

文章编号: 0529-6579 (2000) 02-0019-05

化学键的密度函数理论^{*}

李景德, 李智强, 沈 韩

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要: 将密度函数理论发展用于化学键定量计算. 这是一种既非矩阵力学亦非波动力学的新的量子力学第一原理方法; 可适用于分子、晶体, 和具有近程有序的非晶态. 其中用多极展开处理了库仑作用, 故特别适用于计算电介质的极化和铁电性.

关键词: 密度函数理论; 化学键; 电多极矩; 铁电性

中图分类号: O481 **文献标识码:** A

1 密度函数理论

在波动力学基础上 Hartree、Fock 和 Roothaan 先后发展了完整的自洽场 (简称为 HFR SCF) 方法; 已广泛用于原子、分子^[1], 和晶体^[2]的第一原理计算. 由此建立的分子轨道理论在计算机支持下取得巨大成功. 其实化学键理论很早就知道将体系中的键矩作矢量和就得到一个基团的总电偶极矩. 近年激光技术急切要求计算各种基团的电偶极矩和非线性极化率. 但分子轨道理论耗费大量机时得的结果, 还总不如化学键理论的简单计算更接近实验值^[3]. 直到 90 年代才知道处理介电极化最精确的方法是密度函数理论 (density functional theory, 简记为 DFT).

DFT 认为原子和由原子组成的稳定体系的基态存在唯一确定的电子云密度分布函数^[4]

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j|^2, \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1)$$

其中, N 为体系中的电子总数. 下面用无量纲的单位, 即电荷以电子电荷值 e 为单位, 距离用玻尔半径 $a_0 = 0.0529 \text{ nm}$ 为单位, 能量用 e/a_0 为单位. ψ_j 是方程

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V + V_H + V_{XC} \right] \psi_j = E_j \psi_j \quad (2)$$

的一组正交归一解. 若体系有 N'' 个核, 第 A 个原子序为 Z_A 的核位于 $\mathbf{r}_A$, 则

$$V(\mathbf{r}) = \sum_A^{N''} V_A \equiv \sum_A^{N''} \frac{-Z_A}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}|}, V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} \quad (3)$$

V_{XC} 是 $n(\mathbf{r})$ 的函数; 它包括了电子的自能修正, 各电子间的交换能和相关能. 文献中已有多钟关于 V_{XC} 的公式^[4]. 体系稳定结构的基态应使总能量

* 收稿日期: 1999-10-28 作者简介: 李景德 (1932~), 男, 教授.

$$U = \sum_{A < B}^{N'} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|} + \sum_j^N E_j - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r} \quad (4)$$

为极小; 等式右边第一项为各原子核间的库仑能.

2 化学键函数

将 DFT 用于化合物时只须考虑价电子; 而将内电子和核合并为原子实, 视之为点电荷. 从而可将 DFT 中的 N 认为是价电子总数, Z_A 为原子实的正电荷数, 第 B 个原子的第 μ 个 nl 价电子的平均能量可写为^[1]

$$B_{\mu} = - (Z'_{B_{\mu}})^2 / 2n^2, Z'_{B_{\mu}} = Z_B - \sigma_{nl} \quad (5)$$

它是定态方程

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V'_B \right] |B_{\mu}\rangle = B_{\mu} |B_{\mu}\rangle, V'_B = -Z'_{B_{\mu}} / |\mathbf{r}_B - \mathbf{r}| \quad (6)$$

的本征值; $|B_{\mu}\rangle$ 是类氢波函数, 称为简单原子轨道而记为 AO, σ_{nl} 为屏蔽常数.

以 $|B_{\mu}\rangle$ 为基, 由群论方法可以得到一组正交归一的函数,

$$\phi_j = \sum_{B_{\mu}}^N d_{B_{\mu}} |B_{\mu}\rangle, N' \geq N/2 \quad (7)$$

$\phi_j(\mathbf{r})$ 称为键函数, N' 为 AO 数目. 化学键理论可表述为: 由为非正交的 N' 个 AO 为基变换成满足 (1 ~ 4) 式的正交的键函数. 以 (7) 和 (3) 式代入 (2) 式得到

$$\sum_{B_{\mu}}^N d_{B_{\mu}} (V_H + V_{VC} - E_j + \sum_1^{N'} V_A - \frac{1}{2} \nabla^2 + V_B) |B_{\mu}\rangle = 0 \quad (8)$$

其中, Σ' 表示求和除 $A = B$ 项. 此项 V_B 要单独写出并加以修正; 因 $|B_{\mu}\rangle$ 是 B 原子的价电子 AO, 受 B 原子的内电子的作用使它感受到 B 原子实的电荷不是 Z_B 而是 (5) 式的 $Z'_{B_{\mu}}$. 故 (8) 式的 V_B 应修正为 V'_B . 再以 $\langle \phi_j |$ 左乘 (8) 式得到

$$E_j = \langle \phi_j | \left[\sum_{B_{\mu}}^N d_{B_{\mu}} (V_H + V_{VC} + B_{\mu} + \sum_1^{N'} V_A) \right] | B_{\mu} \rangle \quad (9)$$

这里不必进行复杂的 SCF 计算, 无须用径向光滑化以求简化^[14].

