

从头算几何优化兼及轨道指数优化的研究

陈志行 苏应中

(化学系)

摘 要

研究了从头算几何与轨道指数的同时优化,采用单纯形法优化,并选用STO-3G基集合,对氢、甲烷、氨、水、氟化氢及其脱质子物作了不优化或同时优化STO指数的全几何优化.不优化指数的结果与文献中已有的数据符合得很好.加上价层STO指数的优化,结果使脱质子能得到改善.

自洽场分子轨道法中的几何优化在量子化学计算中占有重要的地位,近十多年来研究者颇多^[1,2].轨道指数的优化也是分子轨道计算中的关键之一,通常是对一定的基集合预先优化出一套轨道指数,把它固定下来以用于一系列的计算.对一系列中的每个分子分别作轨道指数优化也偶见报道^[3].现今较为成熟的从头算程序如GAUSSIAN-82^[4],虽有几何优化的功能,却没有几何与轨道指数同时优化的功能.本文对轨道指数与几何同时优化的效果和计算方法作一探讨,并建立了相应的程序,以便在今后的使用中使之完善和成熟.所作的计算是用MQAB-80^[5]改编成的几何及轨道指数优化程序在UNIDATA-Ⅱ微型计算机上进行的.

一、方 法

几何与轨道指数同时优化,就是以几何参数及轨道指数为自变量、分子总能 E 为因变量的函数求极小值问题.几何参数采用键长、键角和二面角来表示.本文采用的优化方法是单纯形法^[6],算法要点如下.

用 $x = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ 代表被优化的参数,以此为坐标构成一个 n 维空间.选定初值 x^0 ,并在 x^0 附近选取 n 个点 x^1, x^2, \dots, x^n .条件为 $x^1 - x^0, x^2 - x^0, \dots, x^n - x^0$ 线性无关.这 n 个点连同 x^0 的整体称为初始单纯形.计算过程中按一定规则改变这些点以构成各循环中的单纯形,使之向极小点移动或进行自身的收缩.每个循环的算法是:

(1) 比较各点的能量,确定最高点 x^H 、次高点 x^G 和最低点 x^L .

本文1983年11月收到

唐敖庆教授建议进行这一工作并提了宝贵意见,华南师范大学梁尧提供移植好的MQAB-80程序.

(2) 把 x^H 通过其余各点的中心作反演, 得到反演点 $x^I = \frac{2}{n}(x^0 + x^1 + \dots + x^n - x^H) - x^H$.

(3) 若 $E(x^I) \geq E(x^G)$ 则进行压缩, 即令

$$x^N = (1 - \lambda)x^H + \lambda x^I, \quad 0 < \lambda < 1, \quad \lambda \neq 0.5. \text{ 转向(5). 否则}$$

(4) 进行扩张, 即令

$$x^E = (1 - \mu)x^H + \mu x^I, \quad \mu > 1. \text{ 若 } E(x^E) < E(x^I) \text{ 则令 } x^N = x^E, \text{ 否则令 } x^N = x^I.$$

(5) 若 $E(x^N) < E(x^G)$ 则令 $x^H = x^N$. 转向(6). 否则进行收缩, 令 $x^i = (x^i + x^L)/2$, $i = 0, 1, \dots, N$, 转向下一循环

(6) 若满足一定精度要求, 则以单纯形中能量最低的点作为结果, 否则转向下一循环.

通常 λ 取为0.25或0.75, μ 取为1.2~2之间。(本文取为1.6)。精度按最高点与最低点比较, 键长相差不超过0.001 Å, 角度0.1°; 轨道指数差值相对不超过0.1%。

为了能对键长、键角和二面角的一部或全部进行优化, 程序设置了把键长, 键角和二面角向直角坐标变换的子程序, 并设置了平移、旋转等操作, 把分子移到便于充分利用对称性的位置。程序中还利用了单纯形法各循环相对独立的特点设置了把中间数据重新输入以便中停续断的功能。

二、算法性能的考察

性能考察分两步进行。

(1) 几何优化性能的考察。

采用STO-3G基集。其轨道指数“标准 ξ ”, α 及展开系数d均取自文献⁽⁷⁾。只对CH₄, NH₃, H₂O, HF的分子几何因素限制在所属点群进行全几何优化。所得结果列于表1。与文献值符合得十分满意。表明了几何优化功能良好。

