

第六周期原子轨道的 STO-GTO 展开

陈凯先 稽汝运 戴定国

(中国科学院上海药物研究所) (同济大学化学系, 上海)

用 Slater 型轨道 (STO) 近似代表原子轨道、用一组 Gaussian 轨道 (GTO) 的线性组合逼近 STO 以计算各类分子积分, 已成为从头计算等非经验的量子化学计算方法中广泛采用的做法。

Huzinaga^[1]、Pople、Stewart 和 Hehre^[2] 等研究了 STO 向 GTO 展开的问题, 先后发表了若干 STO-GTO 展开基组, 被各国量子化学工作者所广泛采用。但是这些基组, 只包含第一到第五周期的原子轨道。随着对重元素的化学研究日益深入和量子化学计算水平的不断提高, 重原子的非经验的量子化学计算将日趋普遍。然而, 由于迄今尚未见有文献系统报道第六周期的 Slater 轨道向 Gaussian 轨道展开的基函数组, 在进行含第六周期原子的非经验量子化学计算时颇感不便。

为此, 我们研究了第六周期原子轨道的 STO-GTO 展开问题(表 1—5)。

STO 向 GTO 的展开可表示成下式:

$$\phi_{nlm}^S(\zeta) \approx \sum_{i=1}^N C_i \phi_{i,n'lm}^G(\alpha_i). \quad (1)$$

寻求 STO-GTO 展开基组, 就是要寻找一组 GTO 组合系数 C_i 和 GTO 轨道指数 α_i , 使得(1)式右侧的 GTO 线性组合能最好地逼近(1)式左侧的 STO。我们采用无约束的多因素优化方法—Sargent 改进的 Powell 共轭方向法和抛物线拟合的一维寻找法, 来确定 GTO 组合系数 C_i 和轨道指数 α_i , 从而获得第六周期的 STO-GTO 展开。Powell 法收敛快, 结果精度高, 优化效果好, 与单纯形法相比具有显著的优点。

在多因素的优化中, 作为优化目标的误差函数 ϵ 定义为:

$$\begin{aligned} \epsilon &= \iint \left[\phi_{nlm}^S - \sum_{i=1}^N C_i \phi_{i,n'lm}^G \right]^2 dV \\ &= 1 - 2 \sum_{i=1}^N C_i P_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N C_i \cdot C_j \cdot S_{ij}, \end{aligned} \quad (2)$$

这里

$$P_i = \int_0^\infty R_n^S(r) \cdot R_{i,n'}^G(\alpha_i, r) r^2 dr, \quad (3)$$

$$S_{ij} = \int_0^\infty R_{i,n'}^G(\alpha_i, r) \cdot R_{j,n'}^G(\alpha_j, r) r^2 dr, \quad (4)$$

式中 $R_n^S(r)$ 和 $R_{i,n'}^G(\alpha_i, r)$ 分别是 STO 和 GTO 的径向部分。

本文 1984 年 10 月 6 日收到。

把(1)式代入(3)式,就有

$$P_i = \int_0^\infty \sum_{j=1}^N C_j R_{i,n'}^G(\alpha_i, r) \cdot R_{i,n'}^G(\alpha_i, r) r^2 dr$$

$$= \sum_{j=1}^N C_j S_{ij}, \quad (5)$$

把(5)式改写成矩阵形式

$$P = CS,$$

于是得到

$$C = P \cdot S^{-1}. \quad (6)$$

再把(5)式代入(2)式,得

$$\epsilon = 1 - \sum_{i=1}^N C_i P_i, \quad (7)$$

由上述公式可知,给定一组 α_i 初值,就可计算 P_i 、 S_{ij} , 然后从(6)式计算出组合系数 C_i . 再代入(7)式,算出误差 ϵ . 通过共轭方向法不断优化 α_i 值,就可获得使 ϵ 为最小的 STO-GTO 展开基组.

我们推导了计算第六周期原子轨道的上述积分 P_i 和误差函数 ϵ 的数学公式;当轨道指数 α_i 很小时,采用了数值积分的方法. 为了保证用数值积分方法计算广义积分的精确性,还自编程序推求了 16—30 阶 Laguerre 多项式的结点和权重因子. 在此基础上,用 FORTRAN

表 1 STO 的 GTO 展开 [6S→N(1Sg)]

N	α_i	C_i	ϵ
1	0.01605395773136	1.00000000000000	1.017429 (-1)
2	0.06916083511377 0.02618899698505	-0.84931960537296 1.60617505529729	4.728952 (-4)
3	0.23664107303118 0.08530028874059 0.02501260573053	0.08944833882683 -0.77922027699300 1.45709147625804	2.205191 (-5)
4	0.31352596821276 0.07575843427674 0.02848976451797 0.01811162242890	0.04933553193182 -0.87002683041454 1.31547017367653 0.27422487140633	7.871248 (-8)
5	0.76113052613032 0.29379833434553 0.07635120095748 0.02816455681609 0.01770434331608	0.00174417686045 0.05070520572161 -0.86314387332571 1.33998469612019 0.23981256606342	1.468909 (-8)
6	0.55912056982096 0.26689866037248 0.08097119758431 0.05674630437608 0.02946235416084 0.01870679711152	0.00529537497138 0.05344862915059 -0.67822541881996 -0.26595087378569 1.31221888167464 0.34229888592984	2.636181 (-9)

