat{V}^{(1)}.\end{aligned}\tag{2}\tag{3}$$

同法可写出 $\hat{V}^{(2)}, \hat{V}^{(3)}, \hat{V}^{(4)}$ 及 $\hat{H}^{(2)}, \hat{H}^{(3)}, \hat{H}^{(4)}$.
根据通道的划分及波函数的选取, 并利用对称性可证明

$$\begin{aligned}H_{ii}^{(i)} &= H_{jj}^{(j)} \equiv E_0, \\ V_{ii}^{(i)} &= V_{jj}^{(j)} \equiv Q, \\ V_{ij}^{(i)} &= V_{ji}^{(i)} \equiv A.\end{aligned}\tag{4}$$

由文献[7]给出的 W 矩阵及能量方程可求得耦合矩阵元及能量分别为

$$\begin{aligned}\alpha &= 2Q/(2Q + 3A), \quad \beta = A/(2Q + 3A), \\ E &= E_0 + (1 - 3\beta)Q - \beta A,\end{aligned}\tag{5}\tag{6}$$

其中

$$E_0 = E(H_3^+) + E(H_2),\tag{7}$$

根据这些公式即可求得体系的能量.

2 计算与结果

E 的求解最终归结为各类多中心分子积分的计

算. 在计算中, 为了保证精度, 在各类多中心分子积分中可用 STO 求出的积分, 如重叠积分和部分核吸引能积分以及部分电子排斥能积分等, 尽量按 STO 进行计算, 推出了积分公式. 不宜用 STO 求出的积分, 本文用 GTO 拟合 STO 的方法计算, 即

$$\phi_{1s}(1, r') \approx \sum_{t=1}^k c_t x_t,\tag{8}$$

其中 $r' = ar$, c_t 为组合系数,

$$X_t = X_{1s}(a_t, r') = \left(\frac{2a_t}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-a_t r'^2).\tag{9}$$

具体计算中用 STO-3G 基组进行, c_t , a_t 取自文献[8].

$$\begin{aligned}c_1 &= 0.154321, \quad a_1 = 2.22766, \\ c_2 &= 0.535328, \quad a_2 = 0.40577, \\ c_3 &= 0.444635, \quad a_3 = 0.1098175.\end{aligned}$$

我们寻找了这些繁多积分的规律性, 并在此基础上编出了这类积分的计算程序.

根据以上公式, 进而编制计算程序, 在 PIV-850 机上完成了整个计算. 其极小能量列入表 1 并与公认的较好计算^[9, 10]进行比较.

表 1 H_5^+ 体系的极小能量($1R_y = 13.6$ eV)		
文献	方法	$E_e(2R_y)$
[9]	SCF	-2.40666
[9]	SD-CI	-2.45899
[10]	Near Hartree-Fock	-2.44723
本文	IACQM	-2.45981

计算中, 极小能量的确定在 $R = 0.5 \sim 8.0 a_0$ 范围内逐点进行, 在 $R = 2.5 a_0$ 处发现有能量极小值 $E_e = -2.45981 (2R_y)$. 这表明 H_5^+ 体系的正方形中心结构具有稳定性, 同时也说明改进的 ACQM 方法在研究氢离子团簇 H_n^+ 方面是简便可行的. 由于计算中我们合理地划分物理通道, 采用电子瞬时配对模型作理论分析, 并用改进的量子力学计算方法进行计算, 故所得结果精确, 与国际公认的较好计算结果相近^[9, 10].

3 讨论

19 世纪末到 20 世纪初, 人们对微观世界的认识已延伸到十分微小的层次, 时间已缩短到纳秒、皮秒和飞秒的数量级. 一些描述这些微观体系的学科相继建立, 如原子核物理、粒子物理、量子力学等. 然而在原子、分子和宏观物体中间领域当时是人们尚未

认识和开拓的“处女地”，在这个领域中三维尺寸都很小的细小体系出现了许多既不同于宏观物体，也不同于微观体系的奇异现象。到20世纪80年代中期，团簇(cluster)的研究才开始引人注目。原子团簇是指粒径在1 nm以下的由几个至几百个原子构成的聚集体。原子团簇有许多奇异的特征，如极大的比表面使它具有异常高的化学活性和催化活性、光的量子尺寸效应和非线性效应、电导的几何尺寸效应、 C_{60} 掺杂及掺包原子的导电性和超导性等。

