

$C_{76}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$ 和 $C_{90}$ 的 $\pi$ 电子磁化率\*姜宗福 杨丽佳 王立君  
靳春鹰 钟海荣 李 强

(国防科技大学应用物理系 长沙 410073)

**摘要** 采用规范不变分子轨道方法, 计算了 $D_2-C_{76}$ 、 $C_{2v}$ 和 $D_3-C_{78}$ 、 $C_2-C_{82}$ 、 $D_2-$ 和 $D_{2d}-C_{84}$ 以及 $C_2-C_{90}$ 的 $\pi$ 电子磁化率。其结果表明这些纯碳原子团簇分子具有较大的抗磁磁化率。反映出这些分子具有一定的芳香性及其 $\pi$ 电子有较大的共有化运动程度。

**关键词** 规范不变分子轨道方法、碳原子团簇、磁化率

**分类号** O561.2

实验和理论都已证明: 具有较多原子(原子数 $n \geq 20$ )构成的稳定的碳原子团簇, 是由12个五边形加 $\left(\frac{1}{2}n - 10\right)$ 个六边形构成空间多面体和笼子结构。其化学键为 $SP^2$ 形成近 $\sigma$ 键构成笼子的骨架, 而原子团簇中每一个原子提供一个 $\pi$ 电子形成大共轭 $\pi$ 键。 $n$ 个 $\pi$ 电子在笼子的内外形成较为自由的电子气的海洋。碳原子团簇似乎应是具有空间结构的芳香分子。因此它们应有独特化学性质和物理性质。特别是光谱性质和核磁共振谱性质。核磁共振谱主要反映了 $\pi$ 电子的磁学性质。自从Kroto等<sup>[1]</sup>提出 $C_{60}$ 分子不久, Elser和Fowler等人<sup>[2,3]</sup>分别采用London环流理论和从头计算方法对 $C_{60}$ 的抗磁磁化率作了计算。他们分别得出了相反的结论。

我们曾采用规范不变分子轨道方法计算了 $C_{60}$ 和 $C_{70}$ 的抗磁磁化率<sup>[4]</sup>。其结果表明, $C_{60}$ 中每个 $\pi$ 电子的平均抗磁磁化率要比 $C_{70}$ 的小。为了进一步揭示碳原子团簇中 $\pi$ 电子的磁化率与其原子数及几何构形的关系, 我们采用规范不变分子轨道方法对 $D_2-C_{76}$ 、 $C_{2v}-$ 和 $D_3-C_{78}$ 、 $C_2-C_{82}$ 、 $D_2-$ 和 $D_{2d}-C_{84}$ 以及 $C_2-C_{90}$ 的 $\pi$ 电子磁化率进行了计算。这些分子都已在实验中获得了的分子, 其结构通过NMR谱得到证实<sup>[5-7]</sup>。

## 1 规范不变分子轨道理论

分子的磁化率求解方法一般有两种: 一种是直接计算电子环流方法; 一种是利用分子磁矩等于系统的能量对磁场 $H$ 微分的负值来计算:

\* 1994年7月5日收稿

$$\mu = - \frac{\partial E}{\partial H} \quad (1)$$

本文采用后一种方法。从上式可知，只要求得系统能量与磁场  $H$  的关系，就可求出磁矩  $\mu$ ，进而求得磁化率。下面我们采用规范不变原子轨道线性组合理论，推导分子磁化率的一般公式。其主要公式的推导我们在文献 [4] 中给出。现将 [4] 中的主要公式作介绍和补充。

在 Born-Oppenheimer 和单电子近似下，含有  $n$  个原子和  $N$  个电子的分子系统，在恒定外磁场中的电子运动方程可化为单电子方程：

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( -i\hbar\nabla + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 + V(\vec{r}) \right] |\psi_k\rangle = E_k |\psi_k\rangle \quad (2)$$

式中  $m$  和  $e$  分别是电子质量和电量， $c$  为光速， $V(\mathbf{r})$  是  $n$  个原子核和其余  $N-1$  个电子对该电子的作用势， $|\psi_k\rangle$  是分子轨道波函数， $E_k$  为轨道能量  $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{r}$  为磁矢势。由于电磁场的规范不变性，在规范变换下，Schrodinger 方程形式不变。为了满足这个条件，在采用原子轨道线性组合求解时，必须取如下形式波函数<sup>[8]</sup>：

$$|\psi_k\rangle = \sum_i C_{ki} \exp\left(-\frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{r}_i\right) |i\rangle \quad (3)$$

