中国科学 (B 辑)
第 30 卷 第 5 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 2000 年 10 月

一种选择从头算基函数的有效方法

张瑞勤* 步宇翔** 李述汤
(香港城市大学物理与材料科学系, 香港)

黄建华 韩克利 何国钟
(中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

摘要 通过分析从头计算中不同基函数的作用, 提出一种经济有效的基函数选取方案. 依照该方案, 基函数的选取应考虑体系中不同原子的性质及实际的化学环境. 描述一般体系时可根据该原子在元素周期表中的位置从左向右依次增加基函数用量. 对荷负电原子, 则使用更多的基函数以及适当的极化函数或弥散函数. 对荷正电原子, 基函数的用量可适当减少. 对正常价态的饱和共价键合原子不需加极化或弥散函数, 对氢键、弱相互作用体系、官能团及零价或低价金属原子等敏感体系则需加极化或弥散函数. 据此, 可在适中基函数和能承受的计算量下得到具有相当可靠性的计算结果. 对一系列体系计算分析充分证明, 该方案是非常实用和有效的. 此方案可适用于 Hartree-Fock, Mφller-Plesset 和密度泛函等计算中, 并对化学、材料科学和生命科学研究广泛的大体系计算具有重要的实际应用.

关键词 从头计算 基函数 布居分析 极化函数 弥散函数

量子化学从头计算是求解多粒子、多电子体系的量子理论全电子计算方法, 已成为从理论上探讨物质分子体系结构与性质的重要工具[1~4]. 对中小分子体系, 利用涉及电子相关的高水平算法和较完备基组, 在分子结构、能量及光谱性质等多方面已获得了与实验非常一致的结果, 并准确预言了一些未知及亚稳态分子的有关性质和规律. 这标志着人们完全从理论上探讨物质的各类性质已成为可能. 然而, 随着学科的交叉与渗透以及所涉及的体系的复杂化, 在诸如材料、团簇、溶剂化和生物等领域应用从头算和密度泛函法会导致计算量与占用计算机储存空间急剧增加. 传统上,对一研究体系具体使用的基组的大小一般靠经验确定, 缺乏清晰可循的原则, 几乎每一位计算化学工作者都需要进行大量的试算, 以获取必要的经验. 为保证结果精确可靠通常使用了较大的基组, 而导致计算量过大, 费用昂贵. 因此寻找一种使计算量适中而结果又具相当可靠性的基函数选择新方案是很有实际意义的. 在传统的基组选取中, 同周期的不同原子皆用相同数量的波函数描写[5]. 在处理同一体系中的同一原子时, 不管其化学性质及荷电量如何, 都选取同样数量的基函数. 这显然是不合理的. 准确有效的描述应考虑实际分子中各原子性质和化学环境的差异. 本文将对此类问题进行深入分析, 借助大量的例证来求证一种经济实用的基函数选择方案.

1999-08-25 收稿, 2000-03-09 收修改稿
* E-mail: aprqz@cityu.edu.hk
** 现工作单位: 山东大学理论化学研究所, 济南 250100. E-mail: buyux@ji-public.sd.cninfo.net

1 基函数系与较经济有效基函数的选择

1.1 基函数系

量子化学的从头计算通常是选取分子中所有原子的原子轨道构成基函数空间[1~3]. 此类基函数主要由角度部分和径向部分组成. 角度部分用球谐函数表示, 而径向部分函数通常采用 STO 和 GTO 两大系列. 鉴于 GTO 及 STO 的优缺点, 人们提出了 STO-GTO 系列, 即用 GTO 的线性组合来近似 STO. 根据组成分子时各原子内外层电子对成键的不同贡献, 通常采用混合 *z* 基. 它是目前从头算中最常用的基组体系. 考虑到分子中电子云较原子中的电子云存在着较大差别及轨道的变形极化, 人们又引进了极化函数来修正[2]. 使用极化函数虽然增加了基函数的数量和类型, 但使得描述的分子中电子运动图像更加真实. 另一类修正分子轨道的辅助基函数是弥散函数[6,7], 它对描述电子富集区松散电子云较为有用. 显然它对于一些电子离核相对较远的富电子体系的描述尤其重要, 如: 带有孤对电子, 或半径较大的负离子等体系.

