

$H_2(X^1\Sigma_g^+)—H_2(E^1\Sigma_g^+)$ 系统的相互作用*

吕燕南 黄祖洽

北京师范大学低能核物理研究所

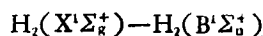
1988年12月7日收到

采用显含电子对相关坐标的波函数,在微扰论的框架下计算了 $E^1\Sigma_g^+$ 态氢分子与基态氢分子取 cross 构型时的中程相互作用。结果表明,该相互作用在分子间距 $6.5a_0$ 附近存在着一个活化能势垒,在 $4.5a_0$ 附近显示出较强的化学键行为。

一、引言

基态氢分子之间只具有很弱的 van der Waals 吸引势,然而,基态氢分子与激发态氢分子之间的相互作用,由于共价键不再饱和,有可能出现较强的化学键行为。有关基态氢分子与激发态氢分子之间相互作用的理论计算,对于研究双分子的光化学反应,探讨高比冲、高密度氢物质的制备,以及研制新型激光器等方面,都具有十分重要的意义。目前

这方面的研究主要针对



系统,初步结果以及进一步的计算都预言了该系统的三角锥构型具有很强的化学键^[1-3]。

对于 $H_2(X^1\Sigma_g^+)—H_2(E^1\Sigma_g^+)$ 系统,只有 Gerhartz 等人对 cross 构型(见图1)做了

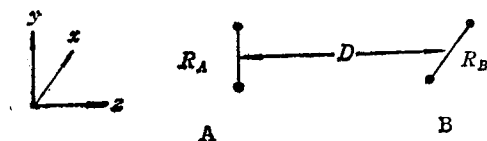


图1 cross 构型

初步的计算^[4]。由于采用的是 STO-4G 最小基组,他们自己认为计算结果定量上不可靠。可靠的定性结果是,当两个氢分子以各自孤立时的平衡键长互相趋近时,系统的能量最低。在此,我们同样考虑 cross 构型的 $H_2(X^1\Sigma_g^+)—H_2(E^1\Sigma_g^+)$ 系统,并把两个氢分子的键长分别固定成各自的平衡键长,即 $R_A = 1.40a_0$, $R_B = 1.91a_0$ 。采用显含电子相关坐标的波函数,在微扰论的框架下计算该系统的相互作用能曲线。

二、方法

所采用的方法,类似于我们计算两个基态氢分子系统的方法^[5],不同之处在于现在的系统与两个基态氢分子的系统对称性相同,必须考虑正交性问题。

对于 $H_A—H_B$ 系统,总的哈密顿量可以写成

$$H = H_A + H_B + V, \quad (1)$$

式中 H_A , H_B 分别为孤立氢分子 A 和 B 的哈密顿量, V 为 A, B 分子间的相互作用。假设

* 国家教委博士点基金资助的课题。

正交归一的完全集 $\{|A_n\rangle\}$, $\{|B_n\rangle\}$ 分别为 H_A 和 H_B 的近似本征矢集合, 相应的近似本征值分别为 $\{E_n^A\}$ 和 $\{E_n^B\}$. 为了方便, 不妨用 $|B_1\rangle$ 表示氢分子 B 的 $E^1\Sigma_g^+$ 态. 那么, 在微扰论的近似下, 与 $|A_0B_1\rangle$ 对应的 H_2-H_2 系统的激发态可以由

$$|\phi_l\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_l}} \mathcal{A} |A_0B_l\rangle \quad l = 0, 1 \quad (2)$$

构成的子空间中近似表示. 上式中的 N_l 为归一化常数, $\mathcal{A}$ 为反对称化算子. 将哈密顿算子(1)式对角化, 就能得到 H_2-H_2 系统相互正交的基态与激发态

$$|\pm\rangle = C_0^\pm |\phi_0\rangle + C_1^\pm |\phi_1\rangle, \quad (3)$$

其中 $|+\rangle$ 为激发态, $|-\rangle$ 为基态. 相应的能量可以表示成^[5,6]

$$\begin{aligned} E_+ &= H_+ + \sum_{nn'} \frac{|\langle A_0B_1 | V | A_nB_{n'} \rangle|^2}{E_0^A + E_1^B - E_n^A - E_{n'}^B}; \\ E_- &= H_- + \sum_{nn'} \frac{|\langle A_0B_0 | V | A_nB_{n'} \rangle|^2}{E_0^A + E_0^B - E_n^A - E_{n'}^B}. \end{aligned} \quad (4)$$

