

C₆₀分子电子激发态结构的理论研究 *

刘 磊^{1),2)} 全晓民¹⁾ 李家明¹⁾

1)(中国科学院物理研究所,北京 100080)

2)(复旦大学物理系和三束材料改性国家重点实验室,上海 200433)

(1994年12月13日收到)

C₆₀分子有较丰富的分子键轨道,同时 C₆₀分子离子是稳定存在的,因此预期 C₆₀分子的里德伯轨道也是稳定存在的。本文在独立电子近似的基础上,应用多重散射自治场方法,从理论上统一自治地探讨了 C₆₀分子的分子键轨道和分子里德伯轨道的能级结构。这些轨道能级结构在独立电子近似的层次上模拟了 C₆₀分子的电子结构。所得结果和已有的理论和实验结果进行了比较和分析,说明本文结果是自治合理的,并和已有的实验值符合良好。同时,本文还预言了各种里德伯系列的量子数亏损随其波函数对称特征的变化规律。本工作对于 C₆₀的分子里德伯态和“e + C₆₀⁺”碰撞过程的实验研究有指导意义。

PACC: 3110; 3150; 3640

1 引 言

十多年来,由于实验技术的不断提高和计算技术的迅速发展,原子团簇的研究正逐步成为一个新的学科生长点。在原子团簇研究中,发现 C₆₀具有非常稳定而奇异的结构^[1],并随之发现了大量合成 C₆₀的方法^[2]。这使得人们能够广泛而深入地研究 C₆₀及其家族的各种奇异的物理化学性质,探讨其在诸如超导和微电子学等领域中的潜在应用价值。目前对 C₆₀及其家族的各种性质的研究已引起普遍的关注,逐步生长为团簇研究中独立而活跃的分支^[3]。其中,C₆₀分子的电子结构作为 C₆₀的本征特性是人们感兴趣的研究焦点之一。C₆₀分子的电子结构是理解 C₆₀及其家族的相关物理化学性质的基础。

孤立 C₆₀可以看成一个空心球形大分子。一般地说,分子的电子轨道可分成两类,即键轨道和里德伯轨道^[4]。分子键轨道的数目是有限的,它包括成键轨道,反键轨道和非键轨道^[5]。多数键轨道存在于分子的最高占据轨道(HOMO)或最低未占据轨道(LUMO)附近,这些轨道决定了分子的化学活性,在化学反应中起重要作用^[6]。少数键轨道(主要是反键轨道)嵌在里德伯轨道和相应的连续轨道之中,与相应的里德伯轨道相互作用,并可在分子电离阈值以上形成所谓的势形共振^[7]。分子键轨道的特点是轨道波函数比较局域,不易受外界环境的影响。而分子里德伯轨道(以及相应的连续轨道)的轨道波函数比较扩展,其数目是无限的,收敛于分子的电离阈值附近。处于分子里德伯轨道上的电子,远离分子离子实(即处于作用域以外)的几率较大。在作用域以外,电子感受到的分子离子实的

* 国家科学技术委员会攀登计划和国家自然科学基金资助的课题。

作用等价于一个点库仑势,其轨道波函数可用库仑波函数描述.分子里德伯轨道上的电子仍有一定的几率穿透到作用域内,和分子离子实密切相互作用.其结果使得作用区外轨道波函数相对于相应的点库仑波函数产生一个 $\delta = \pi\mu$ 的相移. μ 即为量子数亏损.因此里德伯电子本身,可作为深入到分子离子内的探针,通过分析其量子数亏损,可得到作用域内的动力学特征^[8].具体地说, $|\mu|$ 大,说明里德伯电子和分子离子实的作用较强,而 $|\mu|$ 小,则说明里德伯电子和分子离子实的作用较弱; $\mu > 0$, 说明分子离子实对里德伯电子的吸引作用大于点库仑势的吸引作用, $\mu < 0$, 则说明分子离子实对里德伯电子的吸引作用小于点库仑势的吸引作用.分子里德伯轨道在分子的光物理和电子碰撞过程中起重要作用.分子的上述键态,里德伯态以及相应的连续态,可根据多通道量子数亏损理论,得到统一处理^[4].

