

大基组在价键计算中的处理*

莫亦荣 吴 玮 张乾二
(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

摘要 编写了普适性的多键表自治场程序, 该程序能对单电子轨道展开系数和键表系数同时优化, 其中单电子轨道的展开空间可任意定义, 实际计算建议采用“杂化”轨道形式, 即每个单电子轨道只对一个原子的基函数展开. 对 H_2 、 Li_2 及 HLi 采用不同基组进行计算, 结果表明用 3 个键表自治计算所得能量与 MP2 结果相近, 且我们的计算对键的共价性和离子性分析非常直观.
关键词 价键理论, 自治场, 杂化轨道

直接采用大基组进行价键计算, 一方面导致价键结构数目的激增, 另一方面也产生了一些没有价键意义的结构函数, 这些结构函数所对应的共振结构的归属较难理解^[1]. 鉴于大基组目前在分子轨道方法中的普及性, 有必要研究大基组在价键计算中的行为, 例如增大基组对体系结构的价键描述有何影响等.

作为经典价键理论的一个组成部分, Pauling^[2]提出的杂化轨道理论在定性讨论分子结构方面取得了巨大成功. 我们将杂化轨道引入键表计算^[3~6], 这样既能对杂化理论予以定量阐述, 又能避开大基组在价键意义上的缺陷. 本文讨论了键表中单电子基优化方法, 并编写了有关程序, 进而对 H_2 、 Li_2 及 HLi 进行了试验性计算.

1 理论处理及程序编写

设体系包含 N 个电子, 原始基函数组为 $\{x_i, i=1, m_0\}$, 组合后的单电子轨道组为 $\{y_i, i=1, m\}$, 其中每个 y_i 对基函数的展开空间定义为 $\{x_{ij}, j=1, n_i\}$, 即:

$$y_i = \sum_{j=1}^{n_i} a_{ij} x_{ij} \quad (1)$$

键表定义为:

$$\Phi(k) = A_k e^{i\theta_k} [f_{k1}(1) f_{k2}(2) \cdots f_{kN}(N)] \quad (2)$$

其中 $f_{k1}, f_{k2}, \cdots, f_{kN}$ 为 $\{y_i\}$ 中的某个选择, 同一个 y_i 不能出现两次以上. 体系总波函数可取 M 个键表的线性组合:

$$\Psi = \sum_{k=1}^M C_k \Phi(k) \quad (3)$$

相应的体系能量:

$$E = \sum_k \sum_l C_k C_l H_{kl} \quad (4)$$

归一化条件即约束条件为:

收稿日期: 1993-07-01. 联系人及第一作者: 莫亦荣, 男, 29岁, 博士, 讲师.

* 国家自然科学基金及国家基础性研究重大关键项目资助课题.

$$\sum_{k,l=1}^M C_k C_l S_{kl} = 1 \quad (5)$$

$$\sum_{j,q}^{n_i} a_{ij} a_{iq} S_{ij,iq} = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (6)$$

采用 Lagrange 不定乘子法, 变约束问题为无约束问题, 则能量泛函形式为:

$$G = \sum_l \sum_k C_k C_l (H_{kl} - E_c S_{kl}) - \sum_{i=1}^m \epsilon_i \sum_{j,q} a_{ij} a_{iq} S_{ij,iq} + E_c + \sum_{i=1}^m \epsilon_i \quad (7)$$

其中 E_c 为体系总能, ϵ_i 定义见下. 体系的最优化结果是:

$$\delta_{\text{coeff}} G = 0 \quad (8)$$

$$\delta_{\text{orb}} G = 0 \quad (9)$$

其中式(8)变为:

$$\frac{\partial G}{\partial C_k} = \sum_l C_l (H_{kl} - E_c S_{kl}) = 0 \quad (10)$$

此式即为久期方程. 式(9)变为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial a_{ij}} = \sum_k \sum_l C_k C_l \left[\left\langle \frac{\partial \Phi(k)}{\partial a_{ij}} \middle| \hat{H} - E_c \middle| \Phi(l) \right\rangle \right. \\ \left. + \left\langle \Phi(k) \middle| \hat{H} - E_c \middle| \frac{\partial \Phi(l)}{\partial a_{ij}} \right\rangle \right] - 2\epsilon_i \sum_q a_{iq} S_{ij,iq} = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

