

几何活性原子态的计算*

李尊懋 熊 庄[†] 代丽丽

(东南大学 AMS 研究中心, 南京 210096)

(2009 年 11 月 13 日收到; 2010 年 1 月 8 日收到修改稿)

通过广义的 Laguerre 类型轨道, 在组态相互作用框架内, 发展了一套从头计算程序, 来研究原子中的电子结构. 应用该程序, 通过计算能量最小值, 求出最优波函数. 利用优化波函数的单电子密度分布和角双电子密度的最可几分布, 研究了处于最低激发态的 Be, B, C, N, O, Ne 原子的 $s^a p^b$ 组态的几何活性原子态 GAAS (geometrically active atomic state). 结果显示, 作为原子波函数的内禀性质, 双电子密度最可几角分布的角度与通常由分子杂化轨道理论解释的相关原子的分子的结合键角近似相等.

关键词: 几何活性原子态, 杂化, 组态相互作用, 分子构型

PACC: 3510, 3120E, 3520D

1. 引 言

稳定的分子几何结构是由 N 电子和 M 核的薛定谔方程的近似计算的总能量超曲面绝对最小值决定的. 除了发展对带有 N 电子和 M 核的薛定谔方程的近似计算方法以外, 更多的是在没有首先计算总能量绝对最小值的情况下考虑怎样解释分子构型的产生, 以及为什么产生. 如 Walsh 规则, 价电子对互斥 (VSEPR) 模型和杂化轨道的概念. 在化学键理论中, Pauling 引进了杂化轨道概念, 目前解决杂化最完善的量子方法是仍然有广泛的应用^[1] 的利用自然杂化轨道的自然结合轨道理论 (NBO)^[2]. 然而, 这些都是通过从分子形成后的概念 (例如, 孤电子对) 来解释的. 因此这种方式不能揭示化合的原子是否会首选一种特殊构型, 也不能揭示其初始原因.

Nicolaidis 和 Komninou 提出了一种不必通过计算分子能量曲面的最小值即可预测出分子构型的一种理论^[3,4]: 分子中中心原子和配体的相互作用引起了中心原子所有的原子态的虚激发, 但其中有一个或者几个态 (对大的原子和复杂光谱) 由于其内禀性最大限度的与配体态价电子之间的自旋和空间耦合的最大强度的趋势, 从而最终决定了分子结合的平衡的几何构型. 这种特殊态叫做几何活性

原子态 (GAAS). 分子中的中心原子的几何构型, 是自由原子的 GAAS 的一种量子力学上的一种内在禀性. GAAS 的构型基本决定了分子构型, 它与配体的结合最终决定了分子的构型. 在量子力学上原子态构型的概念是由与角 θ_{12} 有关的两电子的概率分布密度 $\rho(\cos\theta_{12})$ 来定义和计算的, θ_{12} 由给定原子态的两电子间的位置矢量形成. 计算表明: GAAS 的构型是由 $\rho(\cos\theta_{12})$ 的最可几分布决定, 这比 Koga 和 Matsuyama 用平均角度 $\langle\theta_{12}\rangle$ ^[5] 来描述更合理.

利用简洁的解析, 半正交 (semiorthogonal) (即可根据物理考虑选择其正交或非正交, 通过引入 g 因子实现) 的广义变分 Laguerre 轨道波函数 (GLTO), 在组态相互作用框架内, 我们发展了一套从头计算程序, 来计算原子中电子的结构^[6,7]. 该波函数可以通过我们发展的利用非线性多维最小化方法对所研究能态总能量求其最小值来实现对其节点位置和空间范围的优化, 该方法在对原子结构的计算中, 能给出与目前最精确的计算方法之一的数值的多组态自洽场 (NMCSCF) 相比拟的计算精度^[8], 且由于其解析性, 可以对结果提供更简明、清晰的物理解释. 在本文中我们将用这套程序, 通过计算单电子和角度双电子密度, 来研究最低激发态的 Be, B, C, N, O, Ne 原子的 GAAS 的构型. 我们将计算的结果与 BeH_2 , BH_2 , CH_4 , NH_3 , H_2O 分子比较, 并

* 国家重大科学研究计划 (批准号: 90912002), 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2004AA306H10) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zhuangx@seu.edu.cn

通过 Nicolaides 和 Komminos 的理论进行解释.