对于 C₆₀ 分子,碳原子 2s, 2p 杂化原子轨道的不同组合可形成较丰富的 C₆₀ 分子键轨道.另外,实验上已知 C₆₀⁺ 是稳定存在的,因此可以预期 C₆₀ 的里德伯轨道是稳定存在的.本文应用已建立的多重散射自治场方法^[9],统一自治地探讨 C₆₀ 分子的键轨道和里德伯轨道的能级结构.在独立电子近似的层次上,这些分子轨道的能级结构即相应于 C₆₀ 分子的电子结构.我们已应用多重散射自治场方法探讨了下列各类分子:(1)一般双原子分子及离子^[8, 10];(2)以 Ne 为联合原子的系列分子^[11];(3)以 Si 为联合原子的系列分子^[12];(4)一些小分子及离子^[13];(5)C_n ($n = 2, 3, \dots, n$) 团簇^[14].所得理论结果和已有的实验进行了比较,结果符合较好.对于 C₆₀ 分子,本文所得到的 HOMO 和 LUMO 间的能隙及电离阈值等与实验值符合较好,说明本文方法具有一定的可靠性和精确度.我们将首先阐述本文得到的 HOMO 附近的分子键轨道能级结构,并说明分子键轨道和分子键激发态的关系.在此基础上,初步识别了实验观测的光谱.然后阐述了分子的里德伯能级结构,预言了各种里德伯系列量子数亏损随其波函数对称特征的变化规律.本工作对于 C₆₀ 的分子里德伯态和相应的“e + C₆₀⁺”碰撞过程的实验研究有指导意义.

2 理论计算结果和分析

本文采用独立电子近似,即将 C₆₀ 分子中的电子看成彼此独立地在一个共同的分子势中运动.应用多重散射自治场理论方法^[9],自治地迭代求出该分子势,即分子自治势.在计算分子自治势时,C₆₀ 的原子核构形取 C₆₀ 基态的 I_h 对称结构,即截顶正二十面体结构;键长采用实验值,即长短键分别取为 2.75 au 和 2.63 au(1au = 0.529 Å)^[15];电子的交换作用势则采用 Kohn-Sham 局域化近似^[16].得到 C₆₀ 分子自治势后,求解该自治势下的薛定谔方程,可得到其束缚的键轨道和里德伯轨道的轨道能级以及相应的电子轨道波函数.所得的 C₆₀ 分子的键轨道能级和里德伯轨道能级结构分别展示于图 1 和图 2.在图 1 中,本文理论结果和已有的其他理论结果进行了比较.在图 2 中,我们还标明了一些嵌在里德伯通道中的键轨道.在 d_{h_g} 里德伯通道中,其打头轨道 3d_{h_g} 为一前兆分子轨道^[11, 12].如果电子激发到这些键轨道,预期会有较大的几率引起 C₆₀ 分子的解离.根据本文计算结果,C₆₀ 分子的基态占有组态为($\cdots 7h_g^{10} 4g_u^8 4h_u^{10}$),最高占据轨道(HOMO)4h_u 为

10个电子所完全占有.因此 C_{60} 分子的基态为 1A_g (关于分子轨道和分子态之间的区别和联系将在下节作进一步说明).这与已有的理论和实验结果一致.本文计算的 HOMO 轨道能为 -8.97eV . 根据 Koopman 定理, C_{60} 的电离阈值近似为 8.97eV , 略高于实验值 $7.58\text{eV}^{[17]}$. 本文计算的最低未占据轨道(LUMO)为 $5t_{1u}$ 轨道, 它和 HOMO 的轨道能之差可近似为 C_{60} 分子的最低电子激发能, 为 1.63eV . 与相应的实验值 $1.7\text{eV}^{[18]}$ 相比较, 符合很好. 同时本文也对电子的交换作用势采用 Slater 局域化近似^[19], 进行了计算. 所得电离能为 10.10eV , LUMO 和 HOMO 轨道能之差为 1.65eV . 这说明对于 C_{60} 这样的电子数较多的分子, 采用 Kohn-Sham 近似较为合适.

