

惰性元素三分子团结构的研究*

Study of Structures of Inert Element Three-molecule Clusters

丘国春

史庭云

Qiu Guochun

Shi Tingyun

(广西大学物理系 南宁市西乡塘路 10号 530004)

(Dept. of Phys., Guangxi Univ., 10 Xixiangtang Road, Nanning, Guangxi, 530004)

摘要 用谐振子波函数展开法计算了惰性元素三分子团 Ne_3 和 Ar_3 的低能束缚态能级、波函数和结构, 比较了三种不同形式的两体相互作用势对三原子分子团 Ar_3 低能态的能级、波函数及结构的影响. 同时给出一种用谐振子波函数构造全对称正交归一基矢的方法, 并把它作为惰性元素三分子团 Ar_3 、 Kr_3 、 Xe_3 内部运动试探波函数的展开基矢计算了它们的能级和波函数, 最后用形状密度分析法分析了这些分子团在总角动量为零的低激发能态 (0 态) 的结构.

关键词 惰性元素 三分子团结构 少体方法

Abstract The energy level, structures of inert molecule trimers Ne_3 and Ar_3 were calculated using the harmonic oscillator product state expansion method. Three kinds of pair-wise potential for Ar-Ar were employed in investigating its influence on energy levels, structure of Ar trimer. Meanwhile, a simple method, which constructed the independent and orthonormal basis of the spatial wave function of the three bosonic identical particles, was proposed. This basis was used as the expanded basis of trival wavefunction of the molecule trimer Ar_3 , Kr_3 and Xe_3 in calculating wavefunctions and energy levels. The structure in low-lying energy states with zero total angular momentum were analysed using shape-density method.

Key words inert element, structure of three-molecule cluster, few-body method

中图分类号 O561.1; O571

惰性气体三分子团 He_3 、 Ne_3 、 Ar_3 、 Kr_3 和 Xe_3 束缚态能级和结构有许多作者进行过研究^[1~8], 但对这些分子团的结构和内部运动的分析报道却不多. 鲍诚光等提出的形状密度分析法在分析核少体系统的结构和内部运动上取得成功^[9,10], 从波函数的归一性出发构造的形状密度函数是描述系统结构出现几率大小的一个物理量, 系统的内部运动看成是系统形状的变化, 因此可以从形状密度函数随结构参数的分布分析系统的结构和内部运动. 我们曾把这一方法应用于分子、原子团的结构和内部运动的研究, 也取得了有意义的结果^[11~13], 在这些工作中, 少体系统的内部运动波函数表示成谐振子乘积态的线性迭加, 通过

变分运算求得系统的能级和波函数, 进而用形状密度分析法分析了系统在基态和低激发能态的结构与内部运动. 这一方法的准确程度依赖于展开基组的大小, 基组越大结果越精确. 但是不断增加展开基的数目将会使哈密顿的对角化面临困难. 因而有必要寻找一种既能考虑足够多的基组又使哈密顿矩阵阶数下降的方法来解决这一困难. 本文用谐振子乘积态构成满足全同粒子交换对称性的展开基矢, 通过对全对称基矢的正交归一处理实现了上述想法, 并把它应用于 Ar_3 、 Kr_3 和 Xe_3 三分子团的结构和内部运动的研究中.

由薛定谔方程可知, 内部运动波函数完全由粒子的相互作用势决定, 惰性分子间的相互作用的研究已有许多报道^[14~19], 通过拟合实验数据由量子化学计算所得的 HFD 势是一准确度很高的两体相互作用

1996-11-30收稿

* 国家自然科学基金资助项目.

势 (最近 Aziz等提出的 Ar-Ar的相互作用势 (HFD-ID) 能够解释几乎所有的实验事实^[18]), 并被广泛采用. 为了了解不同形式的两体相互作用势对三原子分子团能级、波函数及结构的影响, 本文分别用 HFD-B2 HFD-C和 L-J势对 Ar₃ 的能级、波函数及结构作了计算并作了比较.

1 理论方法

惰性元素三原子团作为三体系统, 满足薛定谔方程

$$Hj = Ej \quad (1)$$

式中 H 是系统的内部运动哈密顿, j 是内部运动波函数, E 为本征能量. 在图 1 所示的 Jacobi 坐标中, 我们在 T 系中写出三体系统的内部哈密顿:

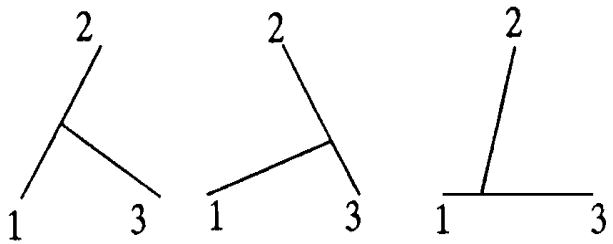


图 1 三体系统的 Jacobi 坐标

Fig. 1 Three different sets Jacobi coordinates

$$H^T = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{r^T}} \nabla_{r^T}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{R^T}} \nabla_{R^T}^2 + \sum_{e \in T, U, V} V(r^e) \quad (2)$$

在式 (2) 中, 上标 T, U, V 标记三组不同的 Jacobi 坐标, $V(r^e)$ 是粒子间的两体相互作用势 (本文忽略三体势的作用), μ_r, μ_R 是约化质量