2. 理论计算

给定原子的核电荷数 Z_{muc} , 电子数 N , 以及对称性和电子组态, 则所需的由 N_c 个预先确定的组态所组成的 N 电子归一化波函数是

$$\Psi(\mathbf{r}_1\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N\mathbf{s}_N) = \sum_{p=1}^{N_c} c_p \Gamma_p(\mathbf{r}_1\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N\mathbf{s}_N),$$

$$|\Psi|^2 = 1; \Gamma_p = \sum_{i=1}^{N_d} f_{ip} D_i, \quad (1)$$

组态分布系数 c_p 由久期方程的一个根(经常是最低的)所决定,

$$\det |H_{p,q} - S_{p,q}E| = 0, \quad (2)$$

Γ_p 代表组态波函数, N_d 代表组成组态 Γ_p 的 Slater 行列式的个数, D_i 代表组成组态 Γ_p 的 Slater 行列式^[9] $\det |a_1(\mathbf{r}_1\mathbf{s}_1) a_2(\mathbf{r}_2\mathbf{s}_2) \cdots a_N(\mathbf{r}_N\mathbf{s}_N)|$. 每一组态的 Slater 行列式 D_i (N_d 个). a_i 由自旋和下面的^[7] GLTO 轨道组成, 形式为 $R_{nl}(\{g\}, r, z_{n,l}, b_{n,l}, q_{n,l}) Y_{lm}(\theta, \phi) \chi(s)$, 其中 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是球谐函数, $\chi(s)$ 是自旋波函数. f_{ip} ($N_d \times N_c$) 是第 p 个组态的 Slater 行列式的展开系数, 通过 Schaefer 和 Harris 的方法^[10] 来确定. 我们提出的 GLTO 轨道为

$$R_{nl}(\{g\}, r, z_{n,l}, b_{n,l}, q_{n,l}) = A \exp\left(-\frac{z_{n,l} r}{n}\right) r^l L_{n,l,z_{n,l}}(\{g\}, r), \quad (3)$$

这里 A 是归一化常数, 其中

$$L_{n,l,z_{n,l}}(\{g\}, r) = \sum_{k=0}^{n-l-1} c_k(n, l, z_{n,l}) g(n, l, k, \{z_{i,l}\}_{i=1}^n) r^k, \quad (4)$$

$$c_k(n, l, z_{n,l}) = \frac{(-1)^{k+1} (n+1)!}{(n-l-1-k)! (2l+k+1)! k!} \left(\frac{2z_{n,l}}{n}\right)^k, \quad (5)$$

参数 $z_{n,l}$ (不同于核电荷数 Z_{muc}) 是有效核电荷数, 是从方程(2)的所需根(经常是最低的)的(非线性变分)最小化得出的, 它决定了轨道的范围. 我们引进了 $g(n, l, k, \{z_{i,l}\}_{i=1}^n)$, 它由轨道间内禀的正交归一性决定. 它的优点是可以对态进行很简洁的直观的物理描述. 当我们选 $g(n, l, k, \{z_{i,l}\}_{i=1}^n) = 1$, 则 $L_{n,l,z_{n,l}}(\{g\}, r)$ 退化为 Laguerre 多项式. 在这种情形下, 在方程(3)中的 Laguerre 多项式有下列性质: 如果 $z_{n,l} = z_n$, 方程(3)退化为类氢轨道. 如果 $z_{n,l} = z_l, z_l$ 为变分参数, 则方程(3)退化为通常的 Laguerre

轨道, 它们是正交的, 而且比类氢轨道和 Gaussian 型轨道收敛更快. $g(n, l, k, \{z_{i,l}\}_{i=1}^n)$ 的作用是移动轨道节点. 一般情况下, 由于 $z_{n,l}$ 在不同的轨道 $R_{nl}(r, z_{n,l})$ 中是不相同的, 所以方程(3)中的轨道并不是正交的. 然而通过找适当的 $g(n, l, k, \{z_{i,l}\}_{i=1}^n)$, 可以通过直接处理 $\langle R_{il} | R_{jl} \rangle = \delta_{i,j}$, ($i, j = 1, n_{\text{orb}}$) 来使它们正交.

