

利用电子结构数据拟合 H_2 分子的 电子壳模型势函数参数^{*}

王 逊¹⁾ 刘艳侠^{2)†} 王月华¹⁾ 马振宁¹⁾ 单亚拿¹⁾ 王景禹¹⁾

1) 沈阳建筑大学理学院, 沈阳 110168)

2) 辽宁大学物理学院, 沈阳 110036)

(2008 年 12 月 21 日收到, 2009 年 1 月 23 日收到修改稿)

电子壳模型势函数在离子晶体的原子级计算机模拟中有广泛应用, 其势参数主要通过拟合晶体的实验数据或电子结构数据得到. 提出了通过拟合双原子分子的量子化学从头计算电子结构数据来获得该势函数的方法, 并由 H_2 分子的电子结构数据建立了 H 原子间的电子壳模型势函数. 此外, 还应用该势函数对 H_2^+ 分子离子进行了计算. 该势函数拟合方案更适合于共价键型的分子.

关键词: 电子壳模型势, 参数拟合, 共价键, H_2 分子

PACC: 3420, 3620K

1. 引 言

绝大多数的原子间相互作用势没有显式地包含电子的变化及其对原子间势的重要影响, 电子壳模型是极少数考虑电子变化的势函数之一, 这样虽然增加了电子的自由度, 使计算量增大, 但这种模型比将原子仅仅看作具有相互作用的质点更接近真实情况. 目前, 该模型在离子晶体的原子级计算机模拟中有广泛应用^[1-9], 其参数主要通过拟合晶体的实验数据或电子结构数据获得^[1-5]. 这种拟合方法很少应用于共价键分子及其晶体, 本文提出一种电子壳模型势函数的参数拟合方案, 可能更适合于共价键分子的原子间相互作用势的描述.

2. 电子壳模型势方法

Dick 和 Overhauser^[1]的简单电子壳模型认为, 离子由不计及形变的离子实与质量为零的球形电子壳组成, 图 1 为两个原子的电子壳模型示意图.

离子的净电荷是离子实电荷 Q_c 与电子壳电荷 Q_s 之和. 静电相互作用表示为(采用原子单位 a. u.)

$$V_{ij}^{\text{coul}}(r_{ij}) = \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}, \quad (1)$$

式中, r_{ij} 为电子壳-电子壳、电子壳-离子实或离子实-离子实间距, Q_i 和 Q_j 为相应的电荷, 同属于一个离子的电子壳与离子实之间不计库仑作用.

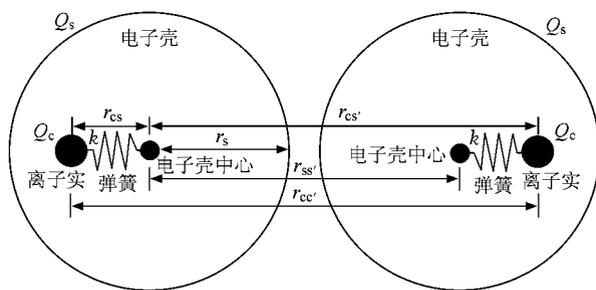


图 1 双原子分子的电子壳模型示意图

电子壳以各向同性简谐方式与其离子实相连, 弹性势能为

$$V^{\text{spring}}(r_{cs}) = \frac{1}{2} k r_{cs}^2, \quad (2)$$

式中, k 为弹性常数, r_{cs} 为同一离子的电子壳中心与离子实的间距.

离子间的短程相互作用表示成 Buckingham(这里将 r 的 -6 次幂改为可变的 $-m$ 次幂)形式

^{*} 辽宁省教育厅科学技术研究计划(批准号 2008221)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: ldlyx@163.com

$$V_{ij}^{st}(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) - C_{ij} r_{ij}^{-m}, \quad (3)$$

式中 $m, A_{ij}, C_{ij}, \rho_{ij}$ 为待定参数.

3. 势参数拟合方法

简单电子壳模型主要用于描述离子间的相互作用, 本文将用于描述中性原子间的相互作用.

首先, 采用 MQAB-80^[10] 量子化学从头计算程序, 选用非限制 Hartree-Fock(UHF)方法, 在 6-31G** 基组下计算 H_2 分子和 H_2^+ 分子离子的电子结构. 由电子结构数据得出原子间相互作用势能及原子核受力(采用势能的负梯度表示)与核间距的关系.

