

量子化学数值计算的多中心积分*

张 鸿¹, 丘翠环², 沈 韩¹, 陈 敏¹

(1. 中山大学物理学系, 广东 广州 510275;

2. 广东药学院物理教研室, 广东 广州 510224)

摘 要: 提出一种三重和六重多中心数值积分方法, 使量子化学计算中可以不必采用 STO 和 GTO 而直接用含有节面的精确类氢原子轨道。从而在基函数中避免了电子云分布的歪曲, 使得出的体系的电偶极矩更为精确。

关键词: 多中心原子积分; LCAO; 化学键理论; 电偶极矩

中图分类号: O418 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 02-0118-03

1 量子化学中的多中心积分

在量子化学计算中采用原子轨道线性组合 (LCAO) 来描述化合物中电子的运动, 是一向被认为最合理的方法。这时, 必然出现以下一些类型的三重和六重积分,

$$\int \Psi_a \Psi_b r_c^m d\mathbf{r} \quad (1)$$

$$\int \Psi_a \nabla^2 \Psi_b d\mathbf{r} \quad (2)$$

$$\iiint \Psi_a(\mathbf{r}) \Psi_b(\mathbf{r}) \Psi_c(\mathbf{r}') \Psi_d(\mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3)$$

称之为多中心原子积分。其中, $(\Psi_a, \Psi_b, \Psi_c, \Psi_d)$ 为原子(a,b,c,d)的类氢原子轨道(AO)波函数; r_c 为原子c至电子的距离, $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{r}'$ 是2个不同电子的径矢。实数化的AO中含有例如 $\exp(-Zr_a/n)$ 类型的指数因子; n 为主量子数, Z 为原子实有效电荷数。当 r_a 足够小时此因子急剧变化;当 $n \geq 2$ 时AO中还会含有 r_a 的一个多项式因子,使AO出现波函数等于零的节面。式(2)中出现的微分算符更使被积函数复杂化。在式(3)的六重积分中,对空间的任一点都存在 $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ 使被积函数发散;但积分是收敛的。当(a,b,c,d)是同一个或不同的原子时,式(1)至式(3)为单中心至四中心积分。

在70多年前考虑将量子力学用于分子的结合开始,就出现多中心原子积分的困难。历史形成的方法是首先将AO的精确公式作近似光滑化成为径向因子无节面的Slater型轨道(STO)^[1]

$$\Psi = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4)$$

其中的球函数因子 Y_{lm} 保持不变,这时设原子位于

原点。后来为解决多中心积分的困难,又将未归一化径向因子改写为^[1]

$$\exp(-\xi r_a^2) \quad (5)$$

称为高斯型轨道(GTO)。式(4)和式(5)中的 ζ 和 ξ 称为轨道指数;它与量子数(n, l)有关,已经形成了近似经验值的估计方法。但在具体计算中容许轨道指数在经验值附近作适当的调整以得到令人满意的结果。

文献中可以找到STO和GTO的大量积分公式^[2]。迄今的量子化学计算都采用了这些积分公式。一般说来理论给出的能量接近于实验值,但STO和GTO严重歪曲了AO的电子云分布,故理论得到分子的电偶极矩距实验值较远^[3]。若能用现代计算机由数值求和法得出这些积分值,就可以放弃STO和GTO的近似而直接用精确的类氢AO,来改进电子云分布的理论结果。例如对式(3)的六重积分,可取足够大的正立方体,将分子置于体心附近。体外的波函数值认为可以略去。将立方体的每个边等分为1000份,得到许多体元;积分就可改写为按体元求和。这时求和共有 10^{18} 个项,用现代最快的计算机仍难以胜任。曾用过蒙特卡罗方法计算此种六重积分,因它具有前述特殊性质而完全失败。下面以水分子为例介绍可行的处理方法。

2 水分子问题中的原子积分

在水分子中取氧为原点;两个氢区别记为H和D,分别位于 $(0, y_0, z_0)$ 和 $(0, -y_0, z_0)$ 。氢的价电子AO记为 H_i 和 D_i ,氧的2s和2p波函数记为 S 和 (P_x, P_y, P_z) 。氢的AO上的电子看见自己的原子实有效电荷数为 Z_a ,氧的2s和2p波函数上的电子看

* 收稿日期: 2002-09-06

基金项目: 广东省“十五”重大科技专项基金资助项目(C11102)

