

从头算 VB-MP2 组合方法

宋凌春, 鲁兰原, 吴 玮, 曹泽星, 张乾二

(厦门大学化学系, 物理化学研究所, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 提出了一种经济实用的价键计算方法——VB-MP2方法。将体系的电子分为非活性电子和活性电子, 应用MP2方法计算非活性电子的相关能效应, 用VB方法处理活性电子。测试计算表明, 该方法保持了价键方法的特点, 且计算结果比传统的使用芯-价分离技术的价键方法有较大的改善。

关键词 从头算; 价键理论; VB-MP2

中图分类号 O641.1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)11-2133-04

近20年来, 价键(VB)理论方法已被广泛应用于各种化学问题的理论研究^[1~12]。由于选用非正交函数作为价键轨道, 从头算水平的价键方法对复杂体系的研究仍然存在困难。克服这一困难的通常方法是采取芯-价分离的技术^[13], 将体系的电子分为参与化学反应的活性电子和不参与反应的非活性电子。活性电子直接应用价键方法计算, 而非活性电子应用Hartree-Fock方法处理。由于Hartree-Fock方法不考虑电子的相关能, 所以与各种考虑静态和动态相关能的从头算方法相比, 这样的处理方法在分子总能量和分子键能的计算中往往很难得到满意的结果。显然, 提高价键理论的计算精度的一种有效途径是在体系的总能量中考虑非活性电子的相关能。近来, 我们提出VB-DFT方法^[14], 采用DFT方法描述非活性电子的相关能以改善计算结果。本文将MP2方法与VB方法相结合, 应用MP2方法计算非活性电子的相关能, 建立一种实用的价键计算方法——VB-MP2法。

1 理论与计算方法

1.1 基本理论

在价键理论中, 应用芯-价分离技术, 分子的总能量可表示为

$$E = E^1 + E^2 + E^{\text{int}} \quad (1)$$

式中, E^1 , E^2 和 E^{int} 分别为芯电子部分、价电子部分和相互作用的能量。通常的芯-价分离技术采用Hartree-Fock方法计算 E^1 , 采用VBSCF或BOVB方法计算 E^2 和 E^{int} 。由于Hartree-Fock方法计算结果不包括电子相关能, 所以用其计算的芯电子能量 E^1 与实际的这部分电子的能量误差较大。为了考虑这部分电子的相关能影响以改善计算结果, 我们用MP2理论计算对应于 E^1 的电子相关能。

在MP2理论中, 电子相关能可以表示为

$$E_c = E_c^{\text{val}} + E_c^{\text{core}} \quad (2)$$

式中, E_c^{val} 为价电子部分的相关能, E_c^{core} 为芯电子部分的相关能。在VB计算中, 价电子的相关能已经包括在计算结果之内, 所以关键是计算出 E_c^{core} , 并将其加入用“冻芯”的VB方法计算出的体系的总能量值, 从而使总能量值更接近体系的真实能量, 即

$$E = E^1 + E^2 + E^{\text{int}} + E_c^{\text{core}} = E^{\text{VB}} + E_c^{\text{core}} \quad (3)$$

式中, E^{VB} 为用通常的芯-价分离VB方法计算出的体系的总能量值。

分子的键能等于分子的总能量减去键断裂后原子的总能量的差值。由式(3)可以得到

$$D = \Delta E^{\text{VB}} + \Delta E_c^{\text{core}} \quad (4)$$

收稿日期: 2002-02-21.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20073033, 29892166, 29803006)资助。

联系人简介: 吴 玮(1962年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事量子化学计算研究。

式中, D 为键能, ΔE^{VB} 和 E_c^{core} 分别表示分子和原子的 E^{VB} 和 E_c^{core} 差值.

1.2 计算方法

1.2.1 E^{VB} 的计算 用自编 Xiamen 99 程序^[15] 进行 E^{VB} 计算. Xiamen 99 是基于无自旋 VB 理论的从头算计算程序, 在计算中, 价键轨道和价键结构系数同时优化.

1.2.1 E_c^{core} 的计算 采用 Gaussian 98 程序进行计算. 首先, 冻掉芯电子进行 MP2 的计算, 得到能量 E^{MP2} . 用全电子的 MP2 能量 E^{MP2} 减去 E^{MP2} , 就得到所需的 E_c^{core} , 即

$$E_c^{\text{core}} = E^{\text{MP2}} - E^{\text{MP2}} \quad (5)$$

至此, 可以得出 E^{VB} 和 E_c^{core} , 再由式(4)可算出分子键能 D .