表 1 给出本文计算的 HOMO 及 LUMO 附近的分子键轨道能级位置(以 HOMO 轨道能为能量零点), 并和其他理论值^[20-22]进行了比较. 这些理论结果均是在独立电子近似的基础上, 进一步采用不同程度的近似处理方法而得到的. 由表 1 可见, 本文结果和局域密度泛函理论结果^[20]比较接近, 符合在百分之十左右. 从总体上说, 除 $5t_{2u}$ 和 $8h_g$ 的顺序外, 表中各种理论方法所得到的结果都大体相同, 大致反映出在独立电子水平上的期望值. 至于 $5t_{2u}$ 和 $8h_g$ 能级顺序的确定, 以及与各轨道相应的电子态的能级结构的获得, 还需要进一步的理论研究和实验验证.

表 2 给出几个光学允许的激发跃迁的轨道能之差, 并和已有的实验^[23, 24]及其他理论值^[20-22]进行了比较. 从总体上说, 各种理论方法所得到的结果都大体相同, 反映出在独立电子水平上的期望值. 为了和实验数据进行比较, 应注意到实验上所观察到的电子激发跃迁谱线, 对应于 C_{60} 分子电子态之间的跃迁. 分子的电子态和本文在独立电子层次上所得到的单电子分子轨道是不同的, 但两者之间存在着对应关系. 分子的电子激发态是由一

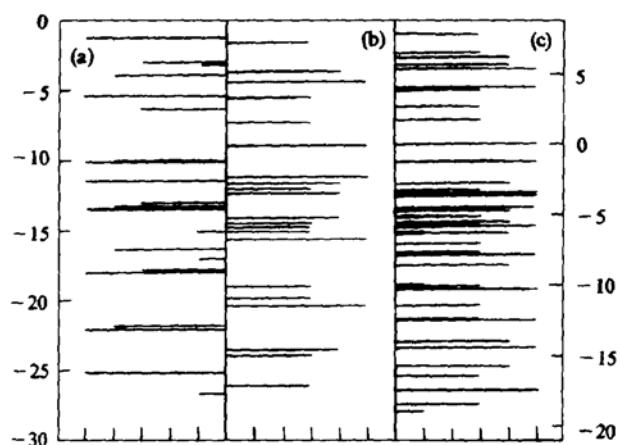


图 1 C_{60} 分子能级结构图 (a) 为偶宇称轨道; (b) 为奇宇称轨道; (c) 为 Saito 等人计算的结果^[20]. 横线的长度代表能级的简并度. 左边纵坐标以第一电离限为能量零点, 右边纵坐标以 HOMO 能级为能量零点

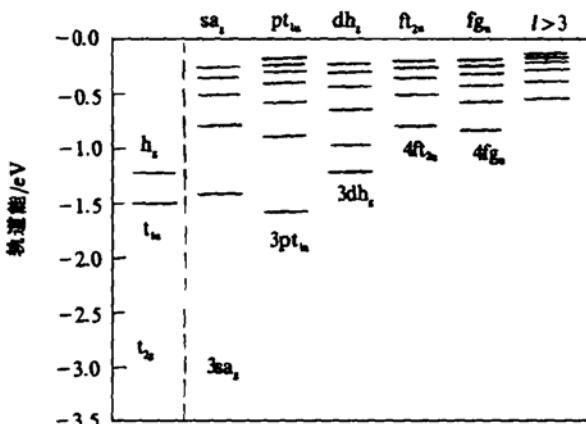


图 2 C_{60} 分子里德伯态能级结构图, 左边为嵌在里德伯态中的键态 t_{2g}, t_{1u}, h_1

表1 C₆₀分子 HOMO 及 LUMO 附近的电子能级位置(eV,以 HOMO 轨道能为能量零点)

