H_2+He 体系位能面研究 *

孙祉伟　　王德民 **
(中国科学院力学研究所，北京 100080)　(北京大学技术物理系，北京 100871)
邓坤杰
(中央民族学院生物化学系，北京 100081)

摘　　要

本文用量子 Monte Carlo 方法计算了 H_2+He 体系 $1\,^1A'$ 和 $2\,^1A'$ 两个位能面，结果表明，在多原子分子中，相同对称性的位能面可以交叉．这个结果对分子反应理论有重要意义．

关键词　H_2+He 体系、位能面、量子 Monte Carlo 方法

1　引　　言

理论和实验都很重视原子或分子与另一个(电子)激发态的分子起反应的研究．一个最简单的 Cs 对称性体系 H_2+He 是最先被研究的，这个体系有一个实际效应：激发态 $H_2^*(B^1\Sigma_u^+)$ 较容易被基态 He 原子碰撞而被猝灭．本文用量子 Monte Carlo 方法计算了上述 H_2+He 的 $1\,^1A'$ 和 $2^1A'$ 的位能面．由于 Monte Carlo 方法精度高，计算结果表明，$1\,^1A'$ 和 $2\,^1A'$ 位能面不仅仅有靠近的区域[1,2]，更重要的是这两个对称性相同的位能面可以交叉，也即在某些范围，激发态 $2^1A'$ 的能量稍低于基态 $1^1A'$．这是第一次给出在多(大于 2)原子分子中两个相同对称性位能面可以交叉的例子．这对多原子分子反应理论有重要意义．另外，这个结果比Yarkony[1,2]等作者更有力地解释 H_2+He 有较高的猝灭率的实验结果．

2　计　算　方　法

本文用固定节点量子 Monte Carlo 方法[3]对 H_2+He 体系进行 $1\,^1A'$ 和 $2\,^1A'$ 二个状态位能面的计算．该体系有 4 个电子，我们设 3 个分子轨道 ψ_1, ψ_2, ψ_3．原子轨道基组为 Slater 型双 ζ 极化基组．原子轨道的轨道指数为

1992-12-09 收稿，1993-10-25 收修改稿．
* 国家自然科学基金资助项目．
** 联系人．

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

H 原子: $\zeta_{1s}=1.147$, $\zeta_{1s'}=0.349$, $\zeta_{2p_x}=\zeta_{2p_y}=1.200$,

He 原子: $\zeta_{1s}=1.44608$, $\zeta_{1s'}=2.8622$, $\zeta_{2p_x}=\zeta_{2p_y}=1.200$,

设试探波函数为

$$\Phi_T=\Phi(1,2,3,4)S_n[\{r_{i\alpha}\}]S_e[\{r_{ij}\}],$$

对于 $1\,^1A'$ 态是闭壳层,电子组态为 $\psi_1^2\psi_2^2$,则

$$\Phi(1,2,3,4)=[\psi_1(1)\psi_2(2)-\psi_2(1)\psi_1(2)]\cdot[\psi_1(3)\psi_2(4)-\psi_1(4)\psi_2(3)].$$

对于 $2\,^1A'$ 态是开壳层,电子组态为 $\psi_1^2\psi_2^1\psi_3^1$,则

$$\Phi(1,2,3,4)=[\psi_1(1)\psi_2(2)-\psi_2(1)\psi_1(2)]\cdot[\psi_1(3)\psi_3(4)-\psi_1(4)\psi_3(3)]$$
$$+[\psi_1(1)\psi_3(2)-\psi_3(1)\psi_1(2)]\cdot[\psi_1(3)\psi_2(4)-\psi_1(4)\psi_2(3)].$$

电子-电子关联函数 S_e 为

$$S_e[\{r_{ij}\}]=\exp[-b\sum_{i,j}\exp(-a_1r_{ij}+a_2r_{ij}^2)],$$

电子-核关联函数 S_n 为

$$S_n=[\{r_{i\alpha}\}]=\exp\left[\sum_{i,\alpha}\frac{-\lambda r_{i\alpha}}{1+\nu r_{i\alpha}}\right],$$

其中 $a_1=0.5/b$; 其他参数 a_2, λ, ν 和 b 在计算过程中进行优化. 总的计算原理见文献[3].

3 结果和讨论

设 H—H 之间的距离为 r(a.u.); He 到 H—H 键中心点的距离为 R(a.u.) r 与 R 的夹角为 θ(°), 体系 H_2+He 的总能量为 E(a.u). 改变不同的 R, r 和 θ, 可算出对应的 $E(1\,^1A')$ 和 $E(2\,^1A')$, 结果见表 1.

表 1 H_2+He 体系总能量随(R, r, θ)之变化

θ(°)	R(a.u.)	r(a.u.)	$E(1\,^1A')$(a.u.)	$E(2\,^1A')$(a.u.)
0.00	5.0000	2.2170	−4.0185(11)	−3.6430(13)
	5.0000	2.4300	−3.9987(08)	−3.6248(14)
	5.5220	2.2900	−4.0148(09)	−3.6486(09)
	5.9855	2.3260	−4.0117(07)	−3.6505(07)
	6.4500	2.3620	−4.0075(12)	−3.6516(09)
	6.9700	2.4000	−4.0043(12)	−3.6560(14)
	10.000	2.4300	−4.0039(10)	−3.6552(13)
30.00	0.0580	3.9060	−3.8151(16)	−3.6036(11)
	0.4930	4.0870	−3.8007(10)	−3.6438(13)
	1.0140	4.5220	−3.7729(12)	−3.6925(18)
	1.1390	4.7750	−3.7406(18)	−3.7025(10)
	2.4920	4.7250	−3.7163(10)	−3.6745(19)
	3.0145	4.4640	−3.7874(09)	−3.6748(12)
	4.5070	4.8700	−3.8214(14)	−3.7259(14)
	4.0000	2.1740	−4.0157(09)	−3.6389(12)