式中

$$\begin{aligned} H_\pm &= \frac{1}{2(1-S^2)} \{ (H_{00} + H_{11} - 2SH_{01}) \\ &\quad \pm \sqrt{(H_{11} - H_{00} - 2SH_{01})^2 + 4H_{01}(H_{01} - 2SH_{00})} \}, \\ S &= \langle \phi_0 | \phi_1 \rangle, \\ H_{ll'} &= \langle \phi_l | H | \phi_{l'} \rangle \quad l, l' = 0, 1. \end{aligned} \quad (5)$$

(2) 式中的反对称化零级波函数可以写成

$$\begin{aligned} \langle 1234 | \phi_l \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_l}} \{ \langle 12 | A_0 \rangle \langle 34 | B_l \rangle + \langle 34 | A_0 \rangle \langle 12 | B_l \rangle \\ &\quad - \langle 13 | A_0 \rangle \langle 24 | B_l \rangle - \langle 24 | A_0 \rangle \langle 13 | B_l \rangle \\ &\quad + \langle 14 | A_0 \rangle \langle 23 | B_l \rangle + \langle 23 | A_0 \rangle \langle 14 | B_l \rangle \} \quad l = 0, 1. \end{aligned} \quad (6)$$

式中

$$\begin{aligned} \langle ij | A_0 \rangle &= \varphi_X^A(ij) \chi_{00}(ij); \\ \langle ij | B_0 \rangle &= \varphi_X^B(ij) \chi_{00}(ij); \\ \langle ij | B_1 \rangle &= \varphi_B^B(ij) \chi_{00}(ij). \end{aligned} \quad (7)$$

这里 $\chi_{00}(ij)$ 为电子对 i, j 的自旋单态波函数. φ_X^A 是键长为 $1.40a_0$ 氢分子的 $X^1\Sigma_g^+$ 态波函数, φ_X^B 和 φ_B^B 分别是键长为 $1.91a_0$ 氢分子的 $X^1\Sigma_g^+$ 态和 $E^1\Sigma_g^+$ 态波函数. 显然, 最为理想的是把 φ_X^A , φ_X^B 和 φ_B^B 等取成为 Kolos 等人的氢分子波函数^[7,8], 可这在计算上十分困难. 我们选用简单的共价-离子组态的 Weinbaum 波函数^[9]与 Jastrow 型相关因子的乘积作为 φ_X^A , φ_X^B 和 φ_B^B , 即

$$\begin{aligned} \varphi_X^A(ij) &= \phi_X^A(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) g_X^A(\mathbf{r}_{ij}, R_{ij}); \\ \varphi_X^B(ij) &= \phi_X^B(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) g_X^B(\mathbf{r}_{ij}, R_{ij}); \\ \varphi_B^B(ij) &= \phi_B^B(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) g_B^B(\mathbf{r}_{ij}, R_{ij}). \end{aligned} \quad (8)$$

式中 $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 为电子对相关坐标, $R_{ij} = \frac{1}{2}|\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j|$. Weinbaum 波函数 ϕ_X^A ,

ϕ_X^B 和 ϕ_B^B 用三个无约束的 1S 型 Gauss 函数来构造, 而相关因子取成

$$\begin{aligned}
 g_A^A(r_{ij}, R_{ij}) &= 1 + C_A r_{ij} \exp(-\lambda_A r_{ij}^4 - \eta_A R_{ij}^4); \\
 g_A^B(r_{ij}, R_{ij}) &= 1 + \exp(-\eta_B R_{ij}^4) \sum_{k=1}^3 C_B^k \exp(-\lambda_B^k r_{ij}^4); \\
 g_B^B(r_{ij}, R_{ij}) &= 1.
 \end{aligned} \quad (9)$$

