



全国第三届量子化学会议文集

下 册

中国化学会

1987.5 成都

全国第三届量子化学会议

文 集

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国化学会

1987.5.成都

目 录

D 固体及表面量子化学

D 0 1	非晶硅短程序与电子结构关系的量子化学研究	张瑞勤 戴国才 关大任 蔡政亭	285
D 0 2	H在W(100)面一度位上化学吸附的离散变分X α 计算	关大任 王泽新 蔡政亭 邓从豪 张瑞勤	287
D 0 3	固体表面化学吸附键能带结构的计算方案	王南钦 周泰锦	288
D 0 4	乙烯在Ni(111)面上吸附的理论研究	崔长星 于恒泰 江元生	291
D 0 5	N ₂ O在Ni(100)面上吸附分解的分子轨道研究	郭国霖 姚小强 唐有祺	293
D 0 6	用从头计算法研究LiF晶体中F ⁺ 心周围的势场	崔笠晶 万良风 刘靖疆	295
D 0 7	分子筛中的轨道相互作用及其C ⁺ 的催化活性中心	高孝恢 肖慎修 陈天朗	297
D 0 8	MAPO-5和CoAPO-5分子筛的量子化学研究	韩淑芸 郭纯孝 周采菊 卢德新 肖丰收	298
D 0 9	硅中IB族杂质电子结构的X α -SW法研究	吴汲安	300
D 1 0	SnO ₂ 吸附NO的SCF <i>ab initio</i> 研究	刘洪霖 陈念貽	302
D 1 1	一个新的Si{001}2 $\times$ 1表面结构模型	蓝 田 徐飞岳	304
D 1 2	非晶硅电子结构的理论模型 III. 氢化非晶硅中的三中心键 <i>ab initio</i> 研究	巩金龙 李松林 邱文元 李 筠	306
D 1 3	定量的晶体轨道微扰法及应用示例	黄元河 刘若庄	308
D 1 4	氢原子在金属Li表面上吸附和表面扩散的 <i>ab initio</i> 势能面	王泽新 关大任 丁世良 蔡政亭 邓从豪	311
D 1 5	H ₂ 在W和Fe表面、O ₂ 在Ag表面上 吸附的过渡态理论计算	王 镇 居冠之 冯大诚	313
D 1 6	过渡金属离子交换ZSM-5沸石分子筛的EHMO计算	金安定 吴锁川 周志华 姚荣茂	315

D 17	混合价态 Ferrocene-Ferrocenium 的能带结构	朱文杰 徐筱杰 唐有祺 傅 亨 钱民协	317
D 18	磷钼酸根 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 的电子结构 及催化性质研究	肖慎修 汲 江 陈天朗 蔡天锡 鄢国森	318
D 19	苯并-12-冠-4分子的晶体结构和电子结构	刘小兰 郝金库 缪方明	320
D 20	铈原子簇化合物的电子结构和催化性能研究	吕公义 肖慎修 鄢国森	322

E 分子光谱理论

E 01	天然斜斜方辉石中 Cr^{3+} 的晶位对称性和极化吸收谱分析	赵尚勃 谢军措	324
E 02	结合 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaCrAlSiO}_6$ 透辉石 固溶态下 Cr^{3+} 离子的晶位对称性及吸收谱分析	袁素兰 赵尚勃	326
E 03	XWO_4 ($\text{X}=\text{Mg}, \text{Zn}$) 晶体中 Ni^{2+} 的谱分析	王慧素 赵尚勃	328
E 04	苯分子 Rydberg 光谱的理论计算	韩朝阳 江元生	330
E 05	有机钴氮素的光谱和 DSCPCF 微扰能级	杨 频	333
E 06	钦的三噻吩甲酰三氟丙酮二水配合物 $\text{Ho}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的简正坐标分析	王秀珍 吴谨光 施 甯 徐光宪	335
E 07	在 $\text{Ni}(\text{BiquO}_2)_3\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3$) 中 $[\text{Ni}(\text{BiquO}_2)_5]^{2+}$ 络离子的立体构型和 Ni^{2+} 的吸收谱	赵尚勃 郑 芊	337
E 08	力常数	易希璋 丁世良 关大任 王泽新	339
E 09	亚硝基甲醇的 cis 式和 trans 式构象的振动频率、力场 和正则振动的 ab initio 研究	于建国 刘若庄	341
E 10	碳、氢元素的 CNDO 参数和共轭烃的紫外光谱	张德聪	343
E 11	吡啶-2, 6-二甲酸铍络合物的吸收光谱和磁圆二色性谱的解析	刘文天 黎乐民 徐光宪 金天柱 张慧珍	346
E 12	苯胺的梯度法优化构象及其振动光谱、振动力场的理论预测	钮泽富	348