这里  $\mathbf{A}_i = \mathbf{A}(\mathbf{R}_i)$ ， $\mathbf{r}_i = \mathbf{r} - \mathbf{R}_i$ ； $\mathbf{R}_i$  为原子  $i$  的位置矢量， $|i\rangle$  为该原子的原子轨道波函数；为了区别起见，定义  $i$  为单位复数。将(3)式代入(2)式，并将(2)式两边乘左矢  $\langle\psi_k|$ ，得到分子轨道能量表达式<sup>[4]</sup>：

$$E_k = \sum_{ij} C_{ki}^* C_{kj} \left[ \alpha_{ij}^0 + \frac{1}{2mc^2} \langle i | \mathbf{A}_i^2 | j \rangle \right] \exp\left[\frac{ie}{2\hbar c} (\mathbf{A}_i - \mathbf{A}_j) \cdot \mathbf{r}\right] \quad (4)$$

式中  $\alpha_{ij}^0 = \langle -i | \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) | j \rangle$ ， $(\vec{r}) = \frac{1}{2} (\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j)$ 。在推导上式中，利用了  $\frac{e}{mc} \mathbf{H} \cdot \mathbf{L} |\psi_k\rangle = 0$  ( $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$  为分子总角动量，对满壳层分子该等式是成立的)；和如下近似：

$$\int \varphi_i^* \hat{F} \varphi_j \exp\left[\frac{ie}{\hbar c} (\mathbf{A}_i - \mathbf{A}_j) \cdot \mathbf{r}\right] d\tau \approx \exp\left[\frac{ie}{\hbar c} (\mathbf{A}_i - \mathbf{A}_j) \cdot \vec{r}\right] \langle i | \hat{F} | j \rangle \quad (5)$$

这是因为只有当  $\mathbf{r}$  在  $\frac{1}{2} (\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j)$ ，即处于两个原子连线的中点附近时，波函数  $|i\rangle$  和  $|j\rangle$  才有较大的重叠。

我们定义

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{H}{2} \hat{H} \times \mathbf{r} = \frac{H}{2} \hat{A} \quad (6)$$

这里  $H$  为磁场的大小， $\hat{A} = \hat{H} \times \mathbf{r}$  为磁场单位矢量与位置矢量  $\mathbf{r}$  的叉乘。利用下式：

$$(\mathbf{A}_i - \mathbf{A}_j) \cdot \vec{r} = \frac{H}{2} S_{ij} \quad (7)$$

其中  $S_{ij}$  为连接原子核  $i$ 、 $j$  和坐标原点所构成的三角形面积在磁场方向上的投影。当键  $i$

$\rightarrow j$  是右手螺旋绕磁场矢量时,  $S_{ij}$  为正, 反之为负。并由 (1) 和 (4) 式我们求得分子磁矩:

$$\mu = \sum_k -\frac{\partial E_k}{\partial H} = \sum_{ij} P_{ij} \{ J_{ij} |S_{ij}| - \langle i | \hat{A}_i^2 | j \rangle \left[ \frac{H}{4mc^2} + \frac{eH^2}{4m\hbar C^2} S_{ij} \right] \exp\left(\frac{ieH}{2\hbar C} S_{ij}\right) \quad (8)$$

式中  $P_{ij}$  和  $J_{ij}$  分别为:

$$P_{ij} = \sum_k C_k^i C_k^j; \quad J_{ij} = -\frac{ieS_{ij}\alpha_{ij}^0}{2\hbar C |S_{ij}|} \quad (9)$$

取和号  $\sum_k$  表示对所有点据态求和, 在下一节计算中, 我们只考虑  $\pi$  电子, 所以求和不包含有 Local 态。  $P_{ij}$  表示了原子  $i$  的电荷数;  $P_{ij}$  ( $i \neq j$ ) 表示了原子  $i$  和  $j$  之间的键级。  $J_{ij}$  是与键强有关的量。由于  $S_{ij} = -S_{ji}$ , (8) 式在对  $i$  和  $j$  求和后为一实量。

我们知道, 磁矩 = 面积  $\times$  电流。若将 (8) 式的第一项除以面积元  $|S_{ij}|$ , 则得到在键  $i$  和  $j$  之间的等效电流元为:

$$I_{ij} = \sum_{ij} \left( \sum_k C_k^i C_k^j \right) \exp\left(\frac{ieH}{2\hbar C} S_{ij}\right) J_{ij} \quad (10)$$