H 原子的电子壳半径 r_s 任意设定为 H_2 分子键长 r_0 的一半, 即 $r_s = r_0/2$, 离子实与电子壳中心的距离为 r_{cs} , H_2 分子的离子实与异核电子壳中心的间距为 $r_{cs'} = r_{cc'} - r_{cs}$, 电子壳中心间距为 $r_{ss'} = r_{cc'} - 2r_{cs}$. 电子壳模型中 H_2 分子内的各种作用力为

$$f_k = -kr_{cs}, \quad (4)$$

$$f_{cs'} = -1/r_{cs'}^2, \quad (5)$$

$$f_{cc'} = 1/r_{cc'}^2 + A_c \rho_c^{-1} \exp(-r_{cc'}/\rho_c) - C_c m/r_{cc'}^{m+1}, \quad (6)$$

$$f_{ss'} = 1/r_{ss'}^2 + A_s \rho_s^{-1} \exp(-r_{ss'}/\rho_s) - C_s m/r_{ss'}^{m+1}. \quad (7)$$

同一原子的离子实与电子壳之间只有弹性力, 不同原子的离子实与电子壳之间只有库仑力, 电子壳与电子壳、离子实与离子实之间为库仑力和类 Buckingham 力之和. 为了势参数拟合方便, 将作用力函数进行简化, 简化方案是令(6)或(7)式中的类 Buckingham 力为零.

考虑对称性, 我们将 H_2^+ 分子离子的电子壳模型表示成两个 +1/2 价离子(由 +1 价离子实和 -1/2 价电子壳组成). 其作用力定义为

$$f_{k1} = f_k/2 = -kr_{cs1}/2, \quad (8)$$

$$f_{cs1} = f_{cs'}/2 = -1/2r_{cs1}^2, \quad (9)$$

$$f_{cc1} = f_{cc'} = 1/r_{cc1}^2 + A_c \rho_c^{-1} \exp(-r_{cc1}/\rho_c) - C_c m/r_{cc1}^{m+1}, \quad (10)$$

$$f_{ss1} = f_{ss'}/4 = 1/4r_{ss1}^2 + A_s \rho_s^{-1} \exp(-r_{ss1}/\rho_s)/4 - C_s m/4r_{ss1}^{m+1}, \quad (11)$$

式中下标 1 表示 H_2^+ 分子离子的作用力和距离, 势参数与 H_2 分子相同.

4. 计算结果及讨论

对于任一原子间距, 两个原子的每个电子壳所受合力均为零, 即

$$f_s = f_k - f_{cs'} - f_{ss'} = 0; \quad (12)$$

离子实受合力为

$$f_c = f_{cc'} + f_{cs'} + f_k. \quad (13)$$

当 $r_{cc'} \rightarrow \infty$ 时, $r_{ss'} \rightarrow r_{cc'}$, $r_{cs} \rightarrow 0$, $r_{cs'} \rightarrow r_{cc'}$,

$$f_c \rightarrow 0, \quad (14)$$

$$p_t \rightarrow 0,$$

式中 p_t 为两个原子的总势能. 当 $r_{cc'} = r_0$ 时, $r_{cs} = r_{cc'} - r_{cs'}$,

$$f_c = f_{cc'} + f_{cs'} + f_k = 0, \quad (15)$$

$$p_t = p_0,$$

式中 p_0 为两个原子总势能的最低值. 当 $r_{cc'} = r_1 > r_0$ 时, $r_{cs} = r_{cc'} - r_{cs'}$,

$$f_c = f_{cc'} + f_{cs'} + f_k = \min(f_c) < 0, \quad (16)$$

$$p_t = p_1 > p_0.$$

当 $r_{cc'} \rightarrow 0$ 时, $r_{cs} = r_{cc'} - r_{cs'}$,

$$f_c = f_{cc'} + f_{cs'} + f_k \rightarrow \infty, \quad (17)$$

$$p_t \rightarrow \infty.$$

参数的拟合方案如下: 给定 m, ρ, k 的初值, 由方程组

$$\begin{aligned} p_i(r_0) &= p_0, \\ f_c(r_0) &= 0, \end{aligned} \quad (18)$$

$$f_s(r_0) = 0$$

得出 r_{cs0}, A 和 C 的值, 然后按下列公式取极小值来拟合势参数:

$$\Delta p_1 = \sum_{i=n1}^{n2} (p_1(r_i) - p_0(r_i))^2, \quad (19)$$

$$\Delta f_c = \sum_{i=n3}^{n4} (f_c(r_i) - f_{c0}(r_i))^2.$$

改变 m, ρ, k 的值, 重复上述步骤, 直到符合要求为止. (19)式中 $p_0(r_i)$ 和 $f_{c0}(r_i)$ 分别为电子结构计算所得到的核间距为 r_i 时双原子的原子间势能和离子实所受合力. 对 H_2 分子, 因 $p_0(r_i)$ 和 $f_{c0}(r_i)$ 的最低值对应的核间距分别为 1.38517a.u. 和 2.28657a.u., 所以, r_{n1}, r_{n2}, r_{n3} 和 r_{n4} 分别选取 1.34738a.u., 1.42296a.u., 2.05980a.u. 和 2.32436a.u., 并将两个核间距分别等分为 40 份.