E 1 3	光度分析显色试剂的量子化学研究 II 偶氮溴膦Ⅲ及其 络合物电子光谱和 π 轨道能级	周伟良 杨莉苹 潘教麦 陈婉如 赵泓	349
E 1 4	芳香胺与反丁烯二腈所生成的电荷转移复合物的量子化学研究	唐明生 丁燕波 付孝愿 刘若庄	351
E 1 5	$M(CSe(NH_2)_2)_4^{2+}$ ($M=Pd(II)$ 、 $Pt(II)$) 络合物的正则坐标分析	鄢国森 孙泽民 肖慎修 薛英	353
E 1 6	改进的Hückel分子轨道方法(XI)呋喃环基多烯醛电子光谱的研究	孙聚昌 任德厚 林惠心	355
E 1 7	改进的Hückel分子轨道方法(XII)芳烃基多烯醛电子光谱的研究	林惠心 任德厚	357
E 1 8	色素分子RETINAL的平衡几何结构及其振动分析	罗正明	359
E 1 9	升降算符法计算分子振转能级	刘瑞峰 田安民 孙泽民 鄢国森	360
E 2 0	亚硝腈分子的结构和振动光谱的从头算研究	周学锋 孙泽民 田安民 鄢国森	362
E 2 1	$MoOC1_4$ 和 $WOC1_4$ 的电子结构和光谱性质的DV-X α 方法研究	陈天朗 肖慎修 鄢国森	364
E 2 2	$Rh_2(CO)_4(\mu-Cl)_2$ 和 $Rh_4(\mu-CO)_3(CO)_9$ 的简正振动分析	鄢国森 孙泽民 肖慎修 郑重德	367
E 2 3	应用配位场理论计算 d^3 (或 d^7) 系统的顺磁参数	林维桢 沙昆源	369
E 2 4	酞菁和八杂类酞菁电子光谱的量子化学解析	陈琼 王广怀	372
E 2 5	分子振动力常数的计算	鄢国森	374

F 高分子、药物及生物量子化学

F 0 1	2-氯乙基亚硝腈类药物与受体结合物构象的量子化学研究	郭兆愉 蔡文正 洪世越	377
F 0 2	芬太尼类化合物毒性与电子结构关系研究	陈常英 李玉林 陈冀胜	379
F 0 3	过渡金属双核夹心络合物的电子结构与稳定性的关系	于恒泰 杨忠志 王志中 朱大奎	381

F 0 4	从二聚体到长链体系：一种理解和获得一维能带的近似方法	吕天雄	江元生	383
F 0 5	汉防己甲素的分子表面静电势研究	范文林	薛永泉 徐素娟 李振民	385
F 0 6	关于若干辐射增敏剂分子表面电子静电势能势阱的探讨	黄建民	朱安奇 徐素娟	387
F 0 7	酚类抗癌药的定量构效关系研究	饶丽雯	蔡文正	389
F 0 8	三核钴羧基络合物的量化研究	陈治文	张绍文	391
F 0 9	一个5-硝基咪唑衍生物药效活性中心的量子化学研究	王 玮	李 峰	393
F 1 0	胞嘧啶甲基化的量子化学研究		谭载友	395
F 1 1	硼原子簇化学键的探讨 I. 封闭型硼氢化物的定域分子轨道	林梦海	张乾二	397
F 1 2	单立方烷型Mo-F e-S原子簇的电子结构	刘春万	曹怀贞 林振阳	400
F 1 3	四铁四硫原子簇化合物电子结构的DV-X α 计算	唐 煌	曹怀贞 刘春万	403
F 1 4	二核元件化合物自陷可能性的理论研究		曹怀贞 刘春万	405
F 1 5	腐植酸模型化合物与含硒基本生命分子相互作用的量子化学研究		白逆彬	407
F 1 6	多环烃聚梯型共轭烃及其稳定性	李前树	沈良骏 张星辰	409
F 1 7	抗癌药芳基异羟肟酸的量子化学研究		许 旋 蔡文正	411
F 1 8	关于硝基咪唑类辐射增敏剂的量子化学计算	朱安奇	徐素娟 罗祖玉	413
F 1 9	4-(N-环丙烷基-N-苯胺基)-1-(2-苯乙基)-4-嘧啶羧酸 甲酯(R ³ 2767)的构象计算	蒋飞龙	嵇汝运 陈常英 李玉林 陈冀胜	415
F 2 0	双吡啶季铵盐构效关系的研究	高凤兰	丁振国 宋鸿锦	417
F 2 1	微波放电法氚标记川芎嗪的研究	丁绍凤	孟昭兴 沈德存 代明光 韩章淑	419
F 2 2	原子簇化合物成键规则的等价性		徐文国	422
F 2 3	EHMO法和MNDO法对J35化合物构象的研究		焦克芳 张普文	425
F 2 4	[Fe ₄ S ₄ (14-n(DTC)) _n] ²⁻ (n=0, 1, 2, 4) 原子簇的电子结构研究	郭纯孝	徐吉庆 魏 冷	427
F 2 5	准一维高聚物链的线群理论分析——聚吡咯与聚噻吩 电子能带的表征		张普文 严继民	429
F 2 6	1, 5-苯并杂 $\frac{5}{2}$ 的理论构象分析	吕迎潮	尚振海 金 声 邢其毅	431