式中第一式等号右端第二项为 cusp 项。(8) 式中波函数的参数全部通过对孤立氢分子的能量变分来确定。

对于(4)式中的二级微扰, 不仅求和项数很多, 而且还涉及到不可约的四电子积分, 直接计算很困难。我们采用更简单的近似方法, 首先对相互作用 V 进行多极展开, 保留偶极矩-偶极矩相互作用项, 计算长程的 van der Waals 相互作用。然后引入 Ahlrichs 型的衰减因子^[10], 将结果的适用范围扩大到分子交迭积分较大的区域。这样(4)式就可以改写成

$$\begin{aligned}
 E_+ &\approx H_+ + f_c^*(D) \cdot U_{\text{vdw}}^{\text{XB}}(D); \\
 E_- &\approx H_- + f_c(D) \cdot U_{\text{vdw}}^{\text{XX}}(D).
 \end{aligned} \quad (10)$$

式中 $f_c(D)$ 为 Ahlrichs 衰减函数^[10], $f_c^*(D)$ 为适合于 $\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) - \text{H}_2(\text{E}^1\Sigma_g^+)$ 系统的 Ahlrichs 型衰减函数, D 为二分子重心之间的距离, 而 $U_{\text{vdw}}(D)$ 为相应的 van der Waals 相互作用。

三、结 果

根据上述的方法和文献[5]中的公式, 编制了一个计算程序, 并首先计算了

$$R_A = R_B = 1.40a_0$$

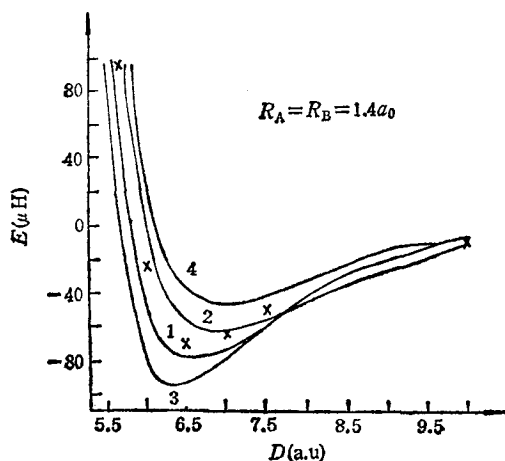


图2 cross 构型下两个基态氢分子之间的相互作用 $R_A = R_B = 1.4a_0$; 曲线 1—4 分别参考文献 [13—16]; × 为本文结果

的 cross 构型下两个基态氢分子在 van der Waals 极小值附近的相互作用能曲线^[1]。图 2 显示了计算结果及其与近几年大基组结果的比较。可以看出, 结果符合较好。

对于 $R_A = 1.40a_0$, $R_B = 1.91a_0$ 的 cross 构型下的 $\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) - \text{H}_2(\text{E}^1\Sigma_g^+)$ 系统, 根据 Wolniewicz 和 Dressler 的氢分子偶极跃迁矩阵元的数据^[11,12], 得到的长程 van der Waals 相互作用为

$$U_{\text{vdw}}^{\text{XB}}(D) \approx -\frac{120}{D^6} \quad (\text{au}). \quad (11)$$

根据分子交迭积分的计算数据, 以及物理上的考虑, 衰减因子 $f_c^*(D)$ 确定为 (原子单位)

$$f_c^*(D) = \begin{cases} \exp\left[-\left(\frac{15.0}{D} - 1\right)^2\right] & D < 15.0; \\ 1 & D \geq 15.0. \end{cases} \quad (12)$$

表 1 $H_2(X^1\Sigma_g^+)-H_2(E^1\Sigma_g^+)$ 系统在 cross 构型下的相互作用能(单位为 Hartree)

