

Na_3 的电子结构与构形^{*}

张培鸿¹⁾ 杨金龙²⁾ 刘 磊³⁾ 李家明¹⁾

1) (中国科学院物理研究所, 北京 100080)

2) (中国科学技术大学基础物理中心, 合肥 230026)

3) (复旦大学物理系, 三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

(1996 年 6 月 20 日收到)

应用离散变分方法, 计算了 Na_3 的基态势能面, 并由此得到平衡构形参数、振动频率、Jahn-Teller 稳定能、Jahn-Teller 局域能等, 所得结果与实验符合得较好.

PACC: 3640; 3120G

1 引 言

近年来对团簇的研究受到越来越多的重视, 成为众多交叉学科感兴趣的焦点^[1-3]. 团簇的电子结构、构形和性质(如光、电、磁、力学和化学性质等), 以及它们随团簇尺寸(原子数目)增大而变化的规律是令人感兴趣的课题^[4,5]. 一般而言, 团簇的电子结构和构形决定了团簇的性质; 同时, 电子结构与核构形之间还存在着相互作用(电-振耦合), 因此研究团簇的电子结构、构形和它们之间的相互作用是非常有意义的. Na_3 作为最简单的碱金属团簇, 对它的研究在过去的十几年里一直受到人们的关注^[6-22]. 这主要有两方面的原因: 1) 体系简单, 能够对它进行较彻底地研究, 从而可以对各种理论方法进行严格检验, 对复杂团簇体系的研究具有指导意义; 2) Na_3 是一个典型的 Jahn-Teller(缩写为 JT) 系统, 存在较强的电-振相互作用. 最初的研究认为 Na_3 可能提供 Berry's phase^[23] 在分子体系中的证明^[12,13], 但最近的高分辨的实验否定了这一看法^[21,22]. 所以, 对 Na_3 的研究也具有基础理论方面的意义. 最近随着实验技术的发展, 人们得到了 Na_3 的一系列振-转动分辨的实验光谱^[22], 确定了 Na_3 基态的平衡构形参数, 从而提供了一个检验理论的标准. 本文应用基于密度泛函理论的离散变分方法(discrete variational local density approximation method, 缩写为 DV-LDA 法)^[24-26], 计算了 Na_3 基态的 Born-Oppenheimer 势能面(下面缩写为 BO 能面), 得到了其平衡构形参数、JT 稳定能(E_{JT})、JT 局域能(E_{loc})和基态振动频率等, 所得结果与实验符合得较好. 并对以前的理论结果作了比较、分析. 本文的工作使我们对以后应用 DV-LDA 法进行复杂金属团簇体系的研究所能达到的计算精度有重要参考意义.

^{*} 国家科学技术委员会攀登计划、中国原子分子数据联合体以及国家自然科学基金部分资助的课题.