此式与 A. Pasquarell 等在文献 [9] 中采用 London 理论给出公式完全一样。我们的推导同时给出了  $J_{ij}$  的具体的表达式 (9) 式第二式。比较 (8) 和 (10) 式, 还可看出: 如果只采用 (10) 式来讨论  $C_{60}$  的磁学性质<sup>[9]</sup>, 实际上忽略 (8) 式中的第二、三项。从后文可看到第二、三项之和并不是一个小量, 尤其是对  $C_{60}$  更是如此。

由于一般实验磁场小于  $10^5$  高斯、我们所讨论的碳原子团簇的大小为  $\sim 10^{-7}$  cm, 因此有:  $\frac{eH}{\hbar C} S_{ij} \approx 10^{-2}$ 。将  $\exp\left[\frac{ieH}{2\hbar C} S_{ij}\right]$  按幂级数展开代入 (4) 式, 只保留到  $H$  的二次项, 可求得分子磁化率为:

$$x = \sum_{ij} P_{ij} \left( \frac{e^2 \alpha_{ij}^0}{2\hbar^2 C^2} S_{ij}^2 - \frac{e^2}{4mC^2} \langle i | \hat{A}_i^2 | j \rangle \right) \quad (11)$$

由于  $\alpha_{ij}^0$  为负值, 故上式两项均为负值。当只有一个原子时, 上式退化为单原子的抗磁磁化率的计算公式<sup>[4]</sup>。

## 2 碳原子团簇 $\pi$ 电子的磁化率

利用 (11) 式计算  $D_2-C_{76}$ 、 $C_{2v}$ -和  $D_3-C_{78}$ 、 $C_2-C_{82}$ 、 $D_2$ -和  $D_{2d}-C_{84}$ 、以及  $C_2-C_{90}$  的  $\pi$  电子磁化率。除了  $C_2-C_{90}$  外, 以上这些碳原子团簇都已在实验上被分离出来, 其结构已被核磁共振谱所证实<sup>[5-7]</sup>。在计算中采用微扰方法求解线性组合系数  $\{C_k\}$ , 即将  $H=0$  时求得的  $\{C_k\}$  作为零级近似解代入 (11) 式中。采用 HMO 法来计算线性组合系数  $\{C_k\}$ 。对同一分子键积分  $\alpha_{ij}^0$  视为相同值  $\alpha_{ij}^0 = \beta$ 。  $\beta$  与分子大小及构形有关。原则上  $\beta$  值应由实验结果来拟合, 但目前还没有有关以上这些原子团的光电子谱实验。因此我们采用了第一原理的计算结果<sup>[10]</sup>来拟合  $\beta$  值。求  $\langle i | \hat{A}_i^2 | j \rangle$  时, 设外磁场沿  $Z$  轴, 则  $\hat{A}(\mathbf{r}) = (-y, x)$ 。原子轨道波函数  $|i\rangle = \pi^{1/2} \xi^{5/2} (zi/a_0) \exp(-\xi r/a_0)$ , 必须注意这些  $P_z$  轨道  $\{|i\rangle\}$  是球面上而不是在同一平面上。最后求得的结果列于表中。

表 1 碳原子团簇  $\pi$  电子的抗磁磁化率

|                 | $\beta_{rv}$ | $P_{ij}$  | $-x_1$ | $-x_2$ | $-x$ |
|-----------------|--------------|-----------|--------|--------|------|
| 苯环              | 2.0          | 0.6667    | 8.7    | 5.2    | 13.9 |
| $I_h-C_{60}$    | 2.07         | 0.65~0.37 | 45     | 41     | 86   |
| $D_{5h}-C_{70}$ | 2.7          | 0.64~0.44 | 167    | 49     | 216  |
| $D_2-C_{76}$    | 2.6          | 0.60~0.42 | 262    | 57     | 319  |
| $C_{2v}-C_{78}$ | 2.5          | 0.60~0.38 | 248    | 65     | 313  |
| $D_3-C_{78}$    | 2.46         | 0.60~0.38 | 242    | 65     | 316  |
| $C_2-C_{82}$    | 2.42         | 0.64~0.38 | 302    | 68     | 370  |
| $D_2-C_{84}$    | 2.7          | 0.64~0.38 | 350    | 76     | 426  |
| $D_{2d}-C_{84}$ | 2.71         | 0.65~0.40 | 360    | 76     | 437  |
| $C_2-C_{90}$    | 2.8          | 0.64~0.40 | 387    | 82     | 469  |

表中  $x_1$  和  $x_2$  分别为 (11) 式的第一和二项,  $x$  为  $x_1$  与  $x_2$  之和。其磁化率单位为 cgs ppm.

