

三分子聚合体的束缚能和几何结构的变分计算*

The Calculation of the Binding Energies and Geometric Structure of Molecular Trimers by Using the Variational Method

丘国春

Qiu Guochun

(广西大学物理系 南宁市西乡塘路 530004)

(Department of Physics, Guangxi University, Xixiangtang Road, Nanning, Guangxi, 530004)

黎弋

Li yi

刘宪辉

Liu Xianhui

(中科院高能物理研究所 北京 100039)

(CCAST (World Laboratory) P. O. Box. 8730, Beijing, 100080 and

Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing, 100039)

摘要 利用解少体问题的变分法, 计算了三个三分子聚合体 $(H_2)_3$ 、 $(D_2)_3$ 和 Ne_3 的束缚能量, 用形状密度分析法研究了这些三聚体的几何结构和内部运动模式, 得出了一些有意义的结果。

关键词 分子三聚体 少体方法 束缚能 几何结构 内部运动模式。

Abstract Using the variational method of solving few body system, the binding energies of the Low-Lying of Molecular Trimers $(H_2)_3$, $(D_2)_3$ and Ne_3 are calculated. The geometric structure and internal motion modes of these trimers are studied by the shape density analysis Method.

Key words molecular trimer, Fey Body Method, binding energy, geometric structure, internal motion mode

分子之间通过特殊的和中等强度的作用力, 可使单一种类的分子形成双分子或多分子的缔合体。分子间作用力按它们的作用范围可分为短程力和远程力。短程力是排斥力, 排斥力的根源在于 Pauli 原理的作用。远程力应是吸引力, 否则, 就不会有凝聚相。带电分子之间的 Coulomb 引力是最简单的吸引力, 极性分子间的电偶极矩相互作用以及非极性分子之间的 London 色散力都是远程吸引力。van der Waals 力是这些分子间相互作用力的总称。

研究分子的缔合, 可以说明液体和气体的性质, 也可以更深刻地理解分子的结构和原子间力的作用, 因而, 分子缔合体的研究, 是分子物理中的一个重要课题。

对于三个或四个分子组成的缔合体, 由于分子数目少, 可将它视为少体系统, 用少体理论方法作研

究。例如 J. Frey 和 J. Howard 用超球谐函数法对三分子缔合体 $(H_2)_3$ 等的基态能作了计算^[1]。但目前用少体方法研究分子缔合体的工作还不多。为了考察少体方法对研究 van der Waals 弱耦合的分子缔合体的适用性, 我们用谐振子基展开的变分法对 $(H_2)_3$ 等三聚体的基态能和几何结构作了计算。

在 Jacobi 坐标下, 我们将三聚体的波函数按谐振子乘积基作展开, 在体系的 Schrödinger 方程中, 三分子之间的相互作用用唯象的作用势表示。相互作用矩阵元的计算通过广义 Tani-Moshinsky 变换来完成。通过对角化 Hamilton 量而得到三体束缚态的能量和本征函数。利用所求得的基态波函数, 通过形状密度的计算和分析, 对三分子体系的几何结构和内部运动模式作研究。

1 理论方程

对三体系统, Jacobi 坐标定义如图 1 所示。对每一族 Jacobi 坐标, 有两个矢量 (\vec{r}, \vec{R}) , 设与矢量 \vec{r} 和 \vec{R}

1993-09-25 收稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

相应的约化质量为 μ_r 和 μ_R , 则三体系统的 schrodinger 方程为:

$$(T + V(1, 2, 3))\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1)$$

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu_r}\nabla_r^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_R}\nabla_R^2 \quad (2)$$

式中 $V(1, 2, 3)$ 是三分子体系的相互作用势。

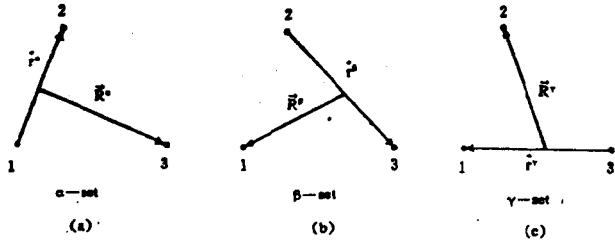


图 1 三体系统的 Jacobi 坐标系

Fig. 1 Three sets of Jacobi coordinate for three-body system

将体系波函数 $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ 用正交归一的完全集 $\varphi_{(k)}(\vec{r}, \vec{R})$ 作展开:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{(k)} C_{(k)} \varphi_{(k)}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3)$$