F 2 7	邻近C-H键对中心金属原子的配位作用(Ⅲ) — 双核离子 $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3)(\text{CO})$ $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 的定域分子轨道研究	陈敏伯 黎 健 徐光宪	433
F 2 8	邻近C-H键对中心金属原子的配位作用(Ⅳ) — 四核原子簇 $[\text{HF}_4(\text{CH})(\text{CO})_4]$ 的电子结构和化学键	黎 健 陈敏伯 徐光宪	436
F 2 9	混合价态Ferrocene-Ferrocenium的能带结构 朱文杰 徐筱杰 潘佐华 唐有祺 傅 亨 钱民协		438
F 3 0	量子化学、分子力学方法对几何异构体化合物E, Z- α -溴代-2, 4- 二氯桂皮酰异丙胺的构效关系研究 关 玉 徐筱杰 蔡 照 唐有祺 王书玉		440
F 3 1	4-氟桂皮酰异丙胺的量子化学、分子力学计算及其药效探讨 徐筱杰 姚振贵 关 玉 童友云 唐有祺 王书玉 刘维勤		442
F 3 2	阶梯型共轭高分子几何构型问题的理论研究	王卫宁 黄元河 刘若庄	444
F 3 3	聚乙炔的内旋转及构象的NCD O/2研究	王同春 陈世元	447
F 3 4	过渡金属及合金电声作用参数的经验计算	温元凯 周桂虎 聂圣哲	450
F 3 5	超导电性材料结构与性能关系的键参数研究	温元凯 周桂虎 聂圣哲	453
F 3 6	螺旋型顺式聚乙炔电子结构及能带分析	孙 燕 傅玉洁 赵成大 王荣顺	455
F 3 7	聚乙炔掺杂异电机理的量子化学研究 赵成大 黄宗浩 孙 燕 付玉洁 王荣顺 侯 阳		456
F 3 8	聚乙炔中孤子状态的PPP法研究	黄宗浩 赵成大 付 强	458
F 3 9	聚苯胺及其类聚物的电子结构和导电机理	王惠忠 赵成大	460
F 4 0	非甾体抗炎药4-(α -噻吩糠基)-2-胺甲基酚衍生物及4-(α -苯并 咪唑)-2-胺甲基酚衍生物的电子结构和抗炎机理 单晓音 肖鹤鸣 曹观坤		461
F 4 1	胰岛素分子的理论研究	吴吉安 温元凯 邵 俊 李振民	463
F 4 2	单元轨道线性组合近似理论Ⅱ. 非周期性边界条件下 聚合物的量子化学计算方法	叶元杰 于恒泰 唐敖庆	464
F 4 3	离散变分X α 方法计算程序的扩展及对生物分子计算的应用 向兴全 肖慎修 鄢国森		467
F 4 4	喹啉和5-甲基喹的量子化学计算—甲基取代影响多环芳烃致癌性的研究	张大仁	469

G 0 1	^{15}N 和 ^{17}O 核磁共振化学位移的MNDO/GIAO法计算	游效曾 吴伟雄	472
G 0 2	GTO基组用于原子的Slater组态平均化法处理时的 谱项能量及轨道能级修正	吴国是 廖沐真	474
G 0 3	单中心单电子和双电子积分的计算	吴国是 陈凯先	475
G 0 4	在微机上解大CI矩阵的本征值问题	谢 前 王家振 吴国是	477
G 0 5	组态相互作用Hamiltonian矩阵元的显式表达 王家振 谢 前 顾宪章 曾 珏 吴国是	479	
G 0 6	微机上的量子化学组态相互作用计算	谢 前 王家振 顾宪章 吴国是	481
G 0 7	在IBM-PC/XT上运行的从头算程序ZAB	陈志行 彭自为	483
G 0 8	磷化合物的从头计算研究	张亚拉	485
G 0 9	GAMESS 程序系统介绍	梁珍璇 刘学宗	488
G 1 0	含排斥项包括f轨道的EHMO程序	曹 阳 薛万川 吴文渊	490
G 1 1	赝势法价电子从头计算技术及其程序化的研究 陈凯先 嵇汝运 吴国是 廖沐真 曹小平 刘洪霖 陈念贻 戴定国	492	
G 1 2	从头计算法分子轨道绘图程序	沈尔忠 王志中 江元生	494
G 1 3	DPS 8机MINDO/3程序及应用	徐 明 程 钰 王志中	496
G 1 4	关于GTF线性拟合STO极小基组的几个问题	宁世光 宣仲良	498
G 1 5	乙醛氧化制乙二醛的EHMO研究	杨书廷 蔡 昆 张明春	500
G 1 6	一个实用的几何优化算法	孟益民 刘生忠 李 筠	501
G 1 7	BH_4^- , CH_4 , NH_4^+ , H_4O^{+2} , H_4F^{+3} , BH_3^{+2} , CH_3^- , NH_2^- , H_3O^+ , H_3F^{+2} 等电子系的从头算研究	刘成卜 邓从豪	503
G 1 8	绘制轨道、电子云二维函数图形的IBM-PC/XT微机程序	蔡新华 郑世钧	505
G 1 9	IBM-PC/XT微型计算机的量子化学程序集 郑世钧 蔡新华 孟令鹏 张绍文 徐振峰 汤定华 丁燕波	507	
G 2 0	用MNDO法计算F与 CH_3OH 反应的位能面	李桂芝 张绍文 郑世钧	508

