

分子中电荷分布计算方案的研究

王干全

陈志行 云逢存

(华南师范大学化学系, 广州 510631)

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 用类氢原子轨道的平方作为密度基函数, 用最小二乘法拟合分子的电子密度函数, 得到分子中各原子上的电子布居和净电荷. 密度基函数的用拟合自洽场计算得到的基态原子的电子密度函数的方法优化. 当氢的密度基函数的指数取 1 时, 分子中的氢原子分布了太多的电荷, 为此, H 原子的指数指数用拟合 H_2 分子的电子密度函数的方法优化.

关键词 电荷分布, 密度函数, 密度基函数, 最小二乘法

分类号 O641.121

分子中的电荷分布是紧密联系着分子的反应性、成键性以及许多物理性质的重要课题. 分子中某原子上的电荷是指该原子上的电子布居与核电荷数的差值. 已提出过多种分割电荷的计算方案, 其中应用最广泛的是 Mulliken 布居分析. 对 Mulliken 布居分析已有公认的看法⁽¹⁾, 认为把重叠部分平均分配到两个原子, 过于勉强, 且存在着对基集合的依赖性以及某些计算结果的不合理性等严重缺点. 虽然有人对此法中平分重叠部分的做法作了改进^(2~4), 但未能根本解决问题. 电荷分割的第二类方案是把电荷按空间分配给各原子, 其基本方法是给分子中的各个原子确定一个体积^(5,6), 对这个体积中的电子密度函数积分即得到这个原子的电子布居, 减去该原子的核电荷数, 即为其净电荷数. 其中典型的代表是 Bader⁽⁶⁾ 的以 $\nabla\rho = 0$ 的曲面为分界的方案. 电子密度函数的梯度值在原子核处最大, 离开原子核则减小, 则 $\nabla\rho = 0$ 的曲面就唯一地确定了分子中某原子的空间. 这种作法虽有基集合不变性的优点, 但势必造成把含较分散轨道的原子中的电子划归含较紧缩轨道的原子中去的后果. 这就像谱峰分解中在两峰间极小点处画垂线分峰时, 不拖尾峰占了拖尾峰的便宜那样. 实际上用此方案计算 CLi_8 的电荷分布时得出碳原子有不止 10 个电子的不合理结果⁽⁷⁾. 第三类是把分子电荷投影到属于原子的基组中去的方案, 如 Pople⁽⁸⁾ 等的方案. 他使用的密度基函数是高斯函数. 本文的方案类似于 Pople 等的电荷分割方案, 和 Pople 等的计算方案不同的是本方案用类氢原子轨道的平方作为密度基函数, 用这些基函数对分子中的电子密度函数作线性回归, 所得的系数在一个原子中的加和即为该原子的电子布居数.

收稿日期: 1992-10-09

由于分子的电子密度函数并不正好等于这些基函数的线性组合, 线性回归函数与分子的电子密度函数之间必有明显差别. 最主要的差别在于成键区电子密度应较大, 此处电子密度函数与回归函数之差大体是成键性的反映. 用这种差别反映成键性的问题将有待进一步研究.

另一问题是由于误差可能使回归结果违反物理意义, 如电子布居数总和不等于总电子数, 为防止这个问题, 可加上限制条件: $\sum u_i = N$, 式中 N 为分子的总电子数, u_i 为第 i 个密度基函数上的电子数. 对 i 的加和遍及所有的基函数.

1 密度基函数的确定

本方案的密度基函数取自类氢原子轨道:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{1s} &= (1/\sqrt{\pi}) (z/a_0)^{3/2} \exp(-z/a_0) \\ \psi_{2s} &= (1/4\sqrt{2\pi}) (z/a_0)^{3/2} (2-z) \exp(-z/2a_0) \\ \psi_{2p_z} &= (1/4\sqrt{2\pi}) (z/a_0)^{3/2} (z/a_0) \exp(-z/2a_0) \cos(\theta) \\ \psi_{2p_x} &= (1/4\sqrt{2\pi}) (z/a_0)^{3/2} (z/a_0) \exp(-z/2a_0) \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ \psi_{2p_y} &= (1/4\sqrt{2\pi}) (z/a_0)^{3/2} (z/a_0) \exp(-z/2a_0) \sin(\theta) \sin(\varphi) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

当用原子单位时, a_0 为 1, 上式中各轨道的指数 z 都不相同, z 值可根据经验规则^[9] 确定, 而本文用最小二乘方法来优化它:

将 (1) 中的 ψ_{1s} , ψ_{2s} 分别平方即得到密度基函数 ρ_{1s} , ρ_{2s} , 将 (1) 式中的 ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} , ψ_{2p_z} 代入下式得到 ρ_{2p} :

$$\rho_{2p} = (\psi_{2p_x}^2 + \psi_{2p_y}^2 + \psi_{2p_z}^2) / 3 \quad (2)$$

对于 H, He 原子, 只取 ρ_{1s} 作为密度基函数, Li, Be 取 ρ_{1s} , ρ_{2s} 作为密度基函数, B-Ne 取 ρ_{1s} , ρ_{2s} , ρ_{2p} 作为密度基函数.