式 (2) 经变形可以写成如下形式

$$H^T = H^0 + \sum_{e \in T, U, V} U(r^e) \quad (3)$$

式中

$$H^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{r^T}} \nabla_{r^T}^2 + \frac{1}{2\mu_{r^T}} k^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{R^T}} \nabla_{R^T}^2 + \frac{1}{2\mu_{R^T}} k^2 \quad (4.1)$$

$$U(r^e) = V(r^e) - \frac{1}{2} \frac{m_i m_j}{M} k^2 (r^e)^2 \quad (4.2)$$

H^0 是两独立谐振子系统的哈密顿. 在 Jacobi 坐标中, 它的本征函数为:

$$H_{[k]}(r, R) = \sum_{m_1, m_2} \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | LM \rangle h_{l_1 l_1 m_1}(\underline{r}, r) h_{l_2 l_2 m_2}(\underline{R}, R) \quad (5)$$

我们也称式 (5) 为谐振子乘积基, 式中 $[k]$ 表示一组量子数的集合 $[n_1, n_2, l_1, l_2, L, M]$, $\langle l_1 m_1 l_2 m_2 | LM \rangle$ 是 Clebsch-Goldon 系数, L 是总角量子数, M 是 L 的

第三分量 (z 分量),

$$h_{lm}(\underline{r}, r) = R_{nl}(\underline{r}, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (6)$$

是三维同向谐振子的本征函数, 其中 $R_{nl}(\underline{r}, r)$ 是径向波函数, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是球谐函数. 谐振子乘积基满足

$$H^0 H_{[k]}(r, R) = (N + 3) \hbar^{-1} k H_{[k]}(r, R) \quad (7)$$

式中

$$N = 2(n_1 + n_2) + l_1 + l_2 \quad (8)$$

N 一定的 $H_{[k]}(r, R)$ 构成一组正交完备基组, 因而 U 系的谐振子乘积基 $H_{[k]}(r, R)$ 可用 T 系的 $H_{[k]}(r, R)$ 展开^[7], 反之亦然.

$$H_{[k]}(r, R) = \sum_{[k']} A_{[k][k']}^U H_{[k']}(r, R) \quad (9)$$

这一变换称为广义泰尔米-莫申斯基变换 (Generalized Talmi-Moshinsky transformation)^[20-22], 简称 GTM, 展开系数 $A_{[k][k']}^U$ 称为 GTM 系数, GTM 系数的引入将为哈密顿矩阵元的计算提供便利, 已有 GTM 计算程序提供使用^[23].

我们用谐振子乘积基构成满足粒子交换对称性的归一化基矢. 对于三全同玻色子系统, 波函数是全对称的, 给定 N 和 L, M 的全对称波函数可以取如下形式:

$$j_{NL}(T, k) = C_s(k) [|T, k\rangle + \sum_k (1 + (-1)^{l+l'}) \langle U, k' | T, k \rangle |U, k'\rangle] \quad (10)$$

式中, l_1 取偶, $C_s(k)$ 为归一化系数, 借助于 GTM 系数的性质可求得:

$$C_s(k) = (3 + 6 \langle U, k | T, k \rangle)^{-1/2} \quad (11)$$

由 (10) 式给出的 $j'_{NL}(T, k)$ 与 $j'_{NL}(T, k')$ 一般不满足正交关系, 而且向量组 $\{j'_{NL}(T, k)\}$ 是线性相关的, 因而需求出向量组的极大线性无关组. 对于同一向量组, 可以构造不同的极大线性无关组, 但这些极大线性无关组包含的向量个数是相同的. 下面我们给出一种构造满足正交归一的极大线性无关基组的方法.

首先计算 $j'_{NL}(T, k)$ 的重叠积分 S

$$S_{kk'} \equiv \langle j'_{NL}(T, k) | j'_{NL}(T, k') \rangle \quad (12)$$

把式 (10) 代入式 (12) 得:

$$S_{kk'} = \frac{3W_{kk'} + 6 \langle U, k' | T, k \rangle}{(3 + 6 \langle U, k | T, k \rangle)(3 + 6 \langle U, k' | T, k' \rangle)} \quad (13)$$

若 $k \neq k'$, 而仍有 $S_{kk'} = 1$, 则 $j'_{NL}(T, k')$ 与 $j'_{NL}(T, k)$ 是重态, 我们只保留其中一个.

重叠矩阵是正定的, 可以对角化, 对角化后挑选出不等于 1 且大于零的本征值 λ_j , 若共有这类本征值 n 个 (即 $j = 1, 2, \dots, n, n$ 是重叠矩阵的秩), 我们就可以构造 n 个独立的线性无关的满足正交归一的基矢如下:

$$j' = \frac{1}{\lambda_j} \sum_k i_{jk} j'_{NL}(k) \quad (14)$$

i_{jk} 是重叠矩阵 S 的对应于本征值 λ_j 的本征矢, 满足:

$$\sum_k i_{jk'} S_{kk'} = \lambda_j i_{jk} \quad (15)$$

和正交归一关系

$$\sum_k i_{jk} i_{j'k} = W_{jj'} \quad (16)$$

把式 (13), 式 (15) 和式 (16) 代入式 (14) 求得基矢满足的正交归一关系

$$\langle j' | j' \rangle = \frac{\overline{\lambda_{j'}}}{\lambda_j} W_{jj'}$$

如果特征值出现有重根, 即 $\lambda_j = \lambda_j, (i \neq j)$, 我们只保留其中一个. 式 (14) 所给出的 j' 就是我们所需的基矢, 我们把它称为全对称正交归一基, 简称全对称基.