G 2 1	线性分子内核四级偶合常数的CNDO/2 计算	刁铁军 陈志行 王瑞琴	511
G 2 2	P_4 , As_4 及 Sb_4 的从头计算	张明瑜 李晓天 于微舟 江元生	512
G 2 3	$Fe_4 S_4 (SH)_4^{2-}$ 电子结构的从头计算	于微舟 李晓天 张明瑜 江元生	514
G 2 4	第三周期元素改进的STO-3G	王一波 史鸿运	517
G 2 5	角度重叠模型的应用(II) 计算低对称性 配合物磁学性质的微机程序	豆育升 秦子斌	520
G 2 6	显色剂性能研究的通用PPP法程序及说明	李梦龙 章开诚	521
G 2 7	赝电势从头计算程序的研制	徐荫晨 孙海金	523
G 2 8	不饱和卡宾的从头计算	曹 阳 张书良	525
G 2 9	能计算十类原子的MINDO/3 程序	曹 阳 曹国宪 李 明	527
G 3 0	STO双中心重迭积分的一种简便而又统一的计算方法	郑元庆	529
G 3 1	分子振动全分析MVTA程序	郑重德 孙泽民 肖慎修 田安民 酆国森	532
G 3 2	能量定域方法计算方案的改进	梁国明 田安民 酆国森	534
G 3 3	酉群无穷小算子矩阵元计算的PC机实现	王育彬 文振翼	536
G 3 4	5-(α -苯乙基)-2,2-二甲基-1,3-二氧杂环己烷 -4,6-二酮结构的CNDO/2 计算	吴念慈 董 南 项志清	538

张瑞勤 戴国才 关大任 蔡政亭

山东大学物理系 山东大学理论化学研究室

非晶态半导体材料的电子结构决定着它的许多重要光学和电学性质。实验上发现,非晶态与晶态半导体材料的电子态密度分布虽有基本相同的带结构,但其精细结构却有很大差别。显然这是由于非晶态半导体的结构无序引起的。非晶态半导体材料在电子工业中有着广阔的应用前景,例如,非晶硅($a-Si$)已用于制作太阳能电池[1]。因此,探讨非晶态材料的结构短程序与其电子结构的关系,深入了解材料特性的本质,在理论上和实际应用上都有重要的意义。关于非晶态材料的短程序与其电子结构关系的理论研究已有报道[2]。得到的结论是,结构短程序是影响电子结构的根本因素。通过解析X-射线衍射或电子衍射图形,可以获得无序体系的原子径向分布函数(RDF)。实验上发现,在不同条件下制备的非晶态硅薄膜的RDF都与单晶硅的基本相同,但相应的光学和电学性质却有显著差别。^[3]这意味着RDF对 $a-Si$ 短程序的描述并不明确。于是,寻求描述非晶材料的结构短程序参量,明确地把材料的光学、电学性质与其电子结构、原子结构联系起来,就引起了人们的极大兴趣。

本文通过手插 Si_{29} 原子簇模型的RDF计算,发现可以改变原子簇的键长、键角和二面角而RDF基本相同。这里变化的三个参量实际上是通常人们理解的所谓短程序的具体描述,而这三个参量与材料电子结构的关系容易利用量子化学方法进行研究。本文采用了CNDO半经验量子化学方法。这与传统上在K空间研究问题的方法相比有如下优点:(1)计算简便,(2)便于用实空间的概念理解计算结果,(3)可以利用计算机产生伪随机数的方法来建造非晶态结构无序模型。本文在与实验RDF基本相同的条件下,通过对 Si_{29} 原子簇模型的CNDO量子化学计算,探讨非晶硅体系中原子间键长、键角和二面角的无序变化对其电子态密度分布的影响。

首先取单晶硅的 Si_{29} 原子簇模型,其构成是,取一个硅原子为中心,加上第一近邻的4个硅原子,再加上第二近邻的12个硅原子,然后再加上第三近邻的12个硅原子而成,硅原子间服从四面体配位,并用36个氢原子饱和原子簇的边界悬挂键, $Si-H$ 取向与四面体配位时相同。 $Si-S$ 原子间距取硅单晶实验键长 $2.35 \text{ \AA}$, $Si-H$ 原子间距取 SiH_4 分子的实验键长 $1.48 \text{ \AA}$ 。此模型具有 T_d 点群对称性。在此基础上,通过计算机产生不同的伪随机数得到体系键长、键角和二面角的无序分布,从而建造起各种不同无序特性的 $a-Si$ 模型。本计算选用了六种无序结构特性的

a-Si模型: (1) 键长变化其值的1%, (2) 键长变化其值的10%, (3) 键角变化 10° , (4) 键角变化其值的10%, (5) 二面角变化 10° , (6) 二面角变化其值的10%。对以上六种a-Si模型作了RDF计算, 发现与实验RDF基本相同。对a-Si实验结果的分析发现, 键长的变化范围为1%, 键角的变化范围为 10° , 这是我们设计模型(1)、(3)和(5)的实验依据, 设计模型(2)、(4)和(6)是为了进行比较。