2 计算结果与讨论

2.1 F_2 分子键能的计算

F_2 分子键能的计算一直是比较困难的, 我们将它作为第一个例子, 采用基组 D95V^{**} 进行计算. 如前所述, 在进行 VB 计算时冻掉 4 个 $1s$ 电子和 8 个 π 电子, 考虑 3 个轨道定域的价键结构, 使用 BOVB 方法计算. 用 VB-MP2 方法算得的 F_2 的键能和其它方法算得的键能的比较列于表 1.

Table 1 Bond Energy (D) of F_2 molecule

Method	$D/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Method	$D/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Method	$D/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
HF	-172.216	VB-DFT/BOVB ^a	93.214	VB/BOVB ^b	166.622
B3LYP	146.300	VB/VBSCF	42.636	VB-MP2/BOVB ^a	147.972
VB-DFT/VBSCF	64.790	VB/BOVB ^c	71.060	Experimental ^c	159.676

a. Six σ electrons are included in BOVB calculations; b. see reference [6], no valence orbitals are frozen; c. see reference [16].

从表 1 可以看到, VB-MP2 方法计算的 F_2 分子的键能结果和其它 VB 方法相比有很大改善, 与实验值的接近程度与 B3LYP 方法相近.

2.2 不同分子键能的计算

我们计算了一系列分子的键能, 其中对于多原子分子计算的是两个非 H 原子之间的键. F_2 采用 D95V^{**} 基组, GeH_3GeH_3 采用 LANL2DZ 基组, 其余分子均采用 6-31G^{**} 基组. 所有分子的几何构型都采用 MP2 方法优化. 分子的 VB 方法计算部分均采用 3 个轨道定域的价键结构, 以 BOVB 方法计算. 计算结果列于表 2 和表 3. 从表 2 的键能数据可以看出, 用 VB-MP2 方法计算得出的键能值比用未考虑芯电子相关能的 VB 方法所计算出的值高 ΔE_c^{core} . 引入 MP2 相关能后, 分子的键能均比单纯 VB 方法算出的键能更接近实验值, 可以认为, 本文提出的新方法是合理的.

表 3 将 VB-MP2 方法算得的分子键能和其它一些用从头算方法得到的分子键能作了一个比较. 由计算结果可以看出, 与 MP2, CCSD 这些分子轨道理论的从头算方法相比, 很多分子的 VB-MP2 键能都更接近实验值, 如 F_2 , Cl_2 , HOOH , CH_3CH_3 等. 此外, VB-MP2 键能也没有比实验值大的不合理状

Table 2 Bond energies [$D/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$] of Traditional VB and VB-MP2 Method

Molecule	Basis set	ΔE_c^{core}	$D(\text{VB})$	$D(\text{VB-MP2})$	D^* (Experiment)
HF	6-31G ^{**}	80.256	465.652	545.908	562.210
F_2	D95V ^{**}	77.330	70.642	147.972	159.676
Cl_2	6-31G ^{**}	97.812	122.056	219.868	240.350
Br_2	6-31G ^{**}	89.034	84.018	173.052	189.772
HOOH	6-31G ^{**}	45.562	161.348	206.910	213.180
HSSH	6-31G ^{**}	14.630	158.004	172.634	234.080
HSeSeH	6-31G ^{**}	31.350	155.496	186.846	—
CH_3CH_3	6-31G ^{**}	17.556	354.464	372.020	374.946
SiH_3SiH_3	6-31G ^{**}	40.964	262.086	303.050	308.484
GeH_3GeH_3	LANL2DZ	40.128	225.72	265.848	—
CH_3Li	6-31G ^{**}	6.270	119.548	125.818	—
CH_3F	6-31G ^{**}	63.954	379.126	443.080	469.832

Table 3 Bond energies [$D/(kJ \cdot mol^{-1})$] with various methods

Molecule	Basis	D (Expt.)	D (MP2)	D (CCSD)	D (VB)	D (VB-MP2)
HF	6-31G**	562.210	548.416	532.532	465.652	545.908
F ₂	D95V**	159.676	144.628	108.680	70.642	147.972
Cl ₂	6-31G**	240.35	171.798	157.168	122.056	219.868
Br ₂	6-31G**	189.772	178.904	162.602	84.018	173.052
HOOH	6-31G**	213.180	226.138	183.084	161.348	206.910
HSSH	6-31G**	234.080	203.566	188.100	158.004	172.634
HSeSeH	6-31G**	—	193.116	175.978	155.496	186.846
CH ₃ C ₂ H ₃	6-31G**	374.946	414.238	393.756	354.464	372.020
SiH ₃ SiH ₃	6-31G**	308.484	303.468	301.796	262.086	303.050
GeH ₃ GeH ₃	LANL2DZ	—	271.282	267.520	225.720	265.848
CH ₃ Li	6-31G**	—	167.618	160.930	119.548	125.818
CH ₃ F	6-31G**	469.832	466.070	434.302	379.126	443.080

况, 可见 VB-MP2 方法是一种比较有价值的新方法. 综合考虑, VB-MP2 方法有效地改善了 VB 方法的数值计算结果, 考虑非活性电子的相关能对分子键能的改善是明显有效的.

