

四川大学

硕士学位论文

$\text{Li}\langle n \rangle$ ($n=2-5$) 原子团簇的形成机理及结合能计算

姓名：杨建会

申请学位级别：硕士

专业：原子与分子物理

指导教师：李萍

20060420

Li_n ($n=2-5$) 原子团簇的形成机理及结合能计算

原子与分子物理专业

研究生：杨建会 指导教师：李 萍教授

本文对 Li_n ($n=2-5$) 原子团簇的形成机理和结合能进行了理论研究和计算。提出了这些原子团簇的形成机理，并利用苟清泉教授提出的改进的排列通道量子力学 (Modified Arrangement Channel Quantum Mechanics, MACQM) 方法，通过自编程序对这些团簇的结合能进行了计算，取得了满意的结果。

当一个 Li 原子与另一个 Li 原子相互作用时，由于两个 2s 轨道电子在两个 Li 原子之间来回运动形成共价键，从而结合成具有较强结合能的 Li_2 分子。根据此成键机理，利用排列通道量子力学方法计算的 Li_2 基态的能量曲线在核间距 $R=5.05a_0$ 处，能量有极小值 $-14.88937a.u.$ ，由此得到 Li_2 基态结合能为 $0.0333a.u.$ ，每个原子的平均结合能是 $0.453eV$ ，实验所得的核间距为 $5.05a_0$ ，结合能为 $0.0386a.u.$ 两者符合得很好。

在对正三角形结构 Li_3 原子团簇的研究过程中，考虑到三个锂原子是等价的，所以任意两个原子之间的成键几率是相同的。在某一瞬间， $A_1(e_1, e_2, e_3)$ 原子，其中 e_1, e_2 是 1s 轨道上的两个电子， e_3 是 2s 轨道上的价电子，与 $A_2(e_4, e_5, e_6)$ 原子，其中 e_4, e_5 是 1s 轨道上的两个电子， e_6 是 2s 轨道上的价电子，形成共价键，另一瞬间， $A_2(e_4, e_5, e_6)$ 与 $A_3(e_7, e_8, e_9)$ ，其中 e_7, e_8 是 1s 轨道上的两个电子， e_9 是 2s 轨道上的价电子，形成共价键。同样， $A_3(e_7, e_8, e_9)$ 和 $A_1(e_1, e_2, e_3)$ 在某一瞬间也能形成共价键。这样，通过三个原子的三个价电子，可以不断地、往复地在两两原子之间形成共价键。利用 MACQM 方法，将体系划分为三个通道来进行计算，得到体系的总能量与以核间距 R 为变量的能量曲线。其结果表明，在 $R=5.82 a_0$ 处，体系能量有极小值 $-22.33860a.u.$ ，其结合能是

0.054508a. u. , 每个原子的平均结合能为 0.494eV, 这说明通过 Li_3 团簇中三个原子之间较强的结合力, 能形成边长 $R=5.82a_0$ 的稳定的正三角形结构。

在对 Li_4 团簇的研究过程中, 提出四个 Li 原子能够形成正四面体结构的物理模型, 利用 MACQM 方法, 把 Li_4 正四面体结构划分为六个通道进行计算, 得到了正四面体结构的 Li_4 团簇的能量曲线和结合能。其结果显示, 当中心原子核与四个顶角原子核间距为 $14.50a_0$ 时, 体系能量有一极小值 -29.8279a. u. , 从而得到其结合能为 0.1158a. u. , 每个原子的平均结合能是 0.7878eV。

在对 Li_5 团簇的研究过程中, 提出五个 Li 原子能够形成正四面体中心结构的物理模型, 利用 MACQM 方法, 把 Li_5 正四面体中心结构划分为四个通道进行计算, 得到了正四面体中心结构的 Li_5 团簇的能量曲线和结合能。其结果显示, 当中心原子核与四个顶角原子核间距为 $14.50a_0$ 时, 体系能量有一极小值 -37.2562a. u. , 从而得到其结合能为 0.1161a. u. , 每个原子的平均结合能是 0.632eV。

本文计算结果表明, 从 Li_2 原子团簇到 Li_5 原子团簇, 原子团簇体系的结合能逐渐增大, 团簇的体积也逐渐递增。这些结果将为我们进一步探讨金属原子团簇的形成机理和金属键的本质奠定了基础。

关键词: $Li_n (n=2-5)$, MACQM 方法, 形成机理, 结合能

Formation Mechanism and Binding Energy for the Atom Clusters of Li_n ($n=2-5$)

Major: Atomic and Molecular Physics

Postgraduate: Yang Jianhui Director: Prof. Li Ping

In our work, We theoretically studied the formation mechanisms and calculated the binding energies of Li_n ($n=2-5$) atom clusters. We put forward the formation mechanisms and calculated methods of binding energy, according to the Modified Arrange Channel Quantum Mechanics (MACQM) method, and got satisfying results.

When one Li atom interact with another Li atom, form a covalent bond by the resonance of the two 2s electrons, and bond the Li_2 molecule having stronger binding energy. According to the formation of bond, using the MACQM method, the potential curve of the ground state of Li_2 is calculated. The result of the calculation shows that the energy curve has a minimal energy $-14.88937a.u.$ at $R=5.05a_0$. The binding energy of Li_2 ($X^1\Sigma_g^+$) calculated is $0.0333a.u.$ and the binding energy per Lithium atom for the ground state of Li_2 is $0.453eV$. The result agrees well with the experimental result.

During the studying of the equilateral triangle structure of Li_3 cluster, considering the equivalence of the three atoms, the instantaneous covalent bonds can be formed with equal opportunities between any two atoms. At a certain instantaneous time, the atom at $A_1(e_1, e_2, e_3)$, where e_1, e_2 is the two inner shell electrons at 1s orbit and

e_3 is the valence electron at 2s orbit, may interact with the atom at $A_2(e_4, e_5, e_6)$, where e_4 、 e_5 is the two inner shell electrons at 1s orbit and e_6 is the valence electron at 2s orbit, and form a covalent bond A_1A_2 by the resonance of e_3 and e_6 between the two atoms at A_1 and A_2 . At another certain instantaneous time, $A_2(e_4, e_5, e_6)$ and $A_3(e_7, e_8, e_9)$, where e_7 、 e_8 is valence electron at 2s orbit and e_9 is the valence electron at 2s orbit, form covalent bond. In the same way, $A_3(e_7, e_8, e_9)$ and $A_1(e_1, e_2, e_3)$ also can form covalent bond at a certain time. In this way, the three atoms can form covalent bonds between any two atoms sequentially and instantaneously. Using the MACQM method, three channels are selected for the calculation of the total energy of the system, and the curve of the total energy versus the interatomic distance for this structure has been calculated. As the result shown, the curve has a minimal energy of -22.33860a.u. at $R=5.82a_0$. The binding energy of Li_3 calculated is 0.054508 a.u. and the binding energy per Lithium atom for the ground state of Li_3 is 0.494eV. This means that the Li_3 cluster may be formed in the equilateral triangle structure of side length $R=5.82a_0$ stably with a stronger binding from the symmetrical interaction among the three Lithium atoms.

During the studying of the Li_4 cluster, propose four Lithium atoms can form tetrahedron structure. Using the MACQM method, six channels are selected for the calculation of the total energy of the system, and the curve of the total energy versus the interatomic distance for this structure has been calculated. As the result shown, the curve has a minimal energy of -29.8279a.u. at $R=14.50a_0$. The binding energy of Li_4 calculated is 0.1158a.u. and the binding energy per Lithium atom for the ground state of Li_4 is 0.7878eV. This means that the Li_4 cluster may be formed in the tetrahedron structure of side length $R=14.50a_0$ stably with a stronger binding from the symmetrical interaction among the four Lithium atoms.

During the studying of the Li_5 cluster, propose five Lithium atoms can form body-centred regular tetrahedral structure. Using the MACQM method, four channels are selected for the calculation of the total energy of the system, and the curve of the total energy versus the between the nucleus at the centre and nuclei at the apexes distance for this structure has been calculated. As the result shown, the curve has a minimal energy of $-37.2562a.u.$ at $R=14.50a_0$. The binding energy of Li_5 calculated is $0.1161 a.u.$ and the binding energy per Lithium atom for the ground state of Li_5 is $0.632eV$. This means that the Li_5 cluster may be formed stably in a body-centred regular tetrahedral structure with a greater binding energy.

From Li_2 cluster to Li_5 cluster, the binding energy increasing gradually one by one, and the bulk of the cluster increase as well. This is the base to study the formation mechanism of lithium cluster and explain the form of the metal bond.

Key words: $Li_n (n=2-5)$, MACQM method, formation mechanism, binding energy

第一章 绪论

1.1 团簇及其研究意义

通常,把仅含有几个到数百个原子的聚集体或尺度小于 1nm 的粒子称为“簇”或“原子团簇”。原子团簇是一种在 20 世纪 80 年代新发现的化学物种,它是介于相对独立的单原子与固体之间的原子集合体。它不同于有特定形状和大小的分子,分子间以弱的结合力结合的松散分子团簇和周期性很强的晶体,原子团簇的形状可以是多种多样的,它们尚未形成规整的晶体,除了惰性气体外,它们都是以化学键紧密结合的聚集体,团簇的空间尺度从零点几个 nm 到几十个 nm,用无机分子来描述它显得太大,用小块固体描述它又显得太小,其许多性质既不同于单个原子分子,又不同于固体和液体,也不能用两者性质的简单线性外延或内插得到。因此,人们把团簇看成是介于原子、分子与宏观固体物质之间的物质结构的新层次,是各种物质由原子分子向大块物质转变的过渡状态,或者说,代表了凝聚态物质的初始状态。正像胚胎学以其特殊的、许多情况下甚至是唯一的方式来说明生物学规律一样,团簇研究有助于认识大块凝聚物质的某些性质和规律^[1]。

团簇研究可追溯到 1956 年,1956 年 Becker 首先用超声喷注加冷凝方法制得了团簇。之后,法国科学家 Joyes 和 Leleyter 在溅射中发现各种带电(或中性)的团簇^[2]。80 年代,团簇研究有了突破性进展,其中最为突出的是 1984 年美国加州大学伯克利分校 Knight 教授发现超声膨胀产生 Na 团簇的质谱电子壳层结构的幻数特点^[3],1985 年 Kroto 等人在激光蒸发和脉冲分子束系统上获得碳团簇的质谱,提出的 C₆₀ 足球结构引起了科学界的轰动^[4]。此后团簇的研究蓬勃发展,许多团簇的奇异性质相继被发现,这一研究领域迅速成为化学家、物理学家、生物学家以及材料学家等关注的共同焦点。由于各种实验技术及工艺的不断发展和计算条件的改善,各种理论模型和方法的改进,使得对于团簇的各种性质的研究都向纵深发展^[5,6]。

根据原子团簇的组成,可以分为一元、二元、多元原子团簇、原子簇以及原子簇化合物,原子团簇化合物是原子团簇与其他的分子以配位化学键结合成的化合物^[7]。按照化学键的种类,团簇可以分为惰性气体团簇、金属团簇、网格团簇、离子团簇以及分子团簇^[8]。惰性气体团簇中原子间的相互作用力是微

弱的van der Waals力, 决定了团簇的结构是最致密的结构。金属团簇中原子间的结合力比较复杂, 往往含有多体相互作用, 这使金属团簇的理论研究相对较困难。网格团簇是由Si、Ge、C等元素形成的, 其中原子间的相互作用是共价键, 一般这种团簇的结构是网状的。离子团簇, 比如NaCl、KCl等, 通过库仑相互作用结合成团簇。还有分子团簇, 如 $(C_{60})_n$, $(I_2)_n$ 等, 这些团簇中分子间的相互作用力基本上也是微弱的van der Waals力, 因而结构同惰性气体团簇在一定程度上是相似的。

团簇广泛存在于自然界和人类实践活动中, 涉及到许多物质运动过程和现象, 如催化、燃烧、晶体生长、成核和凝固、临界现象、相变、溶胶、照相、薄膜形成和溅射等。构成物理学和化学两大学科的一个交汇点, 成为材料科学新的生长点。不仅如此, 团簇的一些特殊性质, 如团簇的电子壳层和能带结构并存, 气相、液相和固相的并存和转化, 幻数的稳定性和几何的非周期性, 量子尺寸效应和同位素效应等都与环境和大气科学、天体物理和生命科学等许多基础科学和应用科学相关。另外, 团簇作为介于固态和气态之间的一种过渡状态, 对其形成、结合和运动规律的研究, 不仅为发展和完善原子间结合的理论, 为各种大分子和固体形成规律提供了合适的研究对象, 也是宇宙分子和尘埃、大气烟雾和溶胶、云层形成和发展等在实验空条件下的一种模拟。可能为天体演化、大气污染控制和人工调节气候的研究提供线索^[9, 10]。

团簇研究在许多方面具有重要的意义。团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了新的途径。在能源研究方面, 团簇可用于制造高效燃烧催化剂和烧结剂, 通过超声喷注方法研究团簇形成过程, 可望对未来聚变反应堆等离子注入提供借鉴。用团簇组装纳米结构材料, 具有高扩散系数和超塑性, 显示出优越的力学、热学和电磁特性, 并可形成合金。对于半导体纳米材料, 则由于其在薄膜晶体管、气体传感器、光电器件以及在其它领域的重要性而日益受到重视。离子团簇束沉积制膜技术不仅能生长通常方法难以复合的材料来构成新的复合膜, 还可在比分子束外延方法低得多的温度下进行。团簇具有极大的表面一体积比, 催化活性好, 金属复合原子团簇和化合物团簇在催化科学中占有重要地位。在微电子学和光电子学方面, 器件尺寸从微米、亚微米尺度向纳米尺度深入, 团簇点阵构成的微电子存储器正在设计之中, 新一代微电子器件的发展依赖于团簇的性质和应用研究。团簇构

成的“超原子”具有很好的时间特性，是未来“量子计算机”较理想的功能单元。可以预见，随着团簇研究的不断深入，新现象和新规律将不断地被揭示，必然出现更加广阔的前景和深远的意义。

1.2 团簇的基本性质

1. 幻数和壳层结构

在团簇的质谱分析中，人们发现含有某些特殊原子个数的团簇的强度呈现峰值，表明其特别稳定，这些特殊的原子个数称为“幻数”^[1]。团簇的幻数序列有两类：一类是位置序起主要作用的Mackay壳层结构，最为典型的实验结果是超声喷注产生的 Xe_N 簇的质谱分布，其质量丰度随团簇尺寸逐渐下降，但在 $N = 13, 19, 25, 55, 71, 87$ 和 147 等处出现显著增强，然后突然下降，表明含有这些原子数目的团簇特别稳定^[2]。另一类是电子序起主要作用的电子壳层结构，这种现象在碱金属(如 Na_n 团簇)和贵金属团簇中最为明显，典型的实验结果是绝热超声膨胀法产生金属钠团簇的质谱。其中 $n=2, 8, 20, 34, 40, 56$ 等处出现峰值，而比它们多1个原子的团簇质量丰度则大大减弱，故视之为 Na_n 的幻数，这些幻数是不能用原子堆积的模型来解释的，它们与钠价电子在有效势阱中运动具有壳层结构的特征有关^[3]。对于金属团簇，超壳层结构也被发现。对于大多数团簇，位置序和电子序是共同起作用的。

2. 团簇裂变和原子核裂变

在美国Knight教授发现 Na_n 团簇质谱出现幻数结构时，就联想到原子核内的中子核质子构成幻数时对原子核稳定性的影响。团簇的某些性质可与原子核类比。丹麦物理学家S. BJØrnholm指出原子核的对称裂变和非对称“裂变”(α发射)同时发生的可能性在 Z^2/N 值足够大，否则以α发射为主(这些带电粒子发射与蒸发中子相竞争)。在热团簇中，是蒸发中性原子和发射带电粒子之间的竞争，并有一个临界尺寸 $N_c(Z)$ 实验发现，当 Z^2/N_c 的值为 $1/2$ 时，即出现对称裂变，裂变碎片中常有单电荷三体，这是一种表面能控制的反应“裂变”，其位垒可用类似于α衰变位垒的Gamow值算法求出^[2]。

3. 非金属—金属转变

团簇科学的一个基本问题是：分立的原子能级是如何发展成为固体能带的。人们在研究中发现小尺寸金属团簇的键合，往往具有一定的共价键特征，随着

尺寸的增加,出现由非金属向金属特性的转变。IIA族及IIB族的团簇可以观察到比较明显的非金属到金属的转变。比较典型的例子是 Hg_n 团簇,理论和实验都证实了在 $n=20-70$ 范围内发生了非金属—金属转变^[13]。

4. 热力学性质

目前的热力学性质主要集中在熔化行为及其热容对团簇尺寸的依赖性等方面,因为这对于理解有限体系的相变动力学及其未来的团簇组装材料的工作环境问题极为重要。

5. 磁性质

研究团簇和小颗粒的磁性不仅在制备高密度的磁存储器件中有实际应用价值,而且在物理基础研究中也有重要意义。大块铁磁性金属Fe, Co, Ni等的平均原子磁矩高于相应的块体材料的磁矩,并随尺寸增加而减少至块体值^[14-16]。瑞士科学家W. A. deHeer等人系统地研究了铁、钴、镍团簇从几个原子至上千个原子,温度在80-1000K的磁性变化,发现尺寸小于30原子的团簇磁矩属于原子类型,而当尺寸达到700个原子时接近于大块材料。对于孤立原子磁矩的测量仍然采用斯特恩—盖拉赫方法。美国弗吉尼亚大学测得团簇中每个原子磁矩较大,尺寸达到200个原子时接近大块磁矩。但是,Gd, Tb, Dy等团簇的磁矩小于大块材料且磁矩不受团簇晶格的影响。稀土团簇存在铁磁或反铁磁有序,其有序性随温度变化。实验发现Rh团簇有巨磁阻,而大块Rh没有磁矩。而且一些非磁性材料的小团簇出现了磁矩^[2]。

1.3 团簇研究的主要方向

1. 团簇最低能量结构的搜寻,生长模式的探讨。探讨团簇如何由原子、分子一步步发展而成,以及随着这种发展,团簇的性质将如何变化,当尺寸多大时,团簇发展成宏观固体^[17-21]。当团簇尺寸较小时,每增加一个原子,团簇的结构发生一次变化,即所谓重构。而当团簇的大小达到一定尺寸时,则变成大块固体的晶体结构,因此除了表面原子存在弛豫外,增加原子数则不再发生重构,其性质也不再发生显著改变,这个“尺寸”称为临界尺寸或叫做关节点。各个不同物质的关节点可能是不同的。因此,知道从一个原子或分子长成固体的过程中团簇所具有的各种结构序列,是团簇研究的重要问题之一。

2. 自由团簇的各种物理(热、电、磁、光)和化学性质与团簇尺寸、结构的

关联,是几何因素还是电子效应从根本上决定着团簇的性质^[22-26]。

3. 团簇与表面的相互作用^[27-30]。主要研究支撑团簇在表面的扩散、吸附及动力学行为,这与团簇的实际应用直接关联。

4. 随着团簇的尺寸、结构的变化,团簇对外加光场的响应情况。团簇中的单电子能级间跃迁如何演变为集体激发。不同类型金属团簇的光吸收谱的峰位和峰宽如何随尺寸变化,以及其物理机制如何^[31]。

5. 预言、发现和利用小尺寸体系所可能具有的特殊性质^[32-35]。

6. 以团簇为基元构成团簇纳米聚合材料以及纳米电子学和分子电子装置。目前研究主要集中在奇特的量子电导特性方面^[36-38]。

第二章 团簇的理论研究方法

在实验方面,人们通过研究体系的物理、化学性质,如电子衍射,质谱分析,X射线光谱,光电子谱等^[39-42],通过分析这些实验数据,进而推测体系可能的结构,比如C₆₀笼状结构的提出就是在质谱的基础上,知道是由60个C原子构成后,才提出由5元环和6元环所构成的足球笼状模型的,随后此模型又在理论和实验的多方面的验证下,才确立起来。一般说来,实验结果推测的结构是由理论计算来提供的,实验和理论的结合可以使我们更深刻地理解物理现象和结论。因此,从理论上预言体系的结构有重要的意义。

在理论方面,团簇研究的许多问题都归结为如何确定团簇稳定结构的几何构型和电子结构。由于团簇在其势能面上存在随团簇尺寸指数增长的局域极小,所以问题的关键是如何通过对势能面的搜索找到全局最小对应的最稳定结构。团簇的研究方法根据对原子间相互作用的不同处理有:经验势(empirical potential)方法,半经验(semi-potential)方法和从头(ab initio)算法。本章将对这三大类方法作一个简要的介绍。

2.1 经验势方法

经验势方法又称力场方法,是根据实验数据拟合得到原子之间的相互作用势,一般不考虑电子的作用。这种方法在物理、化学、材料及生物等问题的研究中都可以见到,其优点是形式简单,计算量小,可用分子动力学(Molecular dynamics)或蒙特卡罗(Monte Carlo)等方法研究其结构、动力学总能、熵、焓

及扩散过程等。但由于其没有考虑电子的作用，对于与电子结构有关的性质如电导、光学性质和磁性等无法获得。下面我们将列出几种在团簇研究中经常用到的经验势模型和模拟方法。

2.1.1 嵌埋原子模型 (Embedded-Atom-Model EAM) 势^[43-48]

嵌埋原子模型势是由Daw和Baskes等人依据局域密度近似 (local density approximation, LDA) 发展起来，并以Hohenberg-Kohn定理为根据。该定理的思想是：在一系列相互作用的原子中，一个原子对能量的贡献是该原子所在处电子密度的函数。EAM将某一格点电子密度近似为自身原子和其它近邻原子电子对该点的密度贡献的和。近邻原子对该格点的作用可用电荷背景密度代替，并简单认为是常数。考虑正电核心的重叠引起的静电能，体系的能量近似写成：EAM中系统的总能量表达式为：

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}) \quad (2-1)$$

$$\text{其中, } \rho_{h,i} = \sum_{j(i \neq i)} f_j(R_{ij})$$

$\rho_{h,i}$ 是由其他原子引起的原子*i*处的电子密度，它可以认为是其他原子贡献的线性叠加，具有球对称的性质。 f_j 是求原子*j*处的电子密度的函数， R_{ij} 是原子*i*和*j*间的距离， $F_i(\rho_{h,i})$ 是把原子*i*嵌入电子密度 $\rho_{h,i}$ 中的能量， ϕ_{ij} 是原子*i*和*j*之间的两体势能函数。模拟结果与实际的误差跟 $F_i(\rho_{h,i})$ 的选择有关，Johnson提出的电子密度函数和两体相互作用势的具体形式如下：

$$f(r) = f_e \left(\frac{r_{1e}}{r} \right)^\beta \quad (2-2)$$

$$\phi(r) = \phi_e \left(\frac{r_{1e}}{r} \right)^\gamma \quad (2-3)$$

其中：

$$f_e = \frac{E_c}{S_\beta \Omega}, \quad S_\beta = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{k_i^\beta} \quad (2-4)$$

$$\phi_e = \frac{E_c}{S_\gamma \Omega}, \quad S_\gamma = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{k_i^\gamma} \quad (2-5)$$

式中, r_{ic} 为平衡原子间距, E_c 为晶体结合能, Ω 为原子体积, β 和 γ 为无量纲参数, 求和至第 n 原子层, N_i 为第 i 层原子数目, k_i 为第 i 原子层半径与最近邻原子间距之比。EAM 势通常用于描述 Ag、Cu、Au、Pd、Pt 等过渡金属和贵金属系统, 对于不同的金属, 嵌入能和对势能函数项需要通过拟合金属的宏观参数来确定。

2.1.2 Gupta 势^[46, 47]

Gupta 势, 一般由两部分组成: 排斥势和吸引势, 排斥势由常见的 Born-Mayer 势给出。

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \quad (2-6)$$

其中 r_{ij} 为原子间距, $r_0^{\alpha\beta}$ 是两类原子间 (α 和 β) 的特征长度, 对于块体材料就用第一近邻距离表示。 $A_{\alpha\beta}$ 是衡量原子间排斥强度的量, $p_{\alpha\beta}$ 则反映了排斥作用随原子间约化距离 $r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}$ 指数的递变趋势。

Gupta 势的吸引项则是基于紧束缚模型下的二阶近似 (Second Moment Approximation of the Tight-Binding Scheme) :

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \right\}^{1/2} \quad (2-7)$$

其中 $\xi_{\alpha\beta}$ 是有效跳跃积分, 通常只与原子类别有关, $q_{\alpha\beta}$ 描述了有效跳跃积分与相对原子间距的关系。

体系的总结合能因此可表示为:

$$E_c = \sum_i (E_R^i + E_B^i) \quad (2-8)$$

参数 A, p, q 和 ξ 分别由拟合块体材料的束缚能, 晶格常数, 体模, 以及弹性扭转常数获得。对于块体材料, Gupta 势可以得到同实验符合很好的结果。但 Gupta 势一般不适合描述团簇系统, 应该根据相应的实验数据再行拟合相关参数。而由于实验条件的限制, 目前人们对团簇的认识还非常有限, 尤其是对于小团簇, 很难从实验上给予较为准确的测量, 因此很难得到拟合所需的参数, 所以也可直接借用块体材料的参数来描述团簇, 但在进行大规模的模拟以前,