由式 (3) 得哈密顿在谐振子基中的矩阵元为:

$$H_{kk'} = \langle T, k | H^0 + \sum_{\in T, U, V} U(r^e) | T, k' \rangle \quad (17)$$

上式一共四项, 考虑到 $|T, k\rangle$ 是 H^0 的本征矢及 GTM 交换式, 分别求得这四项依次为:

$$H_{kk'}^0 = (N+3) \hbar k W_{kk'} \quad (18.1)$$

$$H_{kk'}^1 = \langle T, k | U(r^T) | T, k' \rangle \quad (18.2)$$

$$H_{kk'}^U = \sum_{kk''} \langle T, k | U, k'' \rangle \langle T, k' | U, k''' \rangle \langle U, k'' | U(r^U) | U, k''' \rangle \quad (18.3)$$

$$H_{kk'}^V = \sum_{kk''} \langle T, k | V, k'' \rangle \langle T, k' | V, k''' \rangle \langle V, k'' | U(r^V) | V, k''' \rangle \quad (18.4)$$

把上面四式代入式 (17) 即得所求矩阵元.

在全对称基构成的展开空间中, 我们记系统的哈密顿矩阵元为:

$$H_{jj'} = \langle j' | H | j' \rangle \quad (19)$$

把式 (14) 代入式 (19) 得:

$$H_{jj'} = \frac{1}{\lambda_j \lambda_{j'}} \sum_{kk'} i_{jk} i_{j'k'} \langle j'_{NL}(T, k) | H | j'_{NL}(T, k') \rangle \quad (20)$$

式中

$$\langle j'_{NL}(T, k) | H | j'_{NL}(T, k') \rangle = \langle j'_{NL}(T, k) | H^0 + \sum_{\in T, U, V} U(r^e) | j'_{NL}(T, k') \rangle \quad (21)$$

利用 GTM 系数的性质和 i_{jk} 的正交关系式可导出哈密顿矩阵元为:

$$H_{jj'} = \frac{\overline{\lambda_{j'}}}{\lambda_j} (N+3) \hbar k W_{jj'} + \frac{3}{\lambda_j \lambda_{j'}} \sum_{kk'} i_{jk} i_{j'k'} U_{kk'} \quad (22)$$

把三体系统的总的内部试探波函数 j 用谐振子基 j_k (见式 (5)) 或全对称正交归一基 j' (见式 (14)) 展开, 即

$$j = \sum_k C_k j_k \quad (23.1)$$

或

$$j = \sum_j C_j j' \quad (23.2)$$

把它代入薛定谔方程 (1) 得到一组线性方程组:

$$\sum_k H_{kk'} C_k = E C_{j'} \quad (24.1)$$

或

$$\sum_j H_{jj'} C_j = E C_j \quad (24.2)$$

式 (24.1) 和式 (24.2) 中的 $H_{kk'}$ 和 $H_{jj'}$ 分别由式 (17) 和式 (22) 给出. 求解线性方程组 (24) 并调节变分参数 $\hbar k$ 使基态能量最低即可得到所求的基态和低激发能态的能量本征值及相应的波函数.

从波函数的归一性出发, 可以构造形状密度函数^[9,10], 对三全同粒子系统, 其具体表式如下:

$$q(r, R, \theta) = \frac{8C_2^2}{3} \sum_p P \{ |j|^2 r^2 R^2 (r^2 + R^2)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \} \quad (25)$$

式中 $\sum_p P$ 表示对所有可能的粒子交换求和. 形状密度表示三角形结构 (r, R, θ) 出现的相对几率大小. 取极大值时对应的几何结构称之为系统的基本结构或最可几结构. 由形状密度随结构参数 (r, R, θ) 的分布可以直观地给出系统的结构, 由结构的变化可分析系统的内部运动.

2 相互作用势

关于惰性分子之间的两体相互作用势已有许多报道, 特别是 A_r-A_r 的两体势, 为了了解势的形式对束缚态能级和结构的影响, 我们选了三种不同形式的势对氦三分子团的能级和结构进行了计算, 这三种势分别是 HFD-B2 势^[14]、HFD-C 势^[15] 和李纳德-琼斯势^[2] (我们用 L-j 标记). HFD-B2 势和 HFD-C 势形式如下:

$$V_{HFD-B2}(x) / X = A \exp(-Tx + Ux^2) - F(x) \left(\frac{C_6}{x} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}} \right) \quad (26)$$

$$V_{HFD-C}(x) / X = Ax^V \exp(-Tx) - F(x) \left(\frac{C_6}{x} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}} \right) \quad (27)$$

式中 $x = r/r_m$ 且

$$F(x) = \begin{cases} \exp\left[-\left(\frac{D}{x} - 1\right)^2\right] & x < D \\ 1 & x \geq D \end{cases} \quad (28)$$

A_r-A_r 的 HFD 形式势的势参数见表 1.

表 1 Ar-Ar 的 HFD-B2和 HFD-C势参数

Table 1 Parameters of HFD-B2 and HFD-C potential for Ar-Ar

势参数 Potential parameter	HFD-B2	HFD-C
$\epsilon / K_B (k)$	143.224	143.224
$r_m (\text{\AA})$	3.7565	3.759
α	10.77874743	16.345655
β	-1.8122004	-
γ	-	2.0
A	2.26210716×10^5	9.502720×10^6
C_6	1.10785136	1.0914252
C_8	0.56072459	0.6002595
C_{10}	0.34602794	0.3700113
D	1.36	1.4

* K_B : 玻耳兹曼常数 Boltzmann constant.

对 Ne-Ne Kr-Kr和 Xe-Xe我们采用 L-J势,它的表达式如下:

$$V_{LJ}(r) = 4\left[\left(\frac{\epsilon}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\epsilon}{r}\right)^6\right] \quad (29)$$

L-J势参数见表 2^[2], 这里我们取 Ar-Ar的 L-J势的深度 ϵ 与 HFD势一致以便于比较结果.