式中 (k) 是量子态的集合。

引入零阶 Hamilton 量:

$$H_0 = T + V_0 \quad (4)$$

则三体系统的 Hamilton 量可改写为:

$$H = H_0 + V(1, 2, 3) - V_0 \quad (5)$$

由上列方程易知, 系数 $C(k)$ 的久期方程是:

$$\sum_{(k')} \langle (k) | (e - E) \delta_{kk'} + H_{kk'} \rangle C_{(k')} = 0 \quad (6)$$

式中 $H_{kk'}$ 是相互作用矩阵元:

$$H_{kk'} = \langle \varphi_{(k')} | V(1, 2, 3) - V_0 | \varphi_{(k)} \rangle \quad (7)$$

e 是本征方程

$$H_0 \varphi_{(k)}(\vec{r}, \vec{R}) = e \varphi_{(k)}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (8)$$

的本征值。

假定(8)式是谐振子的本征方程, 则(4)式中的 V_0 是谐振子相互作用势:

$$V_0 = \frac{1}{2} \mu_r \omega^2 r^2 + \frac{1}{2} \mu_R \omega^2 R^2 \quad (9)$$

则(8)式的本征函数和本征值为:

$$\varphi_{(k)}(\vec{r}, \vec{R}) = [\varphi_{nl}(\sqrt{\mu_r} \vec{r}) \cdot \varphi_{NL}(\sqrt{\mu_R} \vec{R})]_{LM} \quad (10)$$

$$e = (2n + l + 2N + L + 3)\hbar\omega \quad (11)$$

式中 $\varphi_{(k)}$ 是谐振子波函数 $\varphi_{nl}(\sqrt{\mu_r} \vec{r})$ 和 $\varphi_{NL}(\sqrt{\mu_R} \vec{R})$ 的乘积基, (k) 是量子态的集合 (n, l, N, L, L, M) , ω 为谐振子的频率。我们取 $L=0$, 则 $(k) = (n, l, N, L)$ 。

当三体系统的相互作用势 $V(1, 2, 3)$ 确定后, 计算(7)式的相互作用矩阵元, 并调节作为变分参量的 ω 使(6)式的能量 E 最小, 则可求得三分子体系的基态能量和相应的基态波函数。

在实际计算中, (3)式的求和不可能对所有项进行, 因为这样做工作量太大了, 通常是选择满足体系交换对称性, 宇称和角动量耦合规则的基集作展开, 即在 Hilbert 空间中选择满足上述条件的子空间作计算。对于三个全同分子组成的三体系统, 由于交换对称性, 易知, 量子数 n 和 N 应取偶数。对于(3)式, 我们取截断条件为:

$$2n + l + 2N + L \leq N_0 \quad (12)$$

式中 N_0 为整数。显然, 当 N_0 增大时, 子空间扩大, 所得的解应更趋向所求的近似解值。此外, 当变分参量 ω 改变时, 子空间将会改变, 如果改变 ω 时, 本征值的变化不大, 说明在此子空间所计算的结果已相当接近了近似解值。检验计算结果, 可调节 ω 值并配合增大 N_0 , 即通过增加基矢数目, 观察计算的结果加以判断。实际计算表明, 要较大的 N_0 值才能使计算结果趋于不变。为节省计算, 对于 N_0 很大的结果, 可用文献[2]提供的一个外推公式求得:

$$E(N) = E(\infty) + CN^{-\alpha} \quad (13)$$

式中 $E(N)$ 为一定展开项数 N 时的能量计算值, $E(\infty)$ 是展开项很大时的能量值。

Hamilton 量是与 Jacobi 坐标的选择无关的。一族 Jacobi 坐标下的本征函数可用另一族 Jacobi 坐标下的本征函数作展开:

$$\Phi_{(k)}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{(k')} A_{(k')}^{(k)} \Phi_{(k')}(\vec{r}', \vec{R}') \quad (14)$$

$$\left(\begin{array}{l} 2n + l + 2N + L = 2n' + l' + 2N' + L' \\ L = L' \end{array} \right)$$