拟合得到两组势参数列于表 1. 模型 I 对应的目标函数 Δp_1 和 Δf_c 分别为 7.71186×10^{-9} 和

4.96765×10^{-6} , 模型 II 对应的目标函数 Δp_1 和 Δf_c 分别为 2.43086×10^{-8} 和 1.06514×10^{-4} .

表 1 两种势函数模型的电子壳模型势参数(单位为 a.u.)

	A_c	C_c	ρ_c	A_s	C_s	ρ_s	k	m
模型 I	0	0	0	-0.73382	-0.22894	0.37	0.97	5
模型 II	-0.84209	-0.23710	0.4	0	0	0	1	3

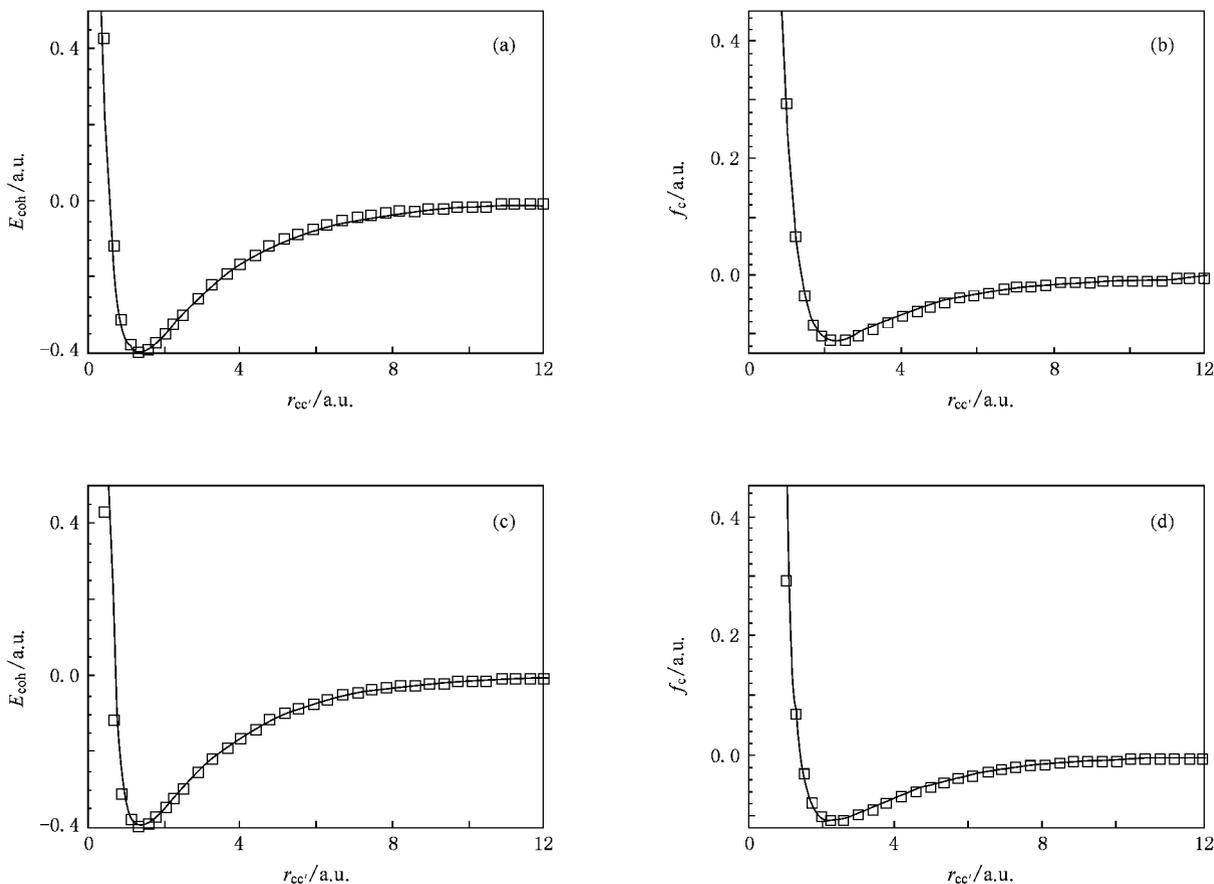


图 2 势函数模型 I 和模型 II 中 H₂ 分子的势能曲线和离子实受力曲线 (a)模型 I, 势能曲线 (b)模型 I, 受力曲线 (c)模型 II, 势能曲线 (d)模型 II, 受力曲线