应该检验该参数是否适合团簇的描述。方法可以是通过比较小团簇情况下，同第一性原理计算结果或者同已有结果进行比较，如果符合较好，则说明该模型参数适合描述团簇系统，否则就不适合。

2.1.3 Sutton-Chen 势^[48,49]

Sutton-Chen 势认为金属体系的束缚能随原子间距具有幂指数的衰减形式：

$$U = \epsilon \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n - c \sqrt{\rho_i} \right] \quad (2-9)$$

式中右边的第一项代表带正电的原子中心之间的排斥作用，第二项用来近似描述外围电子引起的原子间键能，其中，

$$\rho_i = \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^m \quad (2-10)$$

σ 是晶格常数， c 是一个无量纲量， ϵ 则是能量参数， m 和 n 取正整数并有 $n > m$ ， σ 、 c 、 ϵ m 和 n 可以由立方晶格的平衡常数和晶格能量求得。

2.1.4 Glue势

Glue势是在嵌埋原子模型的基础上，对其中的对势函数 $\phi(R)$ 、嵌埋函数 $F_i(\rho)$ 和背景密度 $\rho(R)$ 都使用纯经验的高次多项式形式，从而得到胶水势描述。一般地，胶水势采取数表的形式，因此计算量往往不大。而且，由于胶水势的经验参数大大增加，拟合时考虑的晶体性质也相应增加，因此它能够在很大范围内非常精确的描述金属体系内的相互作用特征，特别适合研究表面现象。

总的来说，经验势模型并不能准确地描述体系原子间的相互作用，而且由于其模型参数往往是通过拟合块体材料的相关性质而得到的，因此，一般不能直接用于团簇系统的研究，而应该根据团簇的一些已有的理论或实验结果进行拟合。但是鉴于目前对团簇研究还很不充分，许多数据均很缺乏，所以往往简单起见，直接采用块体材料的参数，看其结果同其它方法特别是第一性原理方法所得的结果符合怎样，如果符合较好，则可认为该模型适合于描述团簇原子间

的相互作用，否则就不能用于团簇的研究。

几种常用方法

1. Monte Carlo (MC) method^[50, 51]

蒙特卡罗 (Monte Carlo) 方法，亦可称为随机模拟 (Random simulation) 方法，有时也称作随机抽样 (Random sampling) 技术或统计试验 (Statistical testing) 方法。从一个初始构形出发，令体系的原子在其坐标空间作随机行走，由新结构的束缚能决定它以怎样的概率被接受；经过足够长的步数后，可以认为体系经历了相空间所有的局域态，所达到的构形就是团簇在一定温度下的平衡结构。蒙特卡罗方法本质是穷举法的数学实现，尽管通过使用Metropolis等抽样方法可以使搜索相对集中在能量较低的区域；它的置信度主要取决于在团簇的势能面 (PES) 上的搜索密度，与其他方法 (如分子动力学方法) 的结合使用可以减少行走的步数从而降低工作量。

在应用MC方法解决实际问题的过程中，大体上可以归纳为以下几个步骤：

(1) 对所求解的问题建立简单而易实现的概率统计模型，使所求的解恰好是所建立模型的概率分布或数学期望。

(2) 根据概率统计模型的特点和计算实践的需要，尽量改进模型，以便减小方差和降低费用，提高计算效率。

(3) 建立对随机变量的抽样方法，其中包括建立产生伪随机数的方法和建立对所遇到的分布产生随机变量的抽样方法。

(4) 给出求解的统计估计值及其方差或标准误差的方法。

2. Molecular Dynamics (MD)^[52, 53]

分子动力学是把分子或团簇体系看作是在势能面中质点的运动。通过求解与体系中每个原子相关的牛顿运动方程或薛定鄂方程来获得体系结构与能量的时间演化关系。通常的算法有Verlet算法、Nose恒温分子动力学等。在分子动力学模拟中，积分时间步长是一个关键参数。为了加快计算速度往往希望采用大的时间步长，但太长的时间步长会引起积分过程失稳和积分值不准。

3. Genetic Algorithms (GA)^[54, 55]

遗传算法是用模仿生物和人类进化的方法求解复杂的优化问题的方法。它只要求所要解决的问题是可计算的，无可微性等其他要求，因此其应用范围极为广泛。1995年Deaven等改进了传统的遗传算法，从随机原子坐标出发，成功地

得到 C_{60} 的基态结构, 足球状的笼形结构^[56], 并优化了单位球上含有 N 个点电荷的最低能量构型。遗传算法从一个含有限个体(串)的群体出发, 不断的进行个体间的选择、交配或变异过程, 直至完成设定的进化目标或搜索步数。一般包括三个基本算子:

(1) 选择算子(selection), 选择算子是从上一代群体中选出相对优秀的个体加入到下一代群体中去: 这需要为每一个个体(一定结构的团簇)定义一个相对适合度, 适合度高的个体更可能进入下一代的群体。

(2) 交配算子(crossover), 选择两个个体作为母体, 将它们的编码串用某种方式进行交换(两个团簇结构的组合)产生新的个体。

(3) 变异算子(mutation), 以一定的概率对某个个体的部分编码串(团簇的局部构形)进行修改, 得到新的个体。

在应用上述算子进行求解前, 首先要针对具体问题确定方案, 方案确定以后, 就可以执行遗传算法了, 遗传算法的执行分以下几个步骤:

- (1) 随机产生一组初始解(population), 解群中的个体拥有各自的适应值;
- (2) 应用选择算子产生新的解群;
- (3) 在上一代解的基础上应用交配和变异算子产生新的解(个体);
- (4) 在满足收敛条件或达到进化代数后退出, 否则重复步骤2。

这几种方法中分子动力学模拟退火法的计算速度最快, 但有可能陷入局域极小, 而非全局最小。而蒙特卡罗和遗传算法的计算速度相对较慢, 尤其对于大的系统计算量难以承受。可以考虑两者结合, 即局部优化时用MD或其它方法。

2.2 半经验方法

理论上通常认为, 结合模拟退火方案的第一性原理分子动力学(cp方法)能够较准确地预言小团簇的基态结构。然而由于计算量随系统尺寸迅速增大, 通常仅限于约十个原子以内的尺寸范围。为此, 人们提出了半经验方法, 半经验方法主要是有来自量子化学理论的半经验方法和来自固体理论的紧束缚近似。

化学上, 半经验方法主要是用于有机分子的计算, 包括MNDO、CNDO、AM、PM3^[67]等, 在各种通用的量子化学软件包如Gaussian, MOPAC, Zindo等都带有。半经验量子化学实质上是在量子理论框架下的一种插值方法: 从量子力学代数

本征方程出发, 用比较简单的含参数公式计算方程中的矩阵元, 选择一组分子作为样本进行计算, 通过计算结果同实验值的拟合来确定有关参数。物理上, 常见的是紧束缚近似^[58, 59], 紧束缚近似的出发点是: 电子在一个原子附近时, 将主要受到该原子中场的的作用, 把其它原子的场的作用看成微扰。其原理类似于MND0, 哈密顿矩阵元可参数化, 如用Slater-Koste 参量。紧束缚哈密顿仍然是量子力学的方式, 而由于选取了最小的原子基轨道的线性组合做基函数(即将电子的波函数写为原子波函数的Bloch求和, 即Wannier函数), 并参数化矩阵元。因此它既可以比较准确地描述系统的相互作用, 由此可以得到电子的原子能级与体系中能带之间的相互联系, 又使计算量大大减小。其在无机材料特别是半导体和过渡金属材料的结构和电子性质及其同表面、缺陷等的研究中发挥了强大的功能。在团簇的研究中, 紧束缚总能模型(TBTE)得到了广泛的应用, 给出了与从头计算相近的结果。

在绝热近似下, 含有离子芯和价电子的多粒子体系哈密顿可以写成下式:

$$H_{tot} = T_i + T_e + U_{ee} + U_{ei} + U_{ii} \quad (2-11)$$

第一和第二项分别是离子芯和价电子的动能, 后三项分别是电子-电子、电子-离子和离子-离子相互作用。在单电子图像中, 将(2-11)的多体哈密顿简化为单粒子(电子)在离子和其他电子组成的平均场中运动, 并且在紧束缚框架下, 单粒子波函数是原子轨道的线性组合。因为模拟每一时间步骤都需要估算重叠积分, 从而相应地增加了计算量, 为了避免非正交基矢给计算带来的不便, 定义一组新的正交基函数使得原子轨道正交化, 从而得到含n的单粒子久期方程如下:

$$\det[H_{ij} - ES_{ij}] = 0 \quad (2-12)$$

上式哈密顿矩阵元 H_{ij} 可从适当实验数据拟合或从第一原理计算求出, S_{ij} 为交叠积分矩阵元, 求解(2-12)式可得到单粒子能量 E_n , 离子芯和价电子总能量可以写成下式:

$$E_{tot} = \sum_n E_n f(E_n, T) + U_{ii} - U_{ee} \quad (2-13)$$

其中, $f(E_n, T)$ 是费米-狄拉克分布函数, $-U_{ee}$ 贡献则是改正了第一项中电子-电子相互作用的重复计算。单粒子能量取和称为带结构能量 E_{bs} 。方程(2-13)的最后两项通常合并成两体的有效排斥势, 如下式所示:

$$U_{rep} = U_{ii} - U_{ee} \quad (2-14)$$

U_{rep} 描述基轨道非正交产生的交叠相互作用（在 E_{bs} 中是忽略的）以及可能存在的电荷转移效应（未包括在紧束缚近似的框架内）。

半经验方法相对经验方法虽然计算量有所增加,但是它考虑了电子的作用,可以给出从头计算方法所能提供的各种功能,诸如电子结构、光学性质等等,而且有些半经验方法采用直接或叠代方法使矩阵对角化,使得并行计算成为可能,这有望大大提高其计算效率,因此受到了人们的极度重视。然而由于其相关参数是根据实验结果由第一性原理方法拟合得来的,因此往往需要针对具体问题拟合参数,也就是说参数的可移植性较差,这对当今许多新型的材料的研 究来说是个挑战,因为没有足够的实验数据可以用来拟合参数。

2.3 第一性原理方法

第一性原理方法(first-principles method)又称从头计算方法(ab initio),是指不需要任何可调参数,直接由几个基本物理量(如:普朗克常数 \hbar 、电子电荷 e 、电子质量 m_e 等)和基本物理原理出发,通过自洽计算,确定体系的基态和激发态的性质。量子化学上,最常用的是分子轨道从头计算方法,即HF方法^[60-62],而在固体物理上,则通常是指密度泛函理论(Density functional theory)^[63]。

下面我们将对这两类方法做简要的介绍,并对一些常用的方法作简单的比较。

1. 分子轨道从头计算方法(HF)

分子轨道从头计算方法通常采用Hartree-Fock近似:(1)非相对论近似,即求解的是非相对论性的薛定谔方程而不是相对论的狄拉克方程;(2)绝热近似,即假定电子和核的运动是相对独立的;这样就可以把电子和离子的运动区分开来,一方对另一方的作用表现为某种势场的作用。(3)单电子近似或轨道近似,即把体系中电子的运动看成是每个电子在其余电子的平均势场作用下运动,从而把多电子薛定谔方程简化为形式上的单电子方程。单电子的解也就是单电子状态波函数,又称分子轨道。通过总能量对轨道的变分来求解单电子方程,即Hartree-Fock方程,并用基函数将单电子的波函数展开,得到Hartree-Fock-Roothaan方程,求解它即可得到使用基函数展开的单电子波函数系数及本征值。

常用的基函数为Slater型函数(STO)或高斯型函数(GTO)。当基组取得足够大(完备基组)时,用HF方法计算的得到的体系的总能量达到实际值的99%以上,说明Hartree-Fock 是很好的近似。然而,Hartree-Fock近似忽略了电子之间的关联效应,对体系的能量往往估计过高。更为严格的是组态相互作用(CI)方法^[64],组态相互作用方法通过用一个空轨道或多个空轨道来代替一个或多个Hartree-Fock行列式波函数中的占据轨道。在单替代中,一个空轨道代替行列式中的一个占据轨道,等价于将一个电子激发到高能级轨道。类似地,在双激发中,两个占据轨道被两个空轨道所代替,依次类推。在Born-Oppenheimer近似下,同时包括了不同自旋电子交换关联效应。这种方法目前被认为是最精确的,但当体系所包含的电子数目增加时,其计算所需产生的多重激发组态数目急剧增加,计算量非常大,所研究的尺寸通常小于10个原子。

同实验相比,HF方法预见的键长误差一般在 ± 0.03 ,结合能大概低估50%,振动频率大概高估10%。依据相关能的不同,HF的计算量也大大不同,比较可靠的计算一般需要较大的基函数,而随着基函数的增加,其计算量也迅速增加,大致与基函数的5次方或6次方成正比,这对于较大尺寸体系或电子数目较多的体系来说,其计算往往是不现实的。更有效的方法是基于局域密度近似(LDA)的密度泛函理论(DFT)^[65]。

2. 密度泛函理论(DFT)

量子力学用来描述 n 粒子体系的波函数包含 $3n$ 个坐标,相应的薛定谔方程是含 $3n$ 个变量的偏微分方程,当 n 比较大时是非常复杂的。密度泛函理论用粒子密度而不是波函数来描述体系。不管粒子数目多少,粒子密度分布只是三个坐标变量的函数,用它来描述体系显然比波函数描述要简单得多。

DFT的物理基础是P. C. Hohenberg和W. Kohn 在1964年提出的“外势场是电荷密度的单值函数”,即体系的性质由电荷密度唯一确定,存在总能量对密度的泛函。如果能够找到密度函数满足的方程,则即可得到体系的密度函数,从而计算体系的各种性质。然而至今没有找到密度函数的具体表现形式或方程。为此,Kohn和Sham^[63]提出将体系动能的泛函用一个已知的无相互作用粒子的动能泛函来代替,它具有与相互作用的系统同样的密度函数,再用 N 个单电子的波函数来构成密度函数:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2-15)$$

则可将复杂的多体问题简化为“外场下无相互作用的电子气”的自洽的单电子模型，即Kohn-Sham 方程来描述：

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{\text{xc}}(r) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2-16)$$

其中第一项为动能，第二项为包含核库仑势在内的外场势，第三项为电子间库仑作用，第四项为交换相关势，定义为：

$$V_{\text{xc}}(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2-17)$$

原则上只要能得到交换相关能 $E_{\text{xc}}[\rho]$ 具体的密度泛函形式，就能得到体系精确的总能量、基态电荷密度。然而，由于密度函数 ρ 是与交换相关势 $V_{\text{xc}}[\rho(r)]$ 有关的，而交换相关势则往往是非局域的，因此要精确地表述很困难。在实际应用中， $E_{\text{xc}}[\rho]$ 往往是很小的量，因此引入局域密度近似(LDA)^[66]，用一均匀电子气的交换相关能密度 $\epsilon_{\text{xc}}[\rho]$ 代替非均匀电子气的交换关联密度， $E_{\text{xc}}[\rho]$ 表示为：

$$E_{\text{xc}}[\rho] = \int V_{\text{xc}}(r) \rho(r) dr \quad (2-18)$$

这就是著名的局域密度近似(LDA)。

在密度泛函理论、局域密度近似下，大多数情况下能得到较好的结果。结合能带计算方法(如总能赝势方法)，对于原子、分子和固体的许多基本性质，包括键长、键角、电子密度、振动频率等，LDA都能给出与实验符合很好的结果。不足之处是总交换能低估了10%左右，相关能却又高估了100%左右。分子的离解能和固体中的内聚能也常常被高估达每原子几个电子伏等。尤其是对于金属的d带宽度以及半导体的禁带宽度得到的结果与实验差35%~50%，而且不能给出正确的电子激发能。对于团簇系统，由于其密度往往是非均匀的，因此一般需考虑广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)^[66, 67]，即交换相关势不但同该点的密度有关，而且同该点的密度梯度有关：

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}(\rho) = \int dr f_{\text{xc}}(\rho, \nabla \rho) \quad (2-19)$$

一般地,考虑GGA近似后,团簇的结合能可以同实验结果符合得很好,误差在10%范围内,其他电子和光学性质的结果也有所改善。整体上来说,由于GGA考虑了系统密度的非均匀性,所以相对LDA近似能更好地描述体系的结构和性质。但是考虑了GGA近似后,相应的计算量也大大增加。一般说来,LDA计算量大概与体系的粒子数的三方成正比,而GGA的计算量大概多10倍左右。因此,在实际计算中,往往视所需研究的对象来确定是用LDA还是GGA。

值得提出的是,密度泛函理论虽然取得了相当大的成功,但它一般只适合描述基态,因此对于系统激发态及动力学性质的研究等,往往无能为力。为此,Hybertsen 和Louie 提出了准粒子近似^[68,69],即GW近似来计算激发态的能量,而Car和Parrinello^[70]则将LDA 和 MD (分子动力学)结合起来,不仅可以准确地研究体系基态的结构和电子性质,而且可以研究有限温度下系统的离子和电子特征。

其实,无论是量子化学的分子轨道从头计算方法还是密度泛函方法,其物理本质都是一样的,都必须采用一些近似和简化:通过绝热近似将原子核的运动与电子的运动分开;通过Hartree-Fock 自洽场方法将多电子问题简化为单电子问题,以及这一问题的更严格、更精确的描述—密度泛函理论;通过将固体抽象为具有平移周期性的理想晶体,将能带问题归结为单电子在周期性势场中的运动。因此,所谓的“第一性原理”的计算,应该是指从第一性原理出发,针对实际材料的体系和所研究的问题,提出恰当的物理模型,进行合理的近似来进行数值计算。所以不能单单地靠拼时间、靠机器,而应该寻求和发展更好的模型和更快的方法。

第三章 改进的排列通道量子力学 (MACQM) 方法

由于团簇不同于一般的分子,分子的几何结构由于受成键饱和性和方向性的约束,变化的自由度较小,而团簇则没有任何已知的约束,故而进行几何结构全优化是很困难的,另一方面,团簇的许多性质是从相对比较中获得的,过分强调方法的严格性和结果的精确性,则往往因团簇尺寸的增大而使计算量增大到不能实现的地步。在这一章中,我们将介绍由苟清泉教授提出的计算团簇能量的新方法—改进的排列通道量子力学 (Modified Arrangement Channel Quantum Mechanics, MACQM) 方法,本章将着重阐述这种方法,为以后的具体

理论计算打下基础。

3.1 MACQM 方法在研究团簇方面取得的进展

1973 年, M. Bear 和 D. J. Kouri 在研究电子与氢原子散射问题中^[71], 引入了通道耦合数组 (Channel Coupling Array, W) 的概念, 随后, Kouri 和 Levin 基于这一概念发展了一种多体散射理论—通道耦合数组 (CCA) 理论^[72, 73], 紧接着 Levin 和 Krüger 提出的多体散射理论中非厄密性矩阵方程 (non-Hermitian matrix equation) 可用来帮助求解多体束缚态问题, 于是把当时建立起来的处理散射问题的通道耦合数组理论中的通道组合态 (Channel-component-state) 方法^[74]推广应用于束缚态问题的研究, 获得了排列通道量子力学的新方法^[75] (ACQM), 这就开辟了研究原子分子问题的新途径。他们用这种方法处理了 H_2^+ , H_2 , HHe^+ , H_3^+ 等体系^[76-79], 均得到满意的结果, 但当将此方法推广运用到 H_n ($n>3$) 体系的研究中时, 就会导致繁杂的运算, 且产生了非物理意义的结果。这是因为: 一方面, 他们对通道的选择时任意的、纯数学的, 无明显物理意义, 另一方面是由于规定了通道耦合矩阵中非对角矩阵元为零, 这显然是不合理的。为了解决这种 ACQM 方法在推广运用方面的问题, 苟清泉教授提出了用各原子间价电子瞬间配对形成未饱和共价键的物理模型, 来划分通道, 这一创新的物理模型不仅使通道的划分具有明确的物理意义, 并指明了团簇中各原子成键的微观机理, 而且使计算简单易行。此外, 他还与合作者在计算中取消了通道耦合矩阵中对角矩阵元为零的规定, 从而获得了改进的排列通道量子力学计算方法。他们计算了氢原子团簇 H_n ($n=3, 4, 5, 6, 7, 9, 13, 17$)^[80-87] 的结构与能量。计算结果表明: 以正二十面体中心结构的 H_{13} 团簇最稳定, 因此, 正二十面体中心结构是 H_n 团簇中原子结合能最大的, 因而是 H_n 团簇的一种最稳定结构。苟清泉教授进一步指出, 由大量氢原子组成的面心晶体结构中, 每个原子都可以与近邻的 12 个原子组成瞬间的正二十面体中心结构, 并且整个面心结构是稳定的, 这就说明在高压下合成的面心结构金属氢, 在压力去掉后仍可保持稳定的面心结构, 因为上面的计算是在没有加压的情况下进行的, 这就通过定量计算验证了苟清泉教授的金属氢高压合成机理^[88]的合理性。

通过光电离或电子碰撞电离可使 H_n 变成 H_n^+ 。当出现带正电的 H^+ 离子,

H^+ 就会以其为中心, 瞬时地、依次分别与周围的 $(n-1)$ 个 H 原子相互作用, 形成中心氢核与周围氢核之间的 $(n-1)$ 个瞬时单电子键, 从而使 H^+ 吸引周围 $(n-1)$ 个 H 原子形成 H_n^+ 团簇, 这就是苟清泉教授提出的电子在中心氢核与周围氢核之间形成瞬时单电子键的物理模型^[80-87]。通过对 H_n^+ ($n=3, 4, 5, 7, 9, 13$) 正多面体中心结构的理论计算^[88-93], 结果表明, 这些团簇离子的键长基本一致, 与团簇离子的复杂性无关, 且与氢分子离子 H_2^+ 的键长 $2.00a_0$ 基本一致, 并且第一电离能也随 H_n^+ 中 n 的增大而增大, 当 $n \geq 9$ 后, H_n^+ 的平均结合能已基本趋于氢分子的结合能。由此可见: 无论 H_n^+ 中的 n 为多少, 因中心氢核与周围 H 原子形成瞬时单电子键的几率是相等的。在任一瞬间, 处于中心的氢原子只能与其周围氢原子中的一个发生联系, 形成一个单电子键, 即 H_2^+ 键, 所以无论 H_n^+ 中的 n 为多少, 其键长应是基本同于 H_2^+ 的键长, 且 $n \geq 9$ 后, H_n^+ 团簇更趋于保持电中性, 因而试验上制备 H_n^+ 是完全可能的, 这些结果及规律使我们对 H_n^+ 团簇有更深的认识, 这对金属氢的形成与稳定性研究是非常有益的。

苟清泉教授提出的 MACQM 方法, 在计算 H_n 和 H_n^+ 团簇能量时取得了成功。随后, 他又预言 H_n^- 同样能以 H_n 相似的几何构型而稳定存在。为了证明这一预言, 其科研小组在 H_n 和 H_n^+ 团簇的研究之后, 利用 MACQM 方法, 研究了负氢离子 H^- 与周围 $(n-1)$ 个氢原子相互作用形成的负氢离子团簇 H_n^- , 先后开展了 H_5^- 、 H_7^- 、 H_9^- 和 H_{13}^- 的结构和能量的理论计算工作^[94-96]。在 H_n^- 团簇中, 当中心位置处氢原子吸引一个外加电子而成为 H^- 时, 就会瞬时地分别与周围的 $(n-1)$ 个氢原子逐一成键, 形成 $(n-1)$ 个瞬时的 H_2^- , 它们围绕中心共振, 从而形成 H_n^- 团簇。通过理论计算, 结果表明: 对称性高的负离子团簇 H_n^- 有较高的稳定性。 $n=5, 7, 9, 13$ 的正四面体、正八面体、体心立方、正二十面体中心结构负氢离子团簇 H_n^- 均能稳定存在, 随着团簇原子数的增加, 单个原子的平均结合能增大, 稳定性增强, 其中正二十面体中心结构负离子团簇 H_{13}^- 最稳定。负离子团簇 H_n^- 中性氢原子团簇 H_n 可以俘获一个电子而形成结构基本相同的负氢离子团簇 H_n^- , 从而证明了苟清泉教授提出的 H_n^- 能稳定存在的预言的正确性。

紧接着, 该课题组采用了简单的变分波函数和简单的准原子实模型对 He_2^+ 进行了研究, 得到了比 F.A. Gianturco 等人^[97]用 MCPF、CEPA-SD 和 BH&HLYP 等方法计算得到的结合能更接近实验值, 为 He_n^+ 团簇的研究打下了基础。利用单电子共振于两个 He^+ 之间的成键模型, 计算了 He_n^+ ($n=3, 5, 7, 9, 13$) 团簇离子的能

量曲线和结合能^[98-102]，结果表明：以 He^+ 为中心的对称结构要比 M. Rosi 和 Charles W. Bauschlicher^[103] 认为的正电荷位于两个 He 原子上，在 He_2^+ 之间形成强键，然后把 He_2^+ 作为一个整体与其它 He 原子相互作用，其它原子以它们为中心靠极化作用进行叠加的模型的结合能更高，稳定性更好。