方程(2)可以用 Numerical Recipes^[11] 的方法处理. E 代表总能量. 其中

$$S_{p,q} = \sum_{i,j=1}^{N_d} f_{ip} f_{jq} \langle D_i | D_j \rangle, \quad (6)$$

是重叠矩阵, 哈密顿矩阵元是

$$H_{p,q} = \sum_{i,j=1}^{N_d} f_{ip} f_{jq} \langle D_i | H | D_j \rangle, \quad (7)$$

可以用 McWeeny^[12] 的方式计算. 在这里哈密顿量

$$\mathbf{H} = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{Z_{\text{muc}}}{r_i} \right) + \sum_{i>j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

$$\equiv \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i>j}^N g(i, j), \quad (8)$$

且由文献[12]

$$\langle D_a | \sum_{i=1}^N h(i) | D_b \rangle = (D_{aa} D_{bb})^{-\frac{1}{2}} \sum_{i,j=1}^N \langle a_i | h | b_j \rangle D_{ab}(a_i b_j), \quad (9)$$

这里^[9]

$D_{ab} = \det | \langle a_1 | b_1 \rangle \langle a_2 | b_2 \rangle \cdots \langle a_n | b_n \rangle |$, $D_{ab}(a_i b_j)$ 表示行列式 D_{ab} 中元素 $\langle a_i | b_j \rangle$ 的代数余子式, D_{aa}, D_{bb} 是与 D_{ab} 类似的归一化因子.

$$\langle D_a | \sum_{i>j}^N g(i, j) | D_b \rangle$$

$$= (D_{aa} D_{bb})^{-\frac{1}{2}} \sum_{i>j}^N \sum_{i'>j'}^N \times \langle a_i a_{i'} | g | b_j b_{j'} \rangle D_{ab}(a_i a_{i'} b_j b_{j'}), \quad (10)$$

这里, $D_{ab}(a_i a_{i'} b_j b_{j'})$ 是 D_{ab} 的代数余子式, 即删去了含有 $\langle a_i | b_j \rangle$ 和 $\langle a_{i'} | b_{j'} \rangle$ 行和列的项并带上一个 $(-1)^{i+j+i'+j'}$ 因子的合成项.

在程序中, 为了避免对方程(9), (10) 右侧每一项中余子式的重复计算, 提高程序的运算速度, 每当重叠积分矩阵 $S_{ab} = \langle D_a | D_b \rangle$ 非奇异时, 用 Jacobi 比率理论^[12,13], 余子式的计算分别为

$$D_{ab}(a_i b_j) = (S_{ab}^{-1})_{ji} D_{ab}, \quad (11)$$

和

$$D_{ab}(a_i a_{i'} b_j b_{j'}) = [(S_{ab}^{-1})_{ji} (S_{ab}^{-1})_{i'l}]$$

$$- (S_{ab}^{-1})_{ii} (S_{ab}^{-1})_{jj}] D_{ab}, \quad (12)$$

这里 S_{ab}^{-1} 是 S_{ab} 的逆. 当 S_{ab} 是奇异的, 我们对上面的余子式直接计算.