2 对分子的电子密度函数的拟合

当用密度基函数 ρ' 拟合用作标准的密度函数 ρ 时, 残差平方和可表示如下:

$$Q = \int (\rho - \rho')^2 dV \quad (3)$$

$$\text{令 } Q_1 = Q - \int \rho^2 dV = \int \rho'^2 dV - 2\rho\rho' dV \quad (4)$$

对 Q_1 求极小即得拟合结果.

当分子中每个原子的密度基函数用上述方法确定以后, 分子在空间某点的密度可用密度基函数的线性组合近似表示出来:

$$\rho' = \sum_i u_i \rho_i \quad (5)$$

式中对 i 的加和遍及分子中原子的各个基函数. u_i 为第 i 个基函数上的电子数. 将同一原子的几个基函数上的电子数加和即得到该原子上的电子布居数, 将其减去原子的核电荷数, 即为原子上的净电荷数.

用作标准的密度函数 ρ 由下式得到:

$$\rho = \sum_i n_i |\psi_i|^2 \quad (6)$$

ψ_i 是自洽场计算得到的第 i 个被占分子轨道波函数; n_i 是第 i 个分子轨道上的电子数, 加和遍及被占轨道.

根据极值条件 $\partial Q_1 / \partial n_i = 0$ 得正规方程, 解方程即可求得 n_i . 此时 n_i 不一定满足限制条件, 根据 Lagrange 不定乘法, 令 $Q_2 = Q_1 - \lambda \sum_i n_i$, 求 Q_2 的极小, 和限制条件一起解联立方程即可求得第 i 个基函数上的电子数 n_i .

3 密度基函数指数的优化

通过原子的自洽场计算可得到原子轨道波函数, 将其平方后得到的原子密度函数 ρ 作标准. 用最小二乘法来求得密度基函数的指数.

对于 H, He 原子, 密度基函数用 ρ_{1s} , Li, Be 原子用 ρ_{1s}, ρ_{2s} , 对第二周期的其他原子, 密度基函数用 $\rho_{1s}, \rho_{2s}, \rho_{2p}$, 则原子在空间某一点的密度可用密度基函数近似表示为:

$$\rho' = n_{1s} \rho_{1s} + n_{2s} \rho_{2s} + n_{2p} \rho_{2p} \quad (7)$$

(7) 式中的 n_{1s}, n_{2s}, n_{2p} 为分布在密度基函数 $\rho_{1s}, \rho_{2s}, \rho_{2p}$ 上的电子数, 为避免优化参数过多引起的收敛困难, 对电子数 n_{1s}, n_{2s}, n_{2p} 不作优化, 用电子排布规则得到.

用作标准的原子的密度函数 ρ 和前面的分子的密度函数一样来自自洽场计算; 把 (7) 式中 ψ_i 换成原子轨道波函数, 用非限制性自洽场计算时, 占据轨道的电子数 $n_i = 1$.

将 ρ, ρ' 代入 (4) 式, 求 Q_1 的极小值, 即可得到原子的密度基函数的指数 $\zeta_{1s}, \zeta_{2s}, \zeta_{2p}$. 由于要处理的是单中心问题, (4) 式的积分可用球面坐标系来处理 (以原子的中心为坐标原点), 对角度 θ, φ 的积分可用解析法, 对 r 的积分, 用数值积分计算.

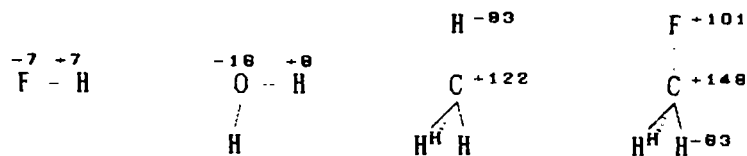
本文用 6-311G 对第一、第二周期的基态原子进行非限制自洽场计算, 利用上述方法得到其密度基函数的指数.