表 1 中第二、三和四行是曾经计算过的结果<sup>[4]</sup>。表中第二列是拟合的  $\beta$  值。从这一列可看到,不同的原子团以及同一原子团不同的构形有不同的  $\beta$  值;第三列给出各原子团的键级;第四、五和六列分别给出了 (11) 式中第一和二项以及总的  $\pi$  电子磁化率值。由表第三行可知,对  $C_{60}$ , (11) 式中的第一项的数值与第二项的是相当的。因此仅用环流公式 (10) 式来讨论  $C_{60}$  的磁化率性质<sup>[9]</sup>,实际上存在较大的误差。随着原子团的增大, (11) 式的第一项比第二项的数值要大到四、五倍。这主要是由于第一项与键相对于坐标原点形成的面积的平方成比例。因此第一项与分子空间尺寸的四次方成比例,而空间大小直接与原子数的多少有关。由此可见,原子团中原子数目的多少对其磁化率有较大的影响。

由表 1 可见:  $C_{60}$  的磁化率与  $C_{70}$  等分子的相比较有较大的差异。其产生原因除了  $C_{60}$  的原子数较少外。还在于  $C_{60}$  分子中各键的键级有较大的不同,其键级大小分布在 0.65 到 0.37 之间。如表 1 第三列所示,  $C_{60}$  最小的键级比其它几个分子的最小键级都要小。由 (11) 式可知,分子较小的键级对磁化率贡献就小。其物理意义是:如果分子中各键级的大小有较大差异,反映了该分子  $\pi$  电子共有化运动程度小。而 (11) 式的第一项所体现的正是  $\pi$  电子共有化运动对磁化率的贡献。事实上,这一项能表述成环流 (10) 式体现了这一点。要指出的是,用 (10) 式计算键  $i$  和  $j$  之间的电流时,并没有得到文献 [9] 中指出的顺磁环流(如文献 [9] 图 1 (b) 所示)。由 (10) 式可得键  $i \rightarrow j$  之间的总电流为:

$$I_{ij} + I_{ji} = \frac{e\alpha_{ij}^0 P_{ij}}{\hbar C} \sin\left(\frac{eH}{2\hbar C} |S_{ij}|\right) \quad (12)$$

这里假定从  $i \rightarrow j$  绕磁场方向是右手螺旋的,则有  $S_{ij} \geq 0$ ,  $S_{ji} = -S_{ij}$ 。由于  $C_{60}$   $\pi$  电子的键级  $P_{ij}$  都大于零,  $\alpha_{ij}^0$  是负数,  $\frac{eH}{2\hbar C} |S_{ij}|$  为小于  $10^{-2}$  的正数。因此 (12) 式为小于或等于零的数。故不存在这样的键电流,其电流方向绕磁场是右手螺旋的,即不存在产生顺磁的环电流键。

从表 1 可看出,随原子数增加,分子的  $\pi$  电子抗磁磁化率有较明显的增大。从  $C_{70}$  到  $C_{90}$  分子都具有较大的抗磁磁化率。由第五、六和七行可看到,  $C_{78}$  的磁化率反比  $C_{76}$  的要稍小些。这主要是由于  $C_{78}$  中的最小键级比  $C_{76}$  的最小键级要小,而它们的最大键级又差

不多。从表 1 可知,就这些分子而言,对磁化率有主要贡献的是 (11) 式的第一项。而这一项的大小由三个量决定:键积分  $\beta$ ,空间构形(体现在  $S_{ij}$ 中)和键级  $P_{ij}$ 。对  $D_2-C_{76}$ 、 $C_{2v}-C_{78}$ 和  $D_3-C_{78}$ 它们的键积分  $\beta$  差别不大,而空间整体形状都成椭球形。因此导致  $C_{78}$  的磁化率比  $C_{76}$  的磁化率小的原因主要来自键级的差异。