3.2 MACQM 方法的基本理论

在包含 N 个原子的团簇中，某两个原子的电子瞬时配对形成共价键，用 ψ_i 表示此状态， ψ_i 为第 i 个通道的通道波函数，设此状态有 K 个，则整个体系的状态波函数为：

$$\psi = \sum_{i=1}^K C_i \psi_i \quad (3-1)$$

对于不同的 ψ_i 可将体系的 Hamiltonian \hat{H} 表示为：

$$\hat{H} = \hat{H}^{(i)} + \hat{V}^{(i)} \quad (3-2)$$

其中 $\hat{H}^{(i)}$ 为第 i 通道的 Hamiltonian， $\hat{V}^{(i)}$ 为第 i 通道的相互作用势。

对于每一个通道有：

$$\hat{H}^{(i)} \psi_i = E_i \psi_i \quad (3-3)$$

若 ψ_i 为归一化波函数，则由 (3-3) 式有：

$$E_i = \int \psi_i^* \hat{H}^{(i)} \psi_i d\tau \quad (3-4)$$

将 (3-1) — (3-3) 代入 Schrödinger 方程：

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (3-5)$$

得：

$$\begin{aligned} (\hat{H}^{(i)} + \hat{V}^{(i)}) \sum_{i=1}^K C_i \psi_i &= E \sum_{i=1}^K C_i \psi_i \\ \sum_{i=1}^K C_i E_i \psi_i + \hat{V}^{(i)} \sum_{i=1}^K C_i \psi_i &= E \sum_{i=1}^K C_i \psi_i \\ \sum_{i=1}^K C_i (E_i - E) \psi_i + \sum_{i=1}^K \hat{V}^{(i)} C_i \psi_i &= 0 \end{aligned} \quad (3-6)$$

$$\text{又：} \sum_{i=1}^K \hat{V}^{(i)} C_i \psi_i = \sum_{j=1}^K \hat{V}^{(j)} C_j \psi_j$$

故 (3-6) 式可改写成：

$$\begin{vmatrix} E_1 + W_{11}V_{11}^{(1)} - E & W_{12}V_{12}^{(2)} & \dots & W_{1K}V_{1K}^{(K)} \\ W_{21}V_{21}^{(1)} & E_2 + W_{22}V_{22}^{(2)} - E & \dots & W_{2K}V_{2K}^{(K)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ W_{K1}V_{K1}^{(1)} & W_{K2}V_{K2}^{(2)} & \dots & E_K + W_{KK}V_{KK}^{(K)} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3-15)$$

由此久期方程即可解出体系的能量本征值 E 。

由(3-8)式可知,满足此式的矩阵 W_{ij} 的选择方式有很多种,但如何选择 W_{ij} 才能反映物理本质是解决问题的关键所在,同时也是该理论的可变之处。

由耦合方程(3-12)可以看出, W_{ij} 反应了 $V_{ii}^{(i)}$ 和 $V_{ij}^{(j)}$ 各项的相对贡献。而由 $V^{(i)}$ 的定义可知 $V_{ii}^{(i)}$ 包含库仑相互作用, $V_{ij}^{(j)}$ 包含交换相互作用,故 W_{ij} 同时包含了库仑相互作用和交换相互作用的贡献。

MACQM 选取的 W 矩阵元 W_{ij} 具有如下形式:

$$W_{ii} = \frac{\sum_{i=1}^K |V_{ii}^{(i)}|}{\sum_{i=1}^K |V_{ii}^{(i)}| + \left[\sum_{j=1}^K |V_{ij}^{(j)}| + \sum_{i=1}^K |V_{ji}^{(i)}| \right]}, \quad i = j \quad (3-16)$$

$$W_{ij} = \frac{|V_{ij}^{(j)}| + |V_{ji}^{(i)}|}{\sum_{i=1}^K |V_{ii}^{(i)}| + \left[\sum_{j=1}^K |V_{ij}^{(j)}| + \sum_{i=1}^K |V_{ji}^{(i)}| \right]}, \quad i \neq j \quad (3-17)$$

体系的能量本征值方程:

$$\det[(E_i - E)\delta_{ij} + W_{ij}V_{ij}^{(j)}] = 0 \quad (3-18)$$

通过(3-16)、(3-17)式,计算出耦合矩阵元 W_{ii} 和 W_{ij} , 带入(3-18)式,利用 Jacobi 求矩阵本征值的方法,即可求出久期方程(3-15)式的最低能量解 E 。

3.3 公式推导

为了计算方便,引入下列记号:

A 表示 1s 电子波函数, A' 表示 2s 电子波函数, u_1 表示 1s 电子波函数的有效轨道指数, u_2 表示 2s 电子波函数的有效轨道指数。

$$\begin{aligned}
 \langle A(i) | -\frac{1}{r_b} | C(i) \rangle &= \langle A | B | C \rangle \\
 \langle A(i)B(j) | \frac{1}{r_{ij}} | C(i)D(j) \rangle &= (A, B, C, D) \\
 S(\overline{AB}) &= \langle A'(i) | B'(i) \rangle = \langle A' | B' \rangle
 \end{aligned} \tag{3-19}$$

为了编程的方便，我们引入几个有用的函数：

$$I(n, a) = \frac{n!}{a^{n+1}} \tag{3-20}$$

$$F(n, a) = \int_1^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n! e^{-a}}{a^{n+1}} \sum_{k=0}^n \frac{a^k}{k!} \tag{3-21}$$

$$\begin{aligned}
 F(n, a, m, b) &= \int_1^\infty x^n e^{-ax} dx \int_1^1 y^m e^{-by} dy \\
 &= F(n, a) [(-1)^{m+1} F(m, -b) - F(m, b)]
 \end{aligned} \tag{3-22}$$

在计算 $V_u^{(i)}$ 和 $V_y^{(i)}$ 矩阵以及 E_i 的过程中，会遇到单中心积分、双中心积分以及多中心积分，现分别讨论之。

3.3.1 单中心积分

(1) 动能积分

1s 电子动能积分

$$\langle A | -\frac{1}{2} \nabla^2 | A \rangle = -2u_1^3 [-2u_1 I(1, 2u_1) + u_1^2 I(2, 2u_1)] \tag{3-23}$$

2s 电子动能积分

$$\langle A' | -\frac{1}{2} \nabla^2 | A' \rangle = -\frac{2u_2^5}{3} [2I(2, 2u_2) - 4u_2 I(3, 2u_2) + u_2^2 I(4, 2u_2)] \tag{3-24}$$

(2) 电子—核的吸引能积分

1s 电子—核的吸引能积分

$$\langle A | A | A \rangle = -4u_1^3 \cdot Z \cdot I(1, 2u_1) \tag{3-25}$$

2s 电子—核的吸引能积分

$$\langle A' | A' | A' \rangle = -\frac{4u_2^5}{3} \cdot Z \cdot I(3, 2u_2) \tag{3-26}$$

(3) 电子-电子相互作用能积分

同核 1s-1s 电子相互作用能积分

$$(A, A, A, A) = 4u_1^3 [I(1, 2u_1) - I(1, 4u_1) - u_1 I(2, 4u_1)] \quad (3-27)$$

同核 1s-2s 电子相互作用能积分

$$(A, A', A, A') = \frac{4u_2^5}{3} [I(3, 2u_2) - I(3, 2u_1 + 2u_2) - u_1 I(4, 2u_1 + 2u_2)] \quad (3-28)$$

3.3.2 双中心积分

双中心积分就是当有两个原子核存在时，如何计算原子轨道间的重叠积分、电子动能积分、电子-核的吸引能积分以及电子-电子相互作用能积分，除电子-电子的交换积分外，采用椭球坐标，以上各积分均可用函数 $F(n, a, m, b)$ 将其解析结果表示出来。

(1) 重叠积分

$$\begin{aligned} S(AB) &= \langle A' | B' \rangle \\ &= \frac{(u_2 R_{AB})^5}{48} [F(4, u_2 R_{AB}, 0, 0) - 2F(2, u_2 R_{AB}, 2, 0) + F(0, u_2 R_{AB}, 4, 0)] \end{aligned}$$

$$\text{其中 } R_{AB} = \sqrt{(A_x - B_x)^2 + (A_y - B_y)^2 + (A_z - B_z)^2} \quad (3-29)$$

(2) 电子动能积分

$$\begin{aligned} \langle A | -\frac{1}{2} \nabla^2 | B \rangle &= -\frac{u_2^5}{3} \left\{ \frac{R_{AB}^3}{4} [F(2, u_2 R_{AB}, 0, 0) + 2F(1, u_2 R_{AB}, 1, 0) + F(0, u_2 R_{AB}, 2, 0)] \right. \\ &\quad - \frac{u_2 R_{AB}^4}{4} [F(3, u_2 R_{AB}, 0, 0) - F(1, u_2 R_{AB}, 2, 0) + F(2, u_2 R_{AB}, 1, 0) - F(0, u_2 R_{AB}, 3, 0)] \\ &\quad \left. + \frac{u_2^2 R_{AB}^5}{32} [F(4, u_2 R_{AB}, 0, 0) - 2F(2, u_2 R_{AB}, 2, 0) + F(0, u_2 R_{AB}, 4, 0)] \right\} \quad (3-30) \end{aligned}$$

(3) 电子-核的吸引能积分

$$\begin{aligned} \langle A' | B | A' \rangle &= \frac{u_2^5 R_{AB}^4 Z}{24} [F(3, u_2 R_{AB}, 0, -u_2 R_{AB}) - 3F(2, u_2 R_{AB}, 1, -u_2 R_{AB}) \\ &\quad + 3F(1, u_2 R_{AB}, 2, -u_2 R_{AB}) - F(0, u_2 R_{AB}, 3, -u_2 R_{AB})] \quad (3-31) \end{aligned}$$

$$\langle A' | A | B \rangle = \frac{u_2^5 R_{AB}^4 Z}{24} [F(3, u_2 R_{AB}, 0, 0) - F(2, u_2 R_{AB}, 1, 0) - F(1, u_2 R_{AB}, 2, 0) + F(0, u_2 R_{AB}, 3, 0)] \quad (3-32)$$

(4) 电子-电子相互作用能积分

电子-电子库仑积分

$$\begin{aligned} (A, B, A, B) = & \frac{u_1^3 R_{AB}^2}{2} \{ F(1, u_1 R_{AB}, 0, -u_1 R_{AB}) - F(0, u_1 R_{AB}, 1, -u_1 R_{AB}) \\ & - [F(1, 2u_1 R_{AB}, 0, 0) - F(0, 2u_1 R_{AB}, 1, 0)] \\ & + \frac{u_1 R_{AB}}{2} (F(2, 2u_1 R_{AB}, 0, 0) - F(0, 2u_1 R_{AB}, 2, 0)) \} \end{aligned} \quad (3-33)$$

$$\begin{aligned} (A, B', A, B') = & \frac{u_2^5 R_{AB}^4}{24} \{ F(3, u_2 R_{AB}, 0, -u_2 R_{AB}) - 3F(2, u_2 R_{AB}, 1, -u_2 R_{AB}) \\ & + F(1, u_2 R_{AB}, 2, -u_2 R_{AB}) - F(0, u_2 R_{AB}, 3, -u_2 R_{AB}) \\ & - [F(3, (u_1 + u_2) R_{AB}, 0, (u_1 - u_2) R_{AB}) - 3F(2, (u_1 + u_2) R_{AB}, 1, (u_1 - u_2) R_{AB}) \\ & + 3F(1, (u_1 + u_2) R_{AB}, 2, (u_1 - u_2) R_{AB}) - F(0, (u_1 + u_2) R_{AB}, 3, (u_1 - u_2) R_{AB}) \\ & + \frac{u_1 R_{AB}}{2} (F(4, (u_1 + u_2) R_{AB}, 0, (u_1 - u_2) R_{AB}) - 3F(3, (u_1 + u_2) R_{AB}, 1, (u_1 - u_2) R_{AB}) \\ & + 3F(2, (u_1 + u_2) R_{AB}, 2, (u_1 - u_2) R_{AB}) - F(1, (u_1 + u_2) R_{AB}, 3, (u_1 - u_2) R_{AB}) \\ & + F(3, (u_1 + u_2) R_{AB}, 1, (u_1 - u_2) R_{AB}) - 3F(2, (u_1 + u_2) R_{AB}, 2, (u_1 - u_2) R_{AB}) \\ & + 3F(1, (u_1 + u_2) R_{AB}, 3, (u_1 - u_2) R_{AB}) - F(0, (u_1 + u_2) R_{AB}, 4, (u_1 - u_2) R_{AB})) \} \end{aligned} \quad (3-34)$$

$$\begin{aligned} (A', B', A', B') = & \frac{u_2^5 R_{AB}^4}{24} \{ F(3, u_2 R_{AB}, 0, -u_2 R_{AB}) - 3F(2, u_2 R_{AB}, 1, -u_2 R_{AB}) \\ & + 3F(1, u_2 R_{AB}, 2, -u_2 R_{AB}) - F(0, u_2 R_{AB}, 3, -u_2 R_{AB}) \\ & - [F(3, 2u_2 R_{AB}, 0, 0) - 3F(2, 2u_2 R_{AB}, 1, 0) + 3F(1, 2u_2 R_{AB}, 2, 0) - F(0, 2u_2 R_{AB}, 3, 0)] \\ & + \frac{3u_2 R_{AB}}{4} [F(4, 2u_2 R_{AB}, 0, 0) - 2F(3, 2u_2 R_{AB}, 1, 0) + F(1, 2u_2 R_{AB}, 3, 0) \\ & - F(0, 2u_2 R_{AB}, 4, 0)] + \frac{u_2^2 R_{AB}^2}{4} [F(5, 2u_2 R_{AB}, 0, 0) - F(4, 2u_2 R_{AB}, 1, 0) \\ & - 2F(3, 2u_2 R_{AB}, 2, 0) + 2F(2, 2u_2 R_{AB}, 3, 0) + F(1, 2u_2 R_{AB}, 4, 0) - F(0, 2u_2 R_{AB}, 5, 0)] \\ & + \frac{u_2^3 R_{AB}^3}{24} [F(6, 2u_2 R_{AB}, 0, 0) - 3F(4, 2u_2 R_{AB}, 2, 0) + 3F(2, 2u_2 R_{AB}, 3, 0) \\ & - F(0, 2u_2 R_{AB}, 6, 0)] \} \end{aligned} \quad (3-35)$$

电子-电子混合积分

$$\begin{aligned}
 (A, B', A, A') = & \frac{u_2^5 R^4}{24} \{ F(3, u_2 R, 0, 0) - F(2, u_2 R, 1, 0) - F(1, u_2 R, 2, 0) + F(0, u_2 R, 3, 0) \\
 & - [F(3, (u_1 + u_2) R, 0, u_1 R) - F(2, (u_1 + u_2) R, 1, u_1 R) \\
 & - F(1, (u_1 + u_2) R, 2, u_1 R) + F(0, (u_1 + u_2) R, 3, u_1 R)] \\
 & + \frac{u_1 R}{2} (F(4, (u_1 + u_2) R, 0, u_1 R) - 2F(2, (u_1 + u_2) R, 2, u_1 R) \\
 & + F(0, (u_1 + u_2) R, 4, u_1 R)) \} \quad (3-36)
 \end{aligned}$$

电子-电子交换积分 (A', B', B', A')

双中心电子与电子的交换积分的计算, 选用六个 GTO 拟合一个标准化的 STO, 然后利用 GTO 乘积定理进行计算。

非标准化的 1s 型 Slater 波函数可拟合为:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{1s}(u_1, r) &= \left(\frac{u_1^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-u_1 r) \\
 &= \sum_{i=1}^6 C_i X_{1s}(\beta_i, r) \quad , \beta_i = u_1^2 \alpha_i
 \end{aligned} \quad (3-37)$$

其中: $X_{1s}(\beta_i, r) = \left(\frac{2\beta_i}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\beta_i r^2)$

C_i, α_i 均为拟合系数, 可查表获得^[104]

非标准化的 2s Slater 函数可拟合为:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{2s}(u_2, r) &= \left(\frac{u_2^5}{3\pi} \right)^{1/2} r \exp(-u_2 r) \\
 &= \sum_{i=1}^6 C'_i X_{1s}(\beta'_i, r) \quad , \beta'_i = u_2 \alpha'_i
 \end{aligned} \quad (3-38)$$

其中: $X_{1s}(\beta'_i, r) = \left(\frac{2\beta'_i}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\beta'_i r^2)$

C'_i, α'_i 均为拟合系数, 可查表获得^[105]

因此:

$$\begin{aligned}\Phi_{1s}(u_1, r_A) &= \sum_{i=1}^6 C_i X_{1s}(\beta_i, r_A) \\ \Phi_{1s}(u_1, r_B) &= \sum_{i=1}^6 C_i X_{1s}(\beta_i, r_B)\end{aligned}\quad (3-39)$$

$$\begin{aligned}\Phi_{2s}(u_2, r_A) &= \sum_{i=1}^6 C'_i X_{1s}(\beta'_i, r_A) \\ \Phi_{2s}(u_2, r_B) &= \sum_{i=1}^6 C'_i X_{1s}(\beta'_i, r_B)\end{aligned}\quad (3-40)$$

根据以上推导得:

$$\begin{aligned}\langle A'B', B'A' \rangle &= 16 \sum_{i,j,k,l} C_i C_j C_k C_l \pi^{-1} (\beta_i \beta_j \beta_k \beta_l)^{1/4} \frac{1}{(\beta_i + \beta_k)(\beta_j + \beta_l) \sqrt{\beta_i + \beta_j + \beta_k + \beta_l}} \\ &\quad \cdot \exp \left[-\frac{\beta_i \beta_k}{\beta_i + \beta_k} R_{AB}^2 - \frac{\beta_j \beta_l}{\beta_j + \beta_l} R_{AB}^2 \right]\end{aligned}\quad (3-41)$$

3.3.3 三中心积分

(1) 电子与核的库仑积分 $\langle A|C|B \rangle$

$$\langle A|C|B \rangle = -Z \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_i C_j \left(\frac{4\beta_i \beta_j}{\pi^2} \right)^{1/4} \exp \left(-\frac{\beta_i \beta_j}{\beta_i + \beta_j} \overline{AB}^2 \right) F_0 \left[(\beta_i + \beta_j) \overline{PC}^2 \right] \quad (3-42)$$

式中, \overline{AB} , \overline{PC} 分别为 AB 和 PC 的距离, P 为 A 和 B 两核中心的合并点。

$$\left. \begin{aligned}\overline{AB} &= \sqrt{(A_x - B_x)^2 + (A_y - B_y)^2 + (A_z - B_z)^2} \\ \overline{PC} &= \sqrt{(P_x - C_x)^2 + (P_y - C_y)^2 + (P_z - C_z)^2} \\ P_x &= \frac{\beta_i A_x + \beta_j B_x}{\beta_i + \beta_j} \\ P_y &= \frac{\beta_i A_y + \beta_j B_y}{\beta_i + \beta_j} \\ P_z &= \frac{\beta_i A_z + \beta_j B_z}{\beta_i + \beta_j}\end{aligned}\right\} \quad (3-43)$$

$F_0(w)$ 用 Padé 近似表达式:

$$F_0(w) = \left[\frac{a_0 + a_1 w + a_2 w^2 + \dots + a_5 w^5}{1 + b_1 w + b_2 w^2 + \dots + b_6 w^6} \right]^{1/2} \quad (0 \leq w \leq 16.3578)$$

$$F_0(w) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{w}} \quad (w > 16.3578) \quad (3-44)$$

a_i, b_j 为拟合系数, 其拟合参数可参见相关的量子化学书^[105]。

(2) 电子与电子相互作用能积分 (A, B', A, C')

$$\begin{aligned} (A, B', A, C') = & \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l C_i C_j C_k C_l \left(\frac{2^4 \beta_i \beta_j \beta_k \beta_l}{\pi^4} \right)^{3/4} \\ & \cdot \frac{(\beta_i + \beta_k)(\beta_j + \beta_l) \sqrt{\beta_i + \beta_k + \beta_j + \beta_l}}{2\pi^{3/2}} \\ & \cdot \exp \left[-\frac{\beta_j \beta_l}{\beta_j + \beta_l} \overline{BC}^2 \right] \\ & \cdot F_0 \left(\frac{(\beta_i + \beta_k)(\beta_j + \beta_l)}{\beta_i + \beta_k + \beta_j + \beta_l} \overline{PA}^2 \right) \end{aligned} \quad (3-45)$$

式中, \overline{BC} , \overline{PA} 分别为 BC 和 PA 的距离, P 为 B 和 C 两核中心的合并点。

$$\begin{aligned} \overline{BC} &= \sqrt{(B_x - C_x)^2 + (B_y - C_y)^2 + (B_z - C_z)^2} \\ \overline{PA} &= \sqrt{(P_x - A_x)^2 + (P_y - A_y)^2 + (P_z - A_z)^2} \\ P_x &= \frac{\beta_j B_x + \beta_l C_x}{\beta_j + \beta_l} \\ P_y &= \frac{\beta_j B_y + \beta_l C_y}{\beta_j + \beta_l} \\ P_z &= \frac{\beta_j B_z + \beta_l C_z}{\beta_j + \beta_l} \end{aligned} \quad (3-46)$$

3.3.4 四中心积分 (A', B', C', D')

$$\begin{aligned} (A', B', C', D') = & \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l C_i C_j C_k C_l \left(\frac{2^4 \beta_i \beta_j \beta_k \beta_l}{\pi^4} \right)^{3/4} \\ & \cdot \frac{(\beta_i + \beta_k)(\beta_j + \beta_l) \sqrt{\beta_i + \beta_k + \beta_j + \beta_l}}{2\pi^{3/2}} \\ & \cdot \exp \left[-\frac{\beta_i \beta_k}{\beta_i + \beta_k} \overline{AC}^2 - \frac{\beta_j \beta_l}{\beta_j + \beta_l} \overline{BD}^2 \right] \\ & \cdot F_0 \left(\frac{(\beta_i + \beta_k)(\beta_j + \beta_l)}{\beta_i + \beta_k + \beta_j + \beta_l} \overline{PQ}^2 \right) \end{aligned} \quad (3-47)$$

式中, $\overline{AC}, \overline{BD}, \overline{PQ}$ 为 AC, BD, PQ 的距离, P 为 A 和 C 两核中心的合并点, Q

为 B 和 D 两核中心的合并点。

$$\left. \begin{aligned} \overline{AC} &= \sqrt{(A_x - C_x)^2 + (A_y - C_y)^2 + (A_z - C_z)^2} \\ \overline{BD} &= \sqrt{(B_x - D_x)^2 + (B_y - D_y)^2 + (B_z - D_z)^2} \\ \overline{PQ} &= \sqrt{(P_x - Q_x)^2 + (P_y - Q_y)^2 + (P_z - Q_z)^2} \\ P_x &= \frac{\beta_i A_x + \beta_k C_x}{\beta_i + \beta_k}, & P_y &= \frac{\beta_i A_y + \beta_k C_y}{\beta_i + \beta_k} \\ P_z &= \frac{\beta_i A_z + \beta_k D_z}{\beta_i + \beta_k}, & Q_x &= \frac{\beta_j B_x + \beta_l D_x}{\beta_j + \beta_l} \\ Q_y &= \frac{\beta_j B_y + \beta_l D_y}{\beta_j + \beta_l}, & Q_z &= \frac{\beta_j B_z + \beta_l D_z}{\beta_j + \beta_l} \end{aligned} \right\} \quad (3-48)$$

第四章 Li_n ($n=2-5$) 团簇的形成机理及结合能计算

4.1 锂原子团簇的研究现状

锂原子是最轻的金属元素，它只包含一个 s 价电子，因此锂原子团簇的研究对于整个金属团簇的研究都有十分重要的意义。目前对锂原子团簇的研究很多，但方法各异，结果也各不相同。在结构的优化上，基本上都是从一定的构型出发，利用不同的近似方法，通过各种量子化学理论，来构造其他结构和进行相关的计算^[100-114]。如：H. O. Beckmann^[106]等人认为 Li_4 是以两个 Li_2 为基础，保持 Li_2 中的两个 Li 原子的核间距不变的情况下，由两个 Li_2 组成 Li_4 团簇，而 Li_6 团簇则是在 Li_2 团簇和 Li_4 团簇的基础上形成。V. Bonačić-Kouteck^[107,108]等在以前计算得到的最稳定的几何结构出发，利用从头算 SCF 几何优化方法，得出了 Li_n ($n=2-7$) 团簇的各种构型，并计算了其电子组态能量及绝热离解势，利用分子动力学 Hartree-Fock 自洽场从头计算通过迭代的方法研究了 Li_5 团簇的结构及动力学性质。Georges Gradet^[110]等研究了 Li_n ($n \leq 20$)，($n \leq 8$) 用 ab initio 方法研究，对 $n > 8$ 的结构优化有三种方式：第一，以五边形结构为基础，向其中增加一个锂原子；第二，以五边形结构为基础，向其中增加两个锂原子；第三，向 Li_{n-1} 团簇中任意增加一个 Li 原子以形成 Li_n 团簇，团簇原子数的增加并不增加五边形的数量。在用密度泛函理论 (DFT) 及从头计算方法进行计算时通常选用的基函数有 6-31G*, 6-31+G*, 6-311G*, 6-311+G* 等，其计算量相当大。