表 1 密度基函数的指数

Tab. 1 The exponents of density basis function

原子	ζ_{1s}	ζ_{2s}	ζ_{2p}	ζ_{1s}	ζ_{2p}
H	1.0016			1.24	
He	1.6563			1.69	
Li	2.6318	1.6758		2.69	0.80
Be	3.6572	2.4838		3.68	1.15
B	4.5845	3.9205	1.4548	4.68	1.50
C	5.5175	5.2422	2.1503	5.67	1.72
N	6.4493	6.5627	2.8296	6.67	1.95
O	7.3852	7.8829	3.4527	7.66	2.25
F	8.3171	9.2393	4.0905	8.65	2.55
Ne	9.2454	10.6325	4.7356	9.64	2.88

表 1 中的 ζ_{1s} , ζ_{2sp} 是标准 Slater 指数, z_{1s} , z_{2s} , z_{2p} 是本文结果, 可以看出, z_{1s} 和 ζ_{1s} 比较接近, 但是 z_{2s} , z_{2p} 却比 ζ_{2sp} 大, 这是因为 Slater 函数的 1s 和类氢原子的 1s 轨道形式相同, 但是 2s, 2p 却和类氢原子的 2s, 2p 不同, 且 Slater 函数的指数是按照自洽场计算中原子的能量最低的原则优化出来的. 用表 1 指数的密度基函数对如下的分子进行电荷分布计算 (3-21G), 结果如下:



可以看出, 分子中的 H 原子上布居了太多的电子, 这是因为 H 原子是单电子原子, 和其他的原子不同, 它的电子没有受到其他电子的屏蔽, 在形成分子后环境起了很大的变化. 它的密度基函数比较扩散, 在进行电荷分配时占了其他的原子的便宜. 为了解决这个问题, 我们用 H_2 代替 H 原子来优化 H 原子的密度基函数的指数. 由于要处理的是双中心问题, (5) 式的积分采用以 H 分子的中心为坐标原点、以两个 H 原子中心的连线为 Z 坐标轴的柱面坐标系, 对角度的积分用解析法, 对 r, z 的积分用数字方法计算.

本文用 6-311G 对 H_2 分子进行限制性自洽场计算, 用上述方法计算得 H 原子的密度基函数的指数为 $z = 1.1567$.

参 考 文 献

- 1 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学基本原理和从头计算法. 北京: 科学出版社, 1985. 794
- 2 Pollak M, Rein R. Molecular - Orbital Studies of Intermolecular Interaction Energies, I. Approximation Concerned with Coulomb Interactions and Comparison of the Two London Schemes. J Chem Phys, 1967, 47: 2045
- 3 Lowdin P O. Approximate Formulas for Many - Center Integrals in the Theory of Molecules and Crystals. J Chem Phys, 1953, 21: 374
- 4 Davidson E R. Electronic Population Analysis of Molecular Wavefunction. J Chem Phys, 1967, 46: 3320
- 5 Hout R F Jr, Hehre W J. Atomic Fits to Electron Densities in Polyatomic Molecules Correlation of Atom Size and Charge. J Am Chem Soc, 1983, 105: 3728
- 6 Bader R F W, Nguyen - Dang T T. Adv Quantum Chem. London: ACADEMIC PRESS, 1981 (14): 63
- 7 Jug K, Fasold E, Gopmathan M S. A Concept of Charge and Valance for Ab Initio Wave Function. J Comput Chem, 1989, 10: 965
- 8 Yanez M, Stewart R F Pople J A. The Projection of Molecular Charge Density into Spherical Atoms. I. Density Basis Functions for First - Row Atoms. Acta Cryst, 1979, A34: 641
- 9 徐光宪. 物质结构. 北京: 人民教育出版社, 1961. 110

Study of Electronic Population Calculating Projection in Molecule

Wang Ganquan * Chen Zhixing Yun Fengjun

Abstract Using the square functions of the hydrogenlike atomic orbitals as the density basis functions, we get the atomic electronic populations and the net charge by fitting the molecular electronic density function with least squares method in the paper. The exponents of density basis functions have been optimized by fitting the base state electronic density functions from SCF calculation. Because H atom has too much electronic population in molecule when its exponent is adopted 1, the exponent of H is optimized by using fitting electronic density function of H₂ molecule.

Keywords electronic population, density function, density basis function, least squares method

· 简 讯 ·

《科学技术学报》磁盘周刊在北京创刊

由北京国际核心期刊研究会创办的综合性学术期刊《科学技术学报》磁盘周刊将于 1995 年创刊。该刊接受包括科学技术所有学科、专业的学术论文,以磁盘为载体出版发行。这是目前国际流行的先进方式。该刊论文发表周期将从开始时的半年左右逐步缩短到 10 天以内。作者投稿磁盘周刊后还可另投印刷刊物发表,不属一稿多投。

投稿该刊收费低,审理费每篇 10 元(2000 字内短文收 5 元),发表费按篇幅计收,如放弃稿酬,每篇只收 50 元发表费。经单位或同行推荐的投稿优先审发。该刊向作者颁发“学术论文发表证明书”并寄送磁盘赠刊。该刊近期开办免费订阅服务。联系地址:100080 北京槐树街 4 号 《科学技术学报》磁盘周刊编辑部。

(弓 长)

* Chemistry Department, South China Normal University, Guangzhou 510631