从上述对  $C_{60}$ 、 $C_{76}$ 和  $C_{78}$ 的磁化率计算结果分析可看到,键级分布情况对分子  $\pi$  电子的磁化率有较大的影响。比较苯环和碳原子团簇分子,可看出,在碳原子团簇中由于五边形的出现使得原来的  $SP^2$  杂化键在空间发生形变,使得  $\pi$  电子的键级分布发生变化,影响  $\pi$  电子的共有化运动程度。但从总的趋势来看,随原子数增大, $\pi$  电子抗磁磁化在增大。并且其  $\pi$  电子表现出较大的磁化率。

### 3 结论

我们采用规范变换不变分子轨道理论,对  $D_2-C_{76}$ 、 $C_{2v}$ 和  $-D_3-C_{78}$ 、 $C_2-C_{84}$ 、 $D_2-$ 和  $D_{2d}-C_{84}$ 以及  $C_2-C_{94}$ 的  $\pi$  电子磁化率进行了计算。计算结果表明,这些原子团的  $\pi$  电子具有较大的抗磁磁化率,其磁化率随原子数的增加有较明显的增大。通过对 (11) 式各项计算结果的比较分析,发现对磁化率起重要贡献的是 (11) 式的第一项,而其键级分布情况对磁化率有较大的影响。从形式上看 (11) 式第一项可以看成是满足 (10) 式的电子环流产生的抗磁磁化率。从本质上看,是因为  $C_i^*C_k$ 表示了分子轨道  $|\phi_k\rangle$  上的一个电子在键  $i$  和  $j$  之间出现的几率,因此键级  $P_{ij} = \sum_k C_i^*C_k$ 表示了  $\pi$  电子的键  $i$  和  $j$  之间的密集程度,体现了  $\pi$  电子的共有化程度。由此我们定性讨论了  $C_{60}\pi$  电子磁化率较小以及  $C_{78}$  的  $\pi$  电子磁化率比  $C_{76}$  的要小的原因。从计算结果可知,从  $C_{70}$ 到  $C_{90}$ 分子,都具有较大的  $\pi$  电子抗磁磁化率,反映了这些分子的  $\pi$  电子具有较大的共有化运动程度,表现出一定芳香性。

### 参 考 文 献

- 1 H W Kroto et al. Nature 1985, 318
- 2 V Elser, R C Haddon. Nature 1987. 325
- 3 W P Fowler, P Lazzeretti R Zanasi. Chem Phys Lett 1990, 165
- 4 姜宗福. 科学通报. 1993, 38, 1465
- 5 R Ettl et al. Nature 1991, 353, 149
- 6 F diederich, et al. Science 1991, 254, 1768
- 7 k Kikucki et al. Nature 1992, 357, 142
- 8 P F London. J Phys 1937. 10, 379
- 9 A Pasquarello M Schlüter R C Hadon. Science 1992, 257: 1660
- 10 B L Zhang C Z Wang K M Ho. Chem phys Lett 1992, 193, 225

# The $\pi$ Electron magnetic Susceptibility of

$C_{76}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$  and  $C_{90}$

Jiang Zongfu Yang Lijia Wang Lijun  
Jin Chunying Zhong Hairong Li Qiang  
(Department of Applied Physics)

## Abstract

The  $\pi$  electron magnetic susceptibility of  $D_2-C_{76}$ 、 $C_{2v}$ —and  $D_3-C_{78}$ 、 $C_2-C_{82}$ 、 $D_2$ —and  $D_{2d}-C_{84}$ 、and  $C_2-C_{90}$  is calculated with Gauge invariant molecular orbitals method. The calculation results show that these carbon Cluster molecules have large diamagnetic susceptibility. Thus the  $\pi$  electrons of these molecules have large delocal motion and aromatic character.

**Key words** Gauge invariant molecular orbitals method, carbon cluster, susceptibility

---

(上接第 121 页)

- 3 周元棠, H Robbins, D siegmund; 何声武, 汪振鹏译. 最优停止理论. 上海科学技术出版社, 1983
- 4 Ferguson Ts and Hardwick J P. Stopping rules for proofreading. J Appl prob. 1989, 26: 304~313

## Optimal Stopping of proofreading problems with Gain and Costs

Li Bicheng Luo Jianshu  
(Department of System Engineering and Mathematics)

## Abstract

In this paper, the optimal stopping of proofreading problems are discussed under assumptions that every proofreading cost may be not same and with certain gain. Then the optimal stopping time are obtained in Poisson model and binomial model.

**Key words** Optimal stopping, finite case, monotonicity, semioptimal