计算结果表明, 当Si₂₉原子簇的键长、键角和二面角的无序变化在实验范围以内时(模型(1)、(3)和(5)), 键长的无序变化基本上不影响体系的电子态密度分布, 而键角和二面角的无序变化则对体系的电子态密度分布有着比较显著的影响, 价带顶有较大幅度的上移, 导带底有较大幅度的下移。这意味着, 作为表征a-Si结构短程序的参量, 体系的电子态密度分布对键长的无序变化并不敏感, 而键角和二面角是描述a-Si结构短程序的有效参量, 但是它们对RDF在第一近邻附近的行为并不造成明显的影响, 据此可以解释各种a-Si薄膜材料虽然光学、电学性质以及电子态密度分布差别很大, 但其RDF在近邻附近则基本不变的实验现象。通过对键长、键角和二面角变化10% (模型(2)、(4)和(6)) 模型的电子态密度计算结果, 也证实了上面的结论, 即在该无序范围内, 键长的变化只对体系电子态密度分布产生微弱的影响, 键角的变化影响显著, 二面角的变化影响最烈, 甚至使价带顶和导带底产生分裂而进入能隙。综上所述, 我们得到如下结论: 键角和二面角是描述a-Si结构短程序的有效参量, 并且二面角更为重要。

参考文献

1. 安其霖, 曹国森等 "太阳能电池原理与工艺", P. 221 上海科学技术出版社, (1984)
2. J. D. Joannopoulos, M. L. Cohen, Solid State Phys., 31, 78 (1976)
3. T. Tiedge, "The physics of a-Si:H, II", Ed. by J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky, P. 261 (1984)

关大任 王泽新 蔡政亭 邓从豪 张瑞勤

山东大学理论化学研究室

山东大学物理系

W(100)面上吸附氢是一个简单的体系,也是许多电子光谱学研究的对象.近年来用热脱附谱(TDS)、低能电子衍射(LEED)和电子能量损耗谱(EELS)等技术对H+W(100)体系的研究积累了大量实验数据,提供了吸附物种在表面上的聚集态以及各种吸附中心上的电子特性和吸附成键等信息,这些实验材料需要依据电子结构和成键几何进行详细的理论分析,以便对H+W(100)吸附体系的相互作用机理有一个更加深刻的认识.文献上已经报道了H+W(100)体系的EHMO量子化学研究,结果表明(1)氢原子优先吸附在四重对称性的一度位上,(2)氢的1SAO出现在好几个MO中,这意味着,H-W吸附键不是简单的H-W单键,EHMO研究结果不能很好地反映出H-W吸附体系的定域成键特点.

本文用离散变分 $X\alpha$ 方法研究了H在W(100)面一度位(顶位)上的化学吸附,以包含5个W原子具有 C_{4v} 对称性的简单原子簇模拟W(100)面,计算中采用了包含6P和不包含6PAO的两种不同基组并作"冻结内轨"近似.对3000个取样点计算了各分子轨道能量随氢原子到W(100)面距离的变化,给出了 $X\alpha$ 轨道能级及Mulliken集居数,为了能与固体物理学理论方法的研究结果及实验结果进行比较,本文还计算了总态密度分布和部分态密度分布.主要结果分析如下:

1. 吸附体系基态能级的移动.

$X\alpha$ 分子轨道能级 ϵ_i 可定义为轨道电负性 μ_i , $\mu_i = -\epsilon_i$,它可以作为该 $X\alpha$ 分子轨道接受电子能力的一个量度.通过比较清洁W(100)面即W5原子簇和吸附体系即W5H原子簇的基态价能级,可知W(100)面吸附H原子后凡是和H的1SAO发生相互作用的能级均向深能级方向移动,移动最大的是1a1轨道.

2. 各分子轨道的成键特性.

以 h 表示吸附H原子到W(100)表面的距离.对氢吸附有意义的范围内,计算了分子轨道能级随 h 变化的曲线 $\epsilon_i(h)$.根据 $\frac{\partial \epsilon_i}{\partial h}$ 符号的变化估计各分子轨道成键特性并讨论它们在吸附中的作用.结果表明,1a1轨道几乎是唯一的成键轨道,当 h 较小时2a1也表现为成键轨道,但当 h 很大时呈现为非键状态.而其余各分子轨道在此区域内均呈现出由成键性到反键性的转变,但当 h 很大时都转变为非键轨道.

3. 原子轨道的Mulliken集居分析

由Mulliken集居数分析可知, W_5 原子簇的 $1a_1$ 轨道是由表面W原子的 $6s$ 和 $5d_{AO}$ 混合而成, $2a_1$ 轨道由 $W(1)$ 和 $W(2)$ 的 $5d_{AO}$ 相互作用生成, 并由此提供钨原子之间的 $W-W$ 金属键。

W_5+H 体系的 $1a_1$ 轨道是由H的 $1s$ 与表面钨原子 $W(1)$ 的原子轨道相互作用产生的, $W(2)$ 原子轨道的贡献很小, 因而可以认为 W_5+H 的 $1a_1$ 轨道主要由 $W(1)$ 的 sd 杂化轨道与H的 $1s$ 轨道相互作用形成一个定域 σ 键并使 $1a_1$ 能级向深能级方向移动。 W_5+H 体系的 $2a_1$ 轨道是 $W(1)$ 和 $W(2)$ 的 sd 杂化轨道的混合, 并包含很少量的H原子 $1s_{AO}$, 因而在吸附氢时 $2a_1$ 轨道能级也受到影响而产生较小的移动。从 $3a_1-6a_1$ 轨道的成分看, 它们只影响到 $W-W$ 之间的成键。由 $W(1)$ 原子轨道占据数在吸附前后的变化来看, 当氢原子吸附到钨表面时, 产生由 $W(1)$ 到H的电荷转移。