1.2 较经济有效的基函数的选择

在广泛考虑电子相关效应的基础上, 利用较完备的基组是精确探讨一具体体系的前提. 基组越完善, 所得结果可靠性越高, 与实验值越接近. 然而这对大体系的计算将会变得非常困难. 根据基函数集合中各类函数的性质可知它们所起的作用是不同的. 即使是同类函数, 在不同体系中所起的作用也不尽相同. 而对同一体系中不同原子也应区别对待. 这为针对不同的研究体系采用经济有效基组创造了可能性. 据此, 描述每个原子的波函数用量和类型应根据该原子在化合物中价层电子实际占有数和行为来确定. 电子数越少, 使用的基函数应越少. 因此, 描述原子的基函数可根据该原子在元素周期表中的位置从左向右依次增加, 而且如果是带负电荷, 则基函数应多一些. 相反, 如果是带正电荷, 则使用的基函数可适当减少. 另一方面, 极化和弥散函数是描述轨道变形和弥散行为的修正函数. 成键原子间因电荷交换, 造成电荷分布不均匀. 失去电子的原子其电子云分布收缩. 这种收缩的电子云不难被描述, 有时不需极化函数. 但对得电子的原子, 其电子云易变形且膨胀, 有时还过于弥散, 使用极化和弥散函数是必要的. 因此根据分子体系的实际成键特征, 可适当选用有效的极化和弥散函数. 虽然同一原子在不同的分子体系中环境千差万别, 但其环境在同类分子体系中在某种程度上是相近的.

本文从几类分子体系入手, 对一般氢键、醇酮羧酸、烷烯烃、氧化物及金属化合物等体系,在 HF(Hartree-Fock), MP2(Mφller-Plesset)和 B3LYP/DFT 水平上来考察不同的基组以及极化和弥散函数对它们的几何构型的影响. 所有的计算工作均是用 G94W 程序包完成的[8].

2 结果与讨论

本文具体对$(BH_3)_2$, $(NH_3)_2$, $(H_2O)_2$, $(HF)_2$, CH_3OH, CH_3CH_2OH, CH_3COCH_3, CH_3COOH, CH_3CONH_2, CH_2=CH-CH=O, CH_4,CH_3CH_3, $CH_3CH_2CH_3$, CH_2=CH_2, CH_2=CH-CH=CH_2, $(HCOOH)_2H^+$, $(SiO)_2$, $(SiO)_3$, Fe^+OH_2, $Al(OH)_3$, $Al(CN)_3$ 和 NaCl 等几类特殊体系在不同计算水平上利用不同基函数进行了几何全优化. 仅将部分体系构型绘于图 1 中, 而一些相关的几何参数则列于表 1~4 中. 表 5 为部分构型的净电荷分布. 可以看到, 许多体系中已有相当大的净电荷转移. 对其中许多荷负电的原子的描述远不能用依据中性原子或微小电荷转移体系确定的基组描述. 下面通过考查不同的基函数对这些体系的几何构形的影响来论证基函数的选取方案.

对一些氢化物体系, H 原子一般显正电性. 由于氢原子周围电子较少, 受核的束缚力较强, 电子云分布较紧凑且为 s 型, 故一般用 s 型函数就可精确描述. 有关不同基函数对氢的作用在本文不同的例举中都有体现. 一般来说, 对含氢且并不复杂的体系, 不管是 HF, MP2 还是 B3LYP 方法, H 的 p 极化函数对它们的结构影响很小, 键长差别大多数只有约 10^{-4} nm, 键角差别也很小(<1.0º). 对有机化合物也是如此. 对此在以往的文献中已有很多例证[9,10], 与本文的分析是一致的. 这也是传统基组规定中将氢和其他元素分开考虑的原因.