表 2 惰性分子间的相互作用 L-J势参数

Table 2 Parameters of L-J Interaction potential for inert element

势参数 Potential parameter	Ne ₃	Ar ₃	Kr ₃	Xe ₃
质量 Mass	20.18	39.95	83.80	131.30
$\epsilon (k)$	35.6	143.224	164.0	222.3
$\sigma (\text{\AA})$	2.749	3.405	3.828	4.099

若不考虑三体相互作用,三全同粒子系统的总势能可表示为:

$$V^{tot} = V(r^T) + V(r^U) + V(r^V) \quad (30)$$

其中

$$r^U = \frac{1}{4}(r^T)^2 + (R^T)^2 - r^T R^T \cos\theta \quad (31)$$

$$r^V = \frac{1}{4}(r^T)^2 + (R^T)^2 + r^T R^T \cos\theta \quad (32)$$

我们作出当 $\theta = 90^\circ$ 时 Ar-Ar 的 HFD-B2势和 L-J势等势图 (见图 2), 由图 2 可见系统总势能有两个特征: 一是总势能在 $r = r_m, R = \sqrt{3}r_m/2, (r_m$ 为两分子的平衡距离, 在 L-J 势中 $r_m = 2^{1/6}\epsilon), \theta = \pi/2$ 处取最小值, 对应一边长为 r_m 的正三角形结构; 二是有

一低势能谷出现 (如图 2所示). 这表明在三体系统基态的结构应为一正三角形, 大小应接近总势能最小时对应的正三角形, 在低能激发态, 系统结构处于谷内的几率会比较大.

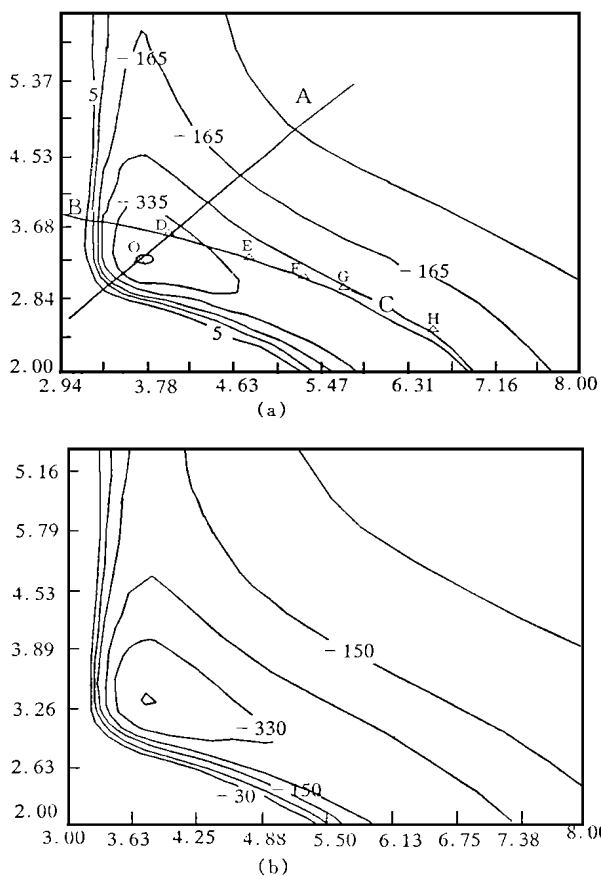


图 2 (a) Ar₃ 的 HFD-B2势能等值线图
(b) Ar₃ 的 L-J势能等值线图

Fig. 2 (a) Contour of HFD-B2 total potential energy for Ar₃
(b) Contour of L-J total potential energy for Ar₃

3 结果与讨论

3.1 Ne₃

谐振子波函数展开计算 Ne₃ 的束缚态能级和结构可见文献 [12], 文献 [12] 采用的分子间相互作用式为高斯势. 本文用 L-J势重复了文献 [12] 的计算, 基态能量的收敛情况见表 3, 表中基组数目 m 趋于 ∞ 时的极限能量由下式给出^[24]:

$$E(\infty) = E(m) - Cm^{-T} \quad (33)$$

我们把 Ne₃ 的能级列于表 4, 同时列出 D. M. Leitner 等用分立变量表示方法 (DVR)^[2] 所得的结果以便进行比较, 易见两方法所得的结果及激发能 ($\Delta E = E_n - E_0$, 表中括号内数据) 符合得较好. 我们所得的基态能量 -59.33K 与利用变分蒙特卡洛方法 (VMC) 所得结果 60.68K^[7] 以及用扩散蒙特卡洛方法 (DMC) 所得结果 61.27K^[8] 基本相符 (我们采用的相

相互作用势与文献^[7,8]相同).

由形状密度公式求得 Ne_3 基态形状密度分布见图 3, 图中只有一单峰, 对应一边长为 3.39\AA 的正三角形. 在文献 [7] 中, 利用变分蒙特卡罗方法 (VMC) 求得系统波函数, 再由波函数给出键长和键角分布, 求得 Ne_3 的平均键长为 3.3\AA , 平均键角为 60° ^[7], 可见两方法得到的结果符合很好.