得到势参数后,可利用电子壳受合力为零的条件计算给定离子实间距下电子壳的位置,进而求出此时的离子实受合力及势能. 图 2 为拟合得到的势函数曲线,图中正方形中心对应从头计算所得单点能 E_{coh} 或受力 f_c ,可见拟合的误差较小.

为检验拟合的势参数,利用 H₂ 分子的电子壳模型势函数,按照(1)–(3)式和(8)–(11)式计算 H₂⁺ 分子离子的原子间势能和离子实受力. 两种势函数模型的计算结果见图 3 和图 4. 模型 I 得出该

分子离子不能成键,与较精确的理论计算明显不符,不能给出 H₂⁺ 分子离子的正确描述. 模型 II 可定性地给出 H₂⁺ 分子离子的结合能及平衡键长,对离子实受引力的最大值(即曲线的最低点)及其对应核间距也能正确地进行定性描述. 得到的平衡键长(1.55713a.u.)与相应的电子结构结果(1.94831a.u.)相差 20.1%,核间最大引力对应核间距(2.53223a.u.)与相应的电子结构结果(2.77790a.u.)相差 8.8%,结合能和离子实所受最大引力值与相应的电子结构结果相差一倍以上.

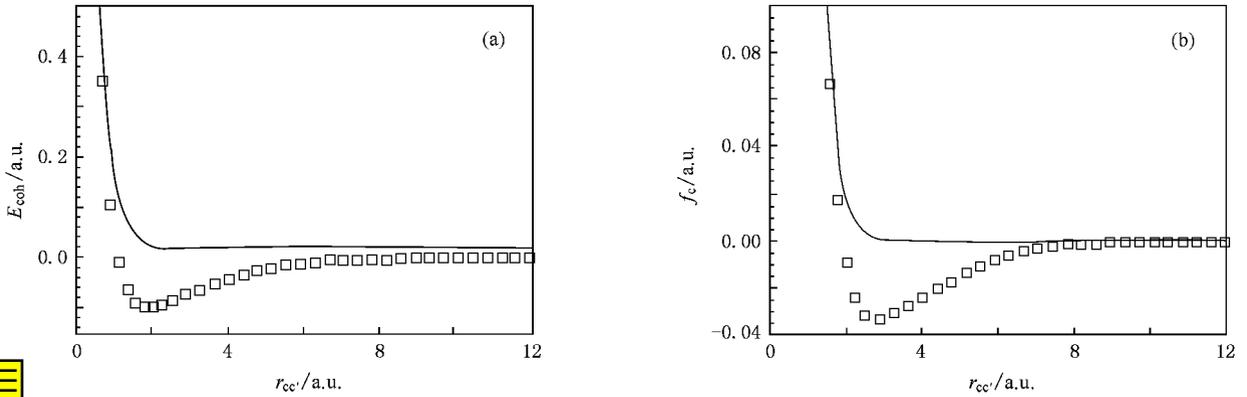


图 3 由 H_2 分子的势函数模型 I 计算 H_2^+ 分子离子的原子间势能曲线和离子实受力曲线 (a) 势能曲线 (b) 受力曲线

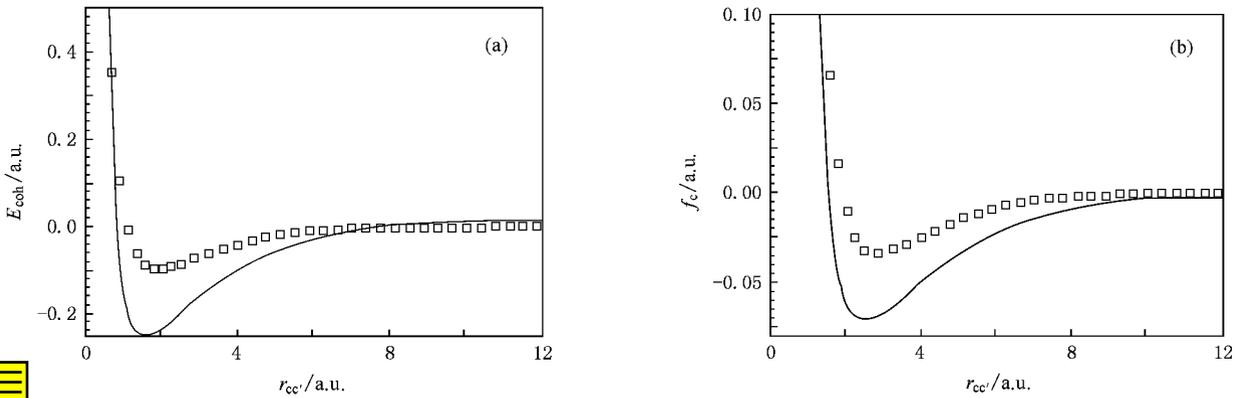


图 4 由 H_2 分子的势函数模型 II 计算 H_2^+ 分子离子的原子间势能曲线和离子实受力曲线 (a) 势能曲线 (b) 受力曲线

5. 结 论

本文提出了通过拟合双原子分子的量子化学从头计算电子结构数据来获得电子壳模型势函数方法. 利用 H_2 分子的电子结构数据建立了 H 原子间的电子壳模型势函数, 并用该势函数对 H_2^+ 分子离

子进行了计算, 其中一种势函数模型可定性地描述 H_2^+ 分子离子的势能、受力及对应的核间距.

感谢中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室的吴维曼研究员和朱圣龙研究员对本研究工作的重要帮助.

- [1] Dick B G, Overhauser A W 1958 *Phys. Rev.* **112** 90
 [2] Gale J D 1996 *Philos. Mag.* **73** 3
 [3] Tangney P, Scandolo S 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 9673
 [4] Aguado A, Bernasconi L, Madden P A 2002 *Chem. Phys. Lett.* **356** 437
 [5] Feng S X, Li B H, Jin Q H, Guo Z Y, Ding D T 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2433 (in Chinese) [冯少新、李宝会、金庆华、郭振亚、丁大同 2000 物理学报 **49** 2433]
 [6] Kislov A N, Mazurenko V G, Korzov K N, Kortov V S 2004

Physica B **352** 172

- [7] Heifets E, Kotomin E, Jacobs P W M 2000 *Thin Solid Films* **374** 64
 [8] Fisler D K, Gale J D, Cygan R T 2000 *Am. Mineral.* **85** 217
 [9] Liu Z J, Cheng X L, Chen X R, Zhang H, Lu L Y 2004 *Chin. Phys.* **13** 1096
