

以一组统一的高斯函数为基函数的双原子分子的 Hartree-Fock-Roothaan 波函数 (II)

H_2 和第一列元素的同核双原子体系 A_2 , $A_2^\pm$ 和 A_2^*

吴 汲 安

(中国科学院半导体研究所)

1984年4月16日收到

提 要

采用文献[1]的一组统一的 double zeta 收缩高斯型函数为基函数, 从头计算 H_2 和第一列元素的同核双原子体系的电子波函数和轨道能量、总能量等物理量。电子态包括同核体系的基态 A_2 , 一些低激发态 A_2^* 和正负离子态 $A_2^\pm$, A 表示周期表中 Li 到 F 的各种元素。计算限于闭壳层电子组态或只带一个未填满的开壳层电子组态。作为例子, 报道了 H_2 和几种基态 A_2 的电子波函数表。

在文献[1]中, 我们选用一组统一的 double zeta 收缩高斯型函数为基函数, 对第一、二列元素的双原子氢化物 AH , $AH^\pm$ 和 AH^* 作 Restricted Hartree-Fock SCF LCAO-MO 计算, 所得体系的波函数和其它一些物理量, 列成 46 张表格。作为例子, 报道了几种体系基态 AH 的 Hartree-Fock-Roothaan (简称为 H-F-R) 波函数表。

对于同核双原子分子, 理论上和实验上都已作了广泛研究。 H_2 和 N_2 的计算常常作为量子力学计算的理论检验。原子和分子在金属和半导体表面的吸附是目前很有兴趣的研究课题, 因为能源的开发、多相催化、金属表面的氧化和腐蚀及固体电子器件等范围很广的研究项目, 都与表面吸附的研究紧密相关, 而 H_2 , N_2 , O_2 等是经常研究的吸附分子。继续前面的工作^[1], 我们采用同一组统一的 double zeta 收缩高斯型函数为基函数, 计算了 H_2 和第一列元素的同核体系的基态 A_2 、一些激发态 A_2^* 和一些正负离子态 $A_2^\pm$ 的波函数和其它一些物理量。计算所依据的基本理论是 Roothaan 奠定的^[2], 文献[1]已有具体介绍。所用的基函数的全部参数(收缩高斯型函数的指数和收缩系数)文献[1]已有说明(部分参数已在该文中列出)。直角坐标 z 轴取在双原子体系的两个原子核的联线上, 联线的中点取为坐标原点。核间距采用实验值或他人理论计算值^[3]。

从对称性看, 同核双原子体系比异核双原子体系多了一个垂直于 z 轴的镜面反映对称操作 σ_h , 属于 $D_{\infty h}$ 点群对称性, 因而计算中采用对称化的基函数 $N_R(\chi_p^A \pm \chi_p^B)$, 式中 χ_p^A 和 χ_p^B 分别代表以同核双原子体系的两个核 A 和 B 为中心的收缩高斯型基函数, 详细定义可见文献[1]。 N_R 为重新归一化系数, 把 N_R 吸收到波函数的系数 C_{ip} 中, 因而分子轨道 $\varphi_i = \sum_p C_{ip}(\chi_p^A \pm \chi_p^B)$ 。描写 σ_g 轨道的基函数为 $(\chi_p^A + \chi_p^B)$ 和 $(\chi_p^A - \chi_p^B)$; 描写

表1 $H_2(1\sigma_g^2, X^1\Sigma_g^+)$ H-F-R 波函数 ($R=1.400$,
 $E'=-1.1312$, $T=1.1316$, $V=-2.2628$, $V/T=-2.00034$)

C_{ip}	$C_{1\sigma_g, p}$
$\chi_p^A \pm \chi_p^B$	
$H_{1s}^A + H_{1s}^B$	0.30426
$H_{1s}^{A'} + H_{1s}^{B'}$	0.28493
$H_{2s}^A - H_{2s}^B$	-0.01939
e_i	-0.59171

表2 $N_2(1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\Pi_u^2, X^1\Sigma_g^+)$ H-F-R 波函数
($R=2.068$, $E'=-108.8782$, $T=108.8062$, $V=-217.6844$, $V/T=-1.99934$)