表 3 Ne_3 基态能量的收敛情况

Table 3 The convergence of energy of Ne_3 in ground state

基组数目 Number of basis functions	基态能量 (k) Energy in ground state
308	- 57. 15
372	- 58. 08
444	- 58. 82
500	- 59. 05
∞	- 59. 33

表 4 Ne_3 的低能束缚态能级 (括号内数据为激发能 (k))

Table 4 The levels of Ne_3 in low-lying energy states

能态 State	本工作 This work	DV R
0_1	- 59. 06	- 61. 16
0_2	- 41. 24 (17. 82)	- 43. 43 (17. 73)
0_3	- 38. 06 (21. 00)	- 40. 51 (20. 65)
0_4	- 34. 12 (24. 94)	- 36. 85 (24. 31)
0_5	- 29. 53 (29. 53)	- 31. 97 (29. 19)

3. 2 Ar_3

我们用谐振子基和对称基分别展开 Ar_3 的内部运动波函数, 讨论不同形式的两体相互势对 Ar_3 的能

表 5 不同形式势作用下的 Ar_3 低能态能级 (括号内数据为激发能 (k))

Table 5 The levels of Ar_3 in low-lying energy states

能态 State	谐振子基展开 Harmonic oscillator product basis expansion			DV R	全对称基展开 Symmetry basis expansion
	HFD-B2势	HFD-C势	L-势	L-J势*	HFD-B2势
0_1	- 314. 69	- 316. 78	- 305. 00	- 304. 83	- 326. 81
0_2	- 239. 45 (75. 24)	- 241. 40 (75. 38)	- 231. 17 (73. 83)	- 268. 65	- 240. 59
0_3	- 218. 24 (96. 45)	- 219. 51 (97. 27)	- 209. 07 (95. 93)	- 253. 84	- 220. 70
0_4	- 201. 72 (112. 97)	- 204. 35 (112. 43)	- 188. 82 (116. 18)	- 238. 32	- 208. 73
0_5	- 180. 34 (134. 35)	- 182. 40 (134. 38)	- 167. 19 (137. 81)	- 232. 35	- 188. 73

* DV R方法中采用的 L-J势的势阱深度 $\epsilon = 119.4\text{K}$.

* The well depth $\epsilon = 119.4\text{K}$ of L-J potential in use for DV R.

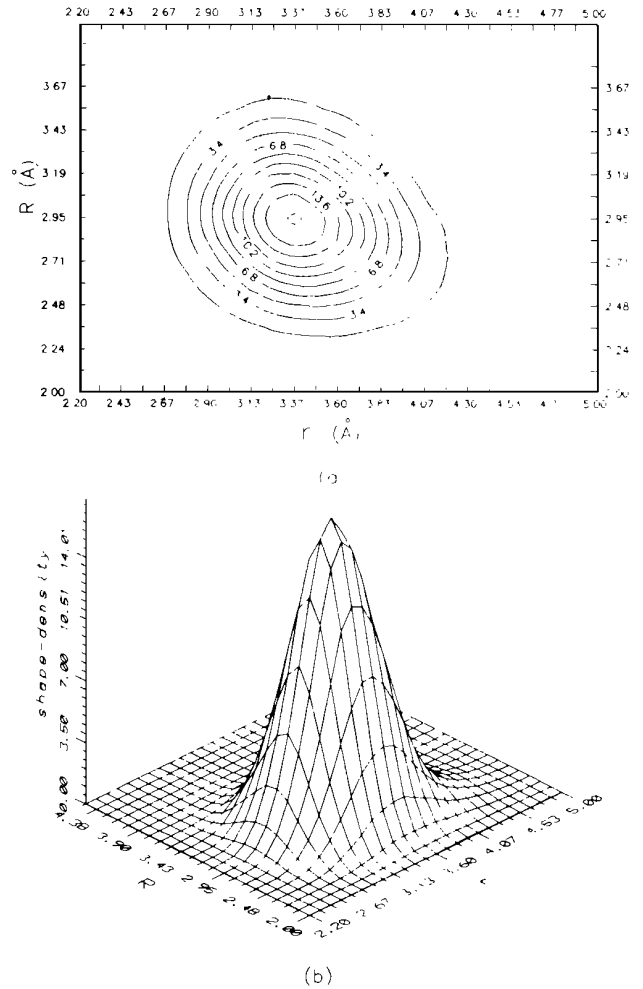


图 3 Ne_3 的 0_1 态形状密度分布图

Fig. 3 The contour plot (a) and surface plot (b) of shape-density of Ne_3 in 0_1 state

级. 波函数的影响, 计算结果见表 5, 并将 DV R 结果给出供参考, 基态能量随基组数目的收敛情况见表 6

分析势曲线形状和表 5 结果可见, 势阱深度、形状的差异对基态能量和能级分布的影响明显, 这要求对精度较高的模型势计算, 选取的势应是较好地由实验数据拟合而得. 但排斥芯对基态能和能级分布影响较小, 这是因为处在束缚态时, 分子与分子的间距在平衡位置附近小范围振动, 出现分子间距很小和很大的可能性极小, 因此分子间距很小时的强排斥势和分子间距很大时的吸引势对束缚态能级几无贡献. 利用这一性质, 并考虑元素有大小, 我们可以在计算哈密顿矩阵元时把积分起点稍取大一些, 以避免 L-J 势当分子间距很小时变得很大而造成上溢.

我们用谐振子基展开计算了 Ar_3 的基态和部分低能激发态的形状密度 $\kappa(r, R, \theta)$, 只有当 $\theta = \pi/2$ 时, $\kappa(r, R, \theta)$ 取极大值, 因此系统结构均为等腰三角形, 分别用 r, R, S, ϕ 表示等腰三角形的底, 高, 腰长和顶角, 我们在表 8 中列出用三种不同形式势所求得的低能态的结构. 从表中可见由 HFD-B2 和 HFD-C 求得的各能态结构几乎相同, 由 L-J 势求得的结构线度较用 HFD-B2 和 HFD-C 求得的结果要稍大些, 这是由于 L-J 势中分子间平衡间距 $r_m = 2^{1/6}\sigma = 3.82 \text{ \AA}$ 较 HFD 势的 3.7565 \AA 或 3.759 \AA 大所致. L-J 势与 HFD 势所得结果的差异还表现在各能态结构出现的相对几率有较大的出入. 由 L-J 势求得各态的形状密度极值较 HFD 势求得的相应值普遍要大 (极少数出现几率很小的结构除外), 说明 L-J 势作用下各表 6 Ar_3 基态和部分低能激发态的几何结构参数比较