按照文献[14]第六章中的方式处理方程(9), (10)中的矩阵元的角度和自旋部分. 完成了对角度和自旋部分的积分后, 可以得到

$$\langle a_i | h | b_j \rangle = \langle R_{n_i l_i} | h | R_{n_j l_j} \rangle \delta(l_i, l_j) \times \delta(m_{l_i}, m_{l_j}) \delta(m_{s_i}, m_{s_j}), \quad (13)$$

以及

$$\langle a_i a_i | g | b_j b_j \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} d_k(i, j) d_k(t, l) G^k(i, t, j, l) \times \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \delta(m_{s_t}, m_{s_l}) \times \delta(m_{l_i} + m_{l_t}, m_{l_j} + m_{l_l}). \quad (14)$$

将(8)式代入(1)式中, 并根据(9)式, GLTO 可以计算该哈密顿量(8)式中单粒子算符平均值为

$$\langle \psi | \sum_{l=1}^N h(l) | \psi \rangle = \sum_{p,q}^{N_c} \sum_{i,j}^{N_d} \sum_{l,k=1}^N c_p c_q f_{ip} f_{jq} c_1 \langle a_k | h | b_l \rangle, \quad (15)$$

将(8)式代入(1)式, 根据(10), (14)式, (8)中双粒子算符的平均值为

$$\langle \psi | \sum_{i>j}^N g(i, j) | \psi \rangle = \sum_{p,q}^{N_c} \sum_{n,m}^{N_d} \sum_{i,t,j,l}^N \sum_{k=0}^{\infty} c_p c_q f_{ip} f_{mq} c_4 d_k(i, j) \times d_k(t, l) G^k(i, t, j, l) \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \times \delta(m_{s_t}, m_{s_l}) \delta(m_{l_i} + m_{l_t}, m_{l_j} + m_{l_l}). \quad (16)$$

(15), (16)式中的 c_1, c_4 为常数.

按照文献[14], 这里 d_k 可以用 Winger 3j 系数^[15] $A_{m_1, m_2, m_3}^{l_1, j_2, j_3}$ 表示

$$d_k(l m_l, l' m'_l) = \sqrt{\frac{2l'+1}{2l+1}} A_{0,0,0}^{k,l',l} A_{m_l-m'_l, m'_l, m_l}^{k,l',l}, \quad (17)$$

这里 i, t, j, l 是轨道指数, 它们涉及所有必需的量子数. $G^k(i, t, j, l)$ 是径向积分.

参数 $b_{n,l}, q_{n,l}, z_{n,l}$ 由优化决定, 即方程(2)所需根的(非线性变分)最小化. 一旦轨道被最优化, 方程(1)中的最优化波函数也被确定, 即可计算单电子密度以及角度双电子密度.

下面将表述如何运用这套可以计算(15), (16)式的程序去计算单电子密度 $\rho(\mathbf{r}_1)$, 和角双电子密度 $\rho(\cos\theta_{12})$, 即任意两个电子的位置矢量构成一个角度 θ_{12} 的概率.

对于 N 电子原子, 单电子密度被定义为

$$\rho(\mathbf{r}_1) \equiv \int \psi^*(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2 \cdots \mathbf{r}_N s_N) \times \psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2 \cdots \mathbf{r}_N s_N) \times d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N ds_1 ds_2 \cdots ds_N, \quad (18)$$

它直接提供了在原子态中电子分布的一个直观的物理图像. 利用方程(1)有

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_{p,q}^{N_c} \sum_{i,j}^{N_d} c_p c_q f_{ip} f_{jq} D_{i,j}^1, \quad (19)$$

其中, $D_{i,j}^1 = \sum_{k,l}^N u_k(\mathbf{r}) u_l(\mathbf{r})$. 这里 u_k 与前面 a_i 相类似, 只是少了自旋部分, 形式为 $R_{n_k l_k}(r_1) Y_{l_k m_k}(\theta_1, \phi_1)$, 故

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_{p,q}^{N_c} \sum_{i,j}^{N_d} \sum_{k,l}^N c_p c_q f_{ip} f_{jq} c_2 u_k(\mathbf{r}) u_l(\mathbf{r}), \quad (20)$$

其中 c_2 为常数.

对比方程(20)和 GLTO 优化程序中计算单电子平均值的方程(15), 可见,

如果用 $R_{n_k l_k}(r_1) Y_{l_k m_k}(\theta_1, \phi_1) R_{n_l l_l}(r_1) Y_{l_l m_l}(\theta_1, \phi_1)$ 替代 $\langle a_k | h | b_l \rangle$, GLTO 程序可以直接计算 $\rho(\mathbf{r}_1)$.

