

研究简报

水分子垂直电离能的从头计算

吴 汲 安

(中国科学院半导体研究所, 北京)

分子的芯电子和价电子电离能可用 XPS 和 UPS 测得, 并可作理论上的近似计算, 其中 *ab initio* Hartree-Fock SCF LCAO-MO 法是目前广泛采用的一种方法^[1,2]. 它所作的三个近似(非相对论近似、Born-Oppenheimer 近似和单电子近似)很明确. 除了几个基本物理常数外, 不再引进任何参数. 但是计算中选用的基函数对所得结果的精确度有较大影响. 因此, 常常需要以扩大的 Slater 型函数(STF)或 Gaussian 型函数(GTF)为基函数. 由于所需计算的双电子积分的数目正比于基函数数目的四次方, 这样就会使计算化费的计算机时间大大增加. 选取适当的基函数, 使所得结果足够精确, 又不至于化费过多的计算机时间, 是需要认真考虑的.

计算电离能时, 若用冻结轨道近似, 算得的电离能与实验值有较大偏离^[3]. 要得到较好的电离能理论值, 不但要对分子而且要对芯电子或价电子电离后的分子离子进行从头计算, 由分子与分子离子的总能量差值得到相应的电子电离能.

本文报道对水分子 $\text{H}_2\text{O}(1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2)$ 以及它的四种离子态—— $\text{H}_2\text{O}^+(1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2)$, $\text{H}_2\text{O}^+(1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2)$, $\text{H}_2\text{O}^+(1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2)$ 和 $\text{H}_2\text{O}^+(1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2)$ 所作的从头计算结果. 计算中选用的基函数是 Double Zeta 并缩的 Gaussian 型函数(D. Z. CGTF), 但是加入了极化函数, 氢原子加一个 p 型函数, 氧原子加上两个 d 型函数, 即基函数的形式是 $(9s5p2d/4s1p)/[4s3p2d/2s1p]$. 采用这一套基函数要比用扩大的 CGTF 节省许多计算机时间(若在相同型号计算机上计算, 至少节省机时五分之四). 计算结果的精确度还是满意的. 计算中取氢原子和氧原子间的键长为: $d_{\text{H-O}}=1.8111\text{au}$, 键角 $\angle\text{HOH}=104.45^\circ$ ^[4].

水分子和它的四种离子态的总能量的计算结果列于表 1. 它更接近于精确的 Hartree-Fock 极限.

表 1 水分子和它的一些离子的总能量(a. u.)

| 分子或离子态 | 本文结果 | 精确计算 ^[4] | Miller 等 ^[5] | Miller 等 ^[5] | Hunt 等 ^[6] |
|--|-----------|---------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| $\text{H}_2\text{O}(1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2) \ ^1A_1$ | -76.05070 | -76.06213 | -76.02322 | -76.04191 | |
| $\text{H}_2\text{O}^+(1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2) \ ^2A_1$ | -56.23836 | | | | |
| $\text{H}_2\text{O}^+(1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2) \ ^2B_2$ | -75.40567 | -75.41512 | -75.35855 | -75.38297 | |
| $\text{H}_2\text{O}^+(1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2) \ ^2A_1$ | -75.56246 | -75.57184 | -75.53516 | | -75.5348 |
| $\text{H}_2\text{O}^+(1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2) \ ^2B_1$ | -75.64540 | -75.65488 | -75.60532 | -75.62789 | |

若将电子电离时分子轨道弛豫效应考虑进去, 水分子的芯电子和价电子的电离能的计算值如表 2 所示. 由表 2 看出, 本文所得的 $1a_1$ 芯电子垂直电离能 (539.13 eV) 与精确计算值 (539.1 eV) 及实验值 (539.7 eV) 很接近, 比冻结轨道近似值 (559.35 eV) 好得多. 我们采用 Double Zeta CGTF 加上极化函数作基函数, 计算所得水分子的价电子的垂直电离能的理论值也都较好地与精确计算的结果相接近(表 2). 与实验测量值的差距, 主要是由于 Hartree-Fock 近似中忽略了组态相互作用所引起的.

表 2 水分子的芯电子和价电子的垂直电离能(eV)

| 离 子 态 | 本 文 结 果 | 精确计算 ^[4,7] | 实 验 值 ^[8] | Schwartz ^[3] (用文献[9]的基函数) |
|--------|---------|-----------------------|----------------------|---|
| $2A_1$ | 539.13 | 539.1 | 539.7 | 541.6 |
| $2B_2$ | 17.55 | 17.6 | 18.4 | 17.71 |
| $2A_1$ | 13.29 | 13.3 | 14.7 | 13.30 |
| $2B_1$ | 11.03 | 11.1 | 12.6 | 11.01 |

对 W. Palke 教授提供的计算程序和 California 大学(Santa Barbara) 计算中心提供的服务, 深表谢意.

参 考 文 献

- [1] Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, *23*, 69; **1960**, *32*, 179.
- [2] 吴汲安, *物理学报* **1984**, *33*, 654.
- [3] Schwartz, M. E., "*Applications of Electronic Structure Theory*", ed. by Schaefer III, H. F., Plenum, New York, **1977**.
- [4] Dunning, T. H., Jr.; Pitzer, R. M.; Aung, S., *J. Chem. Phys.*, **1972**, *57*, 5044.
- [5] Miller, K. T.; Mielczarek, S. R.; Krauss, M., *J. Chem. Phys.*, **1969**, *51*, 26.
- [6] Hunt, W. J.; Goddard III, W. A.; Dunning, T. H., Jr., *Chem. Phys. Lett.*, **1970**, *6*, 147.
- [7] Meyer, W., *Int. J. Quantum Chem.*, **1971**, *8* 5, 341.
- [8] Siegbahn, K.; Nordling, C.; Johansson, G.; Hedman, J.; Heden, P. F.; Hamrin, K.; Gelius, U.; Bergmark, T.; Werme, L. O.; Manne, R.; Baer, Y., "*ESCA Applied to Free Molecules*", North-Holland, Amsterdam, **1969**.
- [9] Snyder, L. C.; Basch, H., "*Molecular Wavefunctions and Properties: Tabulated from SCF Calculations in a Gaussian Basis Set*", Wiley-Interscience, New York, **1972**.

***Ab initio* CALCULATIONS OF VERTICAL IONIZATION POTENTIALS FOR H₂O**

WU JI-AN

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

Ab initio Hartree-Fock SCF calculations have been performed on the ground states of the water molecule and its positive ions, using a Double Zeta CGTF plus polarized functions as a basis set. The vertical ionization potentials of inner- and valence-electrons are obtained, and the results are in agreement with experimental measurements.