3 自然晶包的概念

结晶学和固体理论习惯按主观方便而将晶体划分为晶包; 称之为习惯晶包. 客观存在唯一确定的晶包划分方法, 得到的为自然晶包; 要求其边界上没有原子核, 而其中的足够高次以下电多极矩均为零. 事实上最多只须计入电八极矩; 电十六极矩及更高次矩因作用程太短而可略去, 因为晶包和晶包之间至少隔着晶格常数的距离.

图 1(a)画出了 NaCl 结构型的双原子晶体, 短划线给出一个习惯晶包. 将它沿 (x, y, z) 方向依次平移晶格常数的就得到细黑线画出的近似自然晶包; 由对称性知其中的电四极矩至零极矩均为 0. 将近似自然晶包改用短划线重画于图 1(b); 沿 z 轴等分之为 4 个正方柱体, 每个柱体中只含 1 对原子. 设柱体中有电偶极矩由空点指向黑点, 令每个柱体沿其偶极矩方向作适当平移到达细黑线画出的位置; 使每个细黑线正方柱体所包围的正负电荷中心重合. 这样的 4 个正方柱体砌成的自然晶包中电八极矩至零极矩均为 0. 由自然晶包砌成的宏观晶体的 $\pm z$ 向外表面不是微观平面; 反映了 2 种原子的电子云有不同半径.

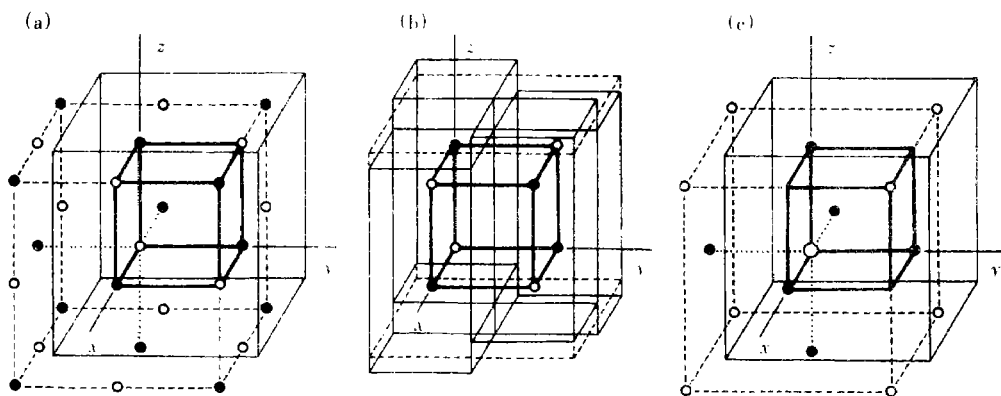


图1 习惯晶包和自然晶包

Fig.1 Habitual and natural cell

设晶体含有 R 个晶包, 每晶包平均有 M 个价电子, 有 M'' 个原子实提供共 M' 个 AO 以组成晶体. 第 α 个自然晶包中第 B 个原子实贡献的第 μ 个 AO 记为 $|\alpha; B_\mu\rangle$; 则(7)式可写为

$$\psi_j = \sum_{\alpha} \sum_{B_\mu}^M d_{\alpha, B_\mu} S_{\alpha} |\alpha; B_\mu\rangle \quad (10)$$

$$N/M = N'/M' = N''/M'' = R \quad (11)$$

而(9)式应改写为

$$E_j = \langle \psi_j | \left[\sum_{\alpha} \sum_{B_\mu}^M t_{\alpha, B_\mu} (V_H + V_{AC} + B_{\mu} + \sum_{\beta} \sum_{\lambda}^M V_{\beta\lambda}) S_{\alpha} \right] | \alpha; B_\mu \rangle \rangle \quad (12)$$

其中 $S_{\alpha} = \pm 1$, 因为(6)式用于 α 不同的晶包时其中的 AO 函数可取不同的正负号.