轨道	本文结果 ^a	本文结果 ^b	LDA ^c	LMTO ^d	半经验方法 ^e
5g _g	5.05	5.12	5.87	5.5	4.82
5h _u	4.53	4.37	5.42	4.9	4.51
8h _g	3.55	3.72	4.06	3.9	3.75
5t _{2u}	3.43	3.60	4.00	4.3	4.12
2t _{1g}	2.61	2.69	2.87	3.0	2.15
5t _{1u}	1.63	1.65	1.90	1.9	1.60
4h _u	0.00	0.00	0.00	0.0	0.00
4g _g	-1.10	-1.12	-1.09	-1.1	-1.35
7h _g	-1.15	-1.18	-1.17	-1.5	-1.35

^a 采用 Kohn-Sham 局域化近似; ^b 采用 Slater 局域化近似; ^c 局域密度泛函理论结果^[20]; ^d 线性组合 muffin-tin 分子轨道理论结果^[21]; ^e 通过拟合实验数据而得到的半经验理论结果^[22].

表2 C₆₀的几个光学允许跃迁的跃迁能量(eV)

跃迁	本文值 ^a	本文值 ^b	实验 ^f	实验 ^g	LDA ^c	LMTO ^d	半经验方法 ^e
4h _u →2t _{1g}	2.61	2.69			2.87	3.0	2.15
7h _g →5t _{1u}	2.78	2.83	2.6	3.1	3.07	3.4	2.95
4h _u →8h _g	3.55	3.72	3.5	3.76	4.06	4.3	3.75
4g _g →5t _{2u}	4.53	4.72			5.09	5.0	5.47
7h _g →5t _{2u}	4.58	4.78	4.4	4.82	5.17	5.4	5.47
4h _u →5g _g	5.05	5.12	5.6	5.9	5.87	5.5	4.82

^{a, b, c, d, e} 同表1; ^f 文献[23]; ^g 文献[24].

一个基态电子跃迁到未占有的键轨道或里德伯轨道而形成的. 跃迁到未占有的键轨道, 则形成分子的键激发态. 一般地说, 激发电子和分子离子实中的其他电子通过不同的耦合方式, 可形成一组不同的分子电子激发态(下面将通过实例进一步说明). 这组激发态能级将围绕着其平均能级而形成各种分裂的光谱项能级结构. 本文所计算的轨道能可近似对应着该平均能级. 例如, 对于表2 所列的 4h_u→2t_{1g}跃迁, 4h_u轨道所对应的分子电子组态为(…4h_u¹⁰), 是满壳层结构, 所形成的分子电子态为¹A_g. 而2t_{1g}所对应的分子电子组态为(…4h_u⁹2t_{1g}), 所对应的分子电子态为^{1,3}T_{1u}, ^{1,3}T_{2u}, ^{1,3}G_u 和^{1,3}H_u, 根据洪特定则, 其中三重态的能级位置将低于单重态的能级位置. 由光学选择定则, 光吸收实验所观测到的跃迁为¹A_g→¹T_{1u}, 相应的光跃迁能量为电子态¹T_{1u}和¹A_g的能量之差. 而表2 中所给出的 2t_{1g}和 4h_u的轨道能之差, 则对应于^{1,3}T_{1u}, ^{1,3}T_{2u}, ^{1,3}G_u 和^{1,3}H_u, 的某种平均能量与 A_g的能量之差. 由洪特定则可知, ¹T_{1u}的能级位置应高于^{1,3}T_{1u}, ^{1,3}T_{2u}, ^{1,3}G_u 和^{1,3}H_u的平均能级位置. 因此, 和光吸收实验比较时, 本文所得到的 4h_u→2t_{1g}的跃迁能量应向大的方向修正. 对于 7h_g→5t_{1u}跃迁, 初始分子电子态为¹A_g, 末态的电子组态为(…7h_g⁹4h_u¹⁰5t_{1u}), 所对应的