2 理论方法与计算结果

离散变分方法(discrete variational method, 缩写为 DVM)是 70 年代发展起来的一种平行于传统量子化学(下面简称量化)的计算方法^[24,25]. 传统量化计算一般根据原子轨道线性组合成分子轨道, 采用变分自洽求解, 即 linear combination atomic orbital-molecular orbital-self-consistent field(缩写为 LCAO-MO-SCF). 为了考虑电子之间的关联作用, 还可采用多组态自洽求解, 这是一种组态相互作用方法(configuration interaction, 缩写为 CI), 其中一种即 LCAO-MO-MC-SCF 法. 传统量化取得了巨大的成就, 但也存在一个很大的问题, 即多中心的矩阵元积分, 包括电子间的库仑积分与交换积分, 需耗费大量的计算机时; 同时, 对于较大体系的计算, 要牵涉到大矩阵的对角化问题. 这在一定的程度上限制了传统量化的应用范围, 也促使人们去发展各种理论方法与近似方案. DVM 利用近代数论中关于高维数值积分的成果——Diophantus 逼近, 把所有的矩阵元积分变成对离散点的权重求和, 从而节约计算机时. 为了避免上面提到的多中心积分, DV-LDA 法对电子间的交换关联作用采用了局域密度近似^[24,25]; 同时在双电子库仑积分中, 先将电荷密度拟合成特定的形式, 然后进行积分, 从而进一步减少了计算量. 根据拟合形式的不同, 离散变分方法有两种版本, 即电荷自洽(self-consistent-charge)离散变分, 简称 DV-LDA-SCC 法, 以及多极电荷自洽(self-consistent-multipolar)离散变分, 简称 DV-LDA-SCM 法. 两者的主要区别在于前者采用球对称的电荷密度来拟合真实的电荷分布, 而后者用多极电荷密度展开. DV-LDA-SCC 法计算量较小, 因而被广泛应用. DV-LDA-SCM 法计算量一般仍然较大, 预期其计算精度也较高. 但是, 正如我们下面将要讨论的, 对于 Na_3 基态平衡构形的计算, DV-LDA-SCM 法的计算结果与实验值的偏差反而比 DV-LDA-SCC 法大些, 这是值得进一步探讨的问题.

本文首先采用 DV-LDA-SCC 法进行 Na_3 的 BO 能面的计算. 在密度泛函的框架之下, 局域密度近似(LDA)或局域自旋密度(local spin density, 缩写为 LSD)近似的分子(团簇)基态的总能量可写为(原子单位)

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \epsilon_{i\sigma} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \sum_{\sigma} \int \rho^{\sigma}(\mathbf{r}) [\epsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) - v_{\text{xc}}^{\sigma}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{R_{\mu\nu}}, \quad (1)$$

其中

$$v_{\text{xc}}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\delta \rho^{\sigma}}, \quad (2)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \rho^{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i, \sigma} n_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2. \quad (3)$$

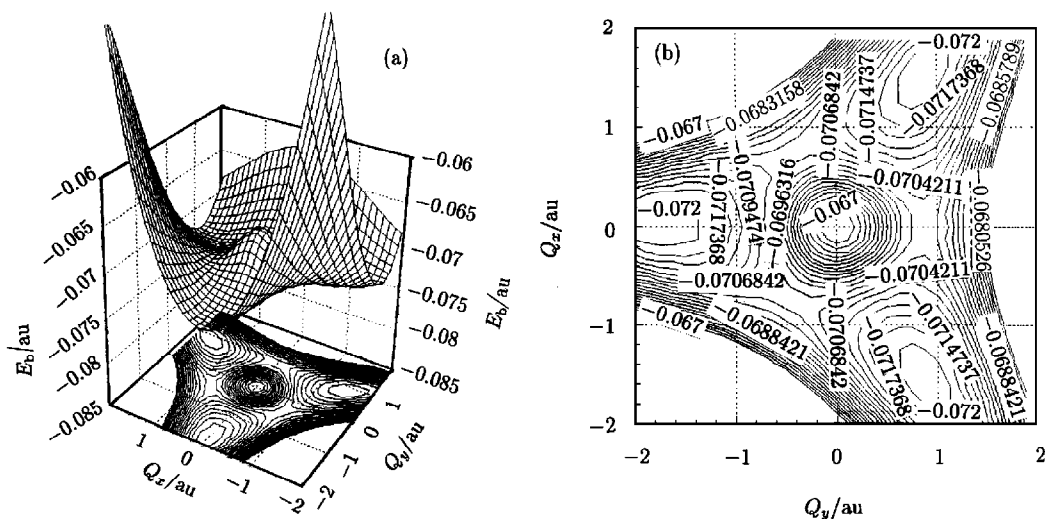
若采用 LDA, 则不必对 σ 求和. 上式中 $\psi_{i\sigma}$ 为单电子分子轨道, $n_{i\sigma}$ 为相应的电子占据数; $\epsilon_{i\sigma}$, ϵ_{xc} 与 v_{xc}^{σ} 分别为单电子轨道能、LDA 的交换关联能量密度与交换关联势. 在计算中, 我们对内壳层电子采用冻结实近似, 价电子分子轨道采用 Na 原子的 $3s, 3p$ 轨道展开. 为