2.3 基组的影响

为证明我们的计算方法和基组的选择无关, 选择几个典型的分子采用不同的基组(CC-PVTZ, 6-31G** 等) 计算 ΔE_{core} , 结果见表 4. 从表 4 可看出, 用不同基组所算得的芯电子相关能相差不大, 说明 VB-MP2 计算方法的结果的合理性同基组的选择没有很大关系, 是一种能适应不同基组的计算方法.

Table 4 $\Delta E_{\text{core}}(kJ \cdot mol^{-1})$ with different basis sets

Molecule	Basis	ΔE_{core}	Molecule	Basis	ΔE_{core}
F ₂	D95V**	77.330	HOOH	CC-PVTZ	49.742
F ₂	CC-PVTZ	75.240	HSSH	6-31G**	14.630
HOOH	6-31G**	45.562	HSSH	CC-PVTZ	21.736

综上所述, 在传统的 VB 从头算方法中, 由于采取芯-价分离的计算方法, 我们在对冻掉的非活性电子的处理中未考虑这一部分电子的相关能. 为了改善对分子能量计算的结果, 可考虑加上电子相关能的影响. 这种想法是很自然的, 而且实施起来并不困难. 本文中对一些分子键能的计算表明 VB-MP2 方法是一种合理的、且是经济实用的方法. 它不仅保持 VB 方法波函数紧凑和物理意义明确的优点, 而且极大地改善了数值计算的结果. 另外, VB-MP2 方法的基本思想可以推广. 可将其它的属于分子轨道理论的从头算方法和价键理论结合起来, 发展新的有效的从头算组方法如 VB-CCSD 等.

参 考 文 献

- [1] Goddard W. A., Harding L. B. Annu. Rev. Phys. Chem. [J], 1978, **29**: 363—385
- [2] Lenthe J. H., Balint-Kurti G. G. J. Chem. Phys. [J], 1983, **78**: 5 699—5 713
- [3] Cooper D. L., Gerratt J., Rainondi M. Adv. Chem. Phys. [J], 1987, **69**: 319—397
- [4] McWeey R. Int. J. Quantum Chem. [J], 1988, **34**: 25—36
- [5] Maitre P., Hiberty P. C., Ohanessian G. et al. J. Phys. Chem. [J], 1990, **94**: 4 089—4 093
- [6] Wu W., Mo Y., Zhang Q. J. Mol. Struct. (Theochem.) [J], 1993, **283**: 227—236
- [7] Hiberty P. C., Humbel S., Byrman C. P. et al. J. Chem. Phys. [J], 1994, **101**: 5 969—5 976
- [8] WU Wei (吴 玮), ZHANG Qian-Er (张乾二). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 1992, **13**(3): 386—389
- [9] SONG Ling-Chun (宋凌春), WU Wei (吴 玮), CAO Ze-Xing (曹泽星) et al. Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2001, **22**(11): 1 896—1 897
- [10] Wu W., Wu A., Mo Y. et al. Int. J. Quantum Chem. [J], 1998, **67**: 287—297
- [11] Cooper D. L., Klein D. J. Valence Bond Theory [M], Amsterdam: Elsevier Science, 2001: 165—187
- [12] Wu W., Song L. C., Cao Z. X. et al. J. Phys. Chem. A [J], 2002, **106**: 2 721—2 726
- [13] Karadakov P. B., Gerratt J., Cooper D. L. et al. J. Chem. Phys. [J], 1992, **97**: 7 637—7 655
- [14] Wu W., Shaik S. Chem. Phys. Lett. [J], 1999, **301**: 37—42
- [15] SONG Ling-Chun (宋凌春), LUO Yan (罗 彦), DONG Kun-Ming (董昆明) et al. Science in China, Series B (中国科学, B 辑) [J], 2001, **44**(6): 561—570