分子电子态为 $^1, ^3T_{1u}, ^1, ^3T_{2u}, ^1, ^3G_u$ 和 $^1, ^3H_u$. 实验所观测到的跃迁为 $^1A_g \rightarrow ^1T_{1u}$. 因此, 根据洪特定则可以推知, 本文所得到的 $7h_g \rightarrow 5t_{1u}$ 的跃迁能量在和光吸收实验比较时, 也应向大的方向修正. 同样, 对于表 2 中其他跃迁, 本文所得到的跃迁能量与光吸收实验比较时, 也应向大的方向修正. 表 2 所列的光激发跃迁涉及到表 1 中所列的分子轨道. 这些分子轨道的轨道波函数在 C_{60} 分子球壳外部和内部均可按球谐 l 分波展开; 如果相应于 \tilde{l} 的分波展开系数最大, 则可以说该分子轨道波函数以 \tilde{l} 分波为主. 根据本文计算结果, $7h_g$ 和 $4g_g$ 轨道以 $l = 4$ 的分波为主, $4h_u, 5t_{1u}$ 和 $5t_{2u}$ 轨道以 $l = 5$ 的分波为主, 而 $2t_{1g}, 8h_g$ 和 $5g_g$ 轨道则以 $l = 6$ 的分波为主. 因此表 2 所列跃迁, 从 $l = 4$ 的分波为主的轨道跃迁到 $l = 5$ 的分波为主的轨道, 或从 $l = 5$ 的分波为主的轨道跃迁到 $l = 6$ 的分波为主的轨道. 我们知道, 在原子的光跃迁过程中, 从 $l = l_0$ 轨道跃迁到 $l = l_0 + 1$ 轨道的几率远大于跃迁到 $l = l_0 - 1$ 的几率^[25]. 于是可以预期表 2 所给出的几个光学跃迁应有较强的振子强度. 因此, 同时考虑到分子轨道和电子态间的关系, 即注意到表 2 中所列的轨道跃迁能量应略小于实验上相应的光吸收谱的峰值位置, 则可以预期: $4h_u \rightarrow 2t_{1g}$ 和 $7h_g \rightarrow 5t_{1u}$ 跃迁对应于光吸收实验上所观测到的峰值位置 $2.6\text{eV}^{[23]}$ 和 $3.1\text{eV}^{[24]}$; $4h_u \rightarrow 8h_g$ 跃迁对应于实验峰值 $3.5\text{eV}^{[23]}$ 和 $3.76\text{eV}^{[24]}$; $4g_g \rightarrow 5t_{2u}$ 和 $7h_g \rightarrow 5t_{2u}$ 跃迁对应于实验峰值 $4.4\text{eV}^{[23]}$ 和 $4.82\text{eV}^{[24]}$; 而 $4h_u \rightarrow 5g_g$ 跃迁对应于实验峰值 $5.6\text{eV}^{[23]}$ 和 $5.9\text{eV}^{[24]}$. 在实验上, 由于存在振动带而影响确定实验值, 如表 2 所示存在着不同的实验值. 根据本文理论, 可初步标识已观测的实验谱线. $4h_u \rightarrow 2t_{1g}$ 和 $7h_g \rightarrow 5t_{1u}$ 跃迁以及 $4g_g \rightarrow 5t_{2u}$ 和 $7h_g \rightarrow 5t_{1u}$ 跃迁从实验上还未能分辨. 因此, 本文理论结果与目前实验观测基本符合并能对实验谱线标识发挥一定的指导作用. 但更进一步的比较, 尚需要作进一步理论和实验的研究.