 [10] Liao M Z, Wu G S, Liu H L 1984 *Ab Initio Quantum Chemistry Calculation Methods* (Beijing: Tsinghua University Press) pp186—267 (in Chinese) [廖沐真、吴国是、刘洪霖 1984 量子化学从头计算方法 (北京: 清华大学出版社) 第 186—267 页]

A method of fitting shell model interatomic potential for H_2 molecule from electronic structure data^{*}

Wang Xun¹⁾ Liu Yan-Xia^{2)†} Wang Yue-Hua¹⁾ Ma Zhen-Ning¹⁾ Shan Ya-Na¹⁾ Wang Jing-Yu¹⁾

1) *College of Science, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China*

2) *Faculty of Physics, Liaoning University, Shenyang 110036, China*

(Received 21 December 2008; revised manuscript received 23 January 2009)

Abstract

The shell model interionic and interatomic potentials are widely used to perform atomistic simulations of ionic crystals. The parameters of the potentials are obtained by fitting the data from measurements and/or electronic structure calculations of the crystal discussed. A new method of fitting shell model interatomic potential is presented for diatomic molecule from electronic structure data obtained by quantum chemical ab initio calculation in the paper. And the shell model interatomic potential for H is fitted from the electronic structure data of H_2 molecule for example. To examine the method, the interatomic potential and force of H_2^+ molecular ion are calculated from the potential functions. The results demonstrate that the proposed new fitting procedure shows a fairly good feasibility to the shell model potential for covalent bond molecule.

Keywords : shell model potential, parameter fitting, covalent bond, H_2 molecule

PACC : 3420, 3620K

^{*} Project supported by the Science and Technology Research Program of the Education Bureau of Liaoning Province, China (Grant No. 2008221).

[†] Corresponding author. E-mail: jdlyx@163.com