Table 6 The structure parameters of Ar_3 in ground state and low-lying states

能态 State	HFD-B2			HFD-C			L-J		
	$h(\text{deg.})$	$S(\text{\AA})$	d_{max}	$h(\text{deg.})$	$S(\text{\AA})$	d_{max}	$h(\text{deg.})$	$S(\text{\AA})$	d_{max}
0_1	59.72	4.01	31.41	59.77	4.01	31.28	59.70	4.06	33.76
0_2	76.76	4.02	9.52	76.87	4.02	9.51	75.37	4.08	9.88
	59.80	3.78	4.25	59.88	3.80	4.31	59.67	3.84	6.39
	51.79	4.60	2.20	51.58	4.62	2.03	51.26	4.65	3.29
0_3	59.80	4.46	13.03	59.79	4.46	13.12	59.74	4.50	18.32
	85.44	4.00	4.68	85.76	4.01	4.56	83.47	4.03	5.33
	59.60	3.72	4.48	59.60	3.72	4.82	59.68	3.76	4.81
0_4	59.90	4.47	6.78	59.92	4.46	6.63	60.07	4.51	8.84
	95.60	4.05	5.83	96.19	4.06	5.57	93.09	4.07	6.92
	77.82	3.77	1.31	78.10	3.79	1.37	75.98	3.79	1.86
0_5	60.04	4.53	7.22	60.04	4.53	7.50	60.07	4.66	4.54
	109.19	4.07	3.67	109.74	4.08	3.39	106.99	4.07	4.51
	76.11	3.77	1.59	76.23	3.77	1.67	75.06	3.83	1.56
	87.54	4.11	1.29	88.22	4.09	1.55	83.95	4.22	1.37

态结构要稳定一些, 这是由于 L-J 势的吸引势较 HFD 要强, 这表明吸引势尾对结构的稳定性有明显的影响. 但三种势求得的各能态形状密度的总的分布情况是相似的, 这表明势形式的较小差异对各能态的内部运动模式影响不大.

总结起来, 我们有如下结论: (1) 相互作用势的平衡间距影响三分子团的基态和低能激发态的结构尺寸; (2) 势的吸引尾影响结构的稳定性.

如我们预期一样, 通过计算得到的全对称基数目较构成这些基所包含的谐振子基数目要少的多, 表 7 给出谐振子基数与相应的全对称基数的比较, 可见全对称基数不到相应的谐振子基数目的一半, 这将大大减少哈密顿矩阵的阶数, 从而解决哈密顿矩阵对角化因阶数过高所面临的困难.

为了与谐振子基展开比较在全对称基展开中我们取其基组数为 244, 经变分运算求得 Ar_3 的能级见表 5, 与谐振子基展开结果比较可见, 除在态能量有较大的差异外激发能级很接近, 差异原因有待进一步分析. 各态的结构参数见表 10 括号内数据, 为方便比较我们重列谐振子展开所得结果 (表中未加括号的数据), 由表 10 可见两种展开法求得的结构参数吻合得相当好, 各态形状密度的分布与谐振子基展开所得结果相同, 只是各能态结构出现的相对几率有些差异.

表 7 谐振子基数与对应全对称基数的比较

Table 7 Comparison of the number of Harmonic oscillator product basis with corresponding symmetry basis functions

谐振子基数 Number of Harmonic oscillator product basis functions	全对称基数 Number of symmetry basis functions
308	136
372	160
444	187
525	244
615	307

表 8 谐振子基展开和全对称基展开对 Ar₃ 低能态几何结构比较

Table 8 Comparison of the geometry structure of Ar₃ in low-lying states using the Harmonic oscillator product basis and symmetry basis

能态 State	r(Å)	R(Å)	h(deg.)	S(Å)	d ^{max}
0 ₁	4.00 (3.97)	3.48 (3.45)	59.72 (59.83)	4.01 (3.98)	31.41 (27.28)
0 ₂	4.99 (4.89)	3.15 (3.18)	76.76 (75.11)	4.02 (4.01)	9.52 (8.23)
	3.77 (3.77)	3.28 (3.28)	59.80 (59.77)	3.78 (3.78)	4.25 (5.27)
	4.02 (3.88)	4.14 (4.21)	51.79 (49.48)	4.60 (4.64)	2.20 (3.22)
0 ₃	4.45 (4.42)	3.87 (3.85)	59.80 (59.71)	4.46 (4.44)	13.03 (16.65)
	5.43 (5.38)	2.94 (2.94)	85.44 (84.91)	4.00 (3.98)	4.68 (4.07)
	3.70 (3.68)	3.23 (3.21)	59.60 (59.64)	3.72 (3.70)	4.48 (4.67)
0 ₄	4.46 (4.45)	3.87 (3.87)	59.90 (59.79)	4.47 (4.46)	6.78 (9.63)
	6.00 (5.89)	2.72 (2.71)	95.60 (94.76)	4.05 (4.00)	5.83 (6.40)
	4.73 (4.68)	2.93 (2.94)	77.82 (77.03)	3.77 (3.76)	1.31 (1.43)
0 ₅	4.53 (4.44)	3.92 (3.86)	60.04 (59.81)	4.53 (4.45)	7.22 (2.25)
	6.64 (6.59)	2.36 (2.32)	109.19 (109.70)	4.07 (4.03)	3.67 (4.17)
	4.65 (4.54)	2.97 (2.93)	76.11 (75.53)	3.77 (3.71)	1.59 (0.97)
	5.69 (5.52)	2.97 (2.86)	87.54 (87.96)	4.11 (3.97)	1.29 (1.58)