式中 $A_{(k')}^{(k)}$ 称为广义 Talmi-Moshinsky 系数 (GTM)^(3,4)。利用(14)式, 在计算相互作用矩阵元时可带来方便。已有 GTM 计算程序提供使用⁽⁵⁾。

3 三聚体的相互作用势

$(H_2)_3$, $(D_2)_3$ 和 Ne_3 是 van der Waals 弱束缚的三聚体, 各三聚体分子之间的相互作用势可相当准确地用三对两体相互作用势之和表示为:

$$V(1, 2, 3) = V_{12}(r_a) + V_{23}(r_b) + V_{31}(r_c) \quad (15)$$

作为第一级近似, 角动量为零的两球形系统之间的 van der Waals 作用力, 可用作用力芯在原子而符号和宽度不同的两个 Gauss 势之和作唯象描述⁽¹⁾:

$$V(r) = \left[\frac{\epsilon}{1 - \beta} \right] [\beta e^{-\alpha(r^2 - r_m^2)} - e^{-\beta\alpha(r^2 - r_m^2)}] \quad (16)$$

式中, ϵ 为势阱深度, β 是无量纲的非对称常数, r_m 是势阱最深处的相互作用距离。力常数可由下式确定:

$$k = - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r=r_m} = 4\beta\alpha^2 \epsilon r_m^2 \quad (17)$$

对于 $(H_2)_2$, $(D_2)_2$, 和 Ne_2 , 势参量列于表 1。

表 1 两分子之间相互作用势参数

Table 1 The potential parameters of the interaction between two molecules

分子 Molecules	ϵ (cm ⁻¹)	r_m (Å)	α (Å ⁻²)	β
(H ₂) ₂ , (D ₂) ₂	24.0	3.40	0.147	5
Ne ₂	27.5	3.07	0.210	5

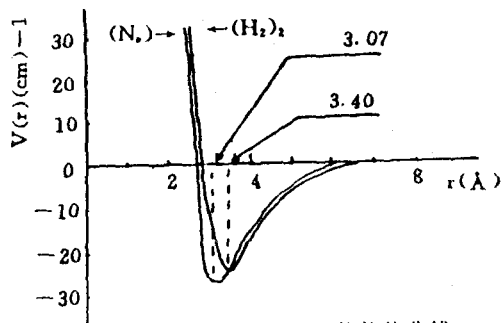


图 2 (H₂)₂ 和 Ne₂ 的势能曲线

Fig. 2 The potential curves of (H₂)₂ and Ne₂

4 束缚能的计算

我们对由 (15) 和 (16) 式描述和 van der Waals 束缚下形成的三聚体 (H₂)₃、(D₂)₃ 和 Ne₃ 的基态能分别作了计算。将三聚体体系的波函数用谐振子乘积基 (10) 式展开为 (3) 式。利用 (9) 和 (15) 式, (7) 式的相互作用矩阵元表为:

$$H_{v'k} = \langle \varphi_{(v')} | H_v | \varphi_{(k)} \rangle \quad (18, a)$$

式中

$$H_v = V_{12}(r_a) + V_{23}(r_\beta) + V_{31}(r_\gamma) - \frac{1}{2} \mu_r \omega^2 r^2 - \frac{1}{2} \mu_R \omega^2 R^2 \quad (18, b)$$

表 2 三分子三聚体的束缚能 (cm⁻¹)

Table 2 The binding energies of the low-lying levels for the molecular trimers (cm⁻¹)