(12) 式是对 R 个晶包的积分. 当 R 很大时, E_j 值将十分接近于对一个体内自然晶包的积分的 R 倍. 而对于体内晶包, 近程平移对称要求 $d_{\alpha, \beta_\mu} = d_{\beta_\mu}$, 可以找到某个 $R' \ll R$, 使远处 $(R - R')$ 个晶包中原子的 AO 对这个晶包内的积分的影响可以忽略. 以下将 E_j 理解为对一个体内自然晶包的积分结果, 记这样的积分为 $\langle \cdots \rangle_n$. 故(12)式可改写为

$$E_j = \langle \psi_j | \left[\sum_{B_\mu}^{M'} d_{B_\mu} (V_H + V_{AC} + B_{\mu} + \sum_{\beta} \sum_{\lambda}^M V_{\beta\lambda}) \right] | TB_{\mu} \rangle_n \rangle \quad (13)$$

$$\text{其中, } |TC_v\rangle = \sum_{\alpha}^R S_{\alpha} |\alpha; C_v\rangle \quad (14)$$

称为平移基函数. 根据自然晶包的定义, 它和此晶包区间以外的全部库仑作用应为 0. 故在(3), (4), (13) 式中所有这种库仑作用均可除去; 从而这些公式依次化为

$$V_n(r) = \int_n \frac{n(r_1) d r_1}{|r_1 - r|} \quad (15)$$

$$U_n = \sum_{A < B}^{M''} \frac{Z_A Z_B}{|r_A - r_B|} + \sum_i^M E_i - \frac{1}{2} \iint_n \frac{n(r) n(r_1)}{|r_1 - r|} d r_1 d r \quad (16)$$

$$E_j = \langle \psi_j | \left[\sum_{B_\mu}^{M'} d_{B_\mu} (V_n + V_{AC} + B_{\mu} + \sum_{\lambda}^M V_{\lambda}) \right] | TB_{\mu} \rangle_n \rangle \quad (17)$$

这里的下标 n 均表示计算只及于一个体内自然晶包. V_H 除去此晶包以外的贡献成为 V_n , V_A

为晶包以内原子实的库仑位场; U 变成 U_n 后表示一个体内晶包的平均总能量. 而

$$\psi_j = \sum_{\alpha} \sum_{B_{\mu}} d_{\alpha, B_{\mu}} S_{\alpha} | \alpha; B_{\mu} \rangle = \sum_{B_{\mu}} d_{B_{\mu}} | TB_{\mu} \rangle \quad (18)$$

$$n(\mathbf{r}) = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \cdots + |\psi_M|^2, \int_n n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = M \quad (19)$$

利用群论方法可定出一组正交的 ψ_j . 下面以 CaTiO_3 为例介绍具体的解法.

4 局部点群基函数

图 1(c)画出了立方钙钛矿结构的习惯晶包和自然晶包, 很像图 1(a)的情况; 但只取到偶极近似. 自然晶包中有 Ca 、 Ti 、 O_x 、 O_y 、 O_z 等共 $M'' = 5$ 个原子. 要计入的价电子 AO 有 $\text{Ca}(4s)$ 、 $\text{Ti}(4s)$ 、 $\text{O}(2s, 2p)$ 等共 $M' = 14$ 个; 价电子数目 $M = 24$. 因为 $\text{Ti}(3d)$ 不能组成具有小 E_j 值而有立方对称的 ψ_j , 故不考虑. 这时的 $n(\mathbf{r})$ 应和晶体一样有点群 O_h 对称, 这使 S_{α} 必须具有某种规律.

规定在 (14) 式中将 R 改为 R' 后令 $S_{\alpha} = 1$; 得到的局部平移基中, T 改为 T' 以标记. 规定相邻自然晶包中 S_{α} 反号, 有如 NaCl 式离子正负的分布, 则改记为 T'' . 令

$$\begin{aligned} \psi_1 &= d_1 | T'' \text{Ti}; 4s \rangle + d_2 (| T'' \text{O}_x; 2p_x \rangle + | T'' \text{O}_y; 2p_y \rangle + | T'' \text{O}_z; 2p_z \rangle) \\ \psi_2 &= d_3 | T' \text{Ca}; 4s \rangle + d_4 (| T'' \text{O}_x; 2s \rangle + | T'' \text{O}_y; 2s \rangle + | T'' \text{O}_z; 2s \rangle) \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \psi_3 &= d_5 | T' \text{O}_x; 2p_y \rangle, \quad \psi_4 = d_6 | T' \text{O}_x; 2p_z \rangle, \quad \psi_5 = d_7 | T' \text{O}_y; 2p_x \rangle \\ \psi_6 &= d_8 | T' \text{O}_y; 2p_z \rangle, \quad \psi_7 = d_9 | T' \text{O}_z; 2p_x \rangle, \quad \psi_8 = d_{10} | T' \text{O}_z; 2p_y \rangle \\ &< \psi_i | \psi_j \rangle_n = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2 \cdots 8 \end{aligned} \quad (21)$$