D/a_0	$E^0 + E^1$	E^2	E_{tot}	E_{int}
4.5	-1.860765	-0.000062	-1.860827	-0.000484
5.0	-1.860147	-0.000141	-1.860288	0.000055
5.5	-1.859605	-0.000219	-1.859824	0.000519
6.0	-1.859523	-0.000271	-1.859794	0.000549
6.5	-1.859456	-0.000288	-1.859744	0.000599
7.0	-1.859537	-0.000276	-1.859813	0.000530
7.5	-1.859656	-0.000248	-1.859904	0.000439
10.0	-1.860146	-0.000093	-1.860239	0.000104
∞	-1.860343	0.0	-1.860343*	0.0

* $E_{tot}(\infty) = E_{H_2}(X) + E_{H_2}(E)$; $E_{H_2}(X) = -1.1591179\text{au}$; $E_{H_2}(E) = -0.7012256\text{au}$

表 1 给出了最后的计算结果。

由表 1 可以看出, $H_2(X^1\Sigma_g^+)-H_2(E^1\Sigma_g^+)$ 系统的相互作用在 $D \approx 6.5a_0$ 附近有一个活化能势垒, 这是由于激发态氢分子波函数与基态氢分子波函数交迭较重而产生的。在 $D \approx 4.5a_0$ 附近, 计算结果显示出较强的吸引和化学键行为。尽管没有计算出该系统势能曲线的最小值及其位置, 但相互作用能在 $D = 4.5a_0$ 处为负的结果, 说明 $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 与 $H_2(E^1\Sigma_g^+)$ 结合成 H_4^* 在力学上是有可能的。

本文所做的计算, 在不计及二级微扰的情况下, 相当于带相关因子的九组态价键计算, 这已经可以给出有意义的结果。由表 1 不难看出, 这一结果与计入二级微扰的结果相比, 没有定性上的差别, 也没有数量级上的差别。这说明二级微扰的近似处理(10)式, 并不会影响相互作用的定性性质。整个结果在数量级上是可信的。

作者感谢与彭桓武教授以及刘若庄教授的有益讨论。

- [1] C. A. Nicolaides, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **80**(1984), 1705.
- [2] C. T. Nicolaides, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **81**(1984), 748.
- [3] G. Theodorakopoulos, *et al.*, *J. Mol. Struct.*, **149**(1987), 23.
- [4] W. Gerhartz, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(1977), 4263.
- [5] Lu Yan-nan and Huang Zu-qia, International Conference on Computational Physics, Beijing, (1988).
- [6] J. I. Musher and A. T. Amos, *Phys. Rev.*, **164**(1967), 31.
- [7] W. Kolos and C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**(1960), 219.
- [8] W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **50**(1969), 3228.
- [9] S. Weinbaum, *J. Chem. Phys.*, **1**(1933), 593.
- [10] R. Ahlrichs, *et al.*, *Chem. Phys.* **19**(1977), 119.
- [11] L. Wolniewicz and K. Dressler, *J. Mol. Spectrosc.*, **96**(1982), 195.
- [12] K. Dressler and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **82**(1985), 4720.
- [13] P. Burton and U. Senff, *J. Chem. Phys.*, **76**(1982), 6073.
- [14] E. Kochanski, *Theor. Chim. Acta*, **39**(1975), 339.
- [15] G. Chalasinski, *Mol. Phys.*, **57**(1986), 427.
- [16] H. Lavendy, *et al.*, *Chem. Phys.*, **116**(1987), 11.

ON THE INTERACTION OF $H_2(X^1\Sigma_g^+)-H_2(E^1\Sigma_g^+)$ SYSTEM

LU YAN-NAN HUANG ZU-QIA

Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University

(Received 7 December 1988)

ABSTRACT

A perturbative calculation for the long-range and intermediate interactions between excited state $H_2(E^1\Sigma_g^+)$ and ground state $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ in the crossed geometry is performed by using a trial wavefunction depending on the interelectronic distance explicitly. According to the results, there is a potential energy barrier around the inter-molecular separation $D=6.5a_0$. Inside the barrier, there shows a strong chemical bond behavior.