对于 N 电子原子, 角度双电子密度, 被定义为

$$\rho(\cos\theta_{12}) = \int_{\theta_{12}=\text{const}} \pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (21)$$

其中 $\pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 是两电子密度.

$$\pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \int \psi^*(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2 \cdots \mathbf{r}_N s_N) \times \psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2 \cdots \mathbf{r}_N s_N) \times d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N ds_1 ds_2 \cdots ds_N, \quad (22)$$

运用方程(1), 可以得到

$$\pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{p,q}^{N_c} \sum_{n,m}^{N_d} c_p c_q f_{pn} f_{qm} D_{n,m}^2, \quad (23)$$

其中

$$D_{n,m}^2 = \sum_{i,t,j,l}^N u_i(\mathbf{r}_1) u_t(\mathbf{r}_2) u_j(\mathbf{r}_1) u_l(\mathbf{r}_2) \equiv \sum_{i,t,j,l}^N \Pi_{ijil}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (24)$$

将方程(22)——(24)代入(21)式, 能够得到

$$\rho(\cos\theta_{12}) = \sum_{p,q}^{N_c} \sum_{n,m}^{N_d} \sum_{i,t,j,l}^N c_p c_q f_{pn} f_{qm} f_{ijil}(\cos\theta_{12}), \quad (25)$$

这里

$$f_{ijil}(\cos\theta_{12}) = \int_{\theta_{12}=\text{const}} \Pi_{ijil}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (26)$$

首先参照文献[14], 用正交 Legendre 多项式来展开

$f_{ijl}(\cos\theta_{12})$,

$$f_{ijl}(\cos\theta_{12}) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k P_k(\cos\theta_{12}), \quad (27)$$

然后,根据文献[14]的第六章中的方法,完成积分后,有

$$\begin{aligned} f_{ijl}(\cos\theta_{12}) &= \sum_{k=0}^{\infty} d_k(i,j) d_k(t,l) \Pi^k(i,t,j,l) \\ &\quad \times \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \delta(m_{s_t}, m_{s_l}) \\ &\quad \times \delta(m_{l_i} + m_{l_t}, m_{l_j} + m_{l_l}), \end{aligned} \quad (28)$$

其中

$$\begin{aligned} \Pi^k(i,t,j,l) &= \langle R_i | R_j \rangle \langle R_t | R_l \rangle \\ &\quad \times \frac{2k+1}{2} P_k(\cos\theta_{12}). \end{aligned} \quad (29)$$

将(28)式代入(25)式

$$\begin{aligned} \rho(\cos\theta_{12}) &= \sum_{p,q}^{N_c} \sum_{n,m}^{N_d} \sum_{i,t,j,l}^N \sum_{k=0}^{\infty} c_p c_q f_{np} f_{mq} c_3 d_k(i,j) \\ &\quad \times d_k(t,l) \Pi^k(i,t,j,l) \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \\ &\quad \times \delta(m_{s_t}, m_{s_l}) \delta(m_{l_i} + m_{l_t}, m_{l_j} + m_{l_l}), \end{aligned} \quad (30)$$

其中 c_3 是常数.

将(30)式与 GLTO 程序中计算双粒子平均值的方程(16)比较,可以看到

通过用 $\langle R_i | R_j \rangle \langle R_t | R_l \rangle \frac{2k+1}{2} P_k(\cos\theta_{12})$ 替换 $G^k(i,t,j,l)$, GLTO 程序可以直接计算 $\rho(\cos\theta_{12})$ (通过 $N(N-1)/2$ 来归一化).