为了更好地模拟分子环境中的原子轨道,采用了相对于自由原子而言较为内缩的原子轨道.这可以在原子自洽势中加入一定深度的势阱来实现(采用扭曲的原子轨道导致的对结合能的校正,将在后面讨论).单电子哈密顿量的交换-关联势 v_{xc} 采用 von Barth-Hedin(缩写为 BH)形式^[27].在大多数情况下,我们并不关心总能量的绝对大小,而主要对其相对值,即结合能感兴趣.结合能定义为^[5]

$$E_b = -(E_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}^{\text{ref}}) = -(E_{\text{tot}} - nE_1), \quad (4)$$

E_1 为单个原子总能量.这里需要指出的是,在 DVM 的框架下,结合能计算可以通过积分过程严格地逐点相消而达到一定的精度,虽然总能量的计算可能有较大的误差.为了便于比较总能量(或结合能)的相对值,我们统一采用 C_s 对称性进行 BO 面的计算.也作了限于 C_{2v} 对称性 Na_3 基态构形的优化,得到的结果在误差的精度内与用 C_s 对称性计算的结果一致.

由于 Na_3 有三个振动自由度,其正则振动模式为全对称的 Q_s 模式、弯曲模式 Q_y 以及非对称的 Q_x 模式,因此其 BO 能面是四维曲面.为了更好地展示基态 BO 能面的特点,我们固定其中一个自由度,即 Q_s , 研究结合能随另外两个模式 Q_x , Q_y 的变化.图 1(a)给出了 $Q_s = 6.70$ au 时(即对应于平衡构形附近)的 BO 能面. Q_x 与 Q_y 的变化范围都是 $\{-1.875$ au, $+1.875$ au $\}$. 图 1(b)为对应的等值线图.由图 1(b)可知, Na_3 的基态平衡构



(a) Na_3 BO 势能面

(b) Na_3 BO 势能面的等值线图

图 1 本文用 DV-LDA-SCC 法计算得到结果

形(即图 1(b)中的三个极小点位置)是等腰三角形,这是 JT 形变的结果,将在下面讨论这个问题.

3 讨 论

由完全相同的 Na 原子形成的 Na_3 团簇, 其几何构形并不一定是正三角形(即 D_{3h} 对称). 其构形与该团簇的电子结构有关, 如果 Na_3 团簇为正三角形, 其绝热近似下的基态电子结构应为双重简并结构 $(a_1'^2 e_1')^2 E_1'$. 由于简并电子结构, 则必存在非绝热的电-振相互作用(对于 Na_3 , 我们必须考虑所谓的 $e \otimes E_v$ 的电-振相互作用), 使简并的电子结构退简并而导致几何构形的变化, 即所谓的 JT 效应^[28]. 因此 Na_3 团簇基态的几何构形不是正三角形而是等腰三角形(即 C_{2v} 对称), Na_3^+ 团簇基态 $(a_1'^2)^1 A_1'$ 和 Na_3 团簇的高里德伯态 $(a_1'^2)^1 A_1' nl\tau$ 的几何构形则应是正三角形^[29]. 图 1(b) 展示本文(DV-LDA-SCC)计算的 BO 能面的等高曲线, Q_x 和 Q_y 为正则振动变量. 该势能面呈现出对称破缺的墨西哥大沿帽(distorted Maxcian hat)形状. 三个平衡点对应着三个不同顶点的等腰三角形, 平衡点与帽中心的距离为 ρ_0 , 它们都位于大沿帽槽沟里. 在槽沟中存在 C_{3v} 的势垒. 平衡点与帽中心的势能差为 E_{JT} . 平衡点与势垒的势能差为 E_{loc} . 对于像图 1 所示的势能面, 一般可用二阶 JT($e \otimes E_v$)模型势来描写^[30],

$$U = \frac{1}{2} \omega_E^2 (Q_x^2 + Q_y^2) \sigma_0 + V_E (Q_x \sigma_x + Q_y \sigma_y) + W_E [(Q_y^2 - Q_x^2) \sigma_z - 2 Q_x Q_y \sigma_x], \quad (5)$$

式中 σ 为 Pauli 矩阵; ω_E 为 E 模式的振动频率; V_E 与 W_E 分别为线性的与二阶的 JT 常数.