以上的研究均是在量子化学的基础上进行的，我们从物理意义出发，认为微小团簇应该以较高的对称性存在，在本文，我们继续使用 MACQM 方法，利用

简单的波函数和瞬时共价键模型对 Li_2 团簇的结合能进行了计算,得到的结果与实验值相符合得很好,对 Li_3 团簇的正三角形结构, Li_4 团簇的正四面体结构及 Li_5 团簇的正四面体中心结构的形成提出了合理的机理,并对其结合能进行了计算

4.2 Li_2 基态结合能的 MACQM 计算

4.2.1 形成机理

Li_2 分子的核间距为 2.67\AA , 几乎是 H_2 核间距的 4 倍, Li 原子的两个 $1s$ 轨道重叠程度极小, 原子间的键合主要是价电子起作用。因此, 根据改进的排列通道量子力学 (MACQM) 方法, Li_2 分子的成键模型可考虑为: 两个 $2s$ 轨道电子在两个 Li 原子之间来回运动形成共价键。利用简单的变分波函数, 对 Li_2 基态势能曲线进行了计算, 这样既简化了计算, 又解释了 Li_2 分子的成键机理, 对进一步研究 $Li_n (n=3-13)$ 打下基础。

在研究 Li_2 的过程中, 我们采取原子实模型, 内层 $1s$ 电子对成键不起作用, 对成键起作用的只有 $2s$ 电子, 考虑到 $2s$ 电子受 $1s$ 电子的屏蔽作用影响较大, 在计算中把 $2s$ 电子波函数的轨道指数作为变分参数来处理。两个 $2s$ 电子在两个锂原子之间形成共价键, 其成键示意图如右图所示:

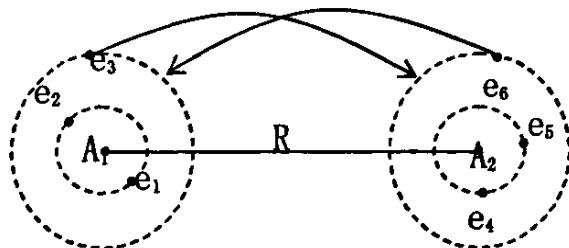


图 4.1 Li_2 分子成键示意图

4.2.2 计算方法

根据以上的模型及 MACQM 方法, Li_2 分子体系可划分为以下两个通道进行计算:

$$\begin{aligned} (1) \quad & A_1(e_1, e_2) A_1'(e_3) + A_2(e_4, e_5) A_2'(e_6) \\ (2) \quad & A_1(e_1, e_2) A_1'(e_6) + A_2(e_4, e_5) A_2'(e_3) \end{aligned} \quad (4-1)$$

相应的通道波函数为:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= A_1(e_1, e_2) A_2(e_4, e_5) A'_1(e_3) A'_2(e_6) \\ \psi_2 &= A_1(e_1, e_2) A_2(e_4, e_5) A'_1(e_6) A'_2(e_3)\end{aligned}\quad (4-2)$$

波函数的选取如下:

$$\begin{aligned}A_\alpha(e_i, e_j) &= \frac{\mu^3}{\pi} \exp[-\mu(r_{A_\alpha, i} + r_{A_\alpha, j})] \\ A_\alpha(e_k) &= \left(\frac{\mu'^3}{3\pi}\right)^{1/2} r_{A_\alpha, k} \exp(-\mu' r_{A_\alpha, k})\end{aligned}\quad (4-3)$$

$$\mu = 2.6906, \quad \mu' = 0.489$$

其中, i, j, k 表示电子, $A_\alpha(e_i, e_j)$ 是位于 A_α 处内层的两个 $1s$ 电子的乘积波函数, $A'_\alpha(e_k)$ 是形成共价键的 $2s$ 电子波函数, μ 是锂原子 $1s$ 轨道波函数的轨道指数, μ' 是锂原子 $2s$ 轨道波函数的轨道指数。

在 Born-Oppenheimer 近似下, Li_2 体系的非相对论哈密顿量为:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^6 \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{Z}{r_{A_1, i}} + \frac{Z}{r_{A_2, i}} \right) + \sum_{i < j}^6 \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z^2}{R} \quad (4-4)$$

相应的通道哈密顿 $H^{(i)}$ 和通道相互作用势 $V^{(i)}$ 分别为:

$$H^{(1)} = -\sum_{i=1}^6 \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^3 \frac{Z}{r_{A_1, i}} - \sum_{i=4}^6 \frac{Z}{r_{A_2, i}} + \sum_{j=2}^6 \sum_{i < j=1}^5 \frac{1}{r_{ij}} \quad (4-5)$$

$$V^{(1)} = \hat{H} - H^{(1)}$$

$$H^{(2)} = -\sum_{i=1}^6 \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^2 \frac{Z}{r_{A_1, i}} - \sum_{i=3}^5 \frac{Z}{r_{A_2, i}} - \frac{Z}{r_{A_1, 6}} - \frac{Z}{r_{A_2, 3}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{16}} + \frac{1}{r_{26}} + \frac{1}{r_{34}} + \frac{1}{r_{35}} + \frac{1}{r_{45}} \quad (4-6)$$

$$V^{(2)} = \hat{H} - H^{(2)}$$

令:

$$H_u^{(i)} = \int \psi_i^* H^{(i)} \psi_i d\tau, \quad V_u^{(i)} = \int \psi_i^* V^{(i)} \psi_i d\tau, \quad V_y^{(j)} = \int \psi_j^* V^{(j)} \psi_j d\tau \quad (4-7)$$

根据 Li_2 分子的对称性可知:

$$H_{11}^{(1)} = H_{22}^{(2)}, \quad V_{11}^{(1)} = V_{22}^{(2)}, \quad V_{12}^{(2)} = V_{21}^{(1)} \quad (4-8)$$

定义:

$$\varepsilon = H_{11}^{(1)} = H_{22}^{(2)}, \quad \chi = V_{11}^{(1)} = V_{22}^{(2)}, \quad y = V_{12}^{(2)} = V_{21}^{(1)} \quad (4-9)$$

根据矩阵元 W 的定义:

$$W_{ij} = \frac{|V_{ij}^{(j)}| + |V_{ji}^{(i)}|}{\sum_{i=1}^k |V_u^{(i)}| + \sum_{j=1}^k |V_j^{(j)}| + \sum_{i=1}^k |V_{ji}^{(i)}|} \quad (i \neq j), \quad \sum_{i=1}^k W_{ij} = \sum_{j=1}^k W_{ij} = 1 \quad (4-10)$$

通道耦合矩阵的形式为:

$$W = \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{bmatrix}, \quad \alpha + \beta = 1 \quad \text{其中: } \beta = \frac{y}{2\chi + y} \quad (4-11)$$

由通道耦合方程可得 Li_2 分子体系的能量本征方程:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon + \alpha\chi - E & \beta y \\ \beta y & \varepsilon + \alpha\chi - E \end{bmatrix} = 0 \quad (4-12)$$

其具有物理意义的最低能量解为:

$$E = \varepsilon + \alpha\chi + \beta y \quad (4-13)$$

其中:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 4\langle A | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A \rangle + 2\langle A' | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A' \rangle + 4\langle A | A | A \rangle + 2\langle A' | A | A' \rangle + 2\langle A, A, A, A \rangle + 4\langle A, A', A, A' \rangle \\ \chi &= 2\langle A_2 | A | A_2 \rangle + 2\langle A | A_2 | A \rangle + \langle A' | A_2 | A' \rangle + \langle A_2' | A | A_2' \rangle + 4\langle A, A_2, A, A_2 \rangle + 2\langle A, A_2', A, A_2' \rangle + 2\langle A', A_2, A', A_2 \rangle \\ &\quad + J_{22}(A', A_2', A', A_2') + \frac{Z^2}{R} \\ y &= 2\langle A_2 | A | A_2 \rangle \cdot S^2 + 2\langle A | A_2 | A \rangle \cdot S^2 + \langle A' | A | A_2' \rangle \cdot S + \langle A' | A_2 | A' \rangle \cdot S + 4\langle A, A_2, A, A_2 \rangle \cdot S^2 + 2\langle A, A_2', A, A_2' \rangle \cdot S \\ &\quad + 2\langle A', A_2, A', A_2 \rangle \cdot S + \langle A', A_2', A_2', A' \rangle + \frac{Z^2}{R} \cdot S^2 \end{aligned}$$

4.2.3 计算结果与讨论

在利用以上各式计算能量时, 所定义的积分中, 除 (A', B', B', A) 需用 ST0—6G 展开计算外, (其展开系数取自文献[104]), 其余各积分均可用椭球坐标直接计算。根据以上推导结果, 自编程序对 Li_2 分子体系能量进行计算, 将其计算结果列于表 4.1, 能量 E 随锂原子间核间距 R 变化的曲线见图 4.2 所示。

表 4.1 Li_2 团簇能量随核间距 R 的变化

$R(\alpha_0)$	$E(a.u.)$	$R(\alpha_0)$	$E(a.u.)$	$R(\alpha_0)$	$E(a.u.)$
0.10	50.39699	5.00	-14.88936	5.33	-14.88906
1.00	-14.22088	5.01	-14.88936	5.34	-14.88904
2.00	-14.67421	5.02	-14.88936	5.35	-14.88901
3.00	-14.81137	5.03	-14.88936	5.36	-14.88899
4.00	-14.87661	5.04	-14.88937	5.37	-14.88897
4.10	-14.88155	5.05	-14.88937	5.38	-14.88894
4.20	-14.88588	5.06	-14.88937	5.39	-14.88892
4.30	-14.88767	5.07	-14.88937	5.40	-14.88889
4.40	-14.88789	5.08	-14.88936	5.50	-14.88859
4.50	-14.88822	5.09	-14.88936	5.60	-14.88824
4.60	-14.88856	5.10	-14.88936	5.35	-14.88901
4.70	-14.8889	5.11	-14.88935	5.36	-14.88899
4.80	-14.8891	5.13	-14.88934	5.37	-14.88897
4.81	-14.88913	5.14	-14.88933	5.38	-14.88894
4.82	-14.88914	5.15	-14.88933	5.39	-14.88892
4.83	-14.88916	5.16	-14.88932	5.40	-14.88889
4.84	-14.88918	5.17	-14.88931	5.50	-14.88859
4.85	-14.88920	5.18	-14.8893	5.60	-14.88824
4.86	-14.88921	5.19	-14.88929	5.70	-14.88782
4.87	-14.88923	5.20	-14.88928	5.80	-14.88736
4.88	-14.88924	5.21	-14.88927	5.90	-14.88685
4.89	-14.88926	5.22	-14.88925	6.00	-14.8863
4.90	-14.88927	5.23	-14.88924	7.00	-14.87955

4.91	-14.88928	5.24	-14.88922	8.00	-14.87262
4.92	-14.88929	5.25	-14.88921	9.00	-14.86695
4.93	-14.88931	5.26	-14.88919	10.0	-14.86285
4.94	-14.88931	5.27	-14.88918	11.0	-14.86011
4.95	-14.88932	5.28	-14.88916	12.0	-14.85839
4.96	-14.88933	5.29	-14.88914	13.0	-14.85736
4.97	-14.88934	5.3	-14.88912	14.0	-14.85676
4.98	-14.88935	5.31	-14.8891	15.0	14.85643
4.99	-14.88935	5.32	-14.8891	16.0	14.85625

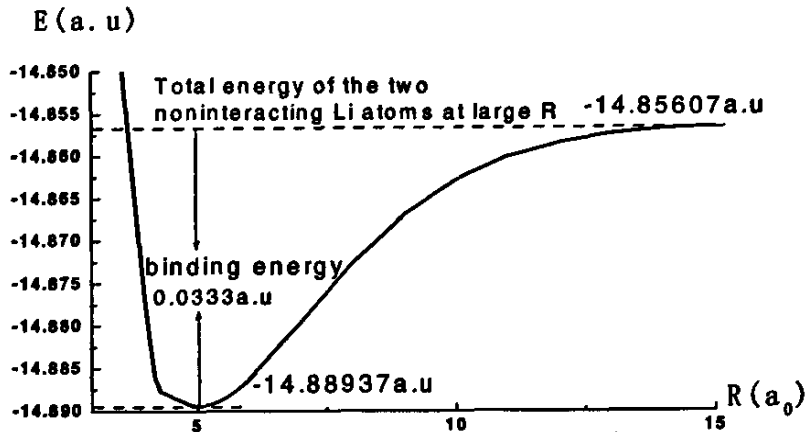


Fig 4.2.The total energy of Li_2 varying with the internuclear distance R

结果显示：在 $R=5.05a_0$ 处能量有极小值 $-14.88937a.u.$ ，由此可得该体系的结合能为 $0.0333a.u.$ 。本文计算结果与其它理论方法的计算结果的比较见表 4.2。

表 4.2 基态 Li_2 分子结合能及平衡间距的比较*

METHOD	D_0 (eV)	R_e (Å)
Expt	1.05	2.6729
MACQM[our work]	0.90632	2.6723
PACQM ^[117]	0.7897	2.69882
VWN/cc-pV5Z	1.024	2.714
VWN	0.94	2.763
PVS	0.51	2.744
BP86	0.81	2.770
BPVS	0.86	2.770
BLAP	0.64	2.835
PW91	0.85	2.753
CNDO ^[117]	14.71	2.179
INDO ^[117]	14.40	2.134

★实验值和其它计算值选至文献[113]。

比较可知：MACQM 方法计算的结果与实验值符合得很好，比半经验方法 CNDO 及 INDO 所得结果要好得多，并且优于 PACQM、PVS、BP86、BPVS、BLAP、PW91 方法，其精确度可与使用 3 个 s 轨道，1 个 p 轨道，1 个 d 轨道函数和 1 个 (721/1/1) 收敛 Gaussian 型函数的 VWN 法所得的结果相当。

Li_2 原子团簇计算的成功，为进一步计算 Li_n ($n > 2$) 体系打下了基础。

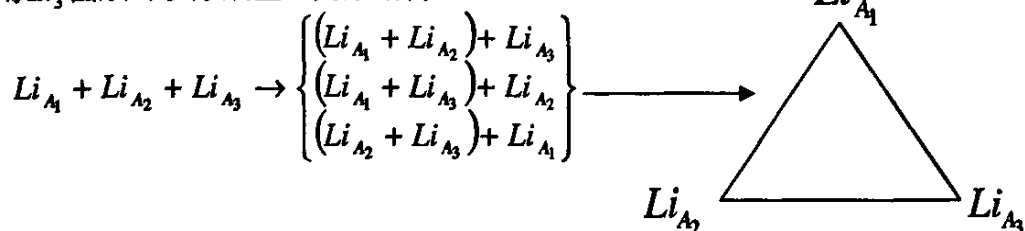
4.3 Li_3 团簇正三角形结构的形成机理及结合能计算

4.3.1 形成机理

RenéFourniner 和 José Luí Martins 等人^[113, 119]研究了由一个 Li 原子和一个 Li_2 分子相互作用形成的等腰三角形 Li_3 团簇，然而我们认为， Li_3 团簇通过三个锂原子之间对称的相互作用能以较强的结合能稳定的形成等边三角形结构。本节我们继续采用苟清泉教授提出的改进的排列通道量子力学 (MACQM) 方法，使用简单的波函数，计算了相对于 Li_3 团簇的原子间距的能量曲线，对正三角形结构的 Li_3 团簇的形成机理和稳定性进行了研究。

我们认为，三个锂原子中的任意一个和另外两个锂原子之间按照下面的规

则 Li_3 团簇可以形成正三角形结构



Li_{A_1} , Li_{A_2} 和 Li_{A_3} 三个锂原子分别位于等边三角形的 A_1 , A_2 和 A_3 三个顶点上, 通过等边三角形的三条边 A_1A_2 , A_1A_3 和 A_2A_3 上形成的共价键连接在一起。其详细的形成机理及结构模型如图 4.3 所示:

如图 4.3 所示, Li_3 正三角形结构未成键时, 三个原子核用 A_1 , A_2 和 A_3 表示, 九个电子分别用 e_1, e_2, e_3 ; e_4, e_5, e_6 ; e_7, e_8, e_9 表示。假设第一个锂原子位于等边三角形的顶点 A_1 处, 其 e_1, e_2 电子位于 1s 轨道, e_3 电子位于 2s 轨道。第二个锂原子位于等边三角形的顶点 A_2 处, 其 e_4, e_5 电子位于 1s 轨道, e_6 电子位于 2s 轨道。第三个锂原子位于等边三角形的顶点 A_3 处, 其 e_7, e_8 电子位于 1s 轨道, e_9 电子位于 2s 轨道。 e_3, e_6, e_9 三个电子分别为三个原子 A_1, A_2 和 A_3 的价电子。在成键过程中, 某一瞬时, 位于 A_1 的原子与位于 A_2 的原子相互作用并且通过 e_3 和 e_6 在位于 A_1 和 A_2 的两个原子之间来回共运动形成共价键 A_1A_2 。同理, 如图 4.3 所示, 其它两个共价键可以以相同的方式陆续地、瞬时地形成。因此, 三个原子通过等边三角形中的三个瞬时共价键相互作用。

假设 $A_1(e_1, e_2)A_1(e_3)$ 表示位于 A_1 的锂原子波函数, $A_2(e_4, e_5)A_2(e_6)$ 表示位于 A_2 的锂原子波函数, 那么键 A_1A_2 的波函数可以表示成:

$$A_1(e_1, e_2)A_2(e_4, e_5)[A_1(e_3)A_2(e_6) + A_1(e_6)A_2(e_3)]$$

同时, 位于 A_3 的锂原子的所有电子属于 A_3 。同理, 可以写出其它两个键的波函数。

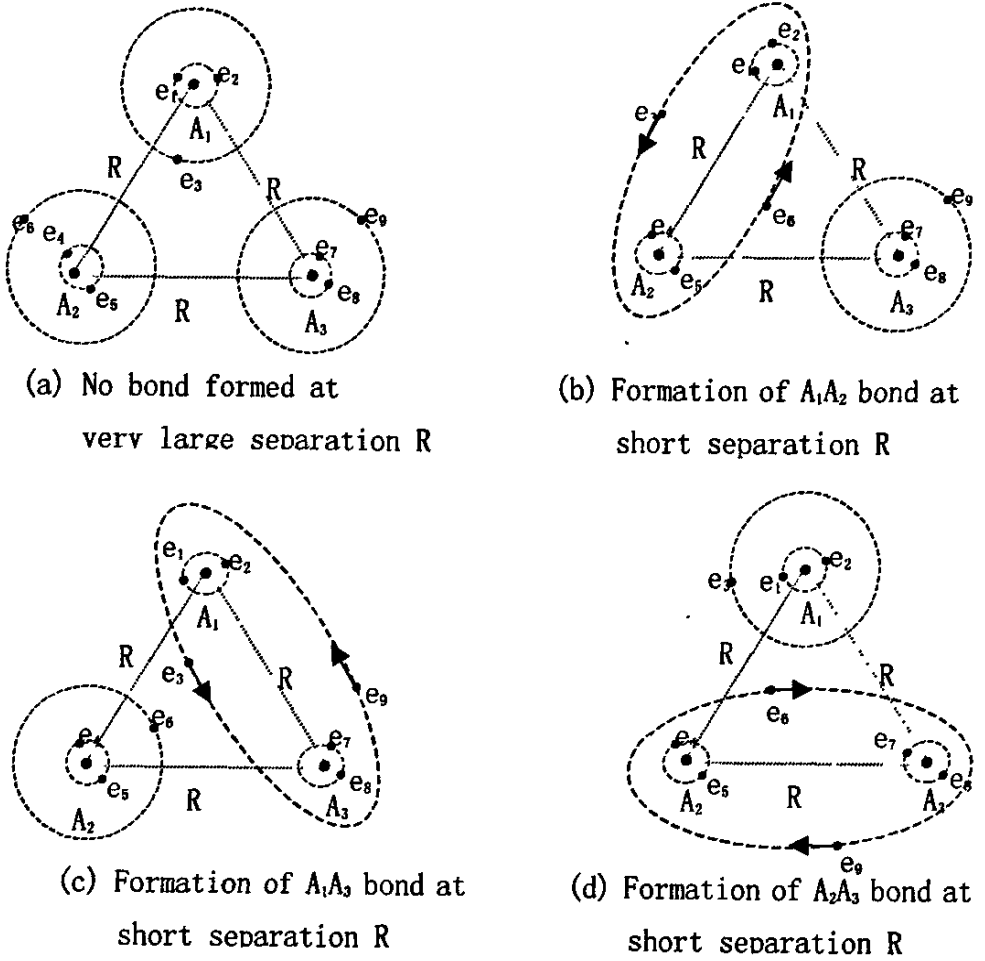


Fig.4.3. The formation of the three instantaneous covalent bonds in the equilateral triangle structure of Li_3 cluster

4.3.2 计算方法

如图 4.3 所示, 在计算体系的总能量时, 选取了三个通道, 第一个通道的波函数由共价键 A_1A_2 的波函数和位于 A_3 的锂原子波函数的乘积组成。所以第一个通道波函数可以表示成:

$$\psi_1 = N_1 A_1(e_1, e_2) A_2(e_4, e_5) A_3(e_7, e_8) A_3(e_9) [A_1(e_3) A_2(e_6) + A_1(e_6) A_2(e_3)] \quad (4-14)$$

同理, 我们可以写出其它两个通道的波函数:

$$\psi_2 = N_2 A_1(e_1, e_2) A_2(e_4, e_5) A_3(e_7, e_8) A_2(e_6) [A_1(e_3) A_3(e_9) + A_1(e_9) A_3(e_3)] \quad (4-15)$$

$$\psi_3 = N_3 A_1(e_1, e_2) A_2(e_4, e_5) A_3(e_7, e_8) A_4(e_3) [A_2(e_6) A_3(e_9) + A_2(e_9) A_3(e_6)] \quad (4-16)$$

其中, N_1, N_2 和 N_3 是归一化系数, 且 $N_1 = N_2 = N_3 = N$ 。

在 Born-oppenheimer 近似下, 系统的非相对论 Hamiltonian 量 \hat{H} 为:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^9 \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^9 \frac{Z}{r_{A\alpha,i}} + \sum_{j>i=1}^9 \frac{1}{r_{i,j}} + \frac{3Z^2}{R} \quad (4-17)$$

其中, R 是两个锂原子核中心距离, Z 是锂原子的核电荷。第一个通道的通道 Hamiltonian $\hat{H}^{(1)}$ 和通道相互作用势 $V^{(1)}$ 分别为:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(1)} &= -\sum_{i=1}^9 \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^6 \frac{Z}{r_{A_1,i}} - \sum_{i=1}^6 \frac{Z}{r_{A_2,i}} - \sum_{i=7}^9 \frac{Z}{r_{A_3,i}} + \sum_{j>i=1}^6 \frac{1}{r_{i,j}} + \sum_{j>i=7}^9 \frac{1}{r_{i,j}} + \frac{Z^2}{R} \\ V^{(1)} &= \hat{H} - \hat{H}^{(1)} = -\sum_{i=7}^9 \frac{Z}{r_{A_1,i}} - \sum_{i=7}^9 \frac{Z}{r_{A_2,i}} - \sum_{i=1}^6 \frac{Z}{r_{A_3,i}} + \sum_{i=1}^6 \sum_{j=7}^9 \frac{1}{r_{i,j}} + \frac{2Z^2}{R} \end{aligned} \quad (4-18)$$

同理, 可以写出其他两个通道的通道 Hamiltonians $\hat{H}^{(2)}, \hat{H}^{(3)}$ 和通道相互作用势 $V^{(2)}, V^{(3)}$ 。

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(2)} &= -\sum_{i=1}^9 \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^3 \frac{Z}{r_{A_1,i}} - \sum_{i=4}^6 \frac{Z}{r_{A_2,i}} - \sum_{i=7}^9 \frac{Z}{r_{A_3,i}} - \sum_{i=7}^9 \frac{Z}{r_{A_1,i}} - \sum_{i=1}^3 \frac{Z}{r_{A_3,i}} \\ &\quad + \sum_{j>i=1}^3 \frac{1}{r_{i,j}} + \sum_{j>i=4}^6 \frac{1}{r_{i,j}} + \sum_{j>i=7}^9 \frac{1}{r_{i,j}} + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=7}^9 \frac{1}{r_{i,j}} + \frac{Z^2}{R} \\ V^{(2)} &= \hat{H} - \hat{H}^{(2)} = -\sum_{i=4}^6 \frac{Z}{r_{A_1,i}} - \sum_{i=1}^3 \frac{Z}{r_{A_2,i}} - \sum_{i=7}^9 \frac{Z}{r_{A_3,i}} - \sum_{i=4}^6 \frac{Z}{r_{A_3,i}} + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=4}^6 \frac{1}{r_{i,j}} + \sum_{i=4}^6 \sum_{j=7}^9 \frac{1}{r_{i,j}} + \frac{2Z^2}{R} \end{aligned} \quad (4-19)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(3)} &= -\sum_{i=1}^9 \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^3 \frac{Z}{r_{A_1,i}} - \sum_{i=4}^6 \frac{Z}{r_{A_2,i}} - \sum_{i=4}^6 \frac{Z}{r_{A_3,i}} + \sum_{j>i=4}^6 \frac{1}{r_{i,j}} + \sum_{j>i=1}^3 \frac{1}{r_{i,j}} + \frac{Z^2}{R} \\ V^{(3)} &= \hat{H} - \hat{H}^{(3)} = -\sum_{i=4}^6 \frac{Z}{r_{A_1,i}} - \sum_{i=1}^3 \frac{Z}{r_{A_2,i}} - \sum_{i=1}^3 \frac{Z}{r_{A_3,i}} + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=4}^6 \frac{1}{r_{i,j}} + \frac{2Z^2}{R} \end{aligned} \quad (4-20)$$