N	(H ₂) ₃		(D ₂) ₃		Ne ₃		
	O ₁ ⁺	O ₂ ⁺	O ₁ ⁺	O ₂ ⁺	O ₁ ⁺	O ₂ ⁺	O ₃ ⁺
125	-8.96	-0.25	-20.74	-7.49	-35.12	-15.03	-1.47
161	-9.39	-0.26	-21.30	-7.52	-39.56	-15.52	-1.52
203	-9.71	-0.27	-21.60	-7.55	-41.95	-15.71	-1.56
N → ∞	-11.95		-22.05		-45.59		
BO _{opt} ⁽¹⁾	-12.03		-23.71		-47.19		
AD _{opt} ⁽¹⁾	-8.65		-19.76		-45.19		

因为

$$\mu_r r^2 + \mu_R R^2 = \frac{m_1 m_2}{M} r_a^2 + \frac{m_2 m_3}{M} r_\beta^2 + \frac{m_3 m_1}{M} r_\gamma^2 \quad (19)$$

这里 $M = m_1 + m_2 + m_3$, 则

$$H_v = V_{12}(r_a) - \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{M} r_a^2 + V_{23}(r_\beta) - \frac{1}{2} \frac{m_2 m_3}{M} r_\beta^2 + V_{31}(r_\gamma) - \frac{1}{2} \frac{m_3 m_1}{M} r_\gamma^2 \quad (20)$$

所以

$$H_{v'k} = H_1 + H_2 + H_3 \quad (21, a)$$

$$H_1 = \langle \varphi_{(k')} (r_a) | V_{12}(r_a) - \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{M} r_a^2 | \varphi_{(k)} (r_a) \rangle \quad (21, b)$$

$$H_2 = \langle \varphi_{(k')} (r_\beta) | V_{23}(r_\beta) - \frac{1}{2} \frac{m_2 m_3}{M} r_\beta^2 | \varphi_{(k)} (r_\beta) \rangle \quad (21, c)$$

$$H_3 = \langle \varphi_{(k')} (r_\gamma) | V_{31}(r_\gamma) - \frac{1}{2} \frac{m_3 m_1}{M} r_\gamma^2 | \varphi_{(k)} (r_\gamma) \rangle \quad (21, d)$$

利用 (14) 式, 用 GTM 变换系数将 H_1 和 H_2 用同一 Jacobi 坐标的变量表示, 将给相互作用矩阵元的计算带来方便。

作出相互作用矩阵元的积分, 仔细调节作为变参量的谐振子频率 ω , 解久期方程 (6), 并使能量值最小, 即可获得体系的基态能和相应的基态波函数。

表 2 列出了基态能的计算结果。表中 N 是计算中所用展开基的项数。表中列出了利用 (13) 式外推的项数 N 很大时对应的结果。作为对比, 表中给出文献 [1] 利用超球函数法在绝热近似 (AD) 和 Born-Oppenheimer 近似 (BO) 条件下的计算结果。从结果看到, 我们的计算是成功的。

5 结构和内部运动

利用三体系统 Hamilton 量对角化后所得到的基态波函数, 可定性分析三体系统的几何结构和内部运动的模式。

由波函数归一化条件:

$$\int |\psi|^2 d\vec{r} d\vec{R} = 1 \quad (22)$$

$$\text{若令 } u = \sqrt{R^2 + r^2} \quad (23, a)$$

$$\alpha = \text{tg}^{-1} \frac{R}{r} \quad (23, b)$$

则归一化条件改写为

$$\int |\psi|^2 \cdot |J| ds dR = 1 \quad (24)$$

式中 $ds = du d\alpha d\theta$ 是无穷小的形状变化, dR 是无穷小的空间取向变化, $|J|$

为坐标变换的雅可比。

由 (24) 式可定义三体系统的形状密度为⁽⁶⁾

$$\rho_s = \frac{1}{3!} \sum_p |\psi|^2 r^2 R^2 \sqrt{r^2 + R^2 \sin \theta} \quad (25)$$