[16] Chase M. W. Jr. J. Phys. Chem. Ref. Data[J], 1998, Monograph 9: 1—1951

VB-MP2: A Hybrid Method Combining Valence Bond Theory and Many-body Perturbation Theory

SONG Ling-Chun, LU Lan-Yuan, WU Wei*, CAO Ze-Xing, ZHANG Qian-Er

(Department of Chemistry, Institute of Physics Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract A practical valence bond method, called VB-MP2, is presented. The method combines valence bond method and many-body perturbation theory by using MP2 method to get the electronic correlation of inactive electrons. The bond energies of some molecules, such as F₂, Cl₂, Br₂, CH₃Li *etc.*, are computed by using the VB-MP2 method. Testing calculations show that VB-MP2 method has the qualities of a VB method along with a quantitative advantage over VB-only method in comparison with traditional core-valence separation.

Keywords *Ab initio*; Valence bond theory; VB-MP2

(Ed.: I, X)

《高等学校化学学报》2001 年度在 ISI 中总被引频次和影响因子大幅度上升

据美国科技情报所(ISI)网络版近期公布的消息,《高等学校化学学报》2001 年度总被引频次为 1959 次,比 2000 年增加了 538 次;影响因子为 0.904,比 2000 年增加了 0.314。现报道 2001 年 ISI 收录我国科技期刊的主要引证指标。

2001 年 ISI 收录我国科技期刊的主要引证指标

刊 名	总被引频次	影响因子	即时指标	收录文章数	半衰期
ACTA BIOCH BIOPH SIN(生物化学与生物物理学报, 中文)	217	0.399	0.000	128	2.9
ACTA BOT SIN(植物学报, 中文)	516	0.284	0.075	227	5.4
ACTA CHIM SINICA(化学学报, 中文)	990	0.530	0.115	393	5.7
ACTA GEOL SIN-ENGL(地质学报, 英文)	234	0.271	0.148	54	7.1
ACTA MATH SIN(数学学报, 英文)	275	0.324	0.044	68	8.0
ACTA MECH SINICA(力学学报, 英文)	242	0.734	0.088	34	6.0
ACTA MECH SOLIDA SIN(固体力学学报, 英文)	70	0.191	0.022	46	
ACTA PHARMACOL SIN(中国药理学报, 英文)	958	0.631	0.082	207	5.3
ACTA PHYS SIN-CH ED(物理学报, 中文)	1227	0.657	0.188	467	2.8
ACTA PHYS SIN-OV ED(物理学报-海外版, 英文)	176	0.369		0	3.4
ACTA PHYS-CHIM SIN(物理化学学报, 中文)	283	0.269	0.071	238	3.3
ACTA POLYM SIN(高分子学报, 中文)	314	0.377	0.045	179	3.5
ADV AT MOS SCI(大气科学进展, 英文)	146	0.327	0.084	95	4.7
ALGEBR COLLOQ(代数集刊, 英文)	84	0.188	0.024	41	
APPL MATH MECH-ENGL(应用数学和力学, 英文)	267	0.155	0.053	152	7.0
BIOMED ENVIRON SCI(生物医学与环境科学, 英文)	332	0.437	0.000	44	5.9
CELL RES(细胞研究, 英文)	244	2.102	0.279	43	2.8
CHEM J CHINESE U(高等学校化学学报, 中文)	1959	0.904	0.133	498	3.4
CHEM RES CHINESE U(高等学校化学研究, 英文)	106	0.223	0.013	79	4.8
CHIN J STRUCT CHEM(结构化学, 中文)	168	0.184	0.018	114	6.3
CHINA OCEAN ENG(中国海洋工程, 英文)	46	0.206	0.019	54	
CHINESE ASTRON ASTR	47	0.144	0.015	65	
CHINESE CHEM LETT(中国化学快报, 英文)	603	0.289	0.066	364	4.1
CHINESE J ANAL CHEM(分析化学, 中文)	992	0.288	0.018	457	5.0
CHINESE J ASTRON AST	1		0.000	66	
CHINESE J CHEM(中国化学, 英文)	369	0.663	0.140	235	2.8
CHINESE J CHEM ENG(中国化学工程, 英文)	101	0.223	0.085	82	3.8
CHINESE J GEOPHYS-CH(地球物理学报, 中文)	34	0.155	0.000	112	
CHINESE J INORG CHEM(无机化学学报, 中文)	141	0.301	0.070	157	2.1
CHINESE J ORG CHEM(有机化学, 中文)	271	0.294	0.065	184	4.6
CHINESE MED J-PEKING(中华医学杂志, 英文)	807	0.108	0.007	288	8.7