C_{ip}	$C_{1\sigma_g, p}$	$C_{2\sigma_g, p}$	$C_{3\sigma_g, p}$	C_{ip}	$C_{1\sigma_u, p}$	$C_{2\sigma_u, p}$	C_{ip}	$C_{1\Pi_u, p}$
$\chi_p^A \pm \chi_p^B$				$\chi_p^A \pm \chi_p^B$			$\chi_p^A + \chi_p^B$	
$N_{1s}^A + N_{1s}^B$	-0.41965	-0.10099	-0.03338	$N_{1s}^A - N_{1s}^B$	-0.41989	-0.09371	$N_{2x}^A(y) + N_{2x}^B(y)$	0.51283
$N_{1s}^{A'} + N_{1s}^{B'}$	-0.31514	-0.13619	-0.04362	$N_{1s}^{A'} - N_{1s}^{B'}$	-0.31546	-0.12866	$N_{2x}^{A'}(y') + N_{2x}^{B'}(y')$	0.16393
$N_{2s}^A + N_{2s}^B$	-0.00159	0.39251	0.10135	$N_{2s}^A - N_{2s}^B$	-0.00087	0.38601		
$N_{2s}^{A'} + N_{2s}^{B'}$	-0.00072	0.16662	0.32737	$N_{2s}^{A'} - N_{2s}^{B'}$	-0.00302	0.46203		
$N_{2z}^A - N_{2z}^B$	0.00214	-0.25889	0.52287	$N_{2z}^A + N_{2z}^B$	0.00197	0.22907		
$N_{2z}^{A'} - N_{2z}^{B'}$	-0.00106	0.02601	0.09476	$N_{2z}^{A'} + N_{2z}^{B'}$	0.00049	0.04126		
e_i	-15.71908	-1.52816	-0.62465	e_i	-15.71558	-0.77226	e_i	-0.62635

σ_u 轨道的基函数为 $(\chi_s^A - \chi_s^B)$ 和 $(\chi_s^A + \chi_s^B)$; 描写 Π_u 轨道的基函数为 $(\chi_x^A + \chi_x^B)$ [和 $(\chi_y^A + \chi_y^B)$]; 描写 Π_g 轨道的基函数为 $(\chi_x^A - \chi_x^B)$ [和 $(\chi_y^A - \chi_y^B)$]. 由于多了对称操作 σ_h , 计算要比异核双原子体系情况简单且节省计算机时间.

计算的同核双原子体系有

$H_2(X^1\Sigma_g^+)$, $Li_2(X^1\Sigma_g^+)$, $Li_2^+(^2\Sigma_g^+)$, $Li_2^+(^2\Pi_u)$, $Be_2(^1\Sigma_g^+)$, $Be_2^+(^2\Sigma_g^+)$,
 $Be_2^+(^2\Pi_u)$, $Be_2^+(^2\Sigma_g^-)$, $B_2(^3\Sigma_g^-)$, $B_2(a^1\Delta_g)$, $B_2(b^1\Sigma_g^+)$, $B_2^+(^2\Pi_u)$,
 $B_2^-(^2\Pi_u)$, $C_2(X^1\Sigma_g^+)$, $C_2(A^3\Sigma_g^-)$, $C_2(^1\Delta_g)$, $C_2(^1\Sigma_g^+)$, $C_2(e^1\Sigma_g^+)$,
 $C_2^+(^2\Pi_u)$, $C_2^+(^2\Pi_u)$, $C_2^-(^2\Pi_u)$, $C_2^-(^2\Sigma_g^+)$, $C_2^-(B^2\Sigma_u^-)$, $N_2(X^1\Sigma_g^+)$,
 $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, $N_2^+(A^2\Pi_u)$, $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, $N_2^{++}(^3\Sigma_g^-)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$,
 $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $O_2^+(X^2\Pi_u)$, $O_2^-(X^2\Pi_g)$, $O_2^{++}(^1\Sigma_g^+)$, $F_2(X^1\Sigma_g^+)$, $F_2(X^1\Sigma_g^+)$,
 $F_2^+(^2\Pi_g)$, $F_2^+(^2\Pi_u)$, $F_2^+(^2\Sigma_g^+)$, $F_2^+(^2\Sigma_u^+)$, $F_2^{++}(^3\Sigma_g^-)$

共 41 种(包括正负离子及一些低激发态). 其中两个 $C_2^+(^2\Pi_u)$ 的电子组态分别是

$(1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\Pi_u 3\sigma_g^2, ^2\Pi_u)$ 和 $(1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\Pi_u^3, ^2\Pi_u)$,

相应的核间距分别为 2.5876(au) 和 2.3481(au). 两个 $F_2(X^1\Sigma_g^+)$ 的电子组态都是

$(1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\Pi_u^1 1\Pi_u^1, X^1\Sigma_g^+)$,

但核间距分别为实验值 2.68(au) 和理论计算值 2.525(au)^[3]. 本文中只报道其中 3 种同核双原子分子基态 $H_2(X^1\Sigma_g^+)$, $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ 和 $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ 的计算结果(表 1—3)作为例子.