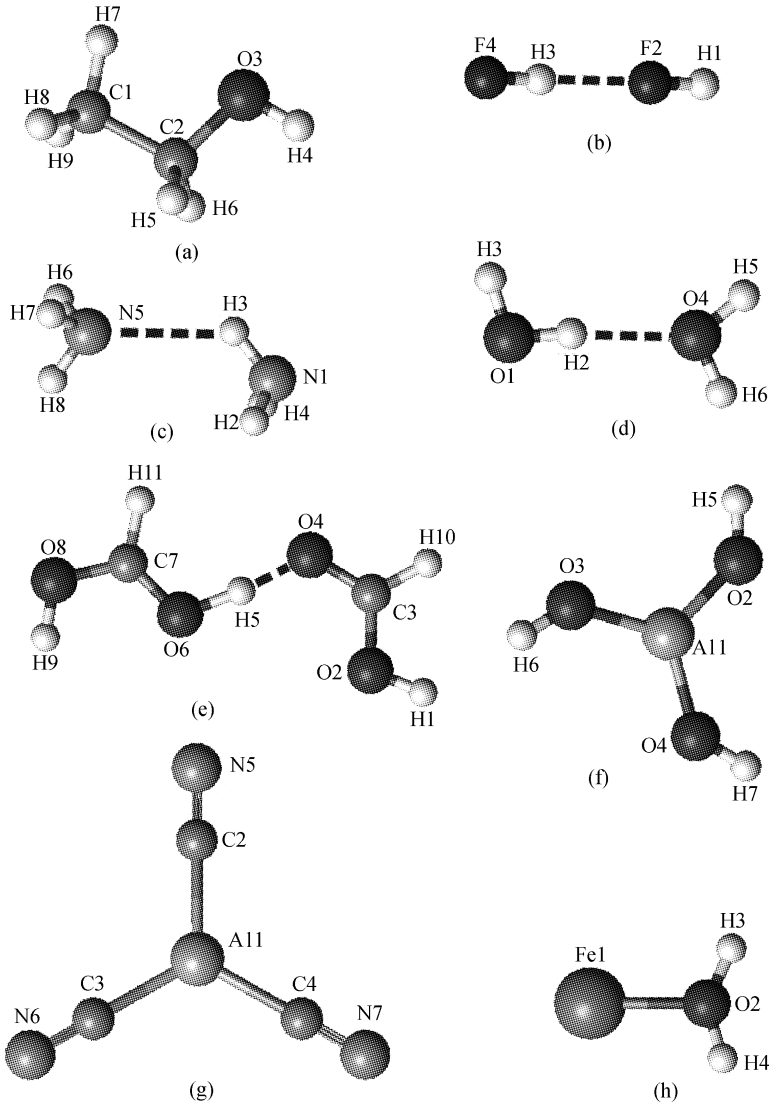

图 1　部分体系的分子结构

(a) CH_3CH_2OH; (b) $(HF)_2$; (c) $(NH_3)_2$; (d) $(H_2O)_2$; (e) $(HCOOH)_2H^+$; (f) $Al(OH)_3$; (g) $Al(CN)_3$; (h) Fe^+OH_2

2.1　烷烯烃体系

烷烃体系是成键度比较高的一类体系, 且具有四面体共价键骨架. 由于这类体系无多余

表 1 $CH_3CH_2OH(C_s)$**分子键长、键角的** B3LYP/6-31++G*__结果以及与其他基组结果的相对偏差__

	C—C	C—O	O—H	∠COH	∠CCO
6-31++G**	1.534 5	1.434 8	0.965 7	109.04	108.04
3-21G	-0.011 8	-0.031 5	-0.030 1	1.45	1.77
6-31G	0.000 1	-0.028 6	-0.012 6	-1.15	0.8
6-31G*	-0.001 6	0.007 2	-0.003 7	-0.7	-0.26
6-31G**	-0.001 3	0.007 3	-0.000 3	1.22	0
6-31+G	0.002 1	-0.039 7	-0.012 4	-2.51	1.01
6-31++G	0.002 1	-0.039 7	-0.012 4	-2.51	1.01
O/6-31G*/C,H/6-31G	-0.003 7	-0.011 1	-0.004 7	1.62	0.37
C/6-31G*/O,H/6-31G	-0.000 5	0.005 7	-0.012 2	-1.57	0.25
C2,O3/6-31G*/C1,H/6-31G	-0.003 3	0.008 3	-0.003 6	1.14	0.06
C2,O3/6-31G*/C1,H/3-21G	-0.000 3	0.008 3	-0.003 6	1.15	-0.11

表 2 $(NH_3)_2(C_s)$, $(H_2O)_2(C_s)$**和**$(HF)_2(D_{\infty h})$**二聚体的部分** H ..A **键长和有关键角的** 6-31G**__结果以及与其他基组结果的相对偏差__

方法	基组	$(NH_3)_2$					$(H_2O)_2$			$(HF)_2$
		N1-H3	N5-H3	∠312	∠531	∠653	O ..H	O4-H5	∠542	F ..H
HF	6-31G**	1.003 3	2.555 5	107.43	128.19	126.47	2.025 5	0.948 4	107.51	1.922
	3-21G	0.001	-0.178	5.17	-2.10	-2.80	-0.199	0.016 4	7.55	-0.002
	6-31G	-0.008	0.013 3	7.81	-0.66	-5.17	-0.139	0.001 2	11.83	0.119
	6-31G*	0.000 5	0.000 8	0.11	-0.09	0.08	-0.008	0.000 4	-0.05	0.232
MP2	6-31G**	1.018 6	2.451 7	106.78	123.79	126.58	1.958 5	0.970 7	99.91	1.855
	6-31G	-0.004 2	-0.013	7.01	3.45	-3.72	-0.071	0.003 5	15.03	-0.011
	6-31G*	0.000 3	0.000 5	0.21	0.08	0.05	-0.003	0.000 6	-0.01	0.038
B3LYP	6-31G**	1.019 2	2.422 7	106.49	123.33	126.80	1.931	0.966 8	105.88	1.821
(DFT)	6-31G	-0.006 2	-0.05 6	8.34	3.01	-4.96	-0.138	0.007 8	6.02	0.092
	6-31G*	0.001 4	-0.00 6	0.06	0.02	-0.02	0.086 7	-0.003	1.38	-0.009

表 3 $(HCOOH)_2H^+(C_s)$**分子的** 6-31G***__键长、键角值以及与其他基组结果的相对偏差__
(其中 6-31#: O/6-31G*/C,H/6-31G)