4. 清洁表面和吸附表面的电子态密度分布。

W_5 和 $H+W_5$ 原子簇的对称性较高, 从而轨道能级简并度很高, 给轨道分析带来困难, 为此分别计算了定域态密度 $LDOS$ 和总态密度 $TDOS$ 。比较 W_5 和 $H+W_5$ 体系的总态密度分布图可以看到, 由于吸附原子氢的作用引起了吸附体系电子态密度分布的新结构: 在 $Fermi$ 能级以下 3.9 eV 处出现了一个新峰, 这显然是对应于 $H-W(1)$ 之间的强定域作用; 其次, 发现在 $Fermi$ 能级以下 $1\sim3\text{ eV}$ 的区域内态密度增加。在 $Fermi$ 能级以上 $0.28-3.4\text{ eV}$ 区域内也出现了新结构, 它们对应于 $H+W_5$ 体系的反键态。为了更清楚地比较态密度的变化, 我们绘制了 W_5 与 $H+W_5$ 体系态密度分布差图 ΔDOS , 由此可以明晰地观察到吸附氢原子对体系 DOS 的影响。由定域态密度分布图 $LDOS$ 也能成功地解释 $H-W(1)$ 之间强定域态的形成。

以上计算结果与氢—钨表面吸附体系在低复盖度 ($\theta=0.2$) 下的 $EELS$ 实验结果相吻合, 在该实验中观测到唯一的损耗峰, 它对应于本文的 $H-W(1)$ 强定域成键态。因此, 本文的 W_5H 小原子簇模型适于描述低复盖下的氢吸附。

感谢四川大学提供 $DV-X\alpha$ 计算程序。

王南钦 周泰锦

厦门大学

用原子簇模型从理论上研究固体表面化学吸附键时，通常采用HF方法或M S X α 方法，但在一般的计算条件下，所选择的簇模型不能太大，因此限制了对较大体系的计算及应用。根据化学吸附键主要的是最近邻和次近邻原子相互作用，以及固体表面周期性排列的几何特征，我们建议采用类似共价晶体的等价轨道法 [1] 来计算固体表面化学吸附键的能带结构。可以把固体表面化学吸附的原子簇模型，看成是具有一定点群对称性的“簇单胞”作二维周期性的排列。为了使用点群对称性进行约化计算，“簇单胞”可选含有1-2个被吸附的分子及固体表面三层中的10~30个原子，选择时尽可能使其具有较高的点群对称性，且保留与吸附分子有最近邻及次近邻的固相原子。计算时，首先对簇单胞造出以原子的价轨道的基的点群对称性匹配的分子轨道，然后应用EHMO [2] 或DVX α 方法进行迭代计算。如果簇单胞含有M个原子价轨道，迭代结果可得到M个CMO（簇分子轨道），这些CMO按簇单胞所属点群不可约表示分类，用 $\chi(\Gamma^{\alpha\gamma})$ 及 $\epsilon(\Gamma^{\alpha})$ 分别标记CMO及对应的能级。从 $\chi(\Gamma^{\alpha\gamma})$ 的原子轨道系数容易判断，在M个CMO中只有少数m个CMO明显地既含有吸附分子的AO，又包含有固体表面原子的AO，选这些m个CMO为CVMO（簇价分子轨道），分别以 $\epsilon(\Gamma^{\alpha})$ 及 $\chi^{\gamma}(\Gamma^{\alpha\gamma})$ 表示。这些CVMO充分体现着固体表面化学吸附的键合情况。每个簇单胞中都有对应等价的CVMO，它们处于二维周期性的势场中，必须进一步考虑它们在此势场中的相互作用。由于每个簇单胞选取m个CVMO，对于由N个簇单胞组成的二维簇面体系，它们可以重新组合成MN个CVMO的线性组合，这些线性组合是体系哈密顿的本征函数，其组合形式必定是二维平移群不可约表示的基函数，它们可由相对应的二维波矢量k进行分类。

CVMO能带的计算：在二维簇面组成的体系中心选取一个簇单胞，其中某个CVMO可标记为 $\chi^{\gamma}_{\alpha}(\gamma)$ ， γ 为该晶胞中某点到体系原点的位置向量。由于簇单胞的等价性， $\chi^{\gamma}_{\alpha}(\gamma)$ 经R平移后可在 $(\gamma-R)$ 处找到另一单胞相应的CVMO，记 $\chi^{\gamma}_{\alpha}(\gamma-R)$ ，以 α 标记的所有CVMO可组合成具有二维平移周期性的BF (Bloch Function) 形式，表示为

$$\Psi^{\gamma}_{\alpha}(k|\gamma) = N^{-1/2} \sum_R e^{iKR} \chi^{\gamma}_{\alpha}(\gamma-R) \quad (1)$$

式中 $R = p_1 a_1 + p_2 a_2$ ， a_1, a_2 为二维平移基向量，体系的线度为 $N_1 a_1$ 和 $N_2 a_2$ ， $P_1 = 0, \pm 1, \dots, \pm N_1/2$ ； $P_2 = 0, \pm 1, \dots, \pm N_2/2$ ；而 $k = 2\pi (n_1 N_1/b_1 + n_2 N_2/b_2)$ ， b_1 与 b_2 为二维倒易格子的基向量，满足 $k \cdot R = 2\pi (n_1 p_1/N_1 + n_2 p_2/N_2)$ 。

$$\text{二维簇面体系的哈密顿可以近似地表示为} \quad H = \sum_R [H_c^{\circ}(R) + V_c(R)] \quad (2)$$