令:

$$H_{\alpha\alpha}^{(\alpha)} = \int \psi_\alpha^* H^{(\alpha)} \psi_\alpha d\tau, \quad V_{\alpha\alpha}^{(\alpha)} = \int \psi_\alpha^* V^{(\alpha)} \psi_\alpha d\tau, \quad V_{\alpha\beta}^{(\beta)} = \int \psi_\alpha^* V^{(\beta)} \psi_\beta d\tau \quad (4-21)$$

Li_3 团簇的正三角形结构属于 D_{3h} 点群, 根据空间对称性, 可以证明下列关系式。

$$H_{11}^{(1)} = H_{22}^{(2)} = H_{33}^{(3)}, \quad V_{12}^{(2)} = V_{13}^{(3)} = V_{23}^{(3)} \quad (4-22)$$

$$V_{11}^{(1)} = V_{22}^{(2)} = V_{33}^{(3)}, \quad V_{\alpha\sigma}^{(\sigma)} = V_{\sigma\alpha}^{(\alpha)} \quad (4-23)$$

定义:

$$\varepsilon_0 = H_{\alpha\alpha}^{(\alpha)}, \quad x = V_{\alpha\beta}^{(\beta)}, \quad y = V_{\alpha\alpha}^{(\alpha)} \quad (4-24)$$

Li_3 体系的本征值方程为:

$$\sum_{i=1}^3 [E - \hat{H}^{(\alpha)} - \hat{V}^{(\alpha)}] C_i \Psi_i = 0, \quad \alpha = 1, 2, 3 \quad (4-25)$$

根据 MACQM 方法, 通道的耦合矩阵为:

$$W = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{bmatrix} \quad (4-26)$$

$$\text{其中 } \alpha = \frac{3y}{3y+4x}, \quad \beta = \frac{2x}{3y+4x}$$

将 W 耦合矩阵元式带入体系本征值方程, 得到方程的系数行列式等于零。

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_0 + \alpha y - E & \beta y & \beta x \\ \beta x & \varepsilon_0 + \alpha y - E & \beta x \\ \beta x & \beta x & \varepsilon_0 + \alpha y - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4-27)$$

求解上式, 可获得有意义的体系的总能量

$$E = \varepsilon_0 + \alpha y - \beta x \quad (4-28)$$

ε_0, x 和 y 的具体表达式如下:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 = 2NI^2 & \left[\varepsilon_1 + X_0 + \varepsilon_2 + Y_0 + 4\langle A_1 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_1 \rangle \cdot S^2 + 4\langle A_1 | A_1 | A_1 \rangle \cdot S^2 + 2\langle A_1' | A_1 | A_2' \rangle \cdot S \right. \\ & \left. + 2\langle A_1' | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_2' \rangle \cdot S + 4\langle A_1, A_2', A_1, A_1' \rangle \cdot S + 2\langle A_1, A_1, A_1, A_1 \rangle \cdot S^2 + \varepsilon_2 \cdot S^2 \right] \end{aligned}$$

其中:

$$NI = \frac{1}{\sqrt{2+2S^2}}$$

$$\varepsilon_1 = 4\langle A_1 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_1 \rangle + 2\langle A_1' | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_1' \rangle + 4\langle A_1 | A_1 | A_1 \rangle + 2\langle A_1' | A_1 | A_1' \rangle + 2\langle A_1, A_1, A_1, A_1 \rangle + 4\langle A_1, A_1', A_1, A_1' \rangle$$

$$\varepsilon_2 = 2\langle A_2 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_1 \rangle + \langle A'_1 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A'_1 \rangle + 2\langle A_1 | A_1 | A_1 \rangle + \langle A'_1 | A_1 | A'_1 \rangle + \langle A_1, A_1, A_1, A_1 \rangle + 2\langle A_1, A'_1, A_1, A'_1 \rangle$$

$$X_0 = 4\langle A_2 | A_1 | A_2 \rangle + 2\langle A'_2 | A_1 | A'_2 \rangle + 4\langle A_1, A_2, A_1, A_2 \rangle + 4\langle A_1, A'_2, A_1, A'_2 \rangle + \langle A'_1, A'_2, A'_1, A'_2 \rangle + \frac{Z^2}{R}$$

$$Y_0 = 4\langle A_2 | A_1 | A_2 \rangle \cdot S^2 + 2\langle A'_1 | A_1 | A'_1 \rangle \cdot S + 4\langle A_1, A_2, A_1, A_2 \rangle \cdot S^2 + 4\langle A_1, A'_2, A_1, A'_2 \rangle \cdot S + \langle A'_1, A'_2, A'_1, A'_2 \rangle + \frac{Z^2}{R} \cdot S^2$$

$$x = (x_1 + x_2 + x_3 + x_4) \cdot N I^2$$

$$x_1 = 8\langle A_2 | A_1 | A_2 \rangle + 4\langle A'_2 | A_1 | A'_2 \rangle + 8\langle A_1, A_2, A_1, A_2 \rangle + 8\langle A_1, A'_2, A_1, A'_2 \rangle + 2\langle A'_1, A'_2, A'_1, A'_2 \rangle + \frac{2Z^2}{R}$$

$$x_2 = 8\langle A_2 | A_1 | A_2 \rangle \cdot S^2 + 2\langle A'_2 | A_1 | A'_2 \rangle \cdot S^2 + 2\langle A'_1 | A_2 | A'_1 \rangle \cdot S + 8\langle A_1, A_2, A_1, A_2 \rangle \cdot S^2 + 4\langle A_1, A'_2, A_1, A'_2 \rangle \cdot S^2 \\ + 4\langle A_1, A'_2, A_1, A'_2 \rangle \cdot S + 2\langle A'_1, A'_2, A'_1, A'_2 \rangle \cdot S + \frac{2Z^2 S^2}{R}$$

$$x_3 = 8\langle A_2 | A_1 | A_2 \rangle \cdot S^2 + \langle A'_1 | A_2 | A'_1 \rangle \cdot S + 2\langle A'_1 | A_1 | A'_1 \rangle \cdot S + \langle A'_2 | A_1 | A'_2 \rangle \cdot S^2 + 8\langle A_1, A'_2, A_1, A'_2 \rangle \cdot S^2 \\ + 2\langle A_1, A'_2, A_1, A'_2 \rangle \cdot S^2 + 4\langle A_1, A'_2, A_1, A'_2 \rangle \cdot S + 2\langle A_1, A'_2, A_1, A'_2 \rangle \cdot S + \langle A'_1, A'_2, A'_1, A'_2 \rangle \cdot S \\ + \langle A'_1, A'_2, A'_1, A'_2 \rangle + \frac{2Z^2 S^2}{R}$$

$$x_4 = 8\langle A_2 | A_1 | A_2 \rangle \cdot S^3 + 2\langle A'_1 | A_2 | A'_1 \rangle \cdot S^2 + 2\langle A'_1 | A_1 | A'_1 \rangle \cdot S^2 + 8\langle A_1, A_2, A_1, A_2 \rangle \cdot S^3 \\ + 4\langle A_1, A'_2, A_1, A'_2 \rangle \cdot S^2 + 4\langle A_1, A'_2, A_1, A'_2 \rangle \cdot S^2 + 2\langle A'_1, A'_2, A'_1, A'_2 \rangle \cdot S + \frac{2Z^2 S^3}{R}$$

4.3.3 计算结果与讨论

Li_3 团簇的计算结果如表 4.3 及图 4.4 所示:

表 4.3 Li_3 团簇能量随核间距 R 的变化

$R(\alpha_0)$	$E(a.u.)$	$R(\alpha_0)$	$E(a.u.)$	$R(\alpha_0)$	$E(a.u.)$
0.1	61.65282	5.8	-22.33859	9.7	-22.30417
1.0	-21.398	5.9	-22.33856	9.8	-22.30332
2.0	-22.0308	6.0	-22.3384	9.9	-22.30249
2.1	-22.05941	6.1	-22.33814	10.0	-22.30169

2.2	-22.08542	6.2	-22.33778	10.1	-22.3009
2.3	-22.10908	6.3	-22.33732	10.2	-22.30015
2.4	-22.13062	6.4	-22.33678	10.3	-22.29941
2.5	-22.15026	6.5	-22.33617	10.4	-22.29871
2.6	-22.16817	6.6	-22.33548	10.5	-22.29802
2.7	-22.18452	5.1	-22.33464	8.5	-22.31606
2.8	-22.19946	5.2	-22.33574	8.6	-22.31498
2.9	-22.21312	5.3	-22.33664	8.7	-22.31391
3.0	-22.22561	5.4	-22.33735	8.8	-22.31285
3.1	-22.23704	5.5	-22.33789	8.9	-22.31181
3.2	-22.24749	5.6	-22.33827	9.0	-22.31078
3.3	-22.25705	6.7	-22.33473	9.1	-22.30977
3.4	-22.26579	6.8	-22.33392	9.2	-22.30879
3.5	-22.27378	6.9	-22.33306	9.3	-22.30782
3.6	-22.28108	7.0	-22.33215	9.4	-22.30688
3.7	-22.28774	7.1	-22.3312	9.5	-22.30595
3.8	-22.2938	7.2	-22.33022	9.6	-22.30505
3.9	-22.29932	7.3	-22.32921	10.6	-22.29736
4.0	-22.30433	7.4	-22.32817	10.7	-22.29673
4.1	-22.30887	7.5	-22.32711	10.8	-22.29611
4.2	-22.31298	7.6	-22.32603	10.9	-22.29552
4.3	-22.31668	7.7	-22.32494	11.0	-22.29496
4.4	-22.32	7.8	-22.32383	12.0	-22.29043
4.5	-22.32297	7.9	-22.32272	13.0	-22.28761
4.6	-22.32561	8.0	-22.32161	14.0	-22.28596
4.7	-22.32794	8.1	-22.32049	15.0	-22.28504
4.8	-22.33	8.2	-22.31937	16.0	-22.28456
4.9	-22.33179	8.3	-22.31826	17.0	-22.28431
5.0	-22.33333	8.4	-22.31716	18.0	-22.28419

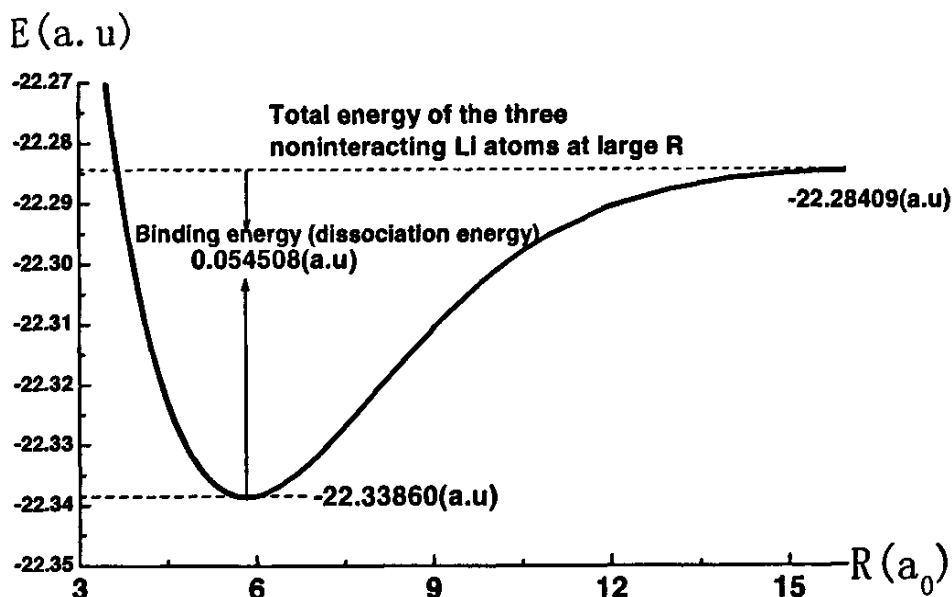


Fig. 4.4. The total energy of Li_3 varying with the internuclear distance R

如图 4.4 所示, 在 $R=5.82a_0$ 处, 能量曲线产生一个极小能量值 $-22.33860a.u$, 当 R 趋于 ∞ 时, Li_3 团簇将完全离解成三个锂原子 ($Li_3 \rightarrow 3Li$), 离解后体系的总能量为 $-22.28409a.u$ 。由此计算出形成等边三角形的结合能为 $0.054508a.u$, 平均每个原子的结合能为 $0.018169a.u$ ($0.494eV$), 这表明 Li_3 团簇可以稳定形成边长 $R=5.82a_0$ 的等边三角形结构。

4.4 Li_4 团簇正四面体结构的形成机理及结合能计算

4.4.1 形成机理

Beckmann^[106]等人于 1979 年就从量子化学方法出发, 以 $2Li_2 \rightarrow Li_4$ 为基础模型研究了 Li_4 团簇的结构, 得到两个能量极小的结构: 一个是菱形结构, 另一个是 T 形结构。后来, Georges Gardet^[110]等以及 Steven E. Wheeler 等人又都从量子化学的方法研究了 Li_4 团簇的结构。在这里, 我们从物理的角度出发, 认为 Li_4 团簇能够以正四面体结构稳定的存在, 其形成机理如图 4.5 所示。

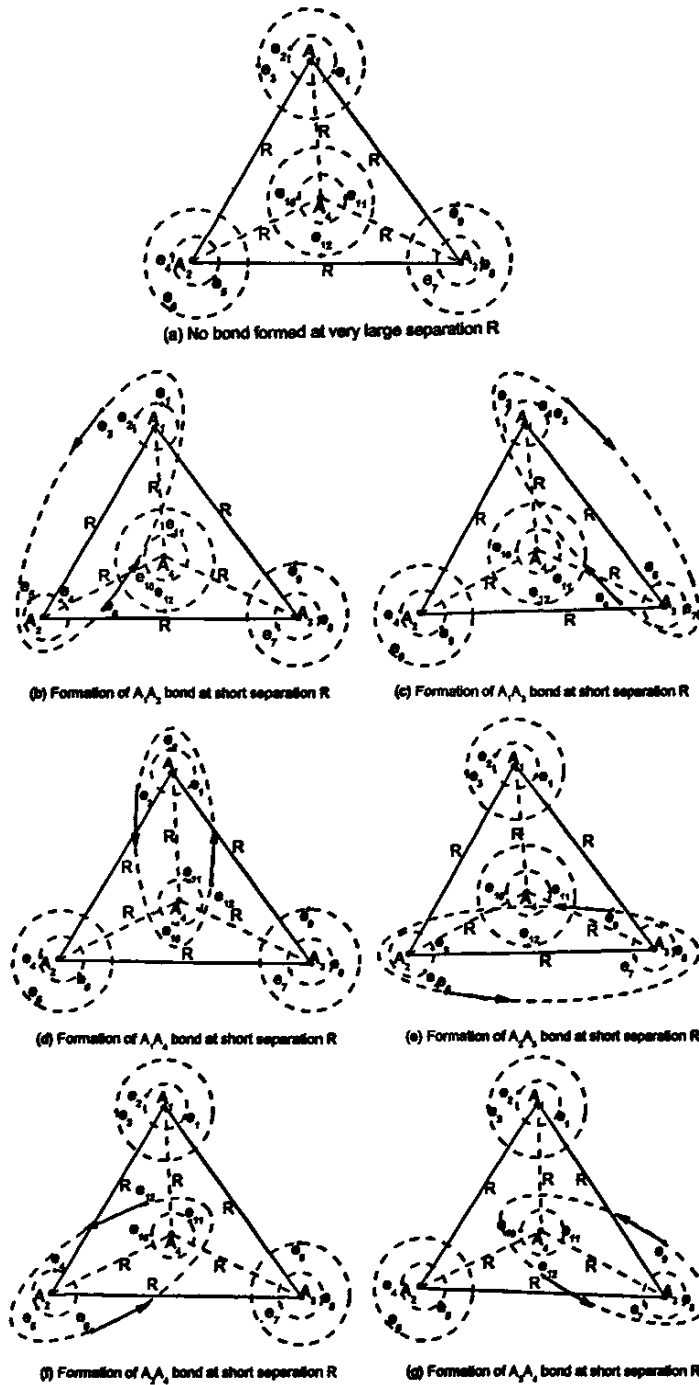


Fig.4.5. The formation of the six instantaneous covalent bonds along the six sides of the regular tetrahedral structure of Li_4 cluster

位于顶点 A_α ($\alpha=1, 2\cdots 4$) 的锂原子的电子表示为 $e_{3\alpha-2}, e_{3\alpha-1}, e_{3\alpha}$ 。在某一瞬间, 通过位于 A_1 的锂原子 $\text{Li}(e_1, e_2, e_3)$ 中的 e_3 电子和位于体中心 A_2 的锂原子 $\text{Li}(e_4, e_5, e_6)$ 中的 e_6 电子在 A_1 和 A_2 之间来回共振形成共价键 A_1A_2 , 同时, 位于核 A_3, A_4 处的电子限制在它们的原子上保持不变。同理, 如图 4.5 所示, 可以顺序、瞬时地形成具有相同几率的六个共价键 $A_\alpha A_\beta$ ($\alpha < \beta = 1, 2, 3$), 通过每两个顶点原子之间瞬时的相互作用, 可以形成六个通道, 第 α 个原子和第 β 个原子相互作用如下:

$$A_\alpha A_\beta [L(e_{3\alpha-2}, e_{3\alpha-1}, e_{3\alpha}) L(e_{3\beta-2}, e_{3\beta-1}, e_{3\beta}) + L(e_{3\alpha-2}, e_{3\alpha-1}, e_{3\beta}) L(e_{3\beta-2}, e_{3\beta-1}, e_{3\alpha})] \prod_{\sigma=\alpha, \beta}^4 L_i(e_{3\sigma-2}, e_{3\sigma-1}, e_{3\sigma})$$

其中: $\alpha < \beta = 1, 2, 3$ 。

4.4.2 计算方法

根据 MACQM 方法, 六个通道如图 4.5 所示, 形成共价键 A_1A_2 的第一个通道的波函数由位于 A_1 锂原子波函数 $A_1(e_1, e_2, e_3)$ 乘以位于 A_2 的锂原子波函数 $A_2(e_4, e_5, e_6)$ 和位于 A_1 锂原子波函数 $A_1(e_1, e_2, e_6)$ 乘以位于 A_2 的锂原子波函数 $A_2(e_4, e_5, e_3)$ 的线性组合, 第一个通道系统总的波函数为:

$$\psi_1 = N_{12} [A_1(e_1, e_2, e_3) A_2(e_4, e_5, e_6) + A_1(e_1, e_2, e_6) A_2(e_4, e_5, e_3)] \prod_{\sigma=3}^4 A_\sigma(e_{3\sigma-2}, e_{3\sigma-1}, e_{3\sigma})$$

同理, 可以写出其他通道的波函数, 第 α 个原子和第 β 个原子相互作用的总的通道波函数如下:

$$N_{\alpha\beta} [A_\alpha(e_{3\alpha-2}, e_{3\alpha-1}, e_{3\alpha}) A_\beta(e_{3\beta-2}, e_{3\beta-1}, e_{3\beta}) + A_\alpha(e_{3\alpha-2}, e_{3\alpha-1}, e_{3\beta}) A_\beta(e_{3\beta-2}, e_{3\beta-1}, e_{3\alpha})] \prod_{\sigma=\alpha, \beta}^4 L_i(e_{3\sigma-2}, e_{3\sigma-1}, e_{3\sigma})$$

其中: $\alpha < \beta = 1, 2, 3$, $N_{\alpha\beta}$ 是通道的归一化常数。

在 Born-Oppenheimer 近似下, Schrödinger Hamiltonian \hat{H} (a. u.) 为:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{12} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^4 \sum_{j=1}^{12} \frac{Z}{r_{A_\alpha, j}} + \sum_{i=1}^{11} \sum_{j>i}^{12} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{6Z^2}{R} \quad (4-29)$$

其中, i, j 表示电子, A_α 代表 $A_1 - A_4$ 中的任意一个原子核, R 表示任意两个原子核之间的距离, 第 1 个通道的通道 Hamiltonian $\hat{H}^{(1)}$ 和通道间的相互作用势 $\hat{V}^{(1)}$ 为:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}^{(1)} = & -\sum_{i=1}^{12} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \left[\sum_{\alpha=1}^4 \sum_{j=3\alpha-2}^{3\alpha} \frac{Z}{r_{A_\alpha, j}} + \sum_{j=4}^6 \frac{Z}{r_{A_1, j}} + \sum_{j=1}^3 \frac{Z}{r_{A_2, j}} \right] + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=4}^6 \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z^2}{R} \\
 & + \sum_{\alpha=1}^4 \left(\frac{1}{r_{3\alpha-2, 3\alpha-1}} + \frac{1}{r_{3\alpha-2, 3\alpha}} + \frac{1}{r_{3\alpha-1, 3\alpha}} \right) \\
 \hat{V}^{(1)} = & \hat{H} - \hat{H}^{(1)} = -\sum_{j=7}^{12} \frac{Z}{r_{A_1, j}} - \sum_{j=7}^{12} \frac{Z}{r_{A_2, j}} - \sum_{j=1}^6 \frac{Z}{r_{A_3, j}} - \sum_{j=10}^{12} \frac{Z}{r_{A_3, j}} - \sum_{j=1}^9 \frac{Z}{r_{A_4, j}} \\
 & + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=7}^{12} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=4}^6 \sum_{j=7}^{12} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=7}^9 \sum_{j=10}^{12} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{5Z^2}{R}
 \end{aligned} \tag{4-30}$$

同理，可以写出其他五个通道的通道 Hamiltonian 量和通道间的相互作用势。令：

$$H_{\alpha\alpha}^{(\alpha)} = \int \psi_\alpha^* H^{(\alpha)} \psi_\alpha d\tau, \quad V_{\alpha\alpha}^{(\alpha)} = \int \psi_\alpha^* V^{(\alpha)} \psi_\alpha d\tau, \quad V_{\alpha\beta}^{(\beta)} = \int \psi_\alpha^* V^{(\beta)} \psi_\beta d\tau \tag{4-31}$$

根据空间对称性，可以证明下列关系式成立：

$$\begin{aligned}
 H_{\alpha\alpha}^{(\alpha)} &= H_{\beta\beta}^{(\beta)}, & (\alpha, \beta = 1.2...6) \\
 V_{\alpha\alpha}^{(\alpha)} &= V_{\beta\beta}^{(\beta)}, & (\alpha, \beta = 1.2...6) \\
 V_{\alpha\beta}^{(\beta)} &= V_{\sigma\gamma}^{(\gamma)}, & (\alpha, \beta, \sigma, \gamma = 1.2...6)
 \end{aligned}$$

定义： $\varepsilon_0 = H_{\alpha\alpha}^{(\alpha)}$ ， $x = V_{\alpha\alpha}^{(\alpha)}$ ， $y = V_{\alpha\beta}^{(\beta)}$

Li_4 体系的本征值方程为：

$$\sum_{i=1}^6 [E - \hat{H}^{(\alpha)} - \hat{V}^{(\alpha)}] \psi_i = 0, \quad \alpha = 1.2...6 \tag{4-32}$$

根据 MACQM 方法，通道的耦合矩阵为：

$$W = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & \beta & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \beta & \alpha & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \beta & \beta & \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \beta & \beta & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \beta & \beta & \beta & \alpha \end{bmatrix} \tag{4-33}$$

其中： $\beta = \frac{y}{5y+3x}$ ， $\alpha = 1-5\beta$

将 W 耦合矩阵元带入体系本征值方程, 得到方程的系数行列式等于零。

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_0 + \alpha - E & \beta y & \beta y & \beta y & \beta y & \beta y \\ \beta y & \varepsilon_0 + \alpha - E & \beta y & \beta y & \beta y & \beta y \\ \beta y & \beta y & \varepsilon_0 + \alpha - E & \beta y & \beta y & \beta y \\ \beta y & \beta y & \beta y & \varepsilon_0 + \alpha - E & \beta y & \beta y \\ \beta y & \beta y & \beta y & \beta y & \varepsilon_0 + \alpha - E & \beta y \\ \beta y & \beta y & \beta y & \beta y & \beta y & \varepsilon_0 + \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4-34)$$