3. 结果和讨论

根据上面的理论,系统的研究了 $1s^2 2s 2p$ 组态在最低激发态 3P 下的 Be 原子, $1s^2 2s 2p^2$ 组态在最低激发态 4P 下的 B 原子, $1s^2 2s 2p^3$ 组态在最低激发态 5S 下的 C 原子, $1s^2 2s 2p^4$ 组态在最低激发态 4P 下的 N 原子, $1s^2 2s 2p^5$ 组态在最低激发态 3P 下的 O 原子, $1s^2 2s^2 2p^6$ 组态在最低激发态 1S 下的 Ne 原子. 结果显示在图 1 和表 1 中.

在图 1 中给出了 Be, B, C, N, O, Ne 原子的 GAAS 的两电子密度 $\rho(\cos\theta_{12})$ 和两电子角 θ_{12} 之间的函数关系. 在表 1 中,给出了这几种原子的 GAAS 的两电子密度最大概率分布角 θ_{12}^{\max} 和最优化能量. 作为参考,为了研究相应的单电子电子云的分布情况,还给出了相应单电子密度是否具有球对称性,单电子密度是 r, θ, φ 的函数,如果存在球对称,则对

于任意一个 r 值,对所有的 θ, φ 值的单电子密度都应该相同.

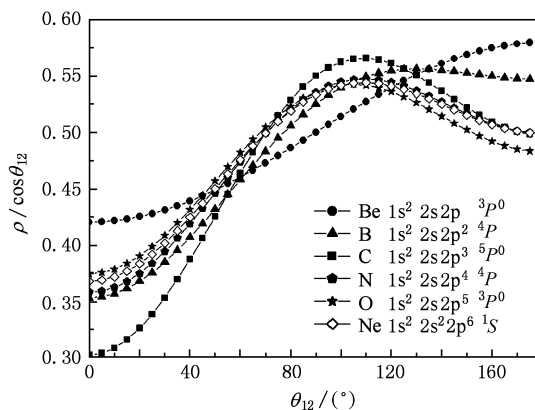


图 1 仅对主要原子组态, Be, B, C, N, O, Ne 原子 GAAS 计算的双电子密度 $\rho(\cos\theta_{12})$ 和两电子角 θ_{12} 之间的函数关系,其最大值分别为 $180.0^\circ, 130.3^\circ, 109.0^\circ, 109.3^\circ, 104.6^\circ, 109.1^\circ$ 分别对应于形成稳定分子 $\text{BeH}_2, \text{BH}_2, \text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ 分子的键角

表 1 仅对主要组态 Be, B, C, N, O, Ne 原子 GAAS 计算出的最优化能量和双电子密度最大概率分布角 θ_{12}^{\max} 及和相应单电子密度是否具有球对称性

原子态	最优化能量/a.u.	$\theta_{12}^{\max}/(^{\circ})$	是否球对称
Be: $1s^2 2s 2p \ ^3P$	-14.4822722	180.0	否
B: $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$	-24.3969031	130.3	否
C: $1s^2 2s 2p^3 \ ^5S$	-37.4973974	109.0	是
N: $1s^2 2s 2p^4 \ ^4P$	-53.7665639	109.3	否
O: $1s^2 2s 2p^5 \ ^3P$	-73.7784313	104.6	否
Ne: $1s^2 2s^2 2p^6 \ ^1S$	-127.5694790	109.1	是

就像在文献[3]及相关应用^[16]提及那样,电子关联当然影响能量,但对结构相关系数的影响不大.因此,它们对确定的 θ_{12}^{\max} 的贡献要比主要的组态小大约一到两个数量级.例如,从我们的计算中,加入了 $3s, 3p$ 虚拟轨道相互作用后, Be: $1s^2 2s 2p \ ^3P$ 态的能量从 -14.4822722 改善到 -14.5352239,但是, θ_{12}^{\max} 的值为 180° 保持不变.所以在表 1 中,所有的计算只是对主要组态进行.

经过与实验值的对比(在表 2 列出),可以得出结论:我们计算出的 θ_{12} 最大值 θ_{12}^{\max} 与实验上测得分子的键角 θ_{12}^{exp} 有很好的近似.