表1 几何优化结果

分子	优化因素初值	求分子总 能的次数	形成单纯 形的个数	结果(文献值 ⁽⁷⁾ 记于括号中)	
				几何参数	总能(hartree)
CH ₄	$r_{CH} = 1.093 \text{ \AA}$	12	6	$r_{CH} = 1.083 \text{ \AA} (1.083)$	-39.72685 (-39.72686)
NH ₃	$r_{NH} = 1.109 \text{ \AA}$ $\langle \text{HNH} \rangle = 109.1^\circ$	53	27	$r_{NH} = 1.033 \text{ \AA} (1.033)$ $\langle \text{HNH} \rangle = 104.2^\circ (104.2)$	-55.45541 (-55.45542)
H ₂ O	$r_{OH} = 0.97 \text{ \AA}$ $\langle \text{HOH} \rangle = 102^\circ$	25	13	$r_{OH} = 0.989 \text{ \AA} (0.990)$ $\langle \text{HOH} \rangle = 100.0^\circ (100.0)$	-74.96593 (-74.96590)
HF	$r_{FH} = 0.917 \text{ \AA}$	14	7	$r_{FH} = 0.955 \text{ \AA} (0.956)$	-98.57281 (-98.57285)

过程及讨论如下:

对 CH_4 、 HF 作的是单因素优化。被优化的唯一因素键长取实验值为初值。其中 CH_4 的初值仅比最佳值大 0.01 \AA ，偏离1%左右。仅第二个单纯形(求总能4次)即把最佳值囊括在内，共求总能12次即达要求。若取极接近最佳值的初值 1.0825 \AA ，则需求总能8次，这可算是最低限度的次数。 HF 的始值比最佳值小 0.04 \AA ，偏离4%，要第三个单纯形(求总能6次)才能囊括最佳值，共求总能14次才完成优化。初步看出，初值的选取对单纯形的形成个数及求总能次数均有影响。

对 NH_3 和 H_2O 作的是双因素(键长、键角)同时优化。

H_2O 键长、键角的初值与最佳值偏离都在2%左右，类近于 CH_4 的情况，但须求总能25次，说明优化因素增加了，求总能次数也随之相应增加。

NH_3 键长初值本应取实验值 1.019 \AA ，误输入数为 1.109 \AA ，偏离最佳值 0.073 \AA ，约为7%，键角偏离 5° ，约为5%。但仍能收敛到与文献相符的结果。只是求总能次数高达53次。从输出数据追踪，要经历十一个单纯形(求总能22次)才能囊括极小点。此时，单纯形已变得较大(键长跨幅 0.02 \AA ，键角 3°)，要缩小到预定的标准，就要费去较多的计算量。(再经历13个单纯形，求总能31次)。这就进一步说明了初值的选取对计算量影响甚大。初值偏离最佳值愈远，所费的求总能次数愈多。

(2) 几何与STO轨道指数 ζ 同时优化的性能考察。

对 H_2 ， H^- ， CH_4 ， CH_3^- ， NH_3 ， NH_2^- ， H_2O ， OH^- ， HF ， F^- 共五对中性分子—阴离子作 ζ 和几何因素同时优化。仍采用STO—3G基组。 α 和 d 按文献⁽⁷⁾不变。对 ζ 只作其中的价层轨道指数的优化，并设为无向性(即 $s = p_x = p_y = p_z$)。结果见表2。

表2 几何与 ζ 同时优化(括号内为初值)

分子	几何因素		ζ		总 能 (hartree)	求总能 次数	形成单 纯形的 个数
	键长(\AA)	键角(度)	$\zeta_{(\text{C,N,O或F})}$	ζ_{H}			
H_2	(0.742) 0.747		(1.24) 1.18 ₇		-1.11914	35	11
H^-			(1.24) 0.68 ₅		-0.46343	35	13
CH_4	(1.083) 1.091		(1.72) 1.76 ₂	(1.24) 1.17 ₄	-39.73057	51	18
CH_3^-	(1.010) 1.211	(117.1)	95.6 (1.72) 1.57 ₂	(1.24) 1.03 ₉	-38.72488	210	90
NH_3	(1.033) 1.036	(104.2)	103.8 (1.95) 1.95 ₆	(1.24) 1.22 ₀	-55.45567	63	22
NH_2^-	(1.030) 1.185	(100.0)	92.7 (1.95) 1.83 ₉	(1.24) 1.00 ₈	-54.65823	205	105
H_2O	(0.995) 0.992	(100.4)	101.2 (2.25) 2.24 ₂	(1.24) 1.24 ₇	-74.96604	49	18
OH^-	(1.09) 1.26 ₉		(2.25) 2.14 ₂	(1.24) 0.93 ₃	-74.15114	128	54
HF	(0.9565) 0.9560		(2.55) 2.55 ₂	(1.24) 1.29 ₃	-98.57379	41	11
F^-			(2.55) 2.39 ₈		-97.70901	24	9