目前，绝大多数团簇的结构尚不清楚。团簇研究是多学科的交叉，是跨合成化学、化学动力学、晶体化学、结构化学、原子簇化学等的化学分支，又是跨原子、分子物理、表面物理、晶体生长、非晶态等的物理学分支，也和星际分子、矿岩成因、大气微粒等学科交叉。近年来随着天文物理、空间技术的发展，超导及高密度储能材料的合成，对氢原子及其离子团簇(H_n , H_n^+)的研究已成为举世瞩目的课题。本文对 H_n 及 H_n^+ 团簇中的 H_5^+ 进行研究，用改进的量子力学方法计算其能量，确定了 H_5^+ 的一种可能构型。

纵观对 H_n^+ 的研究历史不难发现，在对这一多体问题的研究和处理方法上，所采用的主要方法是半经验计算方法和从头计算法 *ab initio* 两类。半经验法在 H_n^+ 研究的初期起了一定作用，但它毕竟因缺乏理论上的严密性而最终被淘汰。从头计算法是量子力学建立以来用于处理分子问题的一般方法，尽管原子分子问题原则上都可以用从头计算法求解，但随着计算精度的提高需要考虑大量的组态，使用大的基集合，从而使计算变得十分繁难。尤其是当幻数增大，原子、电子数目增加时，用考虑CI的从头计算法几乎是难以进行严格计算的。

本文寻求了一种简便可行的量子力学计算方法，并以定性的理论分析和定量的计算相结合，对 H_5^+ 体系的构型和能量做了细致的计算和研究。确定了 H_5^+ 的一种可能构型：正方形中心结构。其能量的计算结果与国际公认的较好计算相符。这说明本文的理论和计算是正确可靠的，这对于 H_n 及 H_n^+ 团簇的理论研究将是一条有效可行的途径。

现在人类已进入控制单个原子、电子等微观粒子

的时代。人类已能够用扫描隧道电子显微镜探针搬动单个原子，用电磁陷阱捕捉单个电子、离子甚至原子，用激光束捕捉与冷却原子产生 Bose-Einstein 凝聚，用腔场量子电动力学技术控制原子状态和光子的统计性质，在介观尺度设置人造势场和人造边界条件以控制微观粒子的运动。这些惊人的科技进展和成就，可望在 H_n , H_n^+ 以及团簇结构的实验研究方面取得重大突破。

致谢 本工作为浙江工程学院留学人员及引进科研基金资助项目(批准号: 01727-E)。

参 考 文 献

- 1 Farizon M, Chermette H, Farizonmazuy B. Vibrational frequencies and infrared intensities of the H_{2n+1}^+ clusters. *J Chem Phys*, 1992, 96: 1325~1332
- 2 Stich I, Marx D, Parrinello M, et al. Proton-induced plasticity in hydrogen clusters. *Phys Rev Lett*, 1997, 78(19): 3669~3672
- 3 Lluc S, Farizon B, Farizon M, et al. Electron capture in the collision of mass-selected hydrogen-cluster ions with helium atoms. *Phys Rev A*, 1998, 58(5): 3802~3806
- 4 Barbatti M, Jalpext G, Nascimento M A C. Isomeric structures and energies of H_n^+ clusters ($n = 13, 15$ and 17). *J Chem Phys*, 2000, 113: 4230~4237
- 5 苟清泉, 周奇年, 刘锦超. H_3 分子的三角形结构及能量的计算. *原子与分子物理学报*, 1988, 5(3): 781~790
- 6 Levin F S, Krüger H. Many-body scattering theory methods as a means for solving bound-state problems: applications of arrangement-channel quantum mechanics. *Phys Rev A*, 1977, 15(6): 2147~2165
- 7 Zhu Z H, Xu Z R, Wang F, et al. Some improvements in arrangement channel quantum mechanics. In: *The International Seminar on Atomic and Molecular Physics—The Second China-Japan Joint Seminar—Book of Abstracts*. Fiko-Yoshida City, 1988. 9~12
- 8 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学(中册). 北京: 科学出版社, 1985. 557~562
- 9 Wright L R, Borkman R F. *Ab initio* studies on the stabilities of even- and odd-membered H_n^+ clusters. *J Chem Phys*, 1982, 77(4): 1938~1941
- 10 Huber H. Near-Hartree-Fock energies and structures of even- and odd-membered H_n^+ clusters ($n \leq 13$) obtained with floating basis sets. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 1985, 121: 281~286

(2001-12-24 收稿, 2002-02-20 收修改稿)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-7-518>