表 9 全对称基展开中 Ar₃, Kr₃ 和 Xe₃ 基态能量的收敛情况

Table 9 Convergence of ground state energy of Ar₃, Kr₃, Xe₃ using the symmetry basis

全对称基数 Number of symmetry basis functions	Ar ₃ , Kr ₃ , Xe ₃		
	Ar ₃	Kr ₃	Xe ₃
136	-293.24	-347.80	-461.44
160	-310.41	-363.86	-491.84
187	-317.79	-372.54	-515.06
244	-326.81	-380.11	-532.67
∞	-343.71	-385.55	-541.90

关于 Ar₃ 基态结构, 我们在此作一比较, 谐振子基展开中用三种不同势求得结果分别为边长 4.00Å, 4.00Å 和 4.06Å 的正三角形, 全对称基展开求得的结果为边长 3.98Å 的正三角形. VMC 方法所求得 Ar₃ 基态平均键长为 3.912Å, 平均键角为 60°^[7]. 可见尽管三者方法各异, 但结果是一致的, 说明我们采用的理论方法是可行的.

3.3 Kr₃ 和 Xe₃

对由质量较大的惰性元素构成的三分子团 Kr₃ 和 Xe₃, 我们用全对称正交基展开计算了它们的能级和结构. 基态能量收敛情况见表 10, 易见基态能量随基组数目的收敛较慢.

表 10 Kr₃ 和 Xe₃ 的能级

Table 10 The energy levels of Kr₃ and Xe₃

能态 State	Kr ₃		Xe ₃	
	本工作 This work	DVR ^[2]	本工作 This work	DVR ^[2]
0 ₁	-380.11	-452.80	-532.67	-632.22
0 ₂	-297.63	-423.78	-408.82	-605.32
0 ₃	-291.97	-411.15	-374.12	-592.21
0 ₄	-266.43	-396.72	-295.17	-578.87
0 ₅	-236.19	-391.63	-263.92	-573.73

K_{R3} 和 X_{e3} 的能级见表 9. 我们还用谐振子基展开对 K_{R3} 和 A_{R3} 作了同一计算, 能量的收敛情况和能级分布与对称基展开相似. 我们所得的结果与 DV R结果有一定的差距. 因是两种理论方法的比较, 结果的差异应由实验数据作分析, 不过由于 K_{R3} 和 X_{e3} 质量较大, 核外电子较多, 利用二体势作计算是否误差较大, 值得进一步研究.

K_{R3} 和 X_{e3} 在 $0_i - 0_i$ 态的几何结构参数分别在表 11和表 12中.

表 11 K_{R3} 低能态结构参数

Table 11 The structure parameters of K_{R3} in low-lying states

能态 State	$r(\text{\AA})$	$R(\text{\AA})$	$h(\text{deg.})$	$S(\text{\AA})$	d_s^{\max}
0_i	4.54	3.95	59.77	4.56	31.64
0_j	5.55	3.57	75.72	4.52	8.30
	4.29	3.74	59.67	4.31	3.71
	4.34	4.75	49.11	5.22	2.15
0_k	5.05	4.39	59.81	5.06	20.30
	4.20	3.65	59.83	4.21	5.76
0_l	6.12	3.29	85.85	4.49	5.13
	4.09	4.93	45.06	5.34	2.31
	4.26	3.68	60.12	4.25	1.85
0_m	6.83	3.11	95.35	4.62	4.84
	5.06	4.38	60.02	5.06	2.33
	5.39	3.35	77.63	4.30	1.15

表 12 X_{e3} 低能态结构参数

Table 12 The structure parameters of X_{e3} in low-lying states

能态 State	$r(\text{\AA})$	$R(\text{\AA})$	$h(\text{deg.})$	$S(\text{\AA})$	d_s^{\max}
0_i	4.84	4.21	59.78	4.86	30.23
0_j	4.54	3.95	59.77	4.56	6.70
	5.86	3.94	73.27	4.91	6.03
	4.98	4.91	53.78	5.51	4.45
0_k	5.37	4.66	59.90	5.38	13.48
	4.49	3.91	59.73	4.51	5.42
	6.34	3.63	82.26	4.82	3.71
0_l	5.72	4.96	59.94	5.76	5.68
	5.54	3.58	75.46	4.53	2.17
	4.45	3.87	59.79	4.46	1.67
0_m	4.42	3.85	59.71	4.44	3.79
	5.13	4.46	59.81	5.14	3.57
	6.84	3.12	95.25	4.63	2.79
	5.02	5.57	48.51	6.11	2.33

3.4 小结

我们研究了势对三原子分子团的影响, 得出如下结论: (1) 相互作用势的平衡间距影响三分子团的基态和低能激发态的结构分布; (2) 势的吸引尾影响结构的稳定性; (3) 势在势阱内的较小差异对结构分布影响不大.