对于无数个分子里德伯轨道, 可将其分化为不同的里德伯系列. 在独立电子近似下, 一个里德伯系列及其相应的连续轨道即构成一个本征通道 α . 对具有 I_h 对称性的 C_{60} 分子, 各本征通道 α 可表示为 $l\tau$, $l\tau = sa_g, pt_{1u}, dh_g$ 等. 其中 a_g, t_{1u}, h_g 等表示该通道中分子轨道波函数所属的 I_h 对称群的不可约表示, 而 s, p, d 等则用来表示该通道中分子轨道波函数在作用区外按球谐函数分波展开时所对应的最大成分的分波. 在同一本征通道中, 无数个分子里德伯轨道的轨道能可统一地表示为

$$\epsilon_n = -13.6059/(n - \mu)^2, (\text{以 eV 为单位}) \quad (1)$$

式中 μ 为该本征通道的量子数亏损, 它随分子轨道能量缓变; n 则为该本征通道中里德伯轨道的主量子数. 因此, 只要掌握了本征通道量子数亏损 μ , 就统一地掌握了该通道中无数个里德伯轨道的轨道能. 由(1)式可见, μ 有相差一整数的不确定性. 通过约定各通道第一个里德伯轨道的主量子数, 可确定 μ 的整数部分. 在本文中, 类比于碳原子, 约定 st, pt, dt 通道的第一个里德伯轨道的主量子数为 3; 约定 $l\tau (l > 2)$ 通道的第一个里德伯轨道的主量子数 $n = l + 1$. 表 3 给出了本文得到的阈值附近 C_{60} 分子各本征通道量子数亏损. 如前所述, 由表 3 中的量子数亏损, 可方便地得到各通道阈值附近无数个里德伯轨道的轨道能.

由表 3 可见, 对于 $l\tau$ 通道, l 越大则该通道量子数亏损的绝对值越小. 这反映出了分子实内的动力学特征^[8, 10-13]: 随着 l 的增大, 激发电子感受到的离心势 $l(l+1)/r^2$ 越来

表3 C₆₀分子各通道($l\tau$)阈值处量子数亏损 μ

$l \backslash \tau$	a _k	t _{1u}	b _k	t _{2u}	g _u	g _k	h _u	t _{1k}
s	0.75							
p		0.37						
d			0.31					
f				-0.30	-0.36			
g			-0.076			-0.49		
h		0.0092		-0.071			-0.011	
i	0.010					-0.0064		-0.0034
j		-0.00043		0.00029	-0.00016		-0.000001	

注:对 $l\tau (l \geq 8)$ 通道, $|\mu| < 10^{-4}$.

越大,使得具有高 l 分波特征的电子波函数穿透到分子作用区的几率越来越小,因此在作用区内和分子离子实的相互作用越来越弱,相应地量子数亏损的绝对值逐步减小。对比C₆₀分子和C原子相应通道的量子数亏损,可以得到更多的分子实内相互作用的信息。例如,C₆₀分子sa_g通道的量子数亏损为0.75(随能量下降),小于C原子s通道量子数亏损0.98;C₆₀分子pt_{1u}通道的量子数亏损为0.37(随能量上升),小于C原子p通道量子数亏损0.57。说明C⁺离子从中心向外扩散开而变为半径为6.7原子单位的空心球状C₆₀⁺分子离子时,对st和pt通道的里德伯电子的吸引作用下降。C₆₀分子dh_g通道的量子数亏损为0.31(随能量下降),大于C原子d通道量子数亏损0.01;说明对d τ 通道来说,C₆₀⁺分子离子对dh_g通道的里德伯电子的吸引作用大于C⁺离子对d通道的里德伯电子的吸引作用。这是由于C₆₀⁺分子的吸引作用并不是球对称的,沿角向有变化,而dh_g通道中分子里德伯轨道波函数沿角向有节面;当该通道波函数沿角向的波腹处于C₆₀⁺的较强的吸引作用区,而波节处于较弱的吸引作用区时,则C₆₀⁺分子离子对dh_g通道的里德伯电子的吸引作用就显得较强。C₆₀分子ft_{2u}和fg_u通道的量子数亏损分别为-0.30和-0.36,小于C原子f通道量子数亏损0.00;说明对f τ 通道来说,C₆₀⁺分子离子对分子里德伯电子具有一定排斥性(与点库仑相比)f τ 通道分子里德伯轨道波函数沿角向有节面;当该通道波函数沿角向的波腹处于C₆₀⁺的势垒区域,而波节处于吸引作用区时,则C₆₀⁺分子离子对f τ 通道的里德伯电子就具有一点排斥性。对C₆₀分子g τ 通道,很有趣的是gg_g通道量子数亏损为-0.20,小于C原子g通道量子数亏损0.00;而gh_g通道的量子数亏损为0.11,大于C原子g通道量子数亏损0.00。这反映出C₆₀分子作用域内细致的动力学特征。注意到C₆₀dh_g通道量子数亏损也大于零,为0.31,说明C₆₀对h_g对称特征的波函数吸引作用较强。对其他通道量子数亏损可作类似的分析,诊断出分子作用域内的动力学特征。