式中 H_c° 为簇单胞的哈密顿, V_c 为某个簇单胞受到周围簇单胞作用的静电势. 当忽略远距离相互作用时, $V_c(R)$ 可依为下 V_c° 代替

$$V = \sum_{i < j} \left[\sum_{P_1=1, P_2=1}^1 \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j + P_1 a_1 + P_2 a_2|} \right] - \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j|} \quad (3)$$

式中 q_i 及 r_i 分别为簇单胞中原子 i 的净电荷及原子位置向量, 因此 (2) 式可表示为

$$H = N (H_c^{\circ} + V_c^{\circ}) \quad (4)$$

簇面体系的本征函数应按二维波矢 $k(n_1, n_2)$ 进行分类, 可以表示为 (1) 式 B F 的线性组合

$$\psi(k|r) = N^{-1/2} \sum_{\alpha=1}^m \sum_R C_{\alpha}(k) e^{iKR} \chi_{\alpha}^{\vee}(r-R) \quad (5)$$

对于每个 k 值需求解久期方程

$$\sum_{\alpha=1}^m [H_{\alpha\beta}^{\vee}(k) - E(k) S_{\alpha\beta}^{\vee}(k)] C_{\alpha}(k) = 0 \quad (6)$$

方程 (6) 是复基久期方程, 当利用体系的时间及演对称性时, 可以组合为实基求解, 矩阵元依如下关系式计算

$$H_{\alpha\beta}^{\vee}(k) = 2 \sum_{R_1, R_2} \cos(k \cdot R_1) \cos(k \cdot R_2) [\langle \chi_{\alpha}^{\vee}(r-R_1) | H_c^{\circ} | \chi_{\beta}^{\vee}(r-R_2) \rangle + V_c^{\circ} \langle \chi_{\alpha}^{\vee}(r-R_1) | \chi_{\beta}^{\vee}(r-R_2) \rangle] \quad (7)$$

$$\text{令} \quad H_{\alpha\beta}^{\times}(R_1, R_2) = \langle \chi_{\alpha}^{\vee}(r-R_1) | H_c^{\circ} | \chi_{\beta}^{\vee}(r-R_2) \rangle \quad (8)$$

据簇单胞迭代计算结果, 矩阵元以如下近似表出 $H_{\alpha\alpha}^{\times}(R_1, R_2) = \varepsilon_{\alpha}^{\vee}$;

$$H_{\alpha\alpha}^{\times}(R_1, R_2) = K S_{\alpha\alpha}^{\times}(R_1, R_2) \varepsilon_{\alpha}^{\vee}; \quad H_{\alpha\beta}^{\times}(R_1, R_2) = K S_{\alpha\beta}^{\times}(R_1, R_2) \frac{\varepsilon_{\alpha}^{\vee} + \varepsilon_{\beta}^{\vee}}{2},$$

式中 K 为 W o l f b e r g - H e l m h o l t z 参数. 由于实函数的重叠积分受正弦函数和余弦函数调制, 而且 $\chi_{\alpha}^{\vee}$ 为原子轨道 η_i 的线性组合, 即

$$\chi_{\alpha}^{\vee}(r-R) = \sum_i \sum_{\Gamma} C_{i\Gamma\alpha} \eta_i(r-R-r_{\Gamma}) \quad (9)$$

$$\text{因此} \quad S_{\alpha\beta}^{\vee}(k) = \sum_{i, j} \sum_{\Gamma, \Gamma'} C_{i\Gamma\alpha} C_{j\Gamma'\beta} \cos[k(R_0 - R)]$$

$$\langle \eta_i(r-R_0-r_{\Gamma}) | \eta_j(r-R-r_{\Gamma'}) \rangle \quad (10)$$

通过对每个 k 值求解方程 (6), 就可得到体系的色散律 $\{\varepsilon_p(k_{\mu})\}$, 并同时求得组合系数.

由于二维簇晶的第一 B r i l l o u i n 区具有平面点群 C_n 或 C_{nv} 对称性, 在区域中任一向量 k_{μ} 有若干 $k_{\mu j}$ 从对称性看是彼此等价的, 等价的 $\{k_{\mu j}\}$ 称为 " k_{μ} 向量星 ", 在属于同一向量星的所有方向上色散律 $\{\varepsilon_p(k_{\mu})\}$ 的形状是一样的, 因此, 对一个向量星只须求解一个久期方程.

计算结果可绘制吸附键能带的态密度分布图, 单分子吸附能、吸附前后原子的价轨道集居、原子的净电荷等.