方法	基组	H1-O2	O2-C3	C3-O4	O4-H5	O4-O6	O6-C7	C7-O8	C3-H10
HF	6-31G*	0.952 6	1.296 3	1.200 2	1.545 8	2.530 9	1.239 4	1.258 9	1.082 2
	6-31G	0.001 8	0.014 1	0.021 9	-0.146 8	-0.094 6	0.010 2	0.020 9	-0.006 6
	6-31G#	0.000 8	0.012 4	0.006 5	0.017 5	0.015 3	0.009 4	0.009 6	–0.002 9
MP2	6-31G*	0.979 5	1.317 3	1.233 8	1.401 6	2.480 6	1.259 3	1.288 0	1.093 7
	6-31G	0.003 8	0.029 7	0.025 3	–0.037 9	–0.011 1	0.021 6	0.029 4	–0.002 2
	6-31G#	0.000 9	0.015 7	0.010 0	0.005 2	0.008 1	0.011 2	0.013 2	0.002 1
B3LYP	6-31G*	0.976 2	1.310 0	1.230 4	1.335 2	2.445 2	1.251 5	1.287 5	1.095 5
(DFT)	6-31G	0.005 1	0.015 3	0.019 8	-0.085 5	-0.034 2	0.012 2	0.022 2	-0.005 5
	6-31G#	0.000 8	0.010 9	0.007 3	0.007 1	0.007 4	0.008 3	0.009 4	-0.002 2
		∠123	∠234	∠345	∠346	∠467	∠678	∠789	∠23H_{10}
HF	6-31G*	113.83	121.47	128.59	134.53	104.61	121.72	114.28	117.27
	6-31G	6.16	-0.84	8.25	5.82	14.79	-0.24	5.82	1.26
	6-31G#	-0.82	-0.49	-2.47	-2.38	-1.34	-0.39	-0.79	0.34
MP2	6-31G*	111.92	120.86	120.99	125.06	107.55	122.11	111.65	118.52
	6-31G	4.34	–0.69	7.25	5.74	10.56	-0.26	4.74	0.69
	6-31G#	-0.59	-0.84	-1.87	-2.39	0.18	-0.76	-0.48	0.34
B3LYP	6-31G*	112.45	121.32	122.72	125.91	111.12	122.51	112.07	118.54
(DFT)	6-31G	4.72	-0.77	6.31	5.01	11.39	-0.12	4.41	1.12
	6-31G#	-0.71	-0.35	-1.57	-1.68	-0.91	-0.29	-0.47	0.16

表 4　$M(AB)_3$ 分子的键长键角的 B3LYP/6-31++G**结果以及与其他基组结果的偏差

基组	$Al(OH)_3(C_{3h})$			$Al(CN)_3(D_{3h})$		Fe^+-$OH_2(C_{2v})$		
	M = Al	A = O	B = H	M = Al　A = C	B = N	M = Fe	A = O	B = H
	Al—O	O—H	∠AlOH	Al—C	C—N	Fe—O	O—H	∠HOH
6-31++G**	1.708 2	0.961 4	123.45	1.911 3	1.165 3	2.107 4	0.971 0	107.60
3-21G	0.079 0	-0.016 1	-6.92	-0.008 1	-0.003 4	0.114 0	-0.024 2	-0.91
6-31G	0.001 4	0.002 2	-16.03	-0.003 8	-0.010 7	0.041 8	-0.008 4	-2.72
6-31G*	0.001 2	-0.003 9	4.26	0.002 6	0.000 4	0.019 2	-0.005 9	0.55
6-31G**	0.003 3	0.0	3.49	0.002 6	0.000 4			
6-31+G	-0.000 8	0.001 9	-20.50	-0.006 9	-0.010 2	0.030 7	-0.010 2	-2.96
6-31++G	-0.000 8	0.001 9	-20.50	-0.006 9	-0.010 2			
6-31+G*	-0.001 9	-0.004 0	0.75	0.0	0.0	0.007 3	-0.007 3	0.0
A/6-31G*/M,B/6-31G	-0.007 0	-0.004 0	4.12	-0.013 6	-0.002 5	0.016 0	-0.006 1	0.38
A/6-31G*/M,B/3-21G	-0.005 8	-0.005 7	2.76	-0.006 7	0.003 6			
M/6-31G*/A,B/6-31G	0.013 1	-0.001 7	-10.81	-0.010 7	0.000 9	0.052 8	-0.008 8	-2.78
M/6-31+G/A,B/6-31G						0.049 5	-0.009 8	-3.56
A/6-31+G/M,B/6-31G						0.0228	-0.009 6	-2.69
M,A/6-31+G/B/6-31G						0.0337	-0.009 9	-3.15

表 5　在 HF/6-31G*水平上诸分子中各原子的净电荷分布(原子编号与图 1 相一致, 且忽略了等价原子)