由上面的计算表明,上述元素的第一激发态结果验证了由 Nicolaidis 和 Komninos 提出的理论,即多面体的构型被自由原子的 GAAS 的构型近似决定.最终构型由中心原子的 GAAS 和配体态之间的

耦合决定.

表2 计算出的 θ_{12} 最大值 θ_{12}^{\max} 与实验上测得分子的键角 θ_{12}^{exp} 的比较

原子	GAAS	$\theta_{12}^{\max}/(^{\circ})$	分子	$\theta_{12}^{\text{exp}}/(^{\circ})$
Be	$1s^2 2s 2p^3 P$	180.0	BeH_2	180
B	$1s^2 2s 2p^4 P$	130.3	BH_2	131
C	$1s^2 2s 2p^3 S$	109.0	CH_4	109.5
N	$1s^2 2s 2p^4 P$	109.3	NH_3	107.4
O	$1s^2 2s 2p^5 P$	104.6	H_2O	104.4
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6 S$	109.1	—	—

以水分子为例,分子中氢氧键之间的夹角是 104.6° . 如果用杂化概念理解水分子的价键情况,需要预先知道分子形成以后的几何构型,然后根据中心氧原子的 s, p 轨道的线性组合来构建杂化轨道,然后求出各个轨道在杂化轨道中的成分,以满足已知的分子几何构型. 这种在分子形成以后再反推适合分子构型的原子轨道组合的理论,不能揭示水分子形成的原因以及氧原子和两个氢原子之间的相互关系“机能”的物理的基础.

比起调整 sp 杂化以使角度的实验值相符的标准半经验方法来,本文解释水分子的构型的理论更加合理. 当两个处于 $1s$ 基态的氢原子开始与氧原子相互作用,理论上氧原子光谱所有的态开始混合,然而,氢原子的自旋与氧的态 $1s^2 2s 2p^5 P$ 的两个平行自旋相互耦合这一情形是被优先选用的,并产生了一种完美的配对情形. 我们选取 $1s^2 2s 2p^5 P$ 态作为中心氧原子的 GAAS,通过使这个态和处于球对称氢原子的 $1s$ 态之间的空间重合最大化,两个氢原子交换积分的贡献变得更大,则能量降低是优选的. 因此,如果这个特殊态有构型,则中心氧原子与两个氢原子相互作用将会优选这种几何构型. 通过计算相应的使 $\rho(\cos\theta_{12})$ 取最大值的夹角 θ_{12}^{\max} ,就确定一个这个特殊态的几何构型的特征. 于是可以据此得出整个分子的几何构型. 根据以上的计算,我们知道水中氧原子的 GAAS 的 θ_{12}^{\max} 是 104.6° ,这就

暗示了水分子的结构,这与实验上得出的氢氧键的夹角是 104.4° 符合得非常好.

同样对 Be 原子:与 $2s 2p$ 的杂化相应 GAAS 是 $\text{Be} 1s^2 2s 2p^3 P$,它决定了 BeH_2 分子的几何构型;对 C 原子:与 sp^3 的杂化相应的 GAAS 是 $\text{C}: 1s^2 2s 2p^3 : ^5 S$,它决定了乙醇 CH_4 分子的几何构型. 进一步我们还成功的研究了碳原子各种杂化方式对应的几何构型^[17].

因此,一个在 GAAS 构型和平衡分子态的构型之间的直接的因果关系看起来是存在的. 就像杂化轨道的构建所描述的一样,以上原子处在分子的几何中心,是 GAAS 的一种内在的量子力学性质,而 GAAS 的自旋和空间与配体的耦合决定了分子的构型.

4. 结 论

不需要对整体分子计算其精确波函数,仅对中心原子 GAAS 的从头计算,自由原子有其固有的“构型”,其构型由优化的原子波函数的角双电子密度计算. 对于处于最低激发态的 $s^{\alpha} p^{\beta}$ 组态的 Be, B, C, N, O, Ne 原子计算表明,这些原子的 GAAS 态所确定的“构型”准备接受电子,与配体结合形成稳定的分子. 其理论计算的构型夹角与实验上测量的分子键角近似相同,这些角度可以在传统的各种结合方案中在分子形成之后可被杂化理论理解. 我们的结果证实了 Nicolaidis 和 Komninos 提出的理论,即原子态的构型被概率密度 $\rho(\cos\theta_{12})$ 的最大值定义, $\rho(\cos\theta_{12})$ 可以通过量子力学计算. 中心原子的 GAAS 的自旋和空间与配体态的耦合接定了稳定分子的几何结构. 因此,分子的构型在自由原子的水平上就已经被很好的决定了.