H^- 和 F^- 都是单因素 ζ 优化。初值偏离终值分别为81%和7%，均较表1的单因素键长优化的偏离为大。求总能次数分别为35次和24次，也相应较表1者多。而 H^- 和 F^- 两者之间，前者又比后者多。这同样说明了初值的选取对计算量的影响甚大。

中性分子的优化是在表1的几何优化结果的基础上，再进行几何、 ζ 同时优化。前后

两种优化结果的比较表明, 后一个优化处理仅使 ζ 有大幅度变化。分子总能也只略为降低。对分子几何的影响亦不甚显著。这说明“标准 ζ ”^[7]对中性分子还是较适合的。

由于 ζ 和几何的选取得当, 与最佳值的偏离不大, 优化过程相当顺利。即使在 NH_3 和 H_2O 两例, 有四个因素同时优化(键长, 键角和两个 ζ), 求总能的次数也只有五、六十次。虽不很理想, 但也不算很差。说明程序对 ζ 和几何参数同时优化的功能还是可靠的。

但是, 阴离子 CH_3^- , NH_2^- 和 OH^- 经优化之后, 几何因素和两个 ζ 都发生了很大的变化(最大偏离33%)。求总能次数分别达210、205和128次之多。这里以 CH_3^- 为例来考察极小点寻查困难的原因。如图1, 纵坐标是单纯形除能量最高点外其余各点参数的平均值, 分别记为 ζ_c , ζ_H , R (键长)和 θ (键C—H与 C_3 轴的夹角)。横坐标是优化过程单纯形的序号。

开始时, 两个 ζ 迅速下降。继后一段变化较缓, 表明位能面在此处是一个较为平缓的谷地。此时若采用较粗的收敛指标, 就易误认为已达极小点。但从第30个单纯形开始, 各因素激烈地变化。至第55个单纯形以后, 又趋于平缓, 到达另一谷地。第75个单纯形以后还经历一个显著变化, 到第80个单纯形才把极小点包括进去。可以看出, 寻查困难的原因, 除初值的选取离开极小点较远外, 主要是位能面情况的复杂。

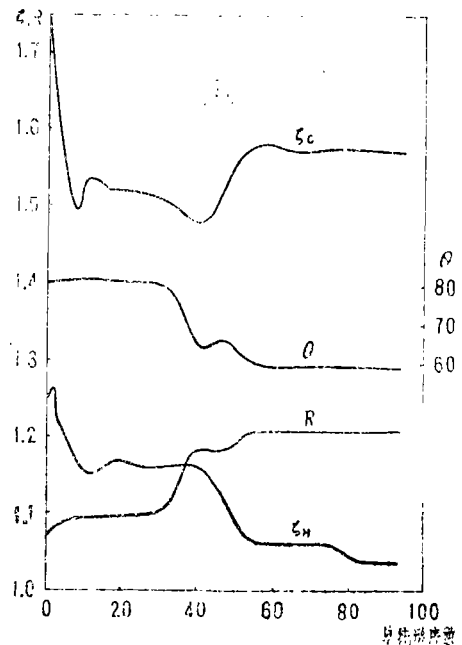


图1 CH_3^- 的优化过程中各因素变化概况

可以看出, 寻查困难的原因, 除初值的选取离开极小点较远外, 主要是位能面情况的复杂。

三、轨道指数优化与几何优化同时进行 以研究阴离子并计算质子亲和能

气相阴离子的实验测定工作往往十分困难。因此, 阴离子的理论计算工作引起了量子化学工作者的注意。

较低级基组的从头算往往得出阴离子的最高占有轨道HOMO能量为正值, 其总能也比对应的中性分子还高。这等于说, 阴离子不存在稳定的结构, 趋向于失去电子而向中性分子转化。这是不符合实际的