如果仅考虑一阶 JT 相互作用, 则模型势得到的 BO 能面由圆锥形的上叶与墨西哥大沿帽(Mexican hat)形的下叶组成, 其简并点的构形是正三角形(D_{3h} 对称), 如图 2(a) 所示. 图 2(b) 与 (c) 给出考虑了二阶 JT 相互作用的模型势得到的 $e \otimes E_v$ JT 体系的 BO 能面及其等值线图. 我们可以看到, 第一原理计算得到的 Na_3 势能面的整体结构非常接近二阶 JT 模型势的结果. 这说明 Na_3 是一强二阶 JT 相互作用系统(图 1(a), (b) 与图 2(b), (c) 的差别可以认为是高阶项引起的). 对于这样的体系, 如果 E_{JT} 与 E_{loc} 足够大(对于 Na_3 基态, 正是如此), 则极小点附近的势阱足以容纳最低的几个振动态; 我们可以认为这时体系稳定在势能面极小点附近, 对称群为 C_{2v} . 电子态及振动态都退简并成 A_1 和 B_2 表示. 因此我们可以将势能面在极小点附近作级数展开, 得到 $Q_x(B_2)$, $Q_y(A_1)$ 两模式的振动频率. 我们的理论结果与实验以及以前的理论计算结果的比较见表 1. 其中 Q_s 模式的频率可由限于 D_{3h} 对称计算的势能曲线拟合得到. 这里顺便提一下, 对于 Na_3 激发态, 一般认为其二阶 JT 相互作用较弱(即 E_{loc} 较小), 因此其振动模式以赝转动占主导. 由此引起的一系列有趣的动力学性质(如 Berry's phase)引起了人们极大的兴趣^[12, 13].

为了研究离散变分方法的各种近似对于 Na_3 平衡构形的计算精度, 我们进一步采用了 DV-LSD-SCC, DV-LDA-SCM 法进行 Na_3 基态构形的优化, 计算结果以及与已有的理论、实验结果的比较见表 2. 早期的 CI 计算^[6] 由于限于当时的计算条件, 不可能考虑很多的组态, 因此其收敛性很难保证, 对平衡构形的预言与实验有一定的偏差. 1979 年,