式中 ψ 是体系的波函数, θ 是矢径 \vec{r} 和 \vec{R} 之间的夹角, \sum_p 表示各分子所有可能的交换的求和。

我们对 $(H_2)_3$ 和 Ne_3 的 ρ_s 作了计算。从计算结果看到, ρ_s 的最大值 ρ_s^{max} 出现在 $\theta = 90^\circ$ 处, 因而我们给出 $\theta = 90^\circ$ 时 ρ_s 分布的等位图 (图 3 至图 7)。显然, 与最大的形状密度值 ρ_s^{max} 对应的几何参数表示体系的最可几形状, 而等位图的分布反映体系以一定几率处于不同的形状。不同形状之间的变化则说明了体系的内部运动模式。

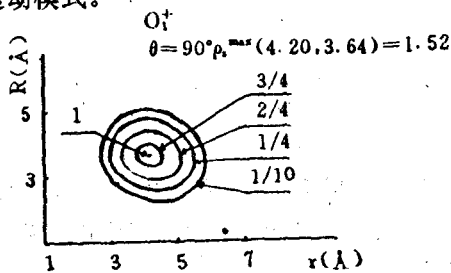


图 3 $(H_2)_3$ 基态 O_1^+ 的形状密度分布 ($\theta = 90^\circ$)

Fig. 3 The shape density distribution of $(H_2)_3$ in the state O_1^+ with $\theta = 90^\circ$

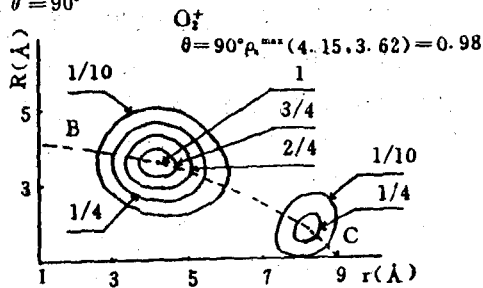


图 4 $(H_2)_3$ 基态 O_2^+ 的形状密度分布 ($\theta = 90^\circ$)

Fig. 4 The shape density distribution of $(H_2)_3$ in the state O_2^+ with $\theta = 90^\circ$

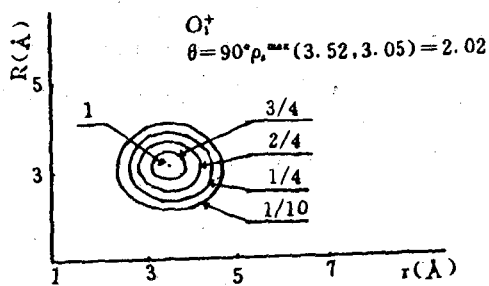


图 5 Ne_3 基态 O_1^+ 的形状密度分布 ($\theta = 90^\circ$)

Fig. 5 The shape density distribution of Ne_3 in the state O_1^+ with $\theta = 90^\circ$

从图 3 和图 5 看到, 对于 $(H_2)_3$ 和 Ne_3 的基态, ρ_s 的分布仅有一个峰值, 而 ρ_s^{max} 对应的 (r, R) 分别为 $(4.20, 3.64)$ 和 $(3.52, 3.05)$, 这表示, 它们的最可几结构只有一个, 它的形状是等腰三角形, 边长分

别为 4.2 \AA 和 3.5 \AA 。对于三个全同分子构成的三聚体, 这一形状正是我们所预计的。围绕一个峰值分布的 ρ_s 等位线, 说明 (r, R) 在一定范围内作变化, 即体系围绕正三角形作复杂的小振动, 这是基态的内部运动模式。

$(H_2)_3$ 的 O_2^+ 态, ρ_s 出现两个峰值 (图 4)。表示除了存在边长为 4.15 \AA 的正三角形形状外, 还出现高为 1.61 \AA 底为 8.23 \AA 的等腰三角形 (接近线状结构)。即 O_2^+ 态是两类结构的混合态。体系除了有围绕两个结构的小振动外, 两个结构之间的转换 (沿 BC 线), 表明存在一键被激发而两腰长度不变的折合运动。