求解上式, 可获得有意义的体系的总能量:

$$E = \varepsilon + \alpha x - \beta y \quad (3-35)$$

ε_0 , x 和 y 的具体表达式如下:

$$\varepsilon = NI^2 \cdot (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4) \quad (4-36)$$

$$NI = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 = & \sum_{i=1}^4 \left[2\langle A_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | A_i \rangle + \langle A'_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | A'_i \rangle + 2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle + 2\langle A_i, A'_i, A_i, A'_i \rangle \right. \\ & + \langle A_i, A_i, A_i, A_i \rangle \left. \right] + 2\langle A_1 | A_2 | A_1 \rangle + \langle A'_1 | A_2 | A'_1 \rangle + 2\langle A_2 | A_1 | A_2 \rangle + \langle A'_2 | A_1 | A'_2 \rangle \\ & + 2 \cdot [2\langle A_1, A_2, A_1, A_2 \rangle + \langle A_1, A'_2, A_1, A'_2 \rangle] + 2\langle A_2, A'_1, A_2, A'_1 \rangle + \langle A'_1, A'_2, A'_1, A'_2 \rangle + \frac{Z^2}{R} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 = & 2\langle A_1 | -\frac{1}{2} \nabla^2 | A_1 \rangle \cdot S^2 + \langle A'_1 | -\frac{1}{2} \nabla^2 | A'_1 \rangle \cdot S + 2\langle A_2 | -\frac{1}{2} \nabla^2 | A_2 \rangle \cdot S^2 + \langle A'_2 | -\frac{1}{2} \nabla^2 | A'_2 \rangle \cdot S \\ & + \sum_{i=3}^4 \left[2\langle A_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | A_i \rangle + \langle A'_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | A'_i \rangle \right] \cdot S^2 + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] \cdot S^2 + 2\langle A_i | A_i | A_i \rangle \cdot S^2 \\ & + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle \cdot S + 2\langle A_2 | A_2 | A_2 \rangle \cdot S^2 + \langle A'_2 | A_2 | A'_2 \rangle \cdot S + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i, A'_i, A_i, A'_i \rangle + \langle A_i, A_i, A_i, A_i \rangle] \cdot S^2 \\ & + \langle A_i, A_i, A_i, A_i \rangle \cdot S^2 + 2\langle A_i, A'_i, A_i, A'_i \rangle \cdot S + \langle A_2, A_2, A_2, A_2 \rangle \cdot S^2 + 2\langle A_2, A'_2, A_2, A'_2 \rangle \cdot S \\ & + 2\langle A_2 | A_i | A_2 \rangle \cdot S^2 + \langle A'_2 | A_i | A'_2 \rangle \cdot S + 2\langle A_i | A_2 | A_i \rangle \cdot S^2 + \langle A'_i | A_2 | A'_i \rangle \cdot S \\ & + 2 \cdot [2\langle A_1, A_2, A_1, A_2 \rangle \cdot S^2 + \langle A_1, A'_2, A_1, A'_2 \rangle \cdot S] + 2\langle A_2, A'_2, A_2, A'_2 \rangle \cdot S + \langle A'_1, A'_2, A'_1, A'_2 \rangle + \frac{Z^2}{R} \cdot S^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_3 = & 2\langle A_1 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_1 \rangle \cdot S^2 + \langle A'_1 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A'_1 \rangle \cdot S + \sum_{i=3}^4 \left[2\langle A_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_i \rangle + \langle A'_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A'_i \rangle \right] \cdot S^2 \\
 & + 2\langle A_2 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_2 \rangle \cdot S^2 + \langle A'_2 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A'_2 \rangle \cdot S + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] \cdot S^2 \\
 & + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i, A'_i, A_i, A'_i \rangle + \langle A_i, A_i, A_i, A_i \rangle] \cdot S^2 + 2\langle A_2 | A_2 | A_2 \rangle \cdot S^2 + \langle A'_1 | A_2 | A'_2 \rangle \cdot S \\
 & + 2\langle A_1 | A_1 | A_1 \rangle \cdot S^2 + \langle A'_2 | A_1 | A'_1 \rangle \cdot S + \langle A_1, A_1, A_1, A_1 \rangle \cdot S^2 + 2\langle A_1, A'_2, A_1, A'_1 \rangle \cdot S \\
 & + \langle A_2, A_2, A_2, A_2 \rangle \cdot S^2 + 2\langle A_2, A'_1, A_2, A'_2 \rangle \cdot S + 2\langle A_2 | A_1 | A_2 \rangle \cdot S^2 + \langle A'_1 | A_1 | A'_2 \rangle \cdot S \\
 & + 2\langle A_1 | A_2 | A_1 \rangle \cdot S^2 + \langle A'_2 | A_2 | A'_1 \rangle \cdot S + 2 \cdot [2\langle A_1, A_2, A_1, A_2 \rangle \cdot S^2 + \langle A_1, A'_1, A_1, A'_2 \rangle \cdot S] \\
 & + 2\langle A_2, A'_1, A_2, A'_2 \rangle \cdot S + \langle A'_1, A'_2, A'_2, A'_1 \rangle + \frac{Z^2}{R} \cdot S^2 \\
 \varepsilon_4 = & \sum_{i=1}^4 [2\langle A_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_i \rangle + \langle A'_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A'_i \rangle] + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle + 2\langle A_i, A'_i, A_i, A'_i \rangle + \langle A_i, A_i, A_i, A_i \rangle] \\
 & + 2\langle A_1 | A_1 | A_1 \rangle + \langle A'_2 | A_1 | A'_1 \rangle + 2\langle A_2 | A_2 | A_2 \rangle + \langle A'_1 | A_2 | A'_2 \rangle + 2\langle A_1, A'_2, A_1, A'_1 \rangle + \langle A_1, A_1, A_1, A_1 \rangle \\
 & + 2\langle A_1 | A_2 | A_1 \rangle + \langle A'_1 | A_2 | A'_2 \rangle + 2\langle A_2 | A_1 | A_2 \rangle + \langle A'_2 | A_1 | A'_1 \rangle + 2\langle A_2, A'_1, A_2, A'_2 \rangle + \langle A_2, A_2, A_2, A_2 \rangle \\
 & + 2\langle A_2 | A_1 | A_2 \rangle + \langle A'_1 | A_1 | A'_2 \rangle + 2\langle A_1 | A_2 | A_1 \rangle + \langle A'_2 | A_2 | A'_1 \rangle + 2 \cdot [2\langle A_1, A_2, A_1, A_2 \rangle + \langle A_1, A'_1, A_1, A'_2 \rangle] \\
 & + 2\langle A_2, A'_1, A_2, A'_2 \rangle + \langle A'_1, A'_2, A'_2, A'_1 \rangle + \frac{Z^2}{R} \\
 x = & NI^2 \cdot (x_1 + x_2 + x_3 + x_4) \\
 x_1 = & \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] + \sum_{i=3}^4 \sum_{j=1 \neq i}^4 [2\langle A_j | A_i | A_j \rangle + \langle A'_j | A_i | A'_j \rangle] \\
 & + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_2 | A_i \rangle + \langle A'_i | A_2 | A'_i \rangle] + \sum_{i=3}^4 2 \cdot [2\langle A_1, A_i, A_1, A_i \rangle + \langle A_1, A'_i, A_1, A'_i \rangle] \\
 & + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_1, A'_i, A_1, A'_i \rangle + \langle A'_1, A'_i, A'_1, A'_i \rangle] + \sum_{i=3}^4 2 \cdot [2\langle A_2, A_i, A_2, A_i \rangle + \langle A_2, A'_i, A_2, A'_i \rangle] \\
 & + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_1, A'_i, A_1, A'_i \rangle + \langle A'_1, A'_i, A'_1, A'_i \rangle] + 2 \cdot [2\langle A_i, A_j, A_i, A_j \rangle + \langle A_i, A'_j, A_i, A'_j \rangle] \\
 & + 2\langle A_3, A'_4, A_3, A'_4 \rangle + \langle A'_3, A'_4, A'_3, A'_4 \rangle + \frac{Z^2}{R} \\
 x_2 = & \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] \cdot S^2 + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle \cdot S^2 + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle \cdot S] \\
 & + \sum_{i=3}^4 \sum_{j=3 \neq i}^4 [2\langle A_j | A_i | A_j \rangle + \langle A'_j | A_i | A'_j \rangle] \cdot S^2 + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_2 | A_i | A_2 \rangle \cdot S^2 + \langle A'_2 | A_i | A'_2 \rangle \cdot S] \\
 & + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_2 | A_i \rangle + \langle A'_i | A_2 | A'_i \rangle] \cdot S^2 + \sum_{i=3}^4 2 \cdot [2\langle A_1, A_i, A_1, A_i \rangle + \langle A_1, A'_i, A_1, A'_i \rangle] \cdot S^2 \\
 & + [2\langle A_1, A'_2, A_1, A'_2 \rangle + \langle A'_1, A'_2, A'_1, A'_2 \rangle] \cdot S + \sum_{i=3}^4 2 \cdot [2\langle A_2, A_i, A_2, A_i \rangle + \langle A_2, A'_i, A_2, A'_i \rangle] \cdot S^2 \\
 & + [2\langle A_1, A'_1, A_1, A'_1 \rangle + \langle A'_1, A'_1, A'_1, A'_1 \rangle] \cdot S + 2 \cdot [2\langle A_3, A_4, A_3, A_4 \rangle + \langle A_3, A'_4, A_3, A'_4 \rangle] \cdot S^2 \\
 & + 2\langle A'_3, A_4, A_3, A'_4 \rangle \cdot S^2 + \langle A'_3, A'_4, A'_3, A'_4 \rangle \cdot S + \frac{5Z^2}{R} \cdot S^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 x_3 = & \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] \cdot S^2 + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle \cdot S^2 + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle \cdot S] \\
 & + \sum_{i=3}^4 \sum_{j=3 \neq i}^4 [2\langle A_j | A_i | A_j \rangle + \langle A'_j | A_i | A'_j \rangle] \cdot S^2 + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_2 | A_i | A_2 \rangle \cdot S^2 + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle \cdot S] \\
 & + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_2 | A_i \rangle + \langle A'_i | A_2 | A'_i \rangle] \cdot S^2 + \sum_{i=3}^4 \{2 \cdot [2(A_1, A_i, A_1, A_i) + (A_1, A'_i, A_1, A'_i)] \cdot S^2 \\
 & + [2(A_1, A'_i, A_1, A'_i) + (A'_i, A'_i, A'_i, A'_i)] \cdot S\} + 2 \cdot [2(A_3, A_4, A_3, A_4) + (A_3, A'_4, A_3, A'_4)] \cdot S^2 \\
 & + [2(A_3, A'_4, A_3, A'_4) + (A'_3, A'_4, A'_3, A'_4)] \cdot S^2 + \sum_{i=3}^4 \{2 \cdot [2(A_2, A_i, A_2, A_i) + (A_2, A'_i, A_2, A'_i)] \cdot S^2 \\
 & + [2(A_i, A'_i, A_i, A'_i) + (A'_i, A'_i, A'_i, A'_i)] \cdot S\} + \frac{5Z^2}{R} \cdot S^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 x_4 = & \sum_{i=3}^4 [\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] + \sum_{i=3}^4 \sum_{j=3 \neq i}^4 [\langle A_j | A_i | A_j \rangle + \langle A'_j | A_i | A'_j \rangle] \\
 & + \sum_{i=3}^4 [\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] + \sum_{i=3}^4 [\langle A_2 | A_i | A_2 \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] \\
 & + \sum_{i=3}^4 [\langle A_i | A_2 | A_i \rangle + \langle A'_i | A_2 | A'_i \rangle] + \sum_{i=3}^4 \{2 \cdot [2(A_1, A_i, A_1, A_i) + (A_1, A'_i, A_1, A'_i)] \\
 & + 2(A_2, A'_i, A_2, A'_i) + (A'_i, A'_i, A'_i, A'_i)] + \sum_{i=3}^4 \{2 \cdot [2(A_2, A_i, A_2, A_i) + (A_2, A'_i, A_2, A'_i)] \\
 & + 2(A_1, A'_i, A_1, A'_i) + (A'_i, A'_i, A'_i, A'_i)] + 2 \cdot [2(A_3, A_4, A_3, A_4) + (A_3, A'_4, A_3, A'_4)] \\
 & + 2(A_3, A'_4, A_3, A'_4) + (A'_3, A'_4, A'_3, A'_4) + \frac{5Z^2}{R}
 \end{aligned}$$

$$y = NI^2 \cdot (y_1 + y_2 + y_3 + y_4)$$

$$\begin{aligned}
 y_1 = & \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] + \sum_{i=3}^4 \sum_{j=3 \neq i}^4 [2\langle A_j | A_i | A_j \rangle + \langle A'_j | A_i | A'_j \rangle] \\
 & + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_2 | A_i \rangle + \langle A'_i | A_2 | A'_i \rangle] + \sum_{i=3}^4 \{2 \cdot [2(A_1, A_i, A_1, A_i) + (A_1, A'_i, A_1, A'_i)] \\
 & + 2(A_1, A'_i, A_1, A'_i) + (A'_i, A'_i, A'_i, A'_i)] + \{2 \cdot [2(A_3, A_4, A_3, A_4) + (A_3, A'_4, A_3, A'_4)] \\
 & + 2(A_3, A'_4, A_3, A'_4) + (A'_3, A'_4, A'_3, A'_4)] + \sum_{i=3}^4 \{2 \cdot [2(A_2, A_i, A_2, A_i) + (A_2, A'_i, A_2, A'_i)] \\
 & + 2(A_2, A'_i, A_2, A'_i) + (A'_i, A'_i, A'_i, A'_i)] + \frac{5Z^2}{R}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 y_2 = & \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] \cdot S^2 + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle \cdot S^2 + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle \cdot S] \\
 & + \sum_{i=3}^4 \sum_{j=3 \neq i}^4 [2\langle A_i | A_i | A_j \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_j \rangle] \cdot S^2 + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_2 | A_i | A_2 \rangle \cdot S^2 + \langle A'_2 | A_i | A'_i \rangle \cdot S] \\
 & + \sum_{i=3}^4 [2\langle A_i | A_2 | A_i \rangle + \langle A'_i | A_2 | A'_i \rangle] \cdot S^2 + \sum_{i=3}^4 [2[2(A_1, A_i, A_1, A_i) + (A_1, A'_i, A_1, A'_i)] \cdot S^2 \\
 & + [2(A'_2, A_i, A'_i, A_i) + (A'_2, A'_i, A'_i, A'_i)] \cdot S] + \sum_{i=3}^4 [2[2(A_2, A_i, A_2, A_i) + (A_2, A'_i, A_2, A'_i)] \cdot S^2 \\
 & + [2(A'_i, A_i, A'_i, A_i) + (A'_i, A'_i, A'_i, A'_i)] \cdot S] + 2[2(A_3, A_4, A_3, A_4) + (A_3, A'_4, A_3, A'_4)] \cdot S^2 \\
 & + [2(A'_3, A_4, A'_3, A_4) + (A'_3, A'_4, A'_3, A'_4)] \cdot S^2 + \frac{5Z^2}{R} \cdot S^2
 \end{aligned}$$

4.4.3 计算结果与讨论

Li_4 团簇的计算结果如表 4.4 及图 4.6 所示:

表 4.4 Li_4 团簇能量随核间距 R 的变化

$R(\alpha_0)$	$E(a.u.)$	$R(\alpha_0)$	$E(a.u.)$	$R(\alpha_0)$	$E(a.u.)$
0.1	135.6102	13.8	-29.8175	15.9	-29.8068
1.0	-10.1472	13.9	-29.8205	16.0	-29.8044
2.0	-12.2294	14.0	-29.8229	16.1	-29.8020
3.0	-14.2389	14.1	-29.8248	16.2	-29.7996
4.0	-16.5015	14.2	-29.8262	16.3	-29.7971
5.0	-19.0433	14.3	-29.8272	16.4	-29.7947
6.0	-21.5931	14.4	-29.8277	16.5	-29.7922
7.0	-23.9658	14.5	-29.8279	16.6	-29.7898
8.0	-25.9753	14.6	-29.8277	16.7	-29.7874
9.0	-27.5163	14.7	-29.8273	16.8	-29.7849
10.0	-28.5815	14.8	-29.8265	16.9	-29.7826
11.0	-29.2408	14.9	-29.8255	17.0	-29.7802
12.0	-29.6009	15.0	-29.8243	18.0	-29.7589
13.0	-29.7672	15.1	-29.8229	19.0	-29.7427

13.1	-29.7766	15.2	-29.8213	20.0	-29.7313
13.2	-29.7850	15.3	-29.8196	21.0	-29.7238
13.3	-29.7924	15.4	-29.8177	22.0	-29.7190
13.4	-29.7990	15.5	-29.8157	23.0	-29.7161
13.5	-29.8047	15.6	-29.8136	24.0	-29.7144
13.6	-29.8097	15.7	-29.8114	25.0	-29.7134
13.7	-29.8139	15.8	-29.8091	26.0	-29.7128

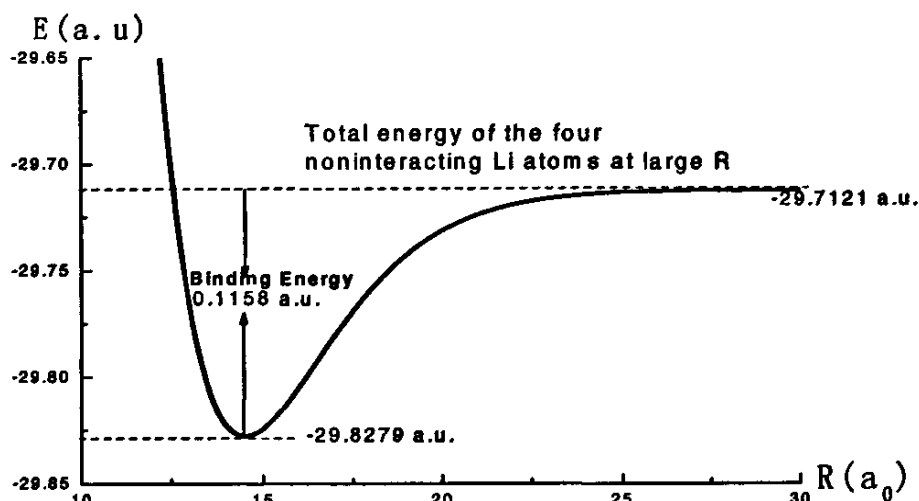


Fig.4.6. The total energy of Li_4 varying with the internuclear distance R

如图 4.6 所示, 在 $R=14.50a_0$ 处, 能量曲线产生一个极小能量值 $-29.8279a.u.$, 当 R 趋于 ∞ 时, 离解成四个锂原子 ($Li_4 \rightarrow 4Li$), 离解后体系的总能量为 $-29.7121a.u.$ 。由此计算出形成正四面体的结合能为 $0.1158a.u.$, 平均每个原子的结合能为 $0.029 a.u.$ ($0.7878eV$), 这表明 Li_4 团簇可以稳定形成边长 $R=14.50a_0$ 的正四面体结构。

4.5 Li_5 团簇正四面体中心结构的形成机理及结合能计算

4.5.1 形成机理

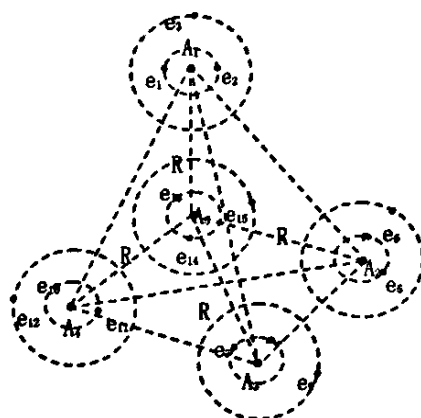
V. Bonačić-Koutecký, J. Gaus, M. F. Guest^[108] 等人以及 R. O. Jones, A. I. Lichtenstein 等^[109]研究了五聚物锂原子团簇, 他们所得出的稳定结构是平面和双锥体结构, 但 Li_5 团簇的正四面体中心结构一直没有研究, 从物理模型来考虑, 我们认为, 对称性较高的正四面体中心结构 Li_5 团簇可以稳定的存在, 本节继续利用 MACQM 方法, 使用简单的波函数, 来研究 Li_5 团簇的正四面体中心结构的形成机理及结合能的计算。

我们认为, 通过位于体中心 A_5 的锂原子与位于周围四个顶点 $A_1 \cdots A_\alpha \cdots A_4$ 的四个锂原子相互作用, Li_5 团簇可以稳定的形成正四面体中心结构, 其形成机理如图 4.7 所示。

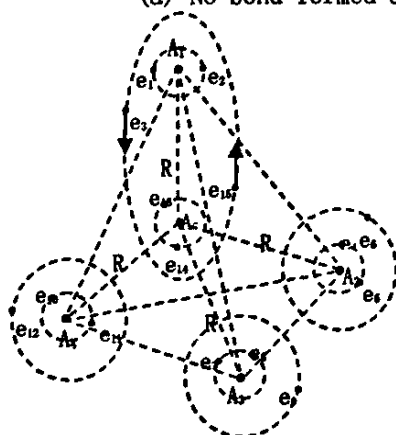
位于顶点 A_α ($\alpha=1, 2 \cdots 4$) 的锂原子的电子表示为 $e_{3\alpha-2}, e_{3\alpha-1}, e_{3\alpha}$ 。在某一瞬时, 通过位于 A_1 的锂原子 $Li(e_1, e_2, e_3)$ 中的 e_3 电子和位于体中心 A_5 的锂原子 $Li(e_{13}, e_{14}, e_{15})$ 中的 e_{15} 电子在 A_1 和 A_5 之间来回共振形成共价键 A_1A_5 , 同时, 位于核 A_2, A_3, A_4 处的电子限制在它们的原子上保持不变。同理, 如图 5.1 所示, 可以顺序, 瞬时地形成具有相同几率的四个共价键 $A_\alpha A_5$ ($\alpha=1, 2, 3, 4$), 通过中心原子 A_5 瞬时的和周围的四个原子形成共价键的物理模型, 可以形成正四面体中心结构, 中心原子通过四个通道与周围四个锂原子相互作用:

$$A_\alpha A_5 [Li(e_{3\alpha-2}, e_{3\alpha-1}, e_{3\alpha}) Li(e_{13}, e_{14}, e_{15}) + Li(e_{3\alpha-2}, e_{3\alpha-1}, e_{15}) Li(e_{13}, e_{14}, e_{3\alpha})] \\ \cdot \prod_{\sigma \neq \alpha}^4 Li_\sigma(e_{3\sigma-2}, e_{3\sigma-1}, e_{3\sigma})$$

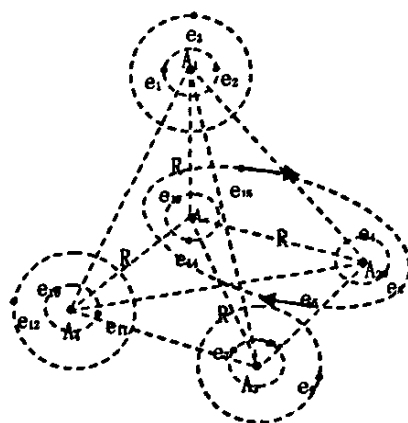
其中: $\alpha=1, 2, 3, 4$



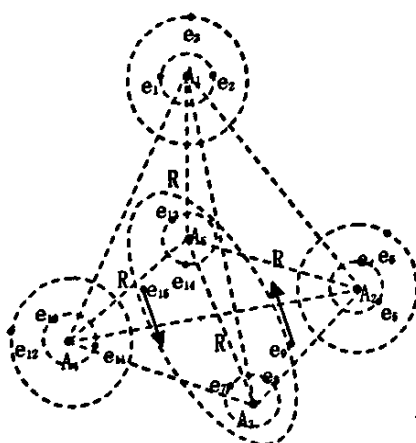
(a) No bond formed at very large separation R



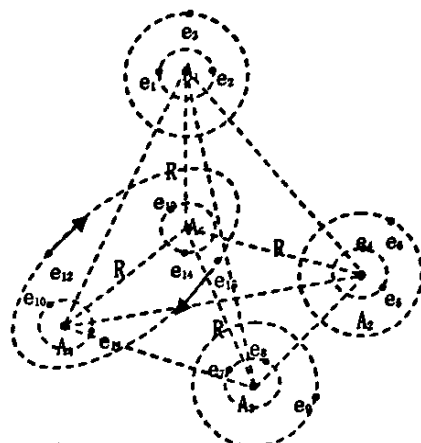
(b) Formation of A_1A_5 bond



(c) Formation of A_2A_5 bond



(d) Formation of A_3A_5 bond



(e) Formation of A_4A_5 bond

Fig. 4.7. The formation of the four instantaneous covalent bonds in the body-centred tetrahedral structure Li_5 cluster

4.5.2 计算方法

根据 MACQM 方法, 四个通道如图 5.1 所示, 形成共价键 A_1A_5 的第一个通道的波函数由位于 A_1 锂原子波函数 $A_1(e_1, e_2, e_3)$ 乘以位于 A_5 的锂原子波函数 $A_5(e_{13}, e_{14}, e_{15})$ 和位于 A_1 锂原子波函数 $A_1(e_1, e_2, e_{15})$ 乘以位于 A_5 的锂原子波函数 $A_5(e_{13}, e_{14}, e_3)$ 的线性组合, 第一个通道系统总的波函数为:

$$\psi_1 = N_1 [A_1(e_1, e_2, e_3)A_5(e_{13}, e_{14}, e_{15}) + A_1(e_1, e_2, e_{15})A_5(e_{13}, e_{14}, e_3)] \prod_{\sigma=2}^4 A_{\sigma}(e_{3\sigma-2}, e_{3\sigma-1}, e_{3\sigma})$$