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1 (续)

$\theta(^\circ)$	R(a. u.)	r(a. u.)	$E(1^1A')$(a. u.)	$E(2^1A')$(a. u.)
30.00	4.9860	2.2900	−4.0120(09)	−3.6476(10)
	7.0140	2.4060	−4.0048(09)	−3.6554(15)
45.00	0.0290	3.9130	−3.8165(16)	−3.6020(14)
	0.4900	4.0000	−3.8028(10)	−3.6333(13)
	1.0000	4.0870	−3.7690(12)	−3.6807(17)
	1.5000	4.0000	−3.7310(13)	−3.7154(10)
	1.5900	4.1300	−3.7317(13)	−3.7268(11)
	2.0000	4.1100	−3.7519(10)	−3.7242(12)
	2.4900	4.1300	−3.8103(16)	−3.7112(17)
	3.0000	4.1680	−3.8529(12)	−3.6747(19)
	3.0000	2.4000	−3.9637(08)	−3.6396(10)
	3.5070	2.2550	−4.0002(07)	−3.6431(14)
	4.0000	2.2550	−4.0190(09)	−3.6475(11)
	4.5800	2.3190	−4.0084(08)	−3.6518(12)
	5.0000	2.4700	−3.9960(07)	−3.6522(14)
	5.0140	2.3770	−4.0052(10)	−3.6520(10)
	5.5000	2.4600	−3.9985(07)	−3.6534(15)
	6.0000	2.4500	−4.0003(18)	−3.6550(18)
	6.0000	2.4060	−4.0038(09)	−3.6556(08)
	7.0000	2.4340	−4.0029(08)	−3.6563(10)
	6.5000	2.4400	−4.0016(20)	−3.6554(18)
	20.000	2.4300	−4.0037(08)	−3.6591(14)
65.00	0.0500	3.8200	−3.8108(10)	−3.6028(15)
	0.5000	3.8100	−3.8007(14)	−3.6140(19)
	1.0000	3.7900	−3.7824(14)	−3.6503(15)
	1.5000	3.6000	−3.7438(18)	−3.7117(13)
	2.0000	3.1900	−3.8213(12)	−3.6572(14)
	2.5000	2.8700	−3.9010(21)	−3.6443(12)
	3.0000	2.5900	−3.9565(08)	−3.6483(13)
	3.5000	2.4200	−3.9904(08)	−3.6544(08)
	4.0000	2.4300	−3.9953(13)	−3.6567(09)
	4.5000	2.4300	−4.0012(11)	−3.6545(10)
	5.0000	2.4300	−4.0018(09)	−3.6559(10)
	6.0000	2.4300	−4.0023(12)	−3.6580(08)
	7.0000	2.4300	−4.0011(09)	−3.6571(08)
	8.5000	2.4300	−4.0022(12)	−3.6581(09)
	12.000	2.4300	−4.0029(09)	−3.6566(10)
90.00	0.0500	3.9130	−3.8164(13)	−3.6030(14)
	0.5000	3.7400	−3.8009(14)	−3.5989(14)
	1.0000	3.3910	−3.7655(10)	−3.5997(14)
	1.2610	3.2460	−3.7433(08)	−3.6003(10)
	1.4930	3.1300	−3.7223(12)	−3.6060(18)
	1.7540	2.9850	−3.7974(11)	−3.6203(14)
	2.0000	2.8400	−3.8481(14)	−3.6353(12)
	2.3480	2.4640	−3.9124(17)	−3.6463(11)
	3.0140	2.1740	−3.9984(11)	−3.6540(08)
	3.5070	2.2320	−4.0063(11)	−3.6580(10)
	4.0000	2.3480	−4.0048(09)	−3.6594(13)
	4.5220	2.4930	−3.9946(12)	−3.6586(13)
	4.9850	2.5210	−3.9949(10)	−3.6560(08)
	5.9710	2.4930	−3.9964(09)	−3.6583(11)
	8.0000	2.4340	−4.0024(09)	−3.6567(11)

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

从表1中可看到，在$(R, r, \theta)=(2, 5.174, 30)$和$(1.75, 4.13, 45)$时，两处激发态能量$E(2\,^1A')$小于基态$E(1\,^1A')$. 虽然计算结果只是两个点，但实际两个位能面是连续的多维面，故交叉一定是一个区域而不是一些孤立点. 这个相同对称性位能面可交叉的结果，为以后多原子分子反应理论研究中提供了一个必须考虑的重要方面.

对于H_2+He体系，当H_2^*处于激发态$B\,^1\Sigma_u^+$时，He原子从远处靠近H_2^*时，只要进入上述的交叉区，H_2^*+He体系就很容易退激到H_2+He状态(其中H_2为基态). 这就更好地解释了猝灭效应.

顺便提一下，从表1中数据可看出，He原子从无穷远处渐渐进入位能面交叉区域所需克服的位垒是较低的，约0.05 a.u..

参 考 文 献

[1] Perry, J. K., Yarkony, D. R., *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**: 4954.
[2] Manaa, M. R., Yarkony, D. R., *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**: 4473.
[3] 孙祉伟、王德民，化学物理学报，1989, (2): 243;
孙祉伟、黄升堉、王德民，中国科学，A辑，1990, (9): 957;
黄升堉、孙祉伟、王德民，中国科学，A辑，1990. (12): 1290.

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net