若定义
$$J_{ij} = \sum_k \sum_l C_k C_l \left\langle \frac{\partial \Phi(k)}{\partial a_{ij}} \middle| \hat{H} - E_c \middle| \Phi(l) \right\rangle - \epsilon_i \sum_q a_{iq} S_{ij,iq} \quad (12)$$

则
$$\frac{\partial G}{\partial a_{ij}} = J_{ij} + J_{ij}^* = 0 \Rightarrow J_{ij} = 0 \quad (13)$$

$$\epsilon_i = \sum_j \sum_k \sum_l a_{ij} C_k C_l \left\langle \frac{\partial \Phi(k)}{\partial a_{ij}} \middle| \hat{H} - E_c \middle| \Phi(l) \right\rangle \quad (14)$$

这样, 方程(10)和(13)的迭代求解将使体系能量极小. 在程序编写中, 运用了变尺度最优方法^[7], 其中键表对 a_{ij} 的导数

$$\frac{\partial \Phi(k)}{\partial a_{ij}} = \Phi(k)(y_i \rightarrow x_{ij}) \quad (15)$$

可通过积分变换得到.

具体计算步骤为:

1. 计算原始基函数轨道积分;
2. 定义单电子轨道展开空间, 并确定一组初始猜测 $\{a_{ij}^0\}$ 和键表;
3. 积分变换;
4. 解久期方程得 E_c 及 $\{C_i^0\}$;
5. 计算积分 $\langle \Phi(k)(y_i \rightarrow x_{ij}) | \hat{H} - E_c | \Phi(l) \rangle$, 进而得到 $\partial G / \partial a_{ij}$ 及 ϵ_i ;
6. 判断是否收敛, 收敛条件为:

$$\sum_{ij} (\partial G / \partial a_{ij})^2 < \epsilon \quad (16)$$

其中 ϵ 为收敛精度. 若条件满足则输出展开系数, 并计算需要的物理量; 否则继续进行一维搜寻, 使 G 极小并得到一组新系数 $\{a'_{ij}\}$, 使 $\{a_{ij}^0\} = \{a'_{ij}\}$, 转至第 3 步.

在以下计算中, 我们定义每个单电子轨道只对一个原子的基函数展开.

2 计算结果及讨论

2.1 H₂ 的键表计算

采用(10s1p)/[2s1p]基组^[8], 全键表(55)计算得到 $R_e = 0.07452$ nm, $E = -1.166673$ a. u. (HF-SCF 能量为 -1.132144 a. u.). 对应于 3 个共振结构 H—H、H⁺—H⁻ 及 H⁻—H⁺ 的 3 个 σ 对称性键表的自洽计算得到 $E = -1.150488$ a. u., 即含 53.1% 相关能, 共价结构和离子结构贡献分别为 81.48% 和 18.52%.

2.2 Li₂ 的键表计算

对 Li₂ 进行了全电子键表优化计算, 其中键长取 0.2673 nm, 基组为 STO-6G 和 6-31G. 每个 Li 原子除一对电子占据芯轨道(同时优化)外, 有一个电子参与成键. 由于键可以是 σ 键, 亦可以是 π 键, 故键表可取 3 个(σ 对称性)或 6 个($\sigma + \pi$ 对称性). 3 或 6 键表自洽场(BTSCF)计算结果见表 1、表 2, 表 2 中 σ_c 、 σ_i 代表 σ 对称性共价键和离子键, π_c 、 π_i 系 π 对称性共价键和离子键.

Table 1 Comparison between Total Energies of Li₂(a. u.)

Method	STO-6G	6-31G
HFSCF	-14.808872	-14.865713
MP2	-14.824815	-14.881262
3BTSCF	-14.821228	-14.874972
6BTSCF	-14.827852	-14.882211

Table 2 Structural Weight of Li₂

Basis set	Method	σ_c	σ_i	π_c	π_i
STO-6G	3BTSCF	0.9106	0.0994		
	6BTSCF	0.8447	0.1232	0.0160	0.0160
6-31G	3BTSCF	0.9797	0.0203		
	6BTSCF	0.9185	0.0449	0.0178	0.0188

从总能看, 3BTSCF 能量比 MP2 能量略高, 6BTSCF 能量比 MP2 能量略低, 这说明, 将单电子轨道优化后, 少数几个键表计算即能得到很好的结果, 并且由于此处单电子轨道均定域在各自原子上, 所以结果具有直观的物理意义. 若采用全键表计算, 则 STO-6G 和 6-31G 基组所对应的全键表数目将高达 4950 和 197676. 从结构贡献看, 离子结构成分较少, 这显然与 Li₂ 键较长有关, 且 Li₂ 中的键主要是 σ 键. 基组的增大不会改变对 Li₂ 的价键描述.