分子	净电荷(原子单位)						
$(BH_3)_2$	B1: 0.13	H3: -0.05	H7: -0.03				
$(H_2O)_2$	O1: -0.72	H2: 0.36	H3: 0.33	O4: -0.67	H4: 0.35	H5: 0.35	
$(NH_3)_2$	N1: -0.54	H2: 0.05	H3: 0.28	H4: 0.04	N5: -0.54	H6: 0.26	H8: 0.28
$(HCOOH)_2H^+$	H1: 0.51	O2: -0.62	C3: 0.59	O4: -0.62	H5: 0.60	O6: -0.59	C7: 0.61
	O8: -0.55	H9: 0.53	H10: 0.24	H11: 0.31			
$(HF)_2$	H1: 0.54	F2: -0.52	H3: 0.53	F4: -0.55			
Fe^+OH_2	Fe1: 0.91	O2: -0.95	H3: 0.52				
$Al(OH)_3$	Al1: 1.38	O2: -0.92	H5: 0.46				
$Al(CN)_3$	Al1: 0.68	C2: 0.06	N5: -0.28				
CH_3COCH_3	C1: -0.57	C2: 0.49	C3: -0.57	O4: -0.53	H5: 0.17	H6: 0.21	
CH_3CH_2OH	C1: -0.52	C2: 0.01	O3: -0.74	H4: 0.44	H5: 0.14	H7: 0.20	H8: 0.17

的孤立电子, 共价键电子云密集地分布于键合原子的连线上, 分子轨道易于描述. 因此较小的基组便可得到较准确的结果. 本文在不同自洽场方法(HF, B3LYP/DFT 和 MP2)和不同基组水平上优化了一系列烷烯烃体系的几何参数.

对烷烃, 几套基组的结果都非常一致. 特别是对 C—H 键, 极化与弥散函数对结果影响甚微. 因为 H 原子用的是球对称的轨道, 与 C 形成的键轨道较原来原子轨道变形性小. 可以推测对烷烃同系物的 C—H 键长和∠HCH 键角来说, 不用极化和弥散函数就可得到很好的结果. 对 C—C 键, 加极化函数可稍微减短, 更接近精确值. 而加弥散函数几乎无影响. 实际上此类体系中 C 略显负电性, H 略显正电性, 如丙烷在 MP2(full)/6-311++G**水平上仅为 $C^{-0.356}$- $C^{-0.087}H^{0.10}$. 若以基团为单位, 则为$(CH_3)^{-0.046}(CH_2)^{0.092}(CH_3)^{-0.046}$, 而偶极矩也仅为 0.082 Debye. 整个体系中电荷交换量很小, 轨道极化程度不明显. 在计算中仅需用中等大小基组(如 6-31G)就可得较准确的结果.

同样对烯烃, 3 种计算方法在所用的几种不同基组水平上的结果均表明了很好的一致性. 对一般烯烃极化和弥散函数对 C—H 键及∠HCH, ∠CCC, ∠HCC 诸夹角影响较小. 但对 C—C

键长, 如同烷烃中的基组效应, 极化函数有一定的影响, 弥散函数效应可忽略. 虽然在烯烃中有较σ键弱的π键相互作用, 但所用的 p 轨道并不弥散, 未受较强的电荷中心诱导极化, 并且平面内骨架σ键间夹角的变化并不影响该σ键键连原子间的π键作用, 因此结合所得数据可知, 在一般的有关 C=C 体系的计算中无需考虑弥散效应. 但极化效应仅对 C—C 键有较小的影响. 另外对各类烷基取代苯做了有关的计算, 也发现了同样的规律性.

2.2 醇酮酸胺类及其他含氧氮等杂原子体系

在生物大分子或材料分子领域中, 一类很重要的单体就是含羟基、羧基或胺基等活泼基的化合物, 其官能团决定了该物质分子很多重要性质. 前已论述, 对 C=C 双键体系, 无需增加极化函数就能给出准确的几何参数. 但由于一个 O 或=NH 替代了其中的一个—C=基团, 导致了双键的极化. 并且在 O, N 的端位还有多余的孤电子对, 使得 N, O 周围电子较富集, 双键 C 上的电子较缺乏. 这为是否增加极化函数或弥散函数提供了依据. 本文利用 B3LYP 法在各种基组水平上优化了大量有关醇、酮、醛、酸、胺及其他含杂原子 N, O, S 和 P 的有机分子体系的几何结构. 仅将 CH_3CH_2OH 的结果列在表 1 中. 对 CH_3CH_2OH 来说, 弥散函数对构型影响较小. 但若对 C, O 增加极化函数, 结果变化较大, 更靠近 6-311++G**结果. 若仅对 O 增加极化函数, 结果与精确基组值也非常接近. 然而, 若仅对 C 增加极化函数, C—C 和 C—O 键长虽比较准确, 但对 O—H, C—H 键及夹角∠COH 和∠OCH 仅有轻微改进. 因此分析表明对 CH_3CH_2OH 仅需对 O 增加极化函数就可得到与 C, O, H 同时增加极化和弥散函数非常一致的结果. 显然前者大大减少了基函数的数目. 这与 CH_3CH_2OH 中的电荷分布是密切相关的. 在 B3LYP/6-31++G**水平上, 电荷分布为 $H_3^{0.48}C^{-0.52}C^{-0.06}H_2^{0.26}O^{-0.52}H^{0.36}$. 显然由于 C, O 带负电荷, 电子密集, 需要考虑极化效应. 但与 C 相连的 H 上呈现较大正电荷. 若以 CH_3, CH_2 基团为单位, 则电荷分布又为$(CH_3)^{-0.021}(CH_2)^{0.2}O^{-0.52}H^{0.36}$. 这表明 CH_3 和 CH_2 都有类似烷烃基团性质, 用一般基组即可, 仅需 O 加极化函数就可得到与精确值较为一致的结果. 同样对 CH_3COCH_3 和 CH_3COOH, 其电荷分布为$(H_3^{0.54}C^{-0.48})_2C^{0.28}O^{-0.38}$ 和 $H_3^{0.53}C^{-0.46}C^{0.40}O^{-0.36}O^{-0.5}H^{0.36}$, 以基团为单位则为$(CH_3)^{0.06}C^{0.28}O^{-0.38}(CH_3)^{0.06}$ 及$(CH_3)^{0.07}C^{0.40}O^{-0.36}(O^{-0.50}H^{0.36})$, 也仅需对 O 进行极化函数就可得较准确的结果.