作者简介: 张鸿(1979年生),女,硕士研究生;通讯联系人: 陈敏; E-mail: stdp11@zsu.edu.cn

见氧原子实的有效电荷数为 Z_s 和 Z_p 。根据化学键的密度函数理论, 利用群论方法立刻可写出水分子中价电子的密度函数为^[4]

$$\begin{cases} n(\mathbf{r}) = 2P_x^2 + 2B^2[A_-(H_s - D_s) + bP_y]^2 \\ \quad 2F^2[A_+(H_s + D_s) + fS + gP_z]^2 \\ A_{\pm} = [2 \pm 2\langle H_s | D_s \rangle]^{-1/2} \\ B = [1 + b^2 + 4bA_- \langle H_s | P_y \rangle]^{-1/2} \\ F = \sqrt{2}[1 + f^2 + g^2 + \\ \quad 4A_+ (f\langle H_s | S \rangle + g\langle H_s | P_z \rangle)]^{-1/2} \end{cases} \quad (6)$$

其中, (b, f, g) 为 LCAO 系数; 其取值要使价电子的总能量 $\mathcal{E}$ 为最小。这时, 氧的 2s 波函数

$$S = \left(\frac{Z_s^3}{32\pi}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Z_s r}{2}\right) (Z_s r - 2) \quad (7)$$

的径向因子具有球形节面 $r = 2/Z_s$, 在节面内外 S 值反号。若用式(4)或式(5)代替式(7), 将使 $n(\mathbf{r})$ 产生显著变化。这种变化对 $\mathcal{E}$ 影响可能不大, 但对电子云分布的歪曲不能忽视。

利用密度函数 $n(\mathbf{r})$ 即可写出价电子之间的相互作用能

$$\bar{H} = \iint n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') n|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (8)$$

以式(6)代入式(8)即得到式(3)类型的多中心原子积分。如果用数值求和法由计算机处理式(8)以得到 $\bar{H}$, 则传统地用 STO 和 GTO 代替类氢 AO 并无任何方便之处。故此时应直接用精确 AO; 而且这样还可在理论推导过程中消去微分算符 ∇ , 使计算中只出现式(1)和式(3)两种类型的积分^[4]。

注意到距原子中心越远时各 AO 的波函数值变化越缓。由水分子的实验键长 1.815 au (9.60 nm) 和键角 104.76° 可得

$$y_0 = 1.438, z_0 = 1.108 \quad (9)$$

由氧原子的第六电离能 5.057 au (137.5 eV) 可得

$$Z_s = Z_p = 6.361 \quad (10)$$

由水分子的四点电荷模型知^[5]

$$1 < Z_h < 0.19 \quad (11)$$

根据式(9)至式(11)的数据, 可考虑用平面

$$\pm(x, y, z) = 0.78, 2 \times 0.78, 4 \times 0.78, 8 \times 0.78,$$

$$16 \times 0.78, 32 \times 0.78, 44.16 (< 64 \times 0.78) \quad (12)$$

将空间分成许多区, 形成一个套一个的同心的 7 个正立方体。以外的空间波函数绝对值已小于 $e^{-24} \approx 3.8 \times 10^{-11}$, 可以略去。以内的空间由最内层起划分为正立方体体元的边长依次为 0.03, 0.06, 0.12, 0.24, 0.48, 0.96, 1.92。

图 1 示出依此分出的 $(x, y \geq 0)$ 四分之一空间

的第 $\delta (= 1, 2, \dots, 25)$ 个积分区间的编号。 $\delta = 1$ 为最内层, $\delta = 2 \sim 5$ 为第 2 层, $\delta = 22 \sim 25$ 为最外的第 7 层。

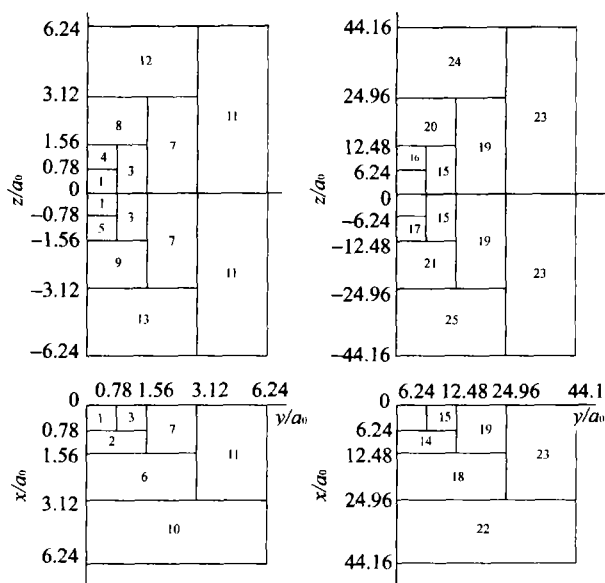


图 1 积分区间的划分

Fig.1 Division of integration space

同一层的体元体积相等, 记为 $\Delta(\delta)$ 。将各层体元编码为 $\lambda = 1, 2, \dots, \Lambda$; 共有 $\Lambda = 208\,882$ 个体元。视式(6)连续分布的电荷为集中于体元中心 (x, y, z) 的点电荷