2.3 HLi 的键表计算

采用 STO-6G、3-21G、6-31G 和 6-311G** 基组对 HLi 分子进行了自洽计算, 其中键长取实验值 0.1595 nm, 计算结果见表 3 和表 4.

Table 3 Comparison between Total Energies of HLi(a. u.)

Method	STO-6G	3-21G	6-31G	6-311G**
HFSCF	-7.951972	-7.929586	-7.979269	-7.985772
MP2	-7.964603	-7.942073	-7.991612	-8.008565
3BTSCF	-7.967448	-7.945164	-7.995118	-8.000329
6BTSCF	—	—	—	-8.005048

结果表明, 3BTSCF 得到的能量接近 MP2 能量, 并且不同基组均得出 HLi 分子中的键主要是共价键而非离子键的结论, 证明了以前的分析^[9]是正确的.

Table 4 Structural Weight of HLi from 3BTSCF

Basis set	H—Li	H ⁻ —Li ⁺	H ⁺ —Li ⁻
STO-6G	0.8138	0.0888	0.0973
3-21G	0.8535	0.1379	0.0086
6-31G	0.8684	0.1429	-0.0113
6-311G**	0.8910	0.1195	-0.0105

3 结 论

对 AB 型双原子单键分子用 3 个键表 A—B、A⁻—B⁺、A⁺—B⁻ 进行自洽计算可获得与 MP2 结果相近的能量, 并且我们的计算对 A 与 B 原子之间的键的共价性和离子性分析非常直观, 从单电子轨道电子云的移动亦可直接分析原子的极化能力。

参 考 文 献

- Hiberty P. C., Ohanessian G.; J. Am. Chem. Soc., 1982, **104**: 66
- Pauling L.; J. Am. Chem. Soc., 1931, **53**: 1367
- Zhang Q., Li X.; J. Mol. Structure (Theochem.), 1989, **198**: 413
- Li X., Zhang Q.; Int. J. Quantum Chem., 1989, **36**: 599
- LI Xiang-Zhu(李湘柱), ZHANG Qian-Er(张乾二); Science in China(B)(中国科学, B 辑), 1989, **9**: 913
- WU Wei(吴 玮), ZHANG Qian-Er(张乾二); Chem. J. Chinese Univ. (高等学校化学学报), 1991, **12**: 1517
- LIU De-Gui(刘德贵), FEI Jing-Gao(费景高), YU Yong-Jiang(于泳江); New Practical Computer Methods and FORTRAN 77 Programs for the Solution of Engineering Problems(新编工程实用算法与 FORTRAN 77 程序), Beijing: National Defence Industry Press, 1990
- WU Wei(吴 玮); Thesis of Doctorate, Chem. Dept. of Xiamen Univ. (厦门大学化学系博士学位论文), 1989
- Mo Y., Wu W., Zhang Q.; J. Mol. Structure (Theochem.), 1993, **283**: 237

The Treatment of Big Basis Sets in Valence Bond Method

MO Yi-Rong*, WU Wei, ZHANG Qian-Er

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract A generalized multi-bonded tableau self-consistent field program (MBTSCF) is framed. The program can optimize the expansion coefficients of single-electron orbitals as well as those of bonded tableaus simultaneously. Though the expansion space of a single-electron orbital can be defined arbitrarily, we suggest to adopt the form of a hybrid orbital whose expansion space is the basis functions of a unique atom. Test calculations to H₂, Li₂ and HLi are performed with different basis sets. The results show that the total energies resulted from 3BTSCF, where 3BT's correspond to resonance structures A—B, A⁺—B⁻ and A⁻—B⁺ for a diatomic molecule AB, are rather near to those resulted from MP2 calculations. Moreover, our method can be used to discuss the covalence and ionicity of a true molecular bond very intuitively.

Keywords Valence bond method, Self-consistent field, Hybrid orbital

(Ed.: B, S)