Flad 等^[8]进行 Hartree-Fock 层次的计算, 而且对于电子间的关联作用作了 LDA 校正, 但其结果并不理想. Martins 等^[9]则利用局域自旋密度近似(LSD), 并且用赝势(pseudo-potential, 缩写为 PP)的方式考虑了内壳层电子的影响, 得到了较为精确的结果. 但是, 我们必须注意到其赝势参数选择有很大的人为性, 不如第一原理计算直截了当. 后来, Martins 等^[10]应用相同的方法, 但采取不同的赝势计算, 结果与实验偏差很大. 这也说明了赝势的人为性. 后来的 CI 计算文献[14, 18]之间也差别较大, 这说明 CI 的收敛性是一个问题, 即使是像 Na_3 这样的小团簇, CI 计算也是非常耗费机时的; 对于较大的团簇, 则几乎不可能. 而基于密度泛函框架的局域近似(LDA 或 LSD)在处理基态问题时计算速度有明显的优势, 且能够达到一定的精度. 我们的计算结果表明, DV-LDA-SCC 法与 DV-LSD-SCC 法对 Na_3 基态平衡构形的计算, 结果差别不大(见表 2), 都与实验符合较好. 这是合理的, 因为 Na_3 只有一个净自旋, 自旋极化的影响应该不大. 而且, DV-LSD-SCC 与 DV-LDA-SCC 法给出的 Na_3 结合能值几乎相等, 分别为 0.67 与 0.68 eV/atom(尚未校正). 前面我们提到, DV-LSD(LDA)-SCC 法计算量比传统量化大大减少, 而且有一定的精度; 而 DV-LSD(LDA)-SCM 法计算量一般较大, 通常也预期其计算精度较高. 但是, 对于 Na_3 基态平衡构形优化的结果, DV-LDA-SCM 法反而不如 DV-LDA(LSD)-SCC 法(由于 LDA 与 LSD 对于 Na_3 体系的计算差别不大, 我们只进行 DV-LDA-SCM 法的计算). 这是一个值得进一步探讨的问题. 不过, 在目前的计算精度内, 我们可以理解 SCC 就能给出与实验符合较好的结果. 因为 Na_3 团的价电子基本上是巡游的, 电荷分布应较接近球对称分布. 但是, 若要求更高精度的计算, 我们应注意到 SCM 也没能考虑非绝热(nonadiabatic)的相互作用, 这时, 预期精度较高的 SCM 的结果与实验有较大的差别. 考虑非绝热相互作用的影响将是我们下一步的研究课题.

表 2 Na_3 基态平衡构形参数

年 份	文 献	计算方法(实验)	b_1/au	b_2/au	α/deg
1978	[6]	CI computation	6.20	7.38	73
1979	[8]	HF + LDA(coorelation)	6.10	9.13	97
1983	[9]	SCF + LSD + PP	6.00	7.71	80
1985	[10]	SCF + LSD + PP	5.70	7.10	77
1988	[14]	PP + CI(Gaussian)	6.37	7.93	77
1990	[18]	AE-SCF + CI(valence only)	6.35	8.51	84
	本工作	DV-LDA-SCC	6.12	8.09	83
1995	本工作	DV-LSD-SCC	6.13	8.20	84
	本工作	DV-LDA-SCM	6.12	8.80	92
1995	[22]	OODR experiment	6.16	7.84	79

最后, 讨论一下结合能的校正问题. 由于我们在 DV-LDA(LSD)-SCC 法计算中采用扭曲的原子轨道组成分子轨道, 结合能的计算是相对于扭曲的原子而言, 从而需要一个孤立原子与扭曲原子的总能量之差的校正, 这个值为 -0.07 eV/atom. 因此 DV-LDA-SCC 与 DV-LSD-SCC 法给出的结合能分别为 0.58 与 0.59 eV/atom. 但是, 更好的结合能的估算应该是以 LSD 得到的孤立原子总能量为参考零点的 LSD 团簇总能量. 对于 DV-LSD-

SCC 法, 还需一个孤立原子极化校正, 即 LSD 的与 LDA 的孤立原子总能量之差, 这个值为 -0.30 eV/atom . 所以, DV-LSD-SCC 法得到的结合能应为 0.29 eV/atom , 与已有的 Na_3 结合能的理论值基本一致 ($0.25-0.30 \text{ eV/atom}$). 由于 LSD 近似的计算量是 LDA 的两倍, 对于没有磁性的较大团簇, 根据以前的经验^[31], 一般可以直接利用 LDA 计算结合能, 然后再作孤立原子的极化校正, 所以对于 DV-LDA-SCC 法, 较为合理的结合能应为 0.28 eV/atom (即 $0.58-0.30 \text{ eV/atom}$).