与分子的键激发态类似,实验上所观测的分子里德伯态是由激发到里德伯轨道的电子和余下的分子离子实相互耦合而成。不同的耦合方式形成不同的里德伯态,分属于不同的里德伯通道。不同的里德伯通道的里德伯态可能收敛于不同的电离阈值。由激发里德伯

电子和分子离子实所耦合而成的这些里德伯态的能级围绕着其平均位置分裂而有精细结构。如果通过(1)式用量子数亏损表示其能级结构，则相关通道的量子数亏损围绕着其平均值分裂而有小的修正。本文所得到的里德伯轨道能级位置对应于这些里德伯态的平均能级位置。换句话说，本文所得到的量子数亏损对应于相关通道的量子数亏损的平均值。因此，当不需要考虑里德伯态的精细结构时，本文所得到的分子里德伯轨道能级结构就很好地模拟了分子的里德伯态电子能级结构。同时量子数亏损值由于里德伯态精细结构的分裂，并不影响本文上面所得到的量子数亏损的定性变化规律。在里德伯态中，一个电子被激发到里德伯轨道后，余下的分子离子实已不再是满壳层结构，其电子态是五重简并的。由 Jahn-Teller 效应，该分子离子实将产生形变。根据已有的理论估算，这种形态是很小的，键长的变化在 0.02 原子单位以内^[26]。预期分子离子实在这种尺寸上的形变对里德伯态量子数亏损值的影响不大。因此本文在计算 C₆₀ 的里德伯轨道时仍采用 C₆₀ 基态的原子构形。表 3 所给出的 C₆₀ 分子轨道量子数亏损，对于有关里德伯态和相应的“e + C₆₀⁺”碰撞过程的实验工作应具有一定的指导意义。

3 讨 论

目前尚未见到有关 C₆₀ 里德伯态的实验报道。但 C₆₀⁺ 分子离子是稳定存在的。C₆₀ 的里德伯态是在 C₆₀⁺ 上悬挂一个弱束缚里德伯电子的复合体，因此可以预期 C₆₀ 的里德伯态是稳定存在的。本文在独立电子近似的基础上，应用多重自治场理论方法，统一地处理了 C₆₀ 分子的占有和未占有的分子键轨道以及分子里德伯轨道，得到相应的分子轨道能级结构。阐述了分子轨道和分子电子态的关系，说明本文所得到的分子轨道能级结构可很好地模拟分子的电子结构。本工作将对 C₆₀ 的分子里德伯态与相应的“e + C₆₀⁺”碰撞过程的实验研究有一定的指导意义。

在上一节中，我们已定性地阐述了分子轨道和分子电子态的关系。从理论方法上来讲，本文方法所得到的分子轨道波函数，构成了单电子波函数的一组完备基。在单电子完备基的基础上可构造出分子全电子波函数的一组完备基函数。在此基础上，能够应用组态相互作用方法和通道相互作用方法^[27]，来考虑电子关联等本文所忽略的相互作用，即残余相互作用的影响，从而可以更精确地从理论上定量描述分子的电子结构。这是下一步的工作。