我们在第三节曾预想几何结构出现处在图 2 峡谷内的几率会比较大, 计算结果与我们的预想是一致的: 对 A_{R3} , 0_i 态的 (4.01, 59.02), 0_j 态的 (4.02, 76.76), 0_k 态的 (4.00, 85.44), 0_l 态的 (4.05, 95.60) 和 0_m 态的 (4.01, 109.19) 正处在谷内的同一条椭圆弧上, 该弧平行且靠近谷底 (见图 2(a) 椭圆弧 BC, D, E, F, G 和 H 分别对应前面所列的五个结构). 对 K_{R3} 和 X_{e3} 有与上类似的情况, 如 K_{R3} , 0_i 态的 (4.56, 59.77), 0_j 态的 (4.52, 75.72), 0_k 态的 (4.49, 85.85) 和 0_l 态的 (4.62, 95.35), 及在 X_{e3} 各态中, 0_i 态的 (4.86, 59.78), 0_j 态的 (4.91, 73.27), 0_k 态的 (4.82, 82.86) 和 0_l 态的 (4.63, 95.25) 也几乎处在同一条椭圆弧上, 显见激发态的这些结构是由基态结构单键激发而成, 且单键激发幅度随能级的增高而增大, 各能态都出现单键激发说明该激发模式是低激发能态中最主要的一种激发模式. 三键激发需要较高的激发能, 出现在除 0_i 态以外的各激发能态中且激发幅度随能级的增高增幅较小, 如 A_{R3} 的三键激发形成的正三角形结构 (4.46, 59.80) 和 K_{R3} 的三键激发形成的正三角形结构 (5.06, 59.81), X_{e3} 的情况有些例外, 这可能是我们在求它的波函数时所用展开基组数目还不够大使得激发态波函数不够准确所致.

我们采用的展开基在计算三分子团的基态能和结构时收敛较慢, 收敛较快的展开基的选用有待进一步的研究.

参考文献

- 1 Adam R. Cooper, S Jain and Jeremy M. Hutson Chem J Phys., 1993, 98 2160.
- 2 Leitner D M, Berry R S, Whitnell R M, Chem J Phys., 1989, 91 3470.
- 3 Horn T A, Gerber R B, Valentini J J, Ratner M A, Chem J Phys., 1991, 94 6728.
- 4 Hutson M J, Jain S, Chem J Phys., 1989, 91 4197.
- 5 David M, Leitner J D, Doll and Robert M. Whitnell, Chem J Phys., 1991, 94 6664.
- 6 Frey J G, Howard B J, Chem J Phys., 1985, 99 415.
- 7 Steven W. Rick D L. Lynch and Doll J D, Chem J Phys., 1991, 95 3506.
- 8 Pandharipande V R, Zabolitzky J G, Pieper S C, Wiringa

- R B, Heimbrecht U, Phys. Rev. Lett. 1983, 50: 1676.
- 9 Bao C G. in Few-body Methods Principles and Applications, edit by T K Lim, Bao C G, Hou D P, Houbert S (World Scientific, Singapore, 1986).
- 10 Bao C G, Qiu G C, Cao H D, Gan Y P, Lao L X, Lim T K. Few-body Systems, 1987, 2: 81.
- 11 Qiu G C, Liang E W, Commun. Theor. Phys. 1995, 24: 257.
- 12 丘国春, 黎弋, 刘宪辉. 广西科学, 1994, 1 (1): 13-17.
- 13 丘国春, 陈子乾, 刘宪辉. 广西物理, 1995, 16 (1, 2): 21-24.
- 14 Aziz R A, Slaman M J, Mol. Phys., 1986, 58: 679.
- 15 Aziz R A, Chen H H, Chem J. Phys., 1977, 67: 5719.
- 16 Cvetko D, Lausi A, Morgante A, Cortona P, Dondi M G, Chem J. Phys., 1994, 100: 2051.
- 17 Aziz R A et al. Chem J. Phys., 1990, 92: 1030.
- 18 Aziz R A, Chem J. Phys., 1993, 99: 4518.
- 19 Douketis C et al, Chem J. Phys., 1982, 76: 3057.
- 20 Talmi I. Helv. Phys. Acta., 1952, 25: 85.
- 21 Moshinsky M, Nucl. Phys., 1959, 13: 104.
- 22 Tobocman W, Nucl. Phys., 1981, A357, 2993.
- 23 Bao C G, Gan Y P, Liu X H. Comp. Phys. Comm., 1985, 34: 357.
- 24 Koroleov V I et al, Phys., Lett. B. 1987, 196: 272.

(责任编辑: 莫鼎新 邓大玉)

欢迎订阅 1997年《广西科学》

《广西科学》是广西区科学技术委员会、广西区教育委员会、广西区科学技术协会和广西科学院联合主办的最高水平的自然科学综合性的学术期刊,主要反映广西自然科学各领域研究前沿的科研和高新技术成果。刊物主要内容:反映广西自然科学各领域中最高水平的学术论文和重要科研实验报告;代表广西科学先进水平,具有创造性的科研成果、新理论和高新技术的应用基础理论。同时,也刊登国内外专家学者研究广西或在广西工作的科学技术研究成果和在区外或国外学习的广西学生的硕士(毕业)论文和博士(毕业)论文。此外,从1997年第1期起,本刊还拿出一定的篇幅刊登不属于上述范围的各地专家学者的科技论文。读者对象主要是从事自然科学研究、开发的科技工作者,大专院校师生,教科文卫管理人员以及有关部门的专业技术干部和管理干部。

《广西科学》为季刊,国内外公开发行人,大16开本,80页;国内定价:每期6元,全年24元;国外定价:每期6美元,全年24美元。《广西科学》1994年2月创刊,欢迎广大读者订阅;同时也欢迎广大作者投稿。订阅《广西科学》,请将书款汇到广西科学编辑部:广西南宁市江南路西一里20号广西科学院;收款人:邓大玉;邮编:530031;电话:(0771)4830135(转帐)开户名称:广西科技期刊编辑学会 开户行:广西南宁江南建行 帐号:2072386。

《广西科学》已创刊3年。从1996年起不再赠阅,欢迎贵单位订阅。需总1~12期的《广西科学》,请按每本5元的工本费汇款,我们即时将书寄去。

广西科学编辑部
1997年1月28日