对一些其他氧化物体系也是如此. 本文优化的$(SiO)_3$, $(SiO)_2$ 的键长和键角也表明不管是哪一种算法, 仅 O 加极化或弥散函数就可给出非常接近 Si, O 都加极化函数所得构型.

2.3 质子化甲酸二聚体及弱氢键体系

氢键及其弱相互作用是理论化学计算中的一类难点问题. 一般来说, 形成氢键和弱相互作用的两原子间距较长, 轨道间重叠程度较小. 因此在计算中必须尽可能进行精确标度. 表 2 给出了上述氢化物二聚体的 H-键以及与 H-键相关的键连基团的键长键角受基组影响的情况. 对$(HF)_2$来说, 荷微量正电荷的 H 与荷负电的 F 相互静电作用后有少量电荷(0.1*e*)进一步由 F(一分子片)向 H(另一分子片)转移, 造成 F 电子云极化, 来加强 H-键的形成. 此时 H..F 键较长(MP2/6-31G**: 0.18219nm), H,F 间作用较弱, 对环境因素比较敏感. 且 H..F 间电子云较未形成 H-键前有所变形, 故极化函数对此将有较大影响. 若仅对 F 增加极化函数, 结果有相当大的改进, 但仅增加弥散函数改进甚微. 若进一步仅对 H-键键连的 F 增加极化函数, 结果与精确值也吻合较好. 同理, 对$(NH_3)_2$中的 N..H 及$(H_2O)_2$中的 O..H 键也是如此. 仅需增加 N, O 的极化函数就获得合理的 N..H 和 O..H 氢键长. 同时增加极化函数还敏感地影响形成 H-键

的重原子的有关键角. 在$(NH_3)_2$中, H ..N 键与其他 N—H 键的键角改变了约 7°, 而 H ..N 键中 H 的 H—N 键与其他 N—H 键夹角也改变了 4°. 在$(H_2O)_2$中更为明显, 夹角变化了 15°.

对有质子 H^+参与的 H-键体系, 极化函数影响更大. 表 3 列出了几个不同的基组下质子化甲酸二聚体中键长和键角相对 6-31G**结果的差值. 总的来说, 6-31G 基组的结果与 6-31G**结果的差别要比仅 O 加 *d* 极化函数后所得结果的差别大得多. 对基组最敏感的键长是将两个甲酸键合在一起的氢键, 即 O4-H5. 此键长对有无 *d* 极化函数差别较大(HF: 0.014 68 nm; MP2: 0.003 79 nm). 实际上, 在此体系中, O 上带有较多的负电荷, 而 C, H 上带正电荷, 因此 O 的 *d* 极化函数较为重要. 这种影响还从体系的键角随基组的变化更明显地表现出来. 在 6-31G 计算中, 键角最大的变化(∠O4O6C7)在 HF, MP2 和 B3LYP 计算中分别达 14.792°, 10.557° 和 11.39°. 当荷负电的 O 加 *d* 极化函数时, 这种差别减小到-1.338°, 0.180° 和-0.810°, 其他键角的差别也具同样的规律性. 若仅对 O 使用 *d* 极化函数就可得到与 O, C 和 H 全部都加极化函数非常相近的结果. 这样就减少了近三分之一的基函数. 作者曾采用这种方法处理质子化甲酸聚合物, 能够优化高达六聚物$(HCOOH)_nH^+$(n = 6)的几何构型, 进而获得与实验符合很好的蒸发能并解释了二聚物蒸发现象[11]. 作者等人进一步将该基组用于含 H_2O 的质子化甲酸聚合物, 也得到了满意的结果[12].