作者感谢计算物理与应用数学研究所王义有益的讨论。

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature (London)*, **318**(1985), 162.
- [2] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature (London)*, **347**(1990), 354.
- [3] 参见：C₆₀ 的物理化学研究进展(I, II)，韩汝璗、冯孙齐、顾振南编，北京现代物理研究中心(1992 年 1 月, 1993 年 1 月)。
- [4] C. M. Lee(Jia-Ming Li), *Phys. Rev.*, **A16**(1977), 109; Jia-Ming Li, in *Atomic and Electronic collisions* (Elsevier Science Publisher. B. V., Amsterdam, 1986), p. 621.
- [5] 例如：R. L. Dekock, H. B. Gray, *Chemical Structure and Bonding* (The Benjamin/Cummings Publishing Company,

- Inc, London, 1980).
- [6] 福井谦一[日], 化学反应和电子轨道, 李荣森译(科学出版社, 北京, 1985).
- [7] Liang Xiao-ling, Pan Xiao-chuan and Li Jia-ming, *Chin. Phys. Lett.*, **2**(1985), 545; J. L. Dehmer, A. C. Praa and S. H. Southworth, in *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. II (North-Holland, Amsterdam, 1986).
- [8] Liu Lei and Li Jia-ming, *J. Phys.*, **B24**(1975), 645.
- [9] 潘晓川、梁晓玲、李家明, 物理学报, **36**(1987), 426.
- [10] 刘磊, 物理学报, **42**(1993), 563.
- [11] 杨焕旺、刘磊、李家明, 物理学报, **41**(1992), 10.
- [12] 孙鋼、李家明, 物理学报, **41**(1992), 853.
- [13] 孙鋼、李家明, 物理学报, **42**(1992), 25.
- [14] 黎军、李家明, 物理学报, **44**(1995), 1727.
- [15] K. Herdberg, L. Herdberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson and M. de Vries, *Science*, **254**(1991), 410.
- [16] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **A140**(1965), 1133.
- [17] J. de Vries, H. Steger, B. Kamke, C. Menzel, B. Weisser, W. Kamke and I. V. Hertel, *Chem. Phys. Lett.*, **188**(1992), 159.
- [18] R. E. Haufler, L.-S. Wang, L. P. F. Chibante, C. Jin, J. Conceicao, Y. Chai and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **179**(1991), 449.
- [19] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, **43**(1965), 5228.
- [20] S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2637.
- [21] S. Satpathy, *Chem. Phys. Lett.*, **130**(1986), 545.
- [22] S. Samuel, CCNY preprint CCNY-HEP-92/5.
- [23] H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, W. Kratschmer, Y. Rubin, K. E. Shriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.*, **94**(1990), 8630.
- [24] M. K. Kelly, P. Etchegoin, D. Fuchs, W. Kratschmer and K. Fostiropoulos, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 4963.
- [25] 刘磊、仝晓民、李家明, 物理学报, **37**(1988), 1800.
- [26] R. D. Bendale, J. F. Stanton and M. C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.*, **194**(1992), 467.
- [27] 邹宇, 博士论文, 中国科学院物理研究所, 1994; 邹宇、仝晓民、李家明, 物理学报, **44**(1995), 50; X. M. Tong, Y. Zou and J. M. Li, *Chin. Phys. Lett.*, (1995); Yu Zou, Xiao-Min Tong, Jia-Ming Li, Fourteenth International Conference on Atomic Physics, (Boulder, Colorado, USA, July 31-Aug. 5, 1994), p. 2N2.

THEORETICAL STUDY ON ELECTRONIC STRUCTURE OF C₆₀ MOLECULE

LIU LEI^{1,2)} TONG XIAO-MIN¹⁾ LI JIA-MING¹⁾

¹⁾(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

²⁾(Department of Physics and State Key Lab. of Triplet Beams, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 13 December 1994)

ABSTRACT

Based on multiple-scattering self-consistent-field method, we have investigated the electronic structure of molecular bonding orbital and molecular Rydberg orbital in a unified manner for a C₆₀ molecule. The results have been compared with other theoretical and experimental data and our calculated transition energies are in a fairly good agreement with experimental observations. Our results can be used to identify the experimental spectra. Furthermore, our calculated quantum defects for Rydberg series can be used to study the corresponding collision process of "e + C₆₀⁺".

PACC: 3110; 3150; 3640