- [1] V. Bonačić-Koutecký, P. Fantucci and J. Koutecký, *Chem. Rev.*, **91**(1991), 1035.
- [2] Walt A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.*, **65**(1993), 611.
- [3] Matias Brack, *Rev. Mod. Phys.*, **65**(1993), 677.
- [4] 黎 军、仝晓民、李家明, *物理学报*, **44**(1995), 1727.
- [5] Jinlong Yang, F. Toigo and Kelin Wang, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 7915.
- [6] R. L. Marin and E. R. Davidson, *Mol. Phys.*, **35**(1978), 1713.
- [7] A. Herrmann, M. Hofmann, S. Leutwyler, E. Schumacher and L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.*, **62**(1979), 216.
- [8] J. Flad, H. Stoll and H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **71**(1979), 3042.
- [9] J. L. Martins, R. Car and J. Butter, *J. Chem. Phys.*, **78**(1983), 5646.
- [10] J. L. Martins, J. Buttet and R. Car, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 1804.
- [11] T. C. Thompson, G. Izmirlian, Jr., S. J. Lemon, D. G. Truhlar and C. A. Mead, *J. Chem. Phys.*, **82**(1985), 5597.
- [12] G. Delacrétaz, E. R. Grant, R. L. Whetten, L. Wöste and J. W. Zwanziger, *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 2598.
- [13] M. Broyer, G. Delacrétaz, P. Labastie, R. L. Ehetten, J. P. Wolf and L. Wöste, *Z. Phys.*, **D3**(1986), 131.
- [14] F. Cocchini, T. H. Upton and W. Andreoni, *J. Chem. Phys.*, **88**(1988), 6068.
- [15] M. Broyer, G. Delacrétaz, G. Q. Ni, R. L. Whetten, J. P. Wolf and L. Wöste, *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 2100.
- [16] M. Broyer, G. Delacrétaz, G. Q. Ni, R. L. Whetten, J. P. Wolf and L. Wöste, *J. Chem. Phys.*, **90**(1989), 843.
- [17] C. R. Chris Wang, S. Pollack, D. Cameron and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, **93**(1990), 3787.
- [18] V. Bonačić-Koutecký, P. Fantucci and J. Koutecký, *J. Chem. Phys.*, **93**(1990), 3802.
- [19] Ph. Dugourd, J. Chevalerey, J. P. Perrot and M. Broyer, *J. Chem. Phys.*, **93**(1990), 2332.
- [20] R. Meiswinkel and H. Köppel, *Z. Phys.*, **D3**(1991), 63.
- [21] W. E. Ernst and S. Rakowsky, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 58.
- [22] W. E. Ernst and S. Rakowsky, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **99**(1995), 441.
- [23] M. V. Berry, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A392**(1984), 45.
- [24] B. Delley and D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.*, **76**(1982), 1949.
- [25] B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends and D. Post, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 2132.
- [26] 肖慎修、孙泽民、刘洪霖、鄢国森, *量子化学中的离散变分 $X\alpha$ 方法及计算程序* (四川大学出版社, 成都, 1986).
- [27] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys.*, **C5**(1972), 1629.
- [28] H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. Ser.*, **A161**(1937), 220.
- [29] Peihong Zhang and Jiaming Li, *Phys. Rev.*, **A54**(1996), 665.
- [30] I. B. Bersuker and V. Z. Polinger, in *Adv. Quant. Chem.*, **15**, ed. Per-Olov Löwdin (Academic, New York, 1982).
- [31] Jinlong Yang, Kelin Wang, F. Casula and G. Mula, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 4025.

ELECTRONIC STRUCTURE AND GEOMETRY OF Na_3

ZHANG PEI-HONG^{a)} YANG JIN-LONG^{b)} LIU LEI^{c)} LI JIA-MING^{a)}

a) (*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

b) (*Center of Fundamental Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

c) (*Department of Physics, State Key Laboratory for Material Modification by Laser,
Ion and Electron Beams, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 20 June 1996)

ABSTRACT

In this paper, the ground state potential surface of Na_3 is calculated by employing the discrete variational method. The calculated ground state equilibrium geometry, vibrational frequencies, Jahn-Teller stability energy and Jahn-Teller localization energy are in good agreement with the experimental data.

PACC: 3640; 3120G