$$q(\lambda) = n(x, y, z) \Delta(\delta) \quad (13)$$

因为 xz 和 yz 坐标平面是 $n(x, y, z)$ 的对称面, 故式(13)给出了分布于全空间的点电荷。而式(8)可改写为这些点电荷之间的库仑相互作用能,

$$\bar{H} = 2 \sum_{\lambda_1}^{\Lambda} q(\lambda_1) V(\lambda_1)$$

$$V(\lambda_1) = \sum_{\lambda_2}^{\Lambda} n(\lambda_2) \Delta(\delta_2) \cdot$$

$$\begin{aligned} & \{ [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{-1/2} + \\ & [(x_1 + x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{-1/2} + \\ & [(x_1 + x_2)^2 + (y_1 + y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{-1/2} + \\ & [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 + y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{-1/2} \} \end{aligned} \quad (14)$$

其中, (x_1, y_1, z_1) 和 (x_2, y_2, z_2) 为点 λ_1 和 λ_2 的坐标。求和号的撇表示当等式右边第一个方括号内的值为零时应除去此项, 因为点电荷不会产生电位作用于自己。

即使用时钟为 1.4 GHz 的个人计算机处理式(14)的求和, 机时也不会超过 1 h。而现代的大型计算机比这个速度快数千倍, 故放弃 GTO 和 STO 的粗略近似而改用精确 AO 的技术条件已经成熟。

3 计算精度和结论

图1在不同区间取不同大小体元的方法也可用于三重积分。这时由里到外各层体元的边长可依次增大为0.02, 0.04, 0.08, 0.16, 0.32, 0.64, 1.28; 以提高精度。历史留下的一些积分公式, 可用来判断上述求和方法的精度。例如已知^[2]

$$\left\{ \begin{aligned} \langle H, | D, \rangle &= \left(1 + 2Z_h y_0 + \frac{4}{3} Z_h^2 y_0^2 \right) e^{-2Z_h y_0} = \\ &0.805\ 863 \\ \iint [H_i(\mathbf{r})]^2 [H_j(\mathbf{r}')]^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' &= \\ &5Z_h/8 = 0.261\ 875 \\ \iint [S(\mathbf{r})]^2 [S(\mathbf{r}')]^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' &= \\ \frac{Z_i}{16} \left(6 - \frac{31}{2} + \frac{102}{8} - \frac{24}{64} + \frac{120}{128} - \frac{720}{512} \right) &= \\ &0.956\ 637 \end{aligned} \right. \quad (15)$$

而用上述方法得到的3个求和值依次为0.805 740, 0.261 838, 0.956 495; 相对误差为-0.014% ~ -0.015%; 这里取 $Z_h = 0.419$ 。进一步减小体元尺寸扩大求和区间范围, 还可以提高求和方法的精度。

利用以上水分子的键长键角, Z 和 Z_p 的实验值, 以及理论参数 Z_h 的调节值, 得到分子中10个电子的总能量为-85.14; 和实验值^[3]相差0.61%。而计算得到分子的电偶极矩为0.730 (1.855 D) 和实验值^[3]完全符合。注意到文献中找到的水分子电偶极矩的各种理论计算值^[1,3,5], 都和实验值相差甚远; 将上述方法推广用于各种量子化学计算以达到采用精确类氢AO的目的, 是很有意义的探索性工作。

参考文献:

- [1] 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学(中册)[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 505-592.
- [2] 高姆巴斯 P. 量子力学中的多粒子问题[M]. 潘忠诚译. 北京: 高等教育出版社, 1959: 267-289.
- [3] AUNG S, PITZER R M, CHAN S I. Approximate hartree-fock wavefunctions of the water molecule[J]. J Chem Phys, 1968, 49(5): 2071-2080.
- [4] 李景德, 李智强, 沈韩. 化学键的密度函数理论[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2000, 39(2): 19-23.
- [5] RAHMAN A. Molecular dynamics study of liquid water[J]. J Chem Phys, 1971, 55(7): 3336-3359.

Multicenter Integral in Numerical Computation of Quantum Chemistry

ZHANG Hong¹, QIU Cui-huan², SHEN Han¹, CHEN Ming¹

(1. Department of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Department of Physics, Guangdong College of Pharmacy, Guangzhou 510224, China)

Abstract: A numerical method for triple and sextuple multicenter integral is presented, and its result show that accurate hydrogenlike atomic orbitals with nodes other than STO and GTO can be used for quantum chemistry calculation. So it avoids the distortion of electric cloud distribution in basis sets and can obtain a more precise computational result of the electric dipole moment of a given system.

Key words: multicenter integral of atoms; LCAO; chemical bond theory; electric dipole moment