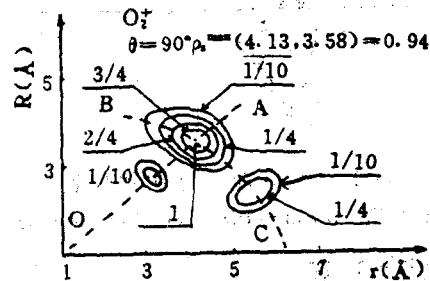


图 6 Ne_3 的 O_2^+ 态形状密度分布

Fig. 6 The shape density distribution of Ne_3 in the state O_2^+ with $\theta = 90^\circ$

Ne_3 的 O_2^+ 态, ρ_s 出现三个峰值 (图 6)。最可几形状是边长为 4.13 \AA 的正三角形。此外, 还存在一个边长为 3.20 \AA 的较小的正三角形和边长为 3.61 \AA 高为 2.30 \AA 的等腰三角形。这表明, 体系除了有沿 BC 线的折合运动外, 还存在沿 AO 线的正三角形缩小和放大的呼吸运动, 是折合运动和呼吸运动的混合态。与 $(H_2)_3$ 的 O_2^+ 态的内部运动模式比较, Ne_3 的运动较复杂。

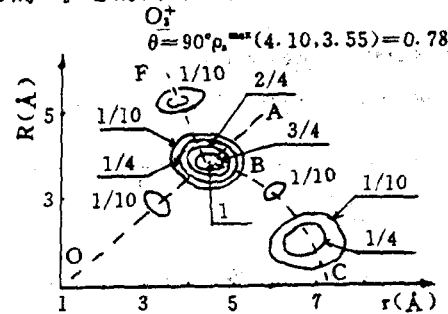


图 7 Ne_3 的 O_3^+ 态形状密度分布 ($\theta = 90^\circ$)

Fig. 7 The shape density distribution of Ne_3 in the state O_3^+ with $\theta = 90^\circ$

Ne_3 的 O_2^+ 态 ρ_s 多个峰值的出现 (图 7), 表明它是多种结构的混合态。显然, 内部运动更为复杂。除了有沿 BC 线的折合运动和沿 OA 线的呼吸运动外, 还存在两边被激发使一个分子振动离开另两个分子的运动。当激发能加大, 这一分子将脱离体系而使三聚体解体。

6 基态波函数的分波分析

为了更好地了解分子三聚体内部运动的性质,我们对三聚体基态波函数作了分波分析。将体系基态波函数展开为

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_i Q_i^0(r, R) [y_i(r) y_i(R)]_0 \quad (26)$$

$Q_i^0(r, R)$ 称为基态径向分波结构函数^[7]。总的径向结构函数为:

$$Q^0(r, R) = \sum_i Q_i^0(r, R) \quad (27)$$

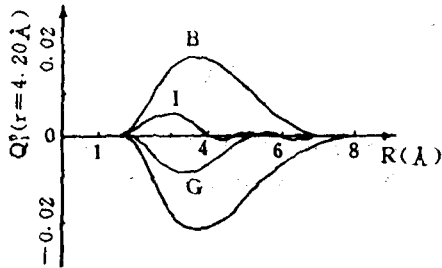


图 8 $(H_2)_3$ 基态 O_1^+ 的分波径向结构函数 $Q_i^0(r=4.20 \text{ \AA})$

Fig. 8 The partial wave radial structure function Q_i^0 of $(H_2)_3$ in the state O_1^+ while $r=4.20 \text{ \AA}$

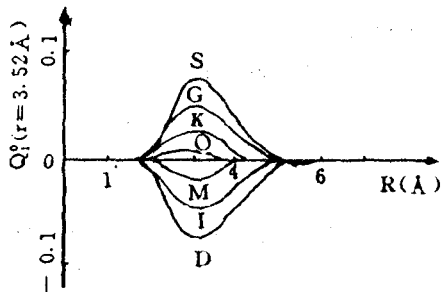


图 9 Ne_3 基态 O_1^+ 的分波径向结构函数 $Q_i^0(r=3.52 \text{ \AA})$

Fig. 9 The partial wave radial structure function Q_i^0 of Ne_3 in the state O_1^+ while $r=4.20 \text{ \AA}$