感谢希腊国家研究基金会理论和物理化学研究所 Bacalis 教授的建议讨论.

- [1] Huang C H, Li J 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 636 (in Chinese) [黄春晖、李俊 1999 物理学报 **48** 636]
- [2] Reed A E, Curtiss L A, Weinhold F 1988 *Chem. Rev.* **88** 899
- [3] Nicolaidis C A, Komninos Y 1998 *Int. J. Quantum Chem.* **67** 321
- [4] Komninos Y, Nicolaidis C A 1999 *Int. J. Quantum Chem.* **71** 25

- [5] Koga T, Matsuyama H 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 2016
- [6] Xiong Z, Velgakis M I, Bacalis N C 2005 *Int. J. Quantum Chem.* **104** 418
- [7] Xiong Z, Bacalis N C 2006 *Chin. Phys.* **15** 992
- [8] Fischer F C, Brage T, Jonsson P 1997 *Computational Atomic Structure An MCHF Approach* (Bristol: Institute of Physics Publishing) p92

- [9] McWeeny R 1989 *Methods of Molecular Quantum Mechanics* 2nd ed. (San Diego: Academic) p64
- [10] Schaefer H F, Harris F E 1968 *J. Comput. Phys.* **3** 217
- [11] Press W H, Teukolsky S A, Vetterling W T, Flannery B P 1992 *Numeric Recipes in FORTRAN*, 2nd ed. (London: Cambridge University Press) p455
- [12] McWeeny R 1989 *Methods of Molecular Quantum Mechanics* 2nd ed. (San Diego: Academic) p66
- [13] Archbold J W 1961 *Algebra* (London: Pitman Publishing) p338
- [14] Tinkham M 1964 *Group Theory and Quantum Mechanics* (New York: McGraw-Hill Book Company) P175
- [15] Zeng J Y 1998 *Introduction to Quantum Mechanics* (Beijing: Peking University Press) p258 (in Chinese) [曾谨言 1998 量子力学导论 (北京: 北京大学出版社) 第 258 页]
- [16] Huang D H, Wang F H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6094 (in Chinese) [黄多辉, 王藩侯 2009 物理学报 58 6094]
- [17] Xiong Z, Bacalis N C 2010 *Chin. Phys. B* **19** 023601

Calculation of geometrically active atomic state *

Li Zun-Mao Xiong Zhuang[†] Dai Li-Li

(AMS Research Center, Southeast University, Nanjing 210096, China)

(Received 13 November 2009; revised manuscript received 8 January 2010)

Abstract

We develop a computer code to calculate ab-initio variational configuration interaction of electronic structure of atoms via generalised Lagurre type orbitals. Treating the orbital effective charges as variational parameters and computing the absolute minimum of energy, yield its optimal wave function. Then utilizing the one-electron density and the probability distribution of the angular two-electron density according to the optimal wave function, we investigate the geometrically active atomic states (GAASs) of Be, B, C, N, O and Ne atoms that are in the first excited states with configurations $s^{\alpha}p^{\beta}$. These results reveal that as an intrinsic property of the wave function of atoms, the angle of the most probable angular distribution of two-electron density is approximately equal to the bond angle of the molecule, which usually can be explained by the hybridization theory.

Keywords: geometrically active atomic state, hybridization, configuration interaction, molecular shape

PACC: 3510, 3120E, 3520D

* Project supported by the State Key Research Program of China (Grant No. 90912002), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No 2004AA306H10).

[†] Corresponding author. E-mail: zhuangx@seu.edu.cn