2.4　金属化合物体系

含金属的化合物也是一类很重要的化合物. 金属元素的独特性质以及与各功能团间的相互作用控制着生物分子乃至材料的一些重要功能性, 同时在催化反应机理方面也起着至关重要的作用. 根据金属元素在周期表中的位置以及其不同的电子构型, 在所形成的化合物中表现了不同的性质. 因此, 应根据其金属性以及所形成的化合物的性质在有关的理论计算中对金属原子区别考虑. 一般对第Ⅰ, Ⅱ主族的金属元素来说, 因其高能级的 s 电子极易失去而具强的给电子能力, 在所形成化合物中, 一般以正离子的形式存在, 且较稳定. 因此在一般的计算中较小基组而不加极化和弥散函数就可给出较准确的结果. 如在 B3LYP/Cl/6-31G*/Na/6-31G/水平上所优化的 NaCl 键长(0.238 74 nm)就与 Na,Cl 均用 6-31G*所得结果(0.239 07 nm)非常一致. 但对富电子体系中的 Na, 如 Na-NH_3, 其极化函数对构型影响较大, 应同时对 Na, N 进行极化函数修正.

对于 *p* 区的金属元素来说, 情况又有所不同. 因 *p* 区元素的 d 轨道是空的或全充满的, 起关键作用的是价 p 轨道. 但因主量子数和价电子数的不同, 它们表现出了不同的成键性质. 表 4 也同时列出了 $Al(OH)_3$和 $Al(CN)_3$在 B3LYP 及各种基组水平上的几何优化结果. 对 $Al(OH)_3$, 由于 Al 显正电性, 核对外层电子的吸引力较强, 使得其电子结构更加紧凑. 而 O 原子上电子较富集. 因此可以断定, 仅需对 O 原子进行极化和弥散函数修正就可得到较精确的结果. 分析表 4 可知, 对 Al—O 键, 总的来说对弥散函数修正不大敏感; 但若仅在 O 原子上考虑极化和弥散函数修正, 结果会更接近 6-31+G*结果. 键角∠AlOH 对极化函数较敏感, 特别是 O 的极化函数. 若对 O 原子考虑极化修正, 即使 Al 和 H 都用较小的基组(如 3-21G)也能得到较好的结果(将∠AlOH 夹角修正了约 20°). 这是显然的, 因为决定∠AlOH 大小的是富电子的 O 原子的电子构型. 同样, 对 $Al(CN)_3$也是如此. 对 Al 加极化函数对 C—N 键影响较小, 但可使 Al—C 键长减小. 若对 C, N 同时加极化函数, 则 C—N 键长比较接近较大基组的结果, 而 Al—C 键稍微变长. 然而, 若讨论类似的 AlR_3(R 为烷基), 则需主要对 Al 进行极化修正.

对副族元素来说，由于其 d 轨道是价轨道，参与成键，且具有多变的自旋态，使得原子或相应的离子半径较大，d 轨道伸张弥散，易变形．由于它们在相关化合物中易表现为功能活性中心，因此在计算中应谨慎考虑基组效应．表 4 给出了在 12 种基组水平上的 Fe^{+}-OH_2 离子的有关计算结果．由于 Fe^{+}具有较大的正电荷，因此与 H_2O 键合后，导致 0.244*e* 电荷(在 MP2/6-311++G**水平上)从 H_2O 分子向 Fe^{+}转移并主要分布于 Fe 和 O 间，从而加强了 Fe—O 键的强度．这种电荷转移导致了 H_2O 分子中的分子轨道变形极化，因此需要增加极化和弥散函数来描述．从表 4 可以看出，增加弥散函数对 O—H 键长、∠HOH 键角影响较小，但增加极化函数可使键角减小 3° 多．但这种减小夹角的贡献主要来自 O 的极化函数．仅需考虑 O 原子轨道的极化修正就可得到配体 H_2O 的正确构型．但对 Fe—O 键来说，情况就有所不同．因为 Fe—O 键密切相关于 Fe 和 O 原子轨道及电荷分布．比较表 4 可知，在一般 6-31G 基组水平上的结果(0.206 56 nm)与较大基组(6-311++G**)结果(0.210 74 nm)偏差较大．但仅考虑 O 的极化函数修正结果就有很大的改进(0.209 14 nm)．若仅考虑 Fe 的极化函数修正，结果反而与精确结果相差更大(约 0.005 3 nm)．从弥散函数的影响也可得到同样的规律．这表明在此类体系的计算中，对 O 考虑极化和弥散修正就可得到较精确的结果．类似地对 $FeOH_2$, $Fe^{2+}OH_2$ 和 $Fe^{3+}OH_2$ 体系也进行了计算，结果表明 $FeOH_2$ 需要增加 Fe，O 的极化函数，而 $Fe^{2+}OH_2$ 和 $Fe^{3+}OH_2$ 却仅需考虑 O 的极化函数修正．