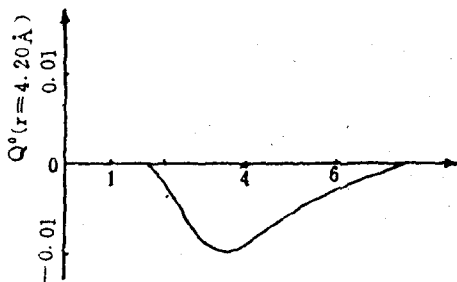


图 10 $(H_2)_3$ 基态 O_1^+ 的分波径向结构函数 $Q^0(r=4.20 \text{ \AA})$

Fig. 10 The radial structure function Q^0 of $(H_2)_3$ in the state O_1^+ while $r=4.20 \text{ \AA}$

我们计算了 r 固定在最可几形状相应的数值上, $Q_i^0(r, R)$ 和 $Q^0(r, R)$ 随 R 的变化曲线。图 8 和图 9 分别为 $(H_2)_3$ 和 Ne_3 的径向分波波函数的分布图。从

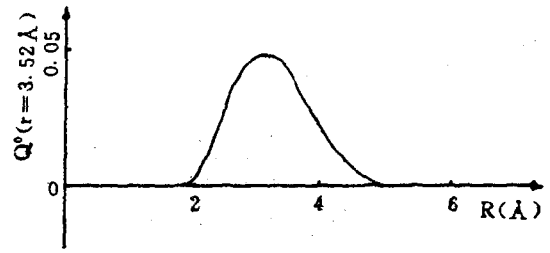


图 11 Ne_3 基态 O_1^+ 的分波径向结构函数 $Q^0(r=3.52 \text{ \AA})$

Fig. 11 The radial structure function Q^0 of Ne_3 in the state O_1^+ while $r=3.52 \text{ \AA}$

图可见,对于 $(H_2)_3$, $l=0$ 和 2 的 S 波和 D 波的贡献是主要的,而 $l=4$ 和 6 的 I 波和 G 波仍有贡献。但对 Ne_3 而言, $l=0, 2, 4, 6$ 的 S, D, I, G 波贡献都大,而更高的分波仍有贡献。这有助于我们理解为什么 Ne_3 的内部运动较 $(H_2)_3$ 的内部运动复杂。 $(H_2)_3$ 和 Ne_3 的总径向函数分布图示于图 10 和图 11。可以看到, Q^0 的峰值位置对应于最可几形状的 R 值,而 Q^0 分布在 R 的一定范围内,对于 Ne_3 和 $(H_2)_3$, 分别为 $1.8 \text{ \AA} < R < 5.0 \text{ \AA}$ 和 $1.8 \text{ \AA} < R < 8.0 \text{ \AA}$ 。这说明,基态三聚体是围绕最可几形状在一定大小范围内作小振动。

7 结语

将分子三聚体作为三体问题,用唯象势描述分子之间的相互作用,在优化的子空间中将体系波函数用谐振子乘积基展开,变分计算求得体系的基态能和基态波函数。从计算结果看,这种方法对于分子缔合体的研究是可行的。通过形状密度的计算和分析,求得了体系的几何结构和内部运动模式。结果是可信的和有意义的。C. G. Bao 等曾对核的三体系统作几何结构和内部运动模式的研究^[6]。我们的结果表明,分子三聚体的结构和内部运动模式与核三体系统的相似,但分子三聚体存在更多的结构类型和更复杂的运动模式。

致谢

感谢中山大学鲍诚光教授的有益讨论。

参考文献

- 1 Frey J G, Howard B J. Chem. phys. 1985, 4: 99.
- 2 Koroleov V I, et. al. phys. Lett. B. 1987, 196: 272.
- 3 Talmi I. Helv. phys. Acta. 1952, 25: 85.
- 4 Moshinsky M. Nuel. phys. 1959, 13: 104.
- 5 Bao C G, Gan Y P, Liu X H. Comp phys Comm. 1985, 34: 357.
- 6 Bao C G, Qiu G C, Cao H D, Y P Gan, Luo L X; Lin T K. Few body systems 1987, 2: 8.
- 7 Bao C G, He J C. Comm Theor phys (Chinese) 1989, 11: 121.