同理, 可以写出其他通道的波函数, 四个通道波函数可以表示为:

$$\psi_{\alpha} = N_{\alpha} [A_{\alpha}(e_{3\alpha-2}, e_{3\alpha-1}, e_{3\alpha})A_5(e_{13}, e_{14}, e_{15}) + A_{\alpha}(e_{3\alpha-2}, e_{3\alpha-1}, e_{15})A_5(e_{13}, e_{14}, e_{3\alpha})] \prod_{\sigma=1, \sigma \neq \alpha}^4 A_{\sigma}(e_{3\sigma-2}, e_{3\sigma-1}, e_{3\sigma})$$

其中: $\alpha = 1, 2, 3, 4$, N_{α} 是第 α 个通道的归一化常数。

在 Born-Oppenheimer 近似下, Schrödinger Hamiltonian \hat{H} (a.u.) 为:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{15} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^5 \sum_{j=1}^{15} \frac{Z}{r_{A_{\alpha}, j}} + \sum_{i=1}^{14} \sum_{j>i}^{15} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\mu=1}^4 \sum_{\gamma>\mu}^5 \frac{Z^2}{R_{A_{\mu}, A_{\gamma}}} \quad (4-37)$$

其中, i, j 表示电子, A_{μ} 和 A_{γ} 代表 $A_1, A_2 \cdots A_5$ 中的任意两个原子核, $R_{A_{\mu}, A_{\gamma}}$ 表示第 μ 个和第 γ 个原子核之间的距离, 第 α 个通道的通道 Hamiltonian $\hat{H}^{(\alpha)}$ 和通道间的相互作用势 $\hat{V}^{(\alpha)}$ 为:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(\alpha)} = & -\sum_{i=1}^{15} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - Z \left[\sum_{\gamma=1}^5 \left(\frac{1}{r_{A_{\gamma}, 3\gamma-2}} + \frac{1}{r_{A_{\gamma}, 3\gamma-1}} + \frac{1}{r_{A_{\gamma}, 3\gamma}} \right) + \sum_{j=13}^{15} \frac{1}{r_{A_{\alpha}, j}} + \frac{1}{r_{A_5, 3\alpha-2}} + \frac{1}{r_{A_5, 3\alpha-1}} + \frac{1}{r_{A_5, 3\alpha}} \right] \\ & + \sum_{i=1}^5 \left(\frac{1}{r_{3i-2, 3i-1}} + \frac{1}{r_{3i-2, 3i}} + \frac{1}{r_{3i-1, 3i}} \right) + \sum_{j=13}^{15} \left(\frac{1}{r_{3\alpha-2, j}} + \frac{1}{r_{3\alpha-1, j}} + \frac{1}{r_{3\alpha, j}} \right) + \frac{Z^2}{R_{A_{\alpha}, A_5}} \\ \hat{V}^{(\alpha)} = & \hat{H} - \hat{H}^{(\alpha)} \end{aligned} \quad (4-38)$$

整个系统的总的波函数为:

$$\Psi = \sum_{\alpha=1}^4 C_{\alpha} \psi_{\alpha} \quad (4-39)$$

系统的 Hamiltonian 可以展开成:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(\alpha)} + \hat{V}^{(\alpha)}, \quad \alpha = 1, 2, 3, 4 \quad (4-40)$$

系统的本征值方程:

$$\sum_{i=1}^4 [E - \hat{H}^{(\alpha)} - \hat{V}^{(\alpha)}] \psi_i = 0 \quad (\alpha = 1, 2, 3, 4) \quad (4-41)$$

根据正四面体中心结构的对称性，可以证明以下关系：

$$\varepsilon = \int \psi_\alpha^* \hat{H}^{(\alpha)} \psi_\alpha d\tau = H_{\alpha\alpha}^{(\alpha)}$$

$$x = \int \Psi_i^* \hat{V}^{(i)} \Psi_i d\tau = V_{ii}^{(i)} = V_{ii}^{(j)}$$

$$y = \int \Psi_i^* \hat{V}^{(j)} \Psi_j d\tau = V_{ij}^{(j)} = V_{ji}^{(i)}, i \neq j, \text{ 其中: } i, j = 1, 2, 3, 4. \quad (4-42)$$

根据 MACQM 方法，通道耦合矩阵形式为：

$$W = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \beta & \alpha \end{bmatrix} \text{ 其中: } \beta = \frac{y}{2x+3y}, \alpha = 1-3\beta \quad (4-43)$$

将 W 耦合矩阵元式带入体系本征值方程，得到方程的系数行列式等于零。

$$\begin{vmatrix} \varepsilon + \alpha x - E & \beta y & \beta y & \beta y \\ \beta y & \varepsilon + \alpha x - E & \beta y & \beta y \\ \beta y & \beta y & \varepsilon + \alpha x - E & \beta y \\ \beta y & \beta y & \beta y & \varepsilon + \alpha x - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4-44)$$

求解上式，可获得有意义的体系的总能量

$$E = \varepsilon + \alpha x + 3\beta y \quad (4-45)$$

其中：

$$\varepsilon = NI^2 \cdot (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 = & \sum_{i=1}^5 [2\langle A_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_i \rangle + \langle A_i' | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_i' \rangle + 2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A_i' | A_i' | A_i' \rangle + 2\langle A_i, A_i', A_i, A_i' \rangle \\ & + \langle A_i, A_i, A_i, A_i \rangle] + 2\langle A_i | A_3 | A_i \rangle + \langle A_i' | A_3 | A_i' \rangle + 2\langle A_3 | A_i | A_3 \rangle + \langle A_3' | A_i | A_3' \rangle \\ & + 2 \cdot [2\langle A_i, A_3, A_i, A_3 \rangle + \langle A_i, A_3', A_i, A_3' \rangle] + 2\langle A_3, A_i', A_3, A_i' \rangle + \langle A_i', A_3', A_i', A_3' \rangle + \frac{Z^2}{A_i A_3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_2 = & 2\langle A_1 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_1 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + \langle A'_1 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A'_1 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) \\
 & + \sum_{i=2}^4 \left[2\langle A_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_i \rangle + \langle A'_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A'_i \rangle \right] \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 \\
 & + 2\langle A_3 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + \langle A'_3 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A'_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) \\
 & + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + 2\langle A_i | A_i | A_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) \\
 & + 2\langle A_3 | A_3 | A_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + \langle A'_3 | A_3 | A'_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) \\
 & + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i, A'_i, A_i, A'_i \rangle + \langle A_i, A_i, A_i, A_i \rangle] \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + \langle A_i, A_i, A_i, A_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 \\
 & + 2\langle A_i, A'_i, A_i, A'_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) + \langle A_i, A_i, A_i, A_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + 2\langle A_3, A'_3, A_3, A'_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) \\
 & + 2\langle A_3 | A_i | A_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + \langle A'_3 | A_i | A'_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) + 2\langle A_i | A_3 | A_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + \langle A'_i | A_3 | A'_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) \\
 & + 2 \cdot [2\langle A_i, A_3, A_i, A_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + \langle A_i, A'_3, A_i, A'_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})] \\
 & + 2\langle A_3, A'_3, A_3, A'_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) + \langle A'_1, A'_3, A'_3, A'_1 \rangle + \frac{Z^2}{A_1 A_3} \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_3 = & 2\langle A_1 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_1 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + \langle A'_1 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A'_1 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) \\
 & + \sum_{i=2}^4 \left[2\langle A_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_i \rangle + \langle A'_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A'_i \rangle \right] \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + 2\langle A_3 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 \\
 & + \langle A'_3 | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A'_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 \\
 & + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i, A'_i, A_i, A'_i \rangle + \langle A_i, A_i, A_i, A_i \rangle] \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + 2\langle A_i | A_i | A_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 \\
 & + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) + 2\langle A_i | A_i | A_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) \\
 & + \langle A_i, A_i, A_i, A_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + 2\langle A_i, A'_i, A_i, A'_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) + \langle A_i, A_i, A_i, A_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 \\
 & + 2\langle A_3, A'_3, A_3, A'_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) + 2\langle A_3 | A_i | A_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + \langle A'_1 | A_i | A'_1 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) \\
 & + 2\langle A_i | A_3 | A_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + \langle A'_3 | A_3 | A'_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) \\
 & + 2 \cdot [2\langle A_i, A_3, A_i, A_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2 + \langle A_i, A'_3, A_i, A'_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3})] \\
 & + 2\langle A_3, A'_3, A_3, A'_3 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_3}) + \langle A'_1, A'_3, A'_3, A'_1 \rangle + \frac{Z^2}{A_1 A_3} \cdot S(\overline{A_1 A_3})^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_4 = & \sum_{i=1}^5 [2\langle A_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A_i \rangle + \langle A'_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | A'_i \rangle] + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] \\
 & + 2\langle A_i, A'_i, A_i, A'_i \rangle + \langle A_i, A_i, A_i, A_i \rangle + 2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_3 | A_i | A'_3 \rangle + 2\langle A_3 | A_3 | A_3 \rangle \\
 & + \langle A'_1 | A_3 | A'_1 \rangle + 2\langle A_1, A'_3, A_1, A'_3 \rangle + \langle A_1, A_i, A_i, A_i \rangle + 2\langle A_i | A_3 | A_i \rangle + \langle A'_1 | A_3 | A'_1 \rangle \\
 & + 2\langle A_3 | A_i | A_3 \rangle + \langle A'_3 | A_i | A'_3 \rangle + 2\langle A_3, A'_3, A_3, A'_3 \rangle + \langle A_3, A_3, A_3, A_3 \rangle \\
 & + 2\langle A_3 | A_i | A_3 \rangle + \langle A'_1 | A_i | A'_1 \rangle + 2\langle A_i | A_3 | A_i \rangle + \langle A'_3 | A_3 | A'_3 \rangle + 2 \cdot [2\langle A_1, A_3, A_1, A_3 \rangle \\
 & + \langle A_1, A'_3, A_1, A'_3 \rangle] + 2\langle A_3, A'_3, A_3, A'_3 \rangle + \langle A'_1, A'_3, A'_3, A'_1 \rangle + \frac{Z^2}{A_1 A_3}
 \end{aligned}$$

$$x = NI^2 \cdot (x_1 + x_2 + x_3 + x_4)$$

$$\begin{aligned} x_1 = & \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2}^5 [2\langle A_j | A_i | A_j \rangle + \langle A'_j | A_i | A'_j \rangle] \\ & + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_5 | A_i \rangle + \langle A'_i | A_5 | A'_i \rangle] + \sum_{i=2}^4 2 \cdot [2(A_i, A_i, A_i, A_i) + (A_i, A'_i, A_i, A'_i)] \\ & + \sum_{i=2}^4 [2(A_i, A'_i, A_i, A'_i) + (A'_i, A'_i, A'_i, A'_i)] + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2}^4 \{ 2 \cdot [2(A_i, A_j, A_i, A_j) + (A_i, A'_j, A_i, A'_j)] \\ & + 2(A_i, A_5, A_i, A_5) + (A_i, A'_5, A_i, A'_5) \} + 2(A_i, A'_j, A_i, A'_j) + (A'_i, A'_j, A'_i, A'_j) + 2(A_i, A'_5, A_i, A'_5) \\ & + (A'_i, A'_5, A'_i, A'_5) \} + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2}^5 \frac{Z^2}{A_i A_j} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_2 = & \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2] \\ & + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2}^4 [2\langle A_j | A_i | A_j \rangle + \langle A'_j | A_i | A'_j \rangle] \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_5 | A_i | A_5 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \langle A'_5 | A_i | A'_5 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2] \\ & + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_5 | A_i \rangle + \langle A'_i | A_5 | A'_i \rangle] \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \sum_{i=2}^4 \{ 2 \cdot [2(A_i, A_i, A_i, A_i) + (A_i, A'_i, A_i, A'_i)] \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 \\ & + [2(A_i, A'_i, A_i, A'_i) + (A'_i, A'_i, A'_i, A'_i)] \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2}^4 \{ 2 \cdot [2(A_i, A_j, A_i, A_j) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 \\ & + (A_i, A'_j, A_i, A'_j) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + 2(A_i, A_5, A_i, A_5) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + (A_i, A'_5, A_i, A'_5) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2] \\ & + 2(A_j, A'_j, A_j, A'_j) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + (A'_j, A'_j, A'_j, A'_j) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + 2(A_5, A'_5, A_5, A'_5) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 \\ & + (A'_5, A'_5, A'_5, A'_5) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2}^5 \frac{Z^2}{A_i A_j} \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_3 = & \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2] \\ & + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2}^4 [2\langle A_j | A_i | A_j \rangle + \langle A'_j | A_i | A'_j \rangle] \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_5 | A_i | A_5 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \langle A'_5 | A_i | A'_5 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2] \\ & + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_5 | A_i \rangle + \langle A'_i | A_5 | A'_i \rangle] \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \sum_{i=2}^4 \{ 2 \cdot [2(A_i, A_i, A_i, A_i) + (A_i, A'_i, A_i, A'_i)] \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 \\ & + [2(A_i, A'_i, A_i, A'_i) + (A'_i, A'_i, A'_i, A'_i)] \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2}^4 \{ 2 \cdot [2(A_i, A_j, A_i, A_j) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 \\ & + (A_i, A'_j, A_i, A'_j) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + 2(A_i, A_5, A_i, A_5) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + (A_i, A'_5, A_i, A'_5) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2] \\ & + 2(A_j, A'_j, A_j, A'_j) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + (A'_j, A'_j, A'_j, A'_j) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + 2(A_5, A'_5, A_5, A'_5) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 \\ & + (A'_5, A'_5, A'_5, A'_5) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2}^5 \frac{Z^2}{A_i A_j} \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 x_4 = & \sum_{i=2}^4 [\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2, j \neq i}^4 [\langle A_j | A_i | A_j \rangle + \langle A'_j | A_i | A'_j \rangle] \\
 & + \sum_{i=2}^4 \langle A_i | A_i | A_1 \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle + \sum_{i=2}^4 \langle A_5 | A_i | A_5 \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle \\
 & + \sum_{i=2}^4 [\langle A_i | A_N | A_i \rangle + \langle A'_i | A_N | A'_i \rangle] + \sum_{i=2}^4 2 \cdot [2(A_1, A_i, A_1, A_i) + (A_1, A'_i, A_1, A'_i)] \\
 & + \sum_{i=2}^4 [2(A_5, A'_i, A_5, A'_i) + (A'_i, A'_i, A'_i, A'_i)] + \sum_{i=2}^4 \sum_{j \neq i}^4 \{ 2 \cdot [2(A_i, A_j, A_i, A_j) + (A_i, A'_j, A_i, A'_j)] \\
 & + 2(A_i, A_5, A_i, A_5) + (A_i, A'_i, A_i, A'_i)] + 2(A_i, A'_j, A_i, A'_j) + (A'_i, A'_j, A'_i, A'_j) + 2(A_i, A'_5, A_i, A'_5) \\
 & + (A'_i, A'_i, A'_i, A'_i) \} + \sum_{i=2}^4 \sum_{j \neq i}^4 \frac{Z^2}{A_i A_j}
 \end{aligned}$$

$$y = Nl^2 \cdot (y_1 + y_2 + y_3 + y_4)$$

$$\begin{aligned}
 y_1 = & \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2, j \neq i}^4 [2\langle A_j | A_i | A_j \rangle + \langle A'_j | A_i | A'_j \rangle] \\
 & + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_5 | A_i \rangle + \langle A'_i | A_5 | A'_i \rangle] + \sum_{i=2}^4 2 \cdot [2(A_1, A_i, A_1, A_i) + (A_1, A'_i, A_1, A'_i)] \\
 & + \sum_{i=2}^4 [2(A_1, A'_i, A_1, A'_i) + (A'_i, A'_i, A'_i, A'_i)] + \sum_{i=2}^4 \sum_{j \neq i}^4 \{ 2 \cdot [2(A_i, A_j, A_i, A_j) + (A_i, A'_j, A_i, A'_j)] \\
 & + 2(A_i, A_5, A_i, A_5) + (A_i, A'_i, A_i, A'_i)] + 2(A_i, A'_j, A_i, A'_j) + (A'_i, A'_j, A'_i, A'_j) \\
 & + 2(A_i, A'_5, A_i, A'_5) + (A'_i, A'_5, A'_i, A'_5) \} + \sum_{i=1}^4 \sum_{j \neq i}^5 \frac{Z^2}{A_i A_j}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 y_2 = & \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 \\
 & + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_5})] + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2, j \neq i}^4 [2\langle A_j | A_i | A_j \rangle + \langle A'_j | A_i | A'_j \rangle] \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 \\
 & + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_5 | A_i | A_5 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_5})] + \sum_{i=2}^4 [2\langle A_i | A_5 | A_i \rangle + \langle A'_i | A_5 | A'_i \rangle] \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 \\
 & + \sum_{i=2}^4 \{ 2[2(A_1, A_i, A_1, A_i) + (A_1, A'_i, A_1, A'_i)] \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + [2(A'_5, A_i, A'_i, A_i) + (A'_5, A'_i, A'_i, A'_i)] \cdot S(\overline{A_1 A_5}) \} \\
 & + \sum_{i=2}^4 \sum_{j \neq i}^4 \{ 2[2(A_i, A_j, A_i, A_j) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + (A_i, A'_j, A_i, A'_j) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + 2(A_i, A_5, A_i, A_5) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 \\
 & + (A_i, A'_i, A_i, A'_i) \cdot S(\overline{A_1 A_5})] + [2(A'_i, A_j, A'_i, A_j) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + (A'_i, A'_j, A'_i, A'_j) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 \\
 & + 2(A'_i, A_5, A'_i, A_5) \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2 + (A'_i, A'_5, A'_i, A'_5) \cdot S(\overline{A_1 A_5})] + \sum_{i=2}^4 \sum_{j \neq i}^5 \frac{Z^2}{A_i A_j} \cdot S(\overline{A_1 A_5})^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 y_4 = & \sum_{i=3}^{N-1} [2\langle A_i | A_i | A_i \rangle + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle] \cdot S(\overline{A_1 A_5}) \cdot S(\overline{A_2 A_5}) \cdot S(\overline{A_1 A_2}) \\
 & + 2\langle A_2 | A_i | A_2 \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_5}) \cdot S(\overline{A_2 A_5}) \cdot S(\overline{A_1 A_2}) + \langle A'_i | A_i | A'_i \rangle \cdot S(\overline{A_1 A_5}) \cdot S(\overline{A_1 A_2})
 \end{aligned}$$

4.5.3 计算结果与讨论

Li_5 团簇的计算结果如表 4.5 及图 4.8 所示:

表 4.5 Li_5 团簇能量随中心原子到各原子距离 R 的变化

$R(\alpha_0)$	$E(a.u.)$	$R(\alpha_0)$	$E(a.u.)$	$R(\alpha_0)$	$E(a.u.)$
0.1	433.38774	14.5	-37.2562	18.2	-37.18329
1.0	-14.03643	14.6	-37.25602	18.3	-37.18153
2.0	-18.80493	14.7	-37.25554	18.4	-37.17983
3.0	-21.41335	14.8	-37.25479	18.5	-37.17818
4.0	-23.88118	14.9	-37.25378	18.6	-37.17658
5.0	-26.47143	15.0	-37.25256	18.7	-37.17504
6.0	-29.04204	15.1	-37.25113	18.8	-37.17354
7.0	-31.40817	15.2	-37.24953	18.9	-37.1721
8.0	-33.40996	15.3	-37.24777	19.0	-37.17071
9.0	-34.94852	15.4	-37.24588	19.1	-37.16936
10.0	-36.01232	15.5	-37.24386	19.2	-37.16807
11.0	-36.6707	15.6	-37.24175	19.3	-37.16682
12.0	-37.03007	15.7	-37.23955	19.4	-37.16562
12.1	-37.05378	15.8	-37.23727	19.5	-37.16446
12.2	-37.07566	15.9	-37.23494	19.6	-37.16335
12.3	-37.09582	16.0	-37.23257	19.7	-37.16228
12.4	-37.11434	16.1	-37.23015	19.8	-37.16125
12.5	-37.13132	16.2	-37.22772	19.9	-37.16027
12.6	-37.14683	16.3	-37.22526	20.0	-37.15932
12.7	-37.16096	16.4	-37.2228	20.1	-37.15841
12.8	-37.17379	16.5	-37.22034	20.2	-37.15754
12.9	-37.1854	16.6	-37.21789	20.3	-37.15671
13.0	-37.19586	16.7	-37.21546	20.4	-37.15591
13.1	-37.20523	16.8	-37.21304	20.5	-37.15514

13.2	-37.2136	16.9	-37.21065	20.6	-37.15441
13.3	-37.22102	17.0	-37.20828	20.7	-37.15371
13.4	-37.22755	17.1	-37.20596	20.8	-37.15304
13.5	-37.23326	17.2	-37.20366	20.9	-37.15241
13.6	-37.2382	17.3	-37.20141	21.0	-37.15179
13.7	-37.24243	17.4	-37.1992	22.0	-37.14703
13.8	-37.24599	17.5	-37.19704	23.0	-37.14412
13.9	-37.24894	17.6	-37.19492	24.0	-37.14239
14.0	-37.25132	17.7	-37.19286	25.0	-37.14139
14.1	-37.25318	17.8	-37.19084	26.0	-37.14239
14.2	-37.25456	17.9	-37.18887	27.0	-37.14139
14.3	-37.2555	18.0	-37.18696	28.0	-37.14082
14.4	-37.25603	18.1	-37.1851	29.0	-37.14051

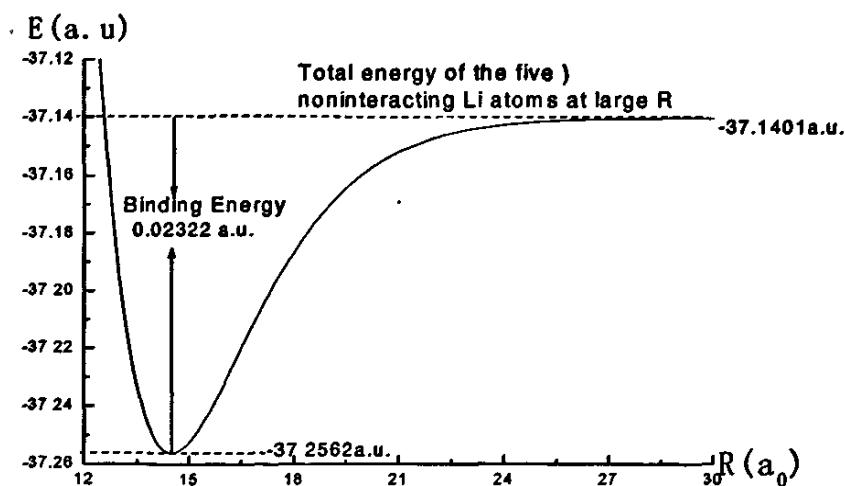


Fig.4.8. The total energy of Li_5 varying with the internuclear distance R

如图 4.8 所示, 在 $R=14.50a_0$ 处, 能量曲线产生一个极小能量值 $-37.2562a.u.$, 当 R 趋于 ∞ 时, 将完全离解成五个锂原子 ($Li_5 \rightarrow 5Li$), 离解后体系的总能量为 $-37.1401a.u.$ 。由此计算出形成正四面体中心结构的结合能为 $0.1161a.u.$, 平均每个原子的结合能为 $0.02322a.u.$ ($0.632 eV$), 这表明 Li_5

团簇可以稳定形成 $R=14.50a_0$ 的正四面体中心结构。

第五章 总结

本文对 Li_n ($n=2-5$) 原子团簇的形成机理和结合能进行了理论研究和计算。当一个 Li 原子与另一个 Li 原子相互作用时, 由于两个 2s 轨道电子在两个 Li 原子之间来回运动形成共价键, 通过两两原子之间的共价键形成原子团簇, 并利用苟清泉教授提出的 MACQM 方法, 通过自编程序对这些团簇的结合能进行了计算, 取得了满意的结果。

Li_2 基态的能量曲线在核间距 $R=5.05a_0$ 处, 能量有极小值 $-14.88937a.u.$, 由此得到 Li_2 基态结合能为 $0.0333a.u.$, 每个原子的平均结合能是 $0.453eV$, 其结果与实验值符合得很好, 比半经验方法 CNDO 及 INDO 所得结果要好得多, 并且优于 PACQM、PVS、BP86、BPVS、BLAP、PW91 方法, 其精确度可与使用 3 个 s 轨道, 1 个 p 轨道, 1 个 d 轨道函数和 1 个 (721/1/1) 收敛 Gaussian 型函数的 VWN 法所得的结果相当。

Li_3 原子团簇的等边三角形结构在 $R=5.82 a_0$ 处, 体系能量有极小 $-22.33860a.u.$, 其结合能是 $0.054508a.u.$, 每个原子的平均结合能为 $0.494eV$, 这说明通过 Li_3 团簇中三个原子之间较强的结合力, 能形成边长 $R=5.82a_0$ 的稳定的正三角形结构。

Li_4 原子团簇的正四面体结构在当中心原子核与四个顶角原子核间距为 $14.50a_0$ 时, 体系能量有一极小值 $-29.8279a.u.$, 从而得到其结合能为 $0.1158a.u.$, 每个原子的平均结合能是 $0.7878eV$ 。

Li_5 原子团簇的正四面体中心结构在当中心原子核与四个顶角原子核间距为 $14.50a_0$ 时, 体系能量有一极小值 $-37.2562a.u.$, 从而得到其结合能为 $0.1161a.u.$, 每个原子的平均结合能是 $0.632eV$ 。

从 Li_2 原子团簇到 Li_5 原子团簇, 体系的结合能逐渐增大, 团簇的体积也逐渐递增。

我们对 Li_n 原子团簇的研究工作只是一个开端, 今后还有许多工作等待我们去做, 我们将继续前面的工作, 试图用新的方法阐述锂原子晶胞是立方体中心结构的原因, 并试图解释金属键的成键原因, 鉴于作者水平和时间有限, 论文中难免有不周和不妥之处, 敬望各位专家学者、老师和同学指正。

参考文献

- 1 王广厚. 团簇物理学. 物理. 1995. 24. 13-19
- 2 王广厚. 国际关于团簇研究的某些进展. 中国科学基金. 1995. 3. 19-25
- 3 W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de heer, et. al. Phys. Rev. Lett. 1984. 52. 2141-43.
- 4 H. W. Kroto, J. R. Heath, et. al. Nature. 1985. 318. 162.
- 5 张材荣. 金属及半导体团簇结构与性质的理论研究. 西北师范大学 2004. 5
- 6 王金兰. 金属, 半导体团簇结构和性质及金纳米线热力学稳定性的理论研究. 南京大学. 2001.
- 7 张立德. 纳米材料. 微纳电子技术 2003. 2. 38
- 8 张文献. 简单原子(分子)团簇的结构和热力学性质. 复旦大学 2000. 5
- 9 王广厚. 团簇及其制备检测技术. 现代科学仪器. 1998. 1-2. 61-64
- 10 王广厚. 团簇物理的新进展(I). 物理学进展. 1994. 14. 121-172
- 11 王广厚. 原子团簇的稳定结构和幻数. 物理学进展. 2000. 20. 52-92
- 12 Echt O, Sattler K, Rehnagel E. Magic Numbers for Sphere Packings: Experimental Verification in Free Xenon Clusters. Phys. Rev. Lett. 1981. 47. 1121-1124.
- 13 K. Rademann, B. Kaiser, U. Even, et. al. Size dependence of the gradual transition to metallic properties in isolated mercury clusters Phys. Rev. Lett. 1987. 59. 2319-2321
- 14 J. G. Louderback, A. J. Cox, L. J. Lising, et. al. Z. Phys. D. 1993. 26. 301.
- 15 J. P. Bucher, D. C. Douglass, L. A. Bloomfield. Magnetic properties of free cobalt clusters. Phys. Rev. Lett. 1991. 66. 3052-3055.
- 16 Köhler, Christof, Seifert, Gotthard. et. al. Chem. Phys. Density functional based calculations for Fe_n (n≤32) 2005. 309 23-31
- 17 Chang-hong Yao, Bin Song, Pei-lin Cao. Stable structures for Al₂₀ clusters. Physics Letters A. 2005. 341. 177-183
- 18 R. Ahlrichs, S.D. Elliott. Phys. Chem. 1999. 1. 13
- 19 J. P. K. Doye, A model metal potential exhibiting polytetrahedral clusters. J.