2.5 CPU 机时比较

以上讨论了基组对几类体系几何构型的影响．可以看出，仅对部分特殊环境中的原子加极化或弥散函数就可获得比较精确的结果．这为计算生物大分子或材料分子在保证有效精度的前提下尽可能减少基组总数，提高计算效率及可能性提供了依据．由于基组的减小，减缓了计算机内存的限制，更重要的是可以节约有效的 CPU 时间．表 6 给出了质子化的甲酸二聚体 $(HCOOH)_2H^{+}$利用微机(Pentium-II/双 350 MHz 处理器)在不同的计算方法和基组下单点计算所用的 CPU 时间与基组大小的关系．从中可以看出，计算机的 CPU 时间与基组大小是密切相关的．据前面分析，仅在 O 原子上增加极化函数(O/6-31G*/C, H/6-31G)就可获得与所有原子都增加极化函数非常一致的结果，然而函数个数却减少了 35 个，计算机 CPU 时间缩短了一半，非常接近用 6-31G 基组所用的时间．推而广之，对计算较大的分子体系，节约的计算机内存和 CPU 时间将会是非常可观的．

表 6 $(HCOOH)_2H^{+}$单点计算的 CPU 时间比较

基组	基函数的数目	微机 CPU 时间		
		HF	B3LYP	MP2
6-31G	64	30″	4′40″	49″
6-31G*	100	57″	12′09″	2′44″
6-31G**	115	1′35″	12′28″	7′01″
6-31+G	88	44″	6′44″	2′07″
6-31++G	93	49″	9′10″	2′27″
6-31++G**	144	5′20″	29′16″	20′49″
O/6-31G*/C,H/6-31G	84	44″	5′55″	1′50″
O4,O6/6-31G*/others/6-31G	74	37″	5′52″	1′05″
O,H5/6-31G*/C,H/6-31G	84	44″	6′23″	1′52″

3　结论

通过上面理论分析和例证可以得出以下几点结论:

(1) 一般来讲, 对计算中所涉及的原子的基函数、极化函数或弥散函数可按该原子在元素周期表中的位置从左向右以及荷负电的程度依次增加. 对以非极性或弱极性共价键键合的原子, 中小基组即可, 一般不用极化函数. 对于强极性共价键或离子键键连原子, 荷正电的可用一般基组, 不用极化函数, 荷负电的应用较大基组, 并加极化或弥散函数.

(2) 需要特别指出的, 对生物分子或材料中常见的化合物类型, 如由醇类、羧酸、水等极性溶剂形成的大团簇以及材料和生命科学中含有杂原子的有机聚集体, 其 N, O, P, S 等电负性大的原子一般要用较大的基组, 且加极化函数. 对一般 C, H 原子中小基组即可, 不需加极化函数修正. 对所涉及的烷烯烃基团, 可统一用中小基组, 且不加极化函数. 重点官能团可重点加大基组.

(3) 对体系中仍保持金属特性的金属原子或呈现负价和低的正价态, 该原子一般需加极化和弥散函数; 若呈现高正价态(>+1), 一般不需极化和弥散函数修正.

(4) 对于以分子间氢键或其他分子间弱相互作用相连接的分子, 各小分子单元按上述原则外, 对形成 H-键或弱相互作用的活性原子, 一般需要考虑极化和弥散函数修正.

参　考　文　献

1 唐敖庆, 杨忠志, 李前树. 量子化学. 北京: 科学出版社, 1982

2 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学: 基本原理和从头算法(中册). 北京: 科学出版社, 1985

3 廖沐真, 吴国是, 刘洪霖. 量子化学从头计算方法, 北京: 清华大学出版社, 1984

4 Labanowski J K, Andzelm J W. Density Functional Methods in Chemistry. NewYork: Springer-Verlag, 1991

5 Hehre W J, Ditchfield R, Pople J A. Self-consistent molecular orbital methods. Ⅻ. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. J Chem Phys,1972, 56: 2 257

6 Duke A J. A Hartree-Fock study of the methyl anion and its inversion potential surface: Use of an augmented basis set for this species. Chem Phys Lett, 1973, 21: 275

7 Chandrasekhar J, Andrade J G, Schleyer Pv R. Efficient and accurate calculation of anion proton affinities. J Am Chem Soc, 1981, 103: 5 609

8 Frisch M J, Trucks G W, Head-Fordon M, et al. GAUSSIAN94W (RevisionA). Pittsburgh: Gaussian Inc, 1994

9 Boggs J E, Cordell F R. Accurate *ab initio* gradient calculation of the structures and conformations of some boric and fluoroboric acids. Basis-set effects on angles around oxygen. J Mol Struct Theochem, 1981, 76: 329

10 Pang F, Pulay P, Boggs J E. The structure of some nitrogen heteroaromatics. J Mol Struct Theochem, 1982, 88: 79

11 Zhang R Q, Lifshitz C. *Ab initio* calculations of hydrogen-bonded carboxylic acid cluster systems: dimer evaporations. J Phys Chem,1996, 100: 960

12 Aviyente V, Zhang R Q, Varnali T, et al. Structures and energetics of proton-bound formic acid-water clusters. Int J Mass Spectrom Ion Proc, 1997, 161: 123