表中所列数据包括原子核间距 R , 总能量 E' , 动能 T , 势能 V , V/T , 轨道能量 ϵ 和

分子轨道 H-F-R 波函数系数 C 。单位都用原子单位 ($1\text{Bohr} = 0.529177\text{\AA}$, $1\text{Hartree} = 27.21165\text{eV}$)。

我们用一组统一的 double zeta 收缩高斯型函数为基函数,从头计算所得这些同核双原子体系的总能量和轨道能量与精确的计算结果^[3]是相近的。个别体系的分子轨道能量的次序有些不同,但这都是在两个能级极相近时发生的。在 8 个分子基态中, $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 的 $\epsilon_{3\sigma_g}$ 略高于 $\epsilon_{1\pi_u}$, 但是精确计算结果 $\epsilon_{3\sigma_g}$ 略低于 $\epsilon_{1\pi_u}$, 其它 7 个分子基态的分子轨道能量的次序与精确计算结果是一致的。

表 3 $\text{O}_2(1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2, X^3\Sigma_g^-)$ H-F-R 波函数
($R = 2.282$, $E' = -149.5712$, $T = 149.7394$, $V = -299.3106$, $V/T = -2.00112$)

C_{ip} $\chi_p^A \pm \chi_p^B$	$C_{1\sigma_g, p}$	$C_{2\sigma_g, p}$	$C_{3\sigma_g, p}$
$\text{O}_{1r}^A + \text{O}_{1r}^B$	-0.41085	-0.09590	-0.03347
$\text{O}_{1r'}^A + \text{O}_{1r'}^B$	-0.32616	-0.13354	-0.04537
$\text{O}_{2r}^A + \text{O}_{2r}^B$	0.00012	0.39336	0.11548
$\text{O}_{2r'}^A + \text{O}_{2r'}^B$	-0.00102	0.23879	0.25951
$\text{O}_{2z}^A - \text{O}_{2z}^B$	0.00141	-0.19262	0.52936
$\text{O}_{2z'}^A - \text{O}_{2z'}^B$	-0.00062	-0.00821	0.15281
ϵ_i	-20.73373	-1.68724	-0.72187

C_{ip} $\chi_p^A \pm \chi_p^B$	$C_{1\sigma_u, p}$	$C_{2\sigma_u, p}$
$\text{O}_{1r}^A - \text{O}_{1r}^B$	0.41090	-0.10257
$\text{O}_{1r'}^A - \text{O}_{1r'}^B$	0.32627	-0.14317
$\text{O}_{2r}^A - \text{O}_{2r}^B$	-0.00070	0.42720
$\text{O}_{2r'}^A - \text{O}_{2r'}^B$	0.00252	0.45010
$\text{O}_{2z}^A + \text{O}_{2z}^B$	-0.00129	0.13994
$\text{O}_{2z'}^A + \text{O}_{2z'}^B$	-0.00040	0.01425
ϵ_i	-20.73277	-1.09708

C_{ip} $\chi_p^A + \chi_p^B$	$C_{1\pi_u, p}$	C_{ip} $\chi_p^A - \chi_p^B$	$C_{1\pi_g, p}$
$\text{O}_{2x(y)}^A + \text{O}_{2x(y)}^B$	0.51482	$\text{O}_{2x(y)}^A - \text{O}_{2x(y)}^B$	0.61809
$\text{O}_{2x'(y')}^A + \text{O}_{2x'(y')}^B$	0.20243	$\text{O}_{2x'(y')}^A - \text{O}_{2x'(y')}^B$	0.30050
ϵ_i	-0.71332	ϵ_i	-0.55042

计算所用程序是 W. Palke 教授提供的。作者感谢美国加利福尼亚大学(圣巴巴拉)计算中心提供使用计算机的方便。

参 考 文 献

- [1] 吴汲安, 物理学报, **33**(1984), 654.
 [2] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**(1951), 69; *ibid.*, **32**(1960), 179.
 [3] P. E. Cade and A. C. Wahl, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **13**(1974), 339.

HARTREE-FOCK-ROOTHAAN WAVEFUNCTIONS FOR DIATOMIC MOLECULES IN A SAME BASIS SET (II)

H_2 AND FIRST-ROW HOMONUCLEAR SYSTEMS A_2 , A_2^+ AND A_2^*

WU JI-AN

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

ABSTRACT

Ab initio calculations of electronic wavefunctions, orbital energies and total energies for H_2 and first-row homonuclear diatomic systems have been performed with the same double zeta CGTF basis set which has been used in the previous paper. The repertory of states includes the ground states A_2 , a few lowlying excited states A_2^* , and positive and negative ions A_2^+ where A denotes the elements Li through F. The calculations are restricted to states involving either closed-shell electron configurations or open-shell configurations with one incompletely filled open shell. Tables of electronic wavefunctions of H_2 and some ground states A_2 , as examples, are presented.