-
- Chem. Phys. 2003. 119. 1136-1147
- 20 C.-H. Yao, B. Song, P.-L. Cao. Structures of Al_9 cluster: A full-potential LMT0 molecular-dynamics study. Phys. Rev. B. 2004. 70. 195431-195436
 - 21 Ju-Guang Han, Jorge A. Morales. A theoretical investigation on fullerene-like phosphorus clusters. Chem. Phys. Lett. 2004. 396. 27-33
 - 22 V. I. Baranovski. Electron structure, geometry and thermochemistry of the cyclic carbon clusters C_n ($n = 8, 10, 12$). Chem. Phys. Lett. 2005. 408. 429-432
 - 23 C. Paduani. First principles calculations of the local moments for 4d impurities in bcc and fcc iron. Materials Science and Engineering B. 2005. 121. 9-11
 - 24 J.L. Ricardo-Cha'vez, G.M. Pastor. First principles calculations on Ni impurities in Cu clusters. J. Magnetism and Magnetic Materials. 2005. 294. 122-126
 - 25 L.M. Molina, B. Hammer. The activity of the tetrahedral Au_{20} cluster: charging and impurity effects. J. Catalysis. 2005. 233. 399-404
 - 26 H. Raebiger, A. Ayuela, J. von Boehm, R.M. Nieminen. J. Magnetism and Magnetic Materials. 2005. 290. 1398-1401
 - 27 C. Xirouchaki, R.E. Palmer. Pinning and implantation of size-selected metal clusters: a topical review. Vacuum. 2002. 66. 167-173
 - 28 Juan R. S'anchez. Metal surface adsorbed clusters: Structure and dynamics. J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2005. 237, 206-209
 - 29 Xingfu Song, Gousheng Liu, Jianguo Yu, et al. Density functional theoretical study of water molecular adsorption on surface of MoO_3 with the cluster model. J. Molecular Structure. 2004. 684. 81-85
 - 30 Yasuharu Okamoto. Density-functional calculations of atomic and molecular adsorptions on 55-atom metal clusters: Comparison with (111) surfaces. Chem. Phys. Lett. 2005. 405. 79-83
 - 31 O. A. Belyakova, Y.V. Zubavichus, I.S. Neretin, et al. Atomic structure of nanomaterials: combined X-ray diffraction and EXAFS studies. J. Alloys and Compounds. 2004. 382. 46-53
 - 32 E. Poulain, J.I. Benítez, S. Castillo. A comparative theoretical study of the C_{2v} and C_{3v} reaction of H_2 with a Pt_n cluster. J. Molecular Structure (Theochem).

-
2004. 709. 67-72
- 33 Zhao-Yu Rena, Feng Lia, Ping Guoa, Ju-Guang Hana. A computational investigation of the Ni-doped Si_n clusters by a density functional method. J. Molecular Structure: THEOCHEM. 2005. 718. 165-173
 - 34 C. Arrouvel, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud. A density functional theory comparison of anatase (TiO₂)- and γ -Al₂O₃-supported MoS₂ catalysts. J. Catalysis. 2005. 232. 161-178
 - 35 Huan Zhan, Wensheng Cai, Qingxiang Guo, Xueguang Shao. A theoretical investigation of small Si/C clusters by a combination of MM and QM method. Chem. Phys. Lett. 2005. 405 97-102
 - 36 杨仕清, 王豪才, 何世光等. 纳米金属氢FCC结构的Kubo效应的量子理论研究. 科学通报, 1997. 22. 107-109
 - 37 杨全文, 朱如曾, 文玉华. 纳米铜团簇在常温和升温过程中能量特征的分子动力学研究. 物理学报. 2005. 1. 89-95
 - 38 杨全文, 朱如曾. 纳米铜团簇凝结规律的分子动力学研究. 物理学报. 2005. 54. 279-284
 - 39 M. Abbate, H. Ascolani, L. Mogni, et.al. Electronic structure of the negative charge-transfer material Sr₃FeMO₇ (M=Fe, Co, Ni) Phys. B. 2004. 354. 7-10
 - 40 A. Tawansi, A. El-Khodary, A. E. Youssef. Structural, electrical and magnetic properties of polystyrene films filled with AgNO₃-FeCl₃ mixed fillers. J. Magnetism and Magnetic Materials. 2004. 283. 199-209
 - 41 N. Bertram, Y.D. Kim, et.al. Experimental and theoretical studies on inorganic magic clusters: M_nX_n (M = W, Mo, X = O, S). Chem. Phy. Lett. 2004. 396. 341-345
 - 42 Sarmiento, G, García Prieto, A., Orue. et.al. Magnetic and magnetotransport properties of Fe nanoparticles embedded in Ag matrix. J. Magnetism and Magnetic Materials. 2005. 290 - 291. 1071-1074
 - 43 蔡文生, 林翼, 邵学广, 团簇研究中的原子间势函数, 化学进展, 2005. 17. 588-596
 - 44 Johnson R A. Analytic nearest-neighbor model for fcc metals Phys. Rev. B. 1988, 37. 3924-3931
 - 45 Johnson R A. Phase stability of fccalloys with the embedded-atom method Phys. Rev .B. 1990. 41. 9717-9720

- 46 V. Rosato, M. Guillope, and B. Legrand. *Philos. Mag. A*. 1989. 59. 321
- 47 F. Cleri and Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys
Phys. Rev. B. 1993. 48. 22-33
- 48 A. P. Sutton and J. Chen, *Philos. Mag. Lett.* 1990. 61. 139
- 49 S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao. et. al. *Physics of Nuclei Clusters :
Energetics and Equilibrium Geometries. J. Phys. Chem. A* 1997. 101. 1072~1080
- 50 Julius Jellinek, Sudha Srinivas, Piercarlo Fantucci. *Ab initio Monte
Carlo: application to Li₂*. *Chem. Phys. Lett.* 1998. 288. 705-713
- 51 刘存业, 王跃, 李建. 溅射金超微粒生长规律的 Monte Carlo 模拟. *J. Southwest China
Normal University (Natural Science)*. 1999. 2. 24
- 52 Tristana Sondon, Javier Guevara. Magnetic properties of Ni - Rh clusters:
Behavior in the Ni-rich region. *Phys B*. 2004. 354. 303-306
- 53 Sergio R. Calvo, Perla B, Balbuena. Molecular dynamics studies of phonon spectra
in mono- and bimetallic nano clusters. *Surface Science*. 2005. 581. 213-224
- 54 王广厚. 遗传算法研究原子团簇. *物理学进展*. 2000. 20. 251-275
- 55 张材荣, 陈宏善, 王广厚. Rh_n , Pt_n ($n = 2 \sim 20$) 团簇基态结构的遗传算研究. *J. Atomic
and Molecular Phys.* 2004. 4(增刊)
- 56 Deaven D M and Ho K M. Molecular Geometry Optimization with a Genetic Algorithm
Phys. Rev. Lett. 1995. 75. 288-291
- 57 王志中, 李向东, 半经验分子轨道理论与实践. 科学出版社. 1981 年
- 58 N. METADJER, A. LAREF. Tight-binding calculation of structural properties of
bulk Cu_3Au and its corresponding clusters. *Super. Microstructures*. 2001.
30. 21-28
- 59 王广厚. 团簇物理学. 上海科学技术出版社. 2003. 536-538
- 60 V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci. J. Koutecky. *Chem. Rev.* 1991. 91. 1035
- 61 J. Koutecky, P. Fantucci. *Chem. Rev.* 1986. 86. 539
- 62 Qi-Mu Su Ronga, Yongfang Zhao, Xiaogong Jing. Ab initio study of coinage metal
telluride clusters $(M_2Te)_n$ ($M=Cu, Ag, Au; n=2, 3$). *J. Molecular Structure:
THEOCHEM*. 2005. 717. 91-97
- 63 W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Review A*. 1965. 140. 1133

- 64 Roothaan, C. C. J. New Development in Molecular Orbitals Theory. *Rev. Mod. Phys.* 1951. 23. 69
- 65 Šipr, Ondrej, Košuth, et.al. Magnetic structure of iron clusters and iron crystal surfaces. *Surface Science*. 2004. 566-568. 268-271
- 66 M. C. Michelini, R. Pis Diez, A. H. Jubert. Density functional study of the ionization potentials and electron affinities of small Ni_n clusters with n = 2 - 6 and 8. *Comp. Materials Science*. 2004. 31. 292-298
- 67 G. L. Gutsev, M. D. Mochena, C. W. Bauschlicher Jr. Dissociative and associative attachment of OH to iron clusters. *Chem. Phys. Lett.* 2005. 407. 180-185
- 68 M. S. Hybertsen and S. G. Louie. *Phys. Rev. Lett.* 1986. 34. 5390
- 69 L. Hedin, *Phys. Rev. Lett. A*. 1965. 139. 796
- 70 R. Car and M. Parrinello. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory *Phys. Rev. Lett.* 1985. 55. 2471-2474
- 71 Bear. M and D. J. Kouri. Coupled channel operator approach to e-H scattering *J. Math. Phys.* 1973. 14. 1637-1642
- 72 D. J. Kouri and F. S. Levin, *Bull. Am. Phys. Lett. B*. 1974. 50. 421
- 73 D. J. Kouri and F. S. Levin, *Bull. Am. Phys. Rev. A*. Channel T and K operators and the Heitler damping equation for identical-particle scattering 1974. 10. 1616-1622
- 74 Y. Hahn, D. J. Kouri and F. S. Levin, *Phys. Rev. C*. Lack of spurious solutions in the coupled channel T operator formalism. 1974. 10. 1620-1622
- 75 Levin, F. S. and H. Krüge *Phys. Rev. A*. Many-body scattering theory methods as a means for solving bound-state problems: Applications of arrangement-channel quantum mechanics 1977. 15. 2147-2165
- 76 F. S. Levin and H. Krüge, *Phys. Rev. A*. Channel-coupling theory of covalent bonding in H₂: A further application of arrangement channel quantum mechanics 1977. 16. 836-843
- 77 J. Shertzer, E. Bernstein, and F. S. Lein, *Phys. Rev. A*. Boundary conditions and channel-coupling-array calculation for the H₂ ungerade triplet state 1985. 31. 3570-3573
- 78 W. K. Ford and F. S. Levin, *Phys. Rev. A*. Channel-coupling theory of molecular structure. Global basis-set expansions for H₂⁺, H₂, and HeH⁺, 1984. 29. 30-42

- 79 Levin F. S. and J. Shertzer, Levin, Phys. Rev. A. Channel-coupling array analysis of electron correlation in H_3^+ 1985. 32. 2062-2067
- 80 苟清泉, 周奇年, 刘锦超. H_3 分子的三角形结构及能量计算, 原子与分子物理学报. 1988. 5. 781-785
- 81 Gou Qing-quan, Zhou Qi-nian The potential energy curves for the two structures of H_4 , Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics. 2000. 17. 256-260
- 82 苟清泉, 周奇年, 刘锦超. H_5 体系的三角形结构与能量计算. 原子与分子物理学报. 1989. 6. 995-1001
- 83 李萍, 苟清泉. H_6 正八面体结构的能量计算. 原子与分子物理学报. 1993. 10. 2795
- 84 李萍, 杨仕清, 苟清泉, H_7 正八面体中心结构的能量计算, 原子与分子物理学报. 1994. 11. 58-62
- 85 苟清泉, 张现周, 刘锦超. H_6 的体心结构及能量计算. 原子与分子物理学报. 1989. 6. 1053
- 86 杨仕清, 苟清泉. 面心立方的金属氢结构与能量的全量子力学计算. 化学物理通报. 1995. 8. 236
- 87 杨仕清, 苟清泉, 金属氢的六角密排堆积结构与能量的全量子力学计算. 科学通报. 1995. 40. 1759
- 88 苟清泉. 高压物理学报. 1987. 1
- 89 Li Ping, Yin Hua, Gou Qingquan, et al. The MACQM calculation of the total energy curve for the equilateral triangle structure of H_3^+ cluster. Commun. Theor. Phys. 1999. 32. 467
- 90 李萍, 殷骅, 苟清泉, 缪竞威. H_4^+ 团簇离子两种结构的能量曲线计算, 原子与分子物理学报. 1999. 16. 275
- 91 苟清泉, 杨仕清. H_5^+ 团簇的正方形中心和正四面体中心结构与能量的理论计算. 原子与分子物理学报. 1993. 10. 2903-2907
- 92 苟清泉, 杨仕清. H_{13}^+ 团簇的正二十面体中心结构与能量的理论计算. 1998. 11. 7-12
- 93 李萍, H_6^+ 团簇形成的苟氏理论与结构计算. 原子与分子物理学报. 1997. 14. 197
- 94 李萍, 张建平, 苟清泉. H_5^- 的正四面体中心和正方形中心结构能量的理论计算. 原子与分子物理学报. 1998. 15. 221-224
- 95 李萍, 张建平, 苟清泉. H_7^- 正八面体中心结构能量曲线的 MACQM 计算. 原子与分子物理学报. 1998. 15. 125

- 96 Zhang jianping, Li ping, Gou qingquan. The MACQM calculation of the total energy curve for the icosahedral central structure of He_{13} cluster. 原子与分子物理学报 1998. 15. 115
- 97 Gianturco. A. F and Lara-Castrills De. M. P. Stability and structure of rare-gas ionic clusters using density functional methods: A study of Helium cluster, International of Quantum Chemistry. 1996. 60. 593
- 98 Gou Qing-Quan, Zhang Jian-Ping and Li Ping. Formation Mechanism and Binding Energy for Equilateral Triangle Sturcture of He_3^+ . Commun. Theor. Phys. 2002. 38. 597
- 99 Li Ping, Xiong Yong, Gou Qing-Quan et al. The formation mechanism and the binding energy of the body-centred regular tetrahedral structure of He_4^+ . Chin. Phys. 2002. 11. 1019-1021
- 100 Zhang Jian-Ping, Gou Qing-Quan and Li Ping. The Formation Mechanism and Binding Energy for the Octahedral Central Structure of the He_6^+ cluster. Commun. Theor. Phys. 2003. 40. 203
- 101 Zhang JP, Gou QQ and Li P, Formation Mechanism and Binding Energy for body-central cubic Structure of He_8^+ cluster, Commun. Theor. Phys. 2004. 41. 101
- 102 Zhang JP, Gou QQ, Li P. Formation mechanism and binding energy for icosahedral central structure of He_{13} cluster. Commun. Theor. Phys. 2004. 42. 763
- 103 M. Rosi and C. W. Bauschlicher Jr. Chem. Phys. Lett. 1989. 159. 5
- 104 Robert F. S, Small Gaussian Expansions of Slater-Type Orbitals, J. Chemical Physics. 1970. 52. 431
- 105 徐光宪等. 量子化学基本原理和从头计算法. 科学出版社. 1985
- 106 Beckmann. H. O., Koutecký. J and Bitschwina. P, et. al. AB initio SCF and investigations of stable Lithium clusters. Chem. Phys. Lett. 1979. 67. 119-126
- 107 J. Jellinek, V. Bonačić- Koutecký, P. Fantucci, et. al. AB initio Hatree-Fock self-consistent-field molecular dynamics study of structure and dynamics of Li_n . J. Chem. Phys. 1994. 101. 10092-10100
- 108 V. Bonačić-Koutecký, J. Gaus, M. F. Guest, et. al. AB initio CI study of the electronic structure and geometry of neutral and cationic hydrogenated

- hr/>
- hydrogenated lithium clusters, Predictions and interpretation of measured properties. *Chem. Phys. Lett.* 1993. 206. 528-539
- 109 R. O Jones A. I. Lichtenstein and J. Hutter, *J. Chem. Phys.* 1997. 106. 4566
- 110 Georges Gardet, Francois Rogemond and Henry Chermette. Density functional theory study of some structural and energetic properties of small lithium clusters. *J. Chem. Phys.* 1996. 105. 9933-9947
- 111 张颖, 潘守甫 Li_2 , K_2 双原子分子基态与激发态势能曲线的理论计算, 原子与分子物理学报. 1992. 9. 2326
- 112 I. Kara, N. Kolsuz. Investigation of Li_2 , O-Li_2 and H-Li_2 interactions by molecular dynamics simulation methods. *J. Phys. Chem of Solids.* 2000. 6. 689-694
- 113 René Fournier, Joey Bo and Yi Cheng, et al. Theoretical study of the structure of lithium clusters. *J. Chem. Phys.* 2003. 119. 9444-9454
- 114 P. Fuentealba and A. Savin. Bonding analysis of Hydrogenated Lithium Clusters Using the Electron Localization Function, *J. Phys. Chem. A.* 2001. 115. 11531
- 115 A. Grassi, G. M. Lombardo and G. G. N. Angilella et al. Equilibrium geometries of low-lying isomers of some Li clusters, within Hartree-Fock theory plus bond order or MP2 correlation corrections. *J. Chem. Phys.* 2004. 120. 11615-11620
- 116 C. H. Wu. Thermochemical properties of gaseous Li_2 and Li_2^+ . *J. Chem. Phys.* 1976. 65. 3131
- 117 俞华根. 模型势排列通道量子力学方法及对基态 Li_2 ($X^1\Sigma_g^+$) 的计算[J]. 原子与分子物理学报 1994. 11. 383-385
- 118 王志中, 李向东. 半经验分子轨道理论与实践. 科学出版社. 1981
- 119 José Luí Martins, Roberto Car and Jean Buttet. *J. Chem. Phys.* 1983. 78. 5646
- 120 YANG Jian-Hui, LI Ping, ZHANG Jian-Ping et. al. The MACQM theoretical calculation of binding energy of ground state of Li_2 , *Chinese J. Atomic and Molecular Phys.* 2005. 22. 511

作者在攻读硕士学位期间发表论文

1. 杨建会, 李萍, 张建平, 杨晓占, 戴松辉. Li_2 基态结合能的 MACQM 计算. 原子与分子物理学报. 2005.22(3):511-514
2. YANG Jian-Hui, LI Ping and GOU Qing-Quan. Formation Mechanism and Binding Energy for Equilateral Triangle Structure of Li_3 Cluster. Communications in Theoretical Physics(SCI 收录). 2005.44(3):525-528
3. LI Ping, YANG Jian-Hui and GOU Qing-Quan. Formation Mechanism and Binding Energy for Body-centred Regular Tetrahedral Structure of Li_5 Cluster. Communications in Theoretical Physics (SCI 收录) 2006.45(5):914-918
4. GOU Qing-Quan, YANG Jian-Hui and LI Ping. Formation Mechanism and Binding Energy for Regular Tetrahedral Structure of Li_4 . Communications in Theoretical Physics (SCI 收录). 已录用
5. 戴松晖, 李萍, 杨小占, 吴大成, 李瑞霞, 杨建会, 肖海波. 不同溶剂中蕃茄红素的荧光光谱及其特性研究. 光学学报. (EI 收录) 2006.26(1):141-146
6. 杨小占, 李萍, 戴松晖, 吴大成, 李瑞霞, 杨建会, 肖海波. 蕃茄红素可见吸收光谱和荧光光谱的测量与分析. 光谱学与光谱分. (SCI 收录) 2005.25(11):1830-1833

作者在攻读硕士学位期间参加科研工作

国家自然科学基金 (No.19974027)

声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得四川大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本学位论文成果是本人在四川大学读书期间在导师指导下取得的，论文成果归四川大学所有，特此声明。

作者签名：杨建会

日期：2006.5.30

导师签名：李萍

日期：2006.5.31

致谢

本文是在李萍教授的精心指导下完成的。三年来，李老师对科学的追求和对我孜孜不倦的教诲，把我引入了神圣的科学殿堂。她那无私奉献的精神和严谨的治学态度，必将对我的人生道路产生深刻的影响。从论文的选题到最后完成的每一个环节，都凝聚了李老师无数的心血。三年的学习期间，李老师在学习和生活上给予了我无微不至的关怀，使我顺利完成学业。闻道于李萍老师，是我的大幸。在此谨向李老师表示我最诚挚的谢意！

在三年求学期间，要特别感谢我国著名的物理学家，原子分子物理学科的创始人苟清泉教授，在整个论文过程中都得到苟老师的悉心指导，苟先生渊博的学识，精辟的物理思想，敏锐的洞察力，精益求精的工作作风和诲人不倦的精神以及他视科研工作为生命，为祖国的科学事业奋斗不息的无私奉献精神使我受到了极大的启发和鼓舞。苟老师的谆谆教诲必将对我今后的人生道路产生深刻的影响。在此谨向苟老师致以深深的敬意和最诚挚的祝福：谨祝苟老师健康长寿。

在我实验和完成论文期间，得到了乐山师院张建平教授的大力帮助与支持，在这里向他表示感谢。同时，我还要感谢朱正和教授，从他开的课程和学术讲座中我领悟到了许多物理原理和概念，澄清了许多疑惑。杨向东教授的学术讲座使我开阔了眼界。邝小渝、蒋刚和王红艳等老师的课程为我的科研打下了基础以及办公室唐钰等老师为我的学习提供了方便。谨在此向所有关心帮助我的老师表示真挚的感谢！

同时我衷心地感谢实验室的戴松辉、程长、邓晓辉等同学在生活和工作中的帮助与支持，感谢所有给过我帮助的同学和朋友。

多年来，父母一直无微不至地关心着我的学习和生活，为我的成长付出了巨大的心血，特别是我能顺利完成学业，与父母在生活上和经济上给予的支持与照顾，男友长期以来的理解、鼓励、支持以及兄嫂的帮助是分不开的，我将此文献给他们！