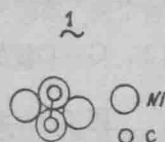
崔长星 于恒泰 江元生

吉林大学理论化学研究所

过去20年中, 固体表面化学和吸附键本质的研究做了很多工作, 得到引人入胜的结果[1]。

乙烯在过渡金属表面上吸附是受注重的课题之一。各种实验方法广泛的应用于表面吸附结构的测定。Sham和Carr用NEXAFS方法得到乙烯在Ni(111)面上吸附的结构为: C-C键轴平行于金属表面; C-C键长1.45 Å; 吸附位置示于图1[2, 3]。

理论研究方面, 使用原子簇模型讨论乙烯在过渡金属表面吸附的工作颇多[4], 但二维表面吸附的周期性边界条件研究做的很少, 只在刚性带模型下, 研究了Ti, Cr和Co表面上的吸附[5]。



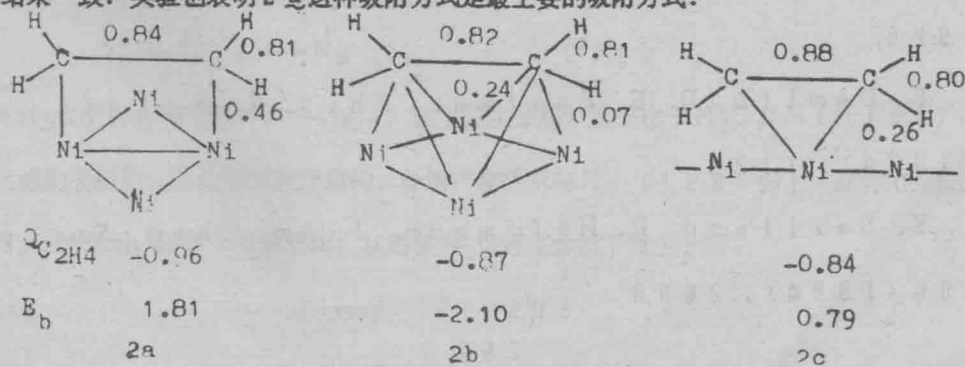
先在Ni原子簇吸附条件下, 进行简化计算: 固定C-C键长(1.45 Å), HCH键角120°及C-H键长(1.08 Å)下, 优化Ni-C键长和HCH面上弯曲角; 并在同样的条件下, 进行乙烯在单层Ni(111)面上吸附的优化计算。两者相差甚微, 见下表。(2a吸附方式)

	Ni-C (Å)	HCH面上弯曲角	
本文	1.87	45°	
Ni	1.83	45°	
Anderson	2.04	45°	

图1. 2a吸附方式的态密度和投影态密度(黑色)。

然后采用表中所列优化Ni-C键长和HCH面上弯曲角及其余实验结构数据, 计算乙烯三种不同吸附方式2a, 2b和2c的能量, 电荷, 重叠布居等。根据前人的研究结果, 三层和四层表面吸附计算, 电荷和费米能级变化很小[7]。本文着重定性讨论, 故只取两层Ni原子模拟Ni(111)面进行计算。

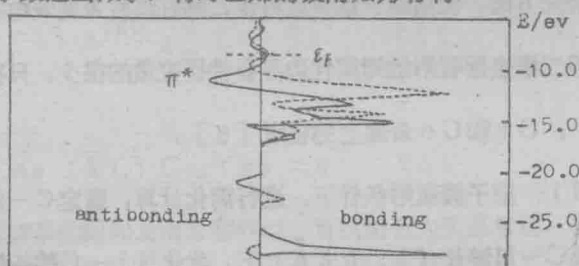
从结合能看出稳定性次序是2a > 2c > 2b, 其中2a是最优方式, 这与Co表面吸附乙烯的计算结果一致^[5]。实验也表明2a这种吸附方式是最主要的吸附方式。



图一中示出了2a吸附方式的总态密度和投影乙烯态密度。投影态密度中 -15 eV 以上的两个峰分别对应于吸附乙烯的 π 和 π^* 。 -15 eV 以下是乙烯的 σ 峰，而Ni表面的d带位于 π 和 π^* 之上。以上的结果均与Ni(111)面吸附乙烯后的表面电子能谱一致。^[6]

图二示出了C-C键的晶体轨道重叠布居[7]。可见 π^* 轨道位于Fermi能级之下，因而使C=C双键活化，键长增大，重叠布居由自由态的1.32减小为0.84。由图二中用虚线绘出的Ni-C键晶体轨道重叠布居知， -25 eV 处有一个反键峰，表征C-C键与Ni间的反键作用，同时保证了我们优化Ni-C键长的合理性。另外Ni-C键的晶体轨道布居，在Fermi能级下有一反键峰，由此可以推测d电子数适当减小，将对乙烯的吸附知为有利。

图2. C-C键的晶体轨道重叠布居(—)和Ni-C键的晶体轨道重叠布居(···)。



计算中采用5个特殊k点集，EHC参数取自文献^[7]。表面结构为 $P(2 \times 2)$ 。

参考文献

- (1) G. A. Somorjar, "Chemistry in Two Dimension: Surface" (Cornell University, Ithaca, 1981).
- (2) R. G. Carr, T. K. Sham, W. Berhardt, Chem. Phys. Lett., 113 (1985), 65
- (3) T. K. Sham, R. G. Carr, J. Chem. Phys., 84 (1986), 4091
- (4) for example, A. B. Anderson, J. Chem. Phys., 65 (1976), 1739
- (5) Zheng Chong, Ph. D. Thesis, Cornell University 1986
- (6) J. E. Demith, D. E. Eastman, Phys. Rev. Lett., 32 (1974), 1123
- (7) J. Y. Saillard, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984), 2006