ψ_j 的上述形式是晶体的 O_h 对称所决定. 由 ψ_3 至 ψ_8 可得 6 个非键函数解, 还欠 6 个成键函数才能容纳 $M = 24$ 个价电子. ψ_1 和 ψ_2 都具 O_h 对称, 共由 8 个平移基组成. 其实理论只要求 $n(\mathbf{r})$ 为 O_h 对称, 并不要求每个 ψ_j 为 O_h 对称. 这 8 个平移基组成 O_h 的八维表示, 由空间型理论可得 8 个正交归一的 ψ_j , 其中 6 个为成键函数. 由晶格常数可定出钙钛矿结构晶体中一些局部平移基的 R' 值:

$$\begin{aligned} \text{O}(2s, 2p); R' &= 2; \text{Ti}(4s, 3p); R' = 57; \text{Ca}(4s); R' = 56; \\ \text{Sr}(5s); R' &= 88; \text{Ba}(6s); R' = 136 \end{aligned} \quad (22)$$

可见只要出现 $5 \times 5 \times 5$ 个晶包范围局部有序, 上面方法就足够精确. 故化学键的密度函数理论还可适用于近程有序的非晶固体.

将图 1(c)中的自然晶包沿 z 轴作微小平移, 就得到 C_{4v} 对称铁电相 BaTiO_3 的自然晶包. 其中的成键函数为

$$\begin{aligned} \psi_1 &= d_1 | T'' \text{Ti}; 3d_z^2 \rangle + d_2 (| T'' \text{O}_z; 2s \rangle + d_3 | T'' \text{O}_z; 2p_z \rangle + \\ &\quad d_4 | T'' \text{O}_x; 2p_x \rangle + | T'' \text{O}_y; 2p_y \rangle) \\ \psi_2 &= d_5 | T' \text{Ba}; 6s \rangle + d_6 (| T' \text{O}_x; 2s \rangle + | T' \text{O}_y; 2s \rangle) + \\ &\quad d_7 (| T' \text{O}_x; 2p_z \rangle + | T' \text{O}_y; 2p_z \rangle) \end{aligned} \quad (23)$$

还有 ψ_3 至 ψ_6 四个非键函数由 $\text{O}_x(2p_y)$ 、 $\text{O}_y(2p_x)$ 、 $\text{O}_z(2p_x)$ 、 $\text{O}_z(2p_y)$ 组成; 其中 $S_{\alpha} = 1.6$ 个 ψ_j 彼此正交. 由化学键概念易见 ψ_1 使 Ti 作 $+z$ 向位移, O_z 作 $-z$ 向位移; 使 O_x 和 O_y 作 $-z$ 向位移. ψ_1 和 ψ_2 共同使晶体由 O_h 改变为 C_{4v} 对称.

5 结论和讨论

定义了一组不完全正交的精确类氢波函数, 用来根据局部平移和局部点群对称组成了 DFT 中的正交键函数组, 从而建立了多原子体系的化学键 DFT. 描述多原子体系的 (4 和 1) 式的 Hilbert 空间的能量算符不能精确对角化; 但在粒子数表象中总电子数算符 $\hat{n}$ 按定义就已经对角化, 故可容易地找到 $\hat{n}$ 在 L_2 空间的表示 $n(\mathbf{r})$; 再根据总能量极小原理确定稳定体系的基态. 这是有别于波动力学和矩阵力学的新量子力学基本原理. 平移群方法不能用于和边界有关的问题^[5], 局部平移和局部点群对称的较宽要求使之还可用于近程有序的非晶体和晶体表面, 甚至用于纳米颗粒. 理论已给出了顺电性和铁电性的合理图象. 基函数 S_a 中的正负决定了铁电性; 正如自旋的正负决定了铁磁性. 具体数字结果将另文发表.

参考文献:

- [1] SLATER J C. Quantum theory of molecules and crystals[M]. New York: McGraw-Hill, 1963.
- [2] CALLAWAY J. Quantum theory of the solid state[M]. New York: Academic Press, 1976.
- [3] PHILLIPS J C, VECHTEN J A van. Nonlinear optical susceptibilities of covalent crystals[J]. Phys Rev, 1969, 183: 709 ~ 711.
- [4] MAHAN G D, SUBBASWAMY K R. Local density theory of polarizability[M]. New York and London: Plenum Press, 1990. 9 ~ 18.
- [5] 李景德, 李智强, 陆夏莲, 等. 铁电屏蔽理论[J]. 物理学报, 2000, 49(1): 137 ~ 140.

Density Functional Theory of Chemical Bond

LI Jing-de^{*}, LI Zhi-qiang, SHEN Han

Abstract: Density functional theory is developed to calculate quantitatively the chemical bond. The theory is a new *ab initio* method other than matrix mechanics and wave mechanics. The Coulomb interaction is treated by multipolar expansion, so the theory is applicable to molecules, crystals and amorphous solids with short ordered range. The theory is especially suitable for the calculation of polarization and ferroelectricity of dielectrics.

Keywords: density functional theory; chemical bond; electric multipole moment; ferroelectricity

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China