质子化反应 $\text{H}^+ + \text{A}^- = \text{HA}$, 并不引起电子数目的增减。反应前后体系电子相关能的变化应该很小。这指示了一条从质子亲和能方面去研究阴离子的途径。

但是, 过去的研究, 无论是使用非收缩的GTO基组, 或是STO—GTO基组, N—31G基组, 甚至有极化函数的6—31G*基组, 加了电子相关修正的MP2/6—31G*基组进

行计算, 都未得到靠近实验值的结果。

1981年, Chandrasekhar等提出^[3], 在较低级的4-31G基集上增添一个扩散函数——即对第二周期各原子都加进一个s和p函数, 称为4-31+G基组, 并作全面几何优化。在计算第二周期元素阴离子的质子化能方面获得成功, 与实验值相当接近。其HOMO能量也不再是正值。

中性分子形成阴离子时, 价层电子由于失掉一个带正电的质子而更自由, 也就是扩散程度增加了。如果4-31+G基组对这情形下的电子运动图象描述恰切, 那么, 在比4-31G更低级一些的STO-NG基组里, 我们同样可以藉STO或GTO的紧缩程度进行这种描述。也就是, 把表征轨道扩散情况的 ζ 和 α 值作一恰当的改变去描述。这就是作者把程序设计成可同时优化几何、 ζ 和 α 的原意。

根据表2的结果, 以阴离子的总能减去对应中性分子的总能, 即得脱质子能。把单位换成kcal/mol后, 与文献中用其他方法所得结果列于表3, 以作比较。

可以看到, STO-3G水平不作 ζ 优化的计算对实验值有140—230kcal/mol的差幅。本文在作几何优化的同时, 进行轨道指数优化, 结果大为改善。H⁻的质子亲合能已距实验值颇近, 其余的也靠拢了45—60kcal/mol。表明了优化 ζ 取得了效果。

表3 质子亲合能 (kcal/mol)

	实验值 ^[3]	本文	STO-3G ^[3]	4-31G ^[3]	4-31+G ^[3]	最佳理论计算 ^[3]
H ⁻	400.4	411.5	601.7	442.0	401.8	405.0
CH ₃ ⁻	416.6	505.6	559.8	163.1	433.5	425.2
NH ₂ ⁻	403.6	501.1	547.0	448.6	421.2	422.0
OH ⁻	390.8	511.3	565.3	426.0	394.6	403.2
F ⁻	371.5	542.6	602.1	401.3	361.9	379.1

然而, STO-3G毕竟相当粗糙。虽经 ζ 优化而有所改进, 仍与实验值有较大的差距。且阴离子HOMO能量为正值的问题仍未解决。如何作进一步的改进而仍能使计算量不致太大, 尚待研究。

参 考 文 献

- [1] 陈志行, 中山大学学报(自然科学版), 1981, 2, 67 及所引文献高等学校化学学报, 5(1984), 721.
- [2] Pulay, P., *Theor. Chim. Acta*, 50 (1979), 299.
- [3] Owens, P. H. and Streitwieser, A., *Tetrahedron*, 27 (1971), 4471.
- [4] Pople, J. A. et al., *QCPE*, 13 (1981), 406.
- [5] 吴国是, 廖沐真, 刘洪霖, 清华大学学报, 21 (1981), 2, 15.

- [6] Nelder, J. A. and Mead, R., *Comput. J.*, 7 (1965), 308.
- [7] Lathan, W. A., Hehre, W. J., Curtiss, L. A. and Pople, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971), 6377.
- [8] Chandrasekhar, J., Andrade, J. A. and Schleyer, P. v. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981), 5609.

Study on Simultaneous Optimization of Geometry and Exponents in *ab initio* Calculation

Chen Zhixing Su Yingzhong

Abstract

A simultaneous optimization of geometry and orbital exponents in *ab initio* calculations is studied. The simplex method is employed in the optimization, and the STO-3G basis set is chosen. Full geometry optimizations with and without optimizing the STO exponents are carried out on hydrogen, methane, ammonia, water, hydrogen fluoride as well as their deprotonated species. The results without exponent optimization are in excellent agreement with the data available in literature. The resulting deprotonation energies are better when the STO exponents for the valence shell orbitals are optimized.