表 2 STO 的 GTO 展开 [$6P \rightarrow N(2P_g)$]

N	α_i	c_i	e
1	0.02720326119331	1.00000000000000	1.882603 (-2)
2	0.13327146202673 0.03068554897954	-0.20022332640693 1.09325243256929	2.345806 (-4)
3	0.11598796425714 0.03558740414897 0.02130649519284	-0.25417118558434 0.89484991455441 0.25899184490813	2.018118 (-6)
4	1.07475087839232 0.11723817861184 0.03524010580991 0.02094855712171	0.00142708608494 0.25095157744419 0.91130586001619 0.23875064876279	5.849970 (-7)
5	0.60815141376563 0.19005592934118 0.10816026606836 0.03640987871632 0.02192002948155	0.00349463473186 0.02604908251817 -0.24361651841138 0.86682381757622 0.29973164420510	5.507349 (-8)
6	0.67628421189391 0.13658235377787 0.06959697209844 0.05672326777430 0.03163945720102 0.01973073086847	0.00272758528183 -0.14490016283314 -0.52734813901323 0.62971462987215 0.78668930325126 0.15356032404509	4.057106 (-9)

表 3 STO 的 GTO 展开 [$6D \rightarrow N(3D_g)$]

N	α_i	c_i	e
1	0.03853996341740	1.00000000000000	2.875537 (-3)
2	0.04095508929916 0.01834326675344	0.92170730136161 0.10026985332401	1.707661 (-3)
3	0.20398516151937 0.04828568488784 0.02681538277742	-0.06164359897184 0.69027489284095 0.36431075968032	3.018237 (-6)
4	0.20042427557814 0.04957175924690 0.02860438263610 0.01481275708256	-0.06355846348753 0.63248454256549 0.41261966500865 0.01188789271769	1.814981 (-6)
5	0.34372663909132 0.16620105521969 0.05598413642361 0.03628355634152 0.02303994188782	-0.01023786314864 -0.06630612989237 0.39817144741123 0.51628929072265 0.15486003093314	6.877828 (-8)
6	0.33956063263640 0.16627945345837 0.11790203928190 0.05473007362828 0.03391985733640 0.02107050442334	-0.01062878076916 -0.06470786758599 -0.00135930523012 0.45669535065630 0.51973061758981 0.09314799480801	3.579419 (-9)

表 4 STO 的 GTO 展开 [$6F \rightarrow N(4F_g)$]

N	α_i	c_i	e
1	0.04999708318042	1.00000000000000	1.158908 (-2)
2	0.06993938706453 0.03443190827051	0.55684020403871 0.50955261786279	1.022363 (-4)
3	0.07551459163401 0.04062110880892 0.02291339967164	0.42687179896843 0.55890774907484 0.08449869317444	4.598924 (-5)
4	0.40182037446296 0.08424119971032 0.04675846752292 0.02672398969934	-0.00900315752093 0.29815035680614 0.59316348218345 0.18313358203747	4.576388 (-7)
5	0.38563153282743 0.08860297220913 0.05211342578654 0.03229208598471 0.02017612901124	-0.00961437029573 0.23510148592344 0.51931454288160 0.29097741174777 0.02986713736358	1.592269 (-7)
6	0.76818422768118 0.32418497511970 0.09461608521412 0.05697459161099 0.03544282046793 0.02200689446628	-0.00140455399829 -0.01004833865133 0.17704468713105 0.47898168524442 0.36503451008183 0.05585077614557	2.787380 (-9)

表 5 STO 的 GTO 展开 [$6G \rightarrow N(5G_g)$]

N	α_i	c_i	e
1	0.06153606840996	1.00000000000000	3.058570 (-2)
2	0.10013340759665 0.04332629399956	0.48640651570584 0.62090336460245	8.813692 (-4)
3	0.14454291482181 0.06729195889179 0.03454563495705	0.06851375122262 0.61937809588335 0.32276397465432	2.707738 (-5)
4	0.18939421550090 0.09369374299174 0.05135520469354 0.02898391361056	0.06851375122262 0.37457938894516 0.53097008637553 0.15152829358015	7.712119 (-7)
5	0.20300470755317 0.10305444433012 0.05777365397118 0.03381844475197 0.01888691224500	0.05099644787443 0.30055434278772 0.52056866465080 0.24179866602774 0.01200877311089	1.592519 (-7)
6	0.23325469898071 0.13431555078402 0.08517103979857 0.05515560320150 0.03556522042123 0.02244774372800	0.02487986400971 0.12501598453428 0.30017680356066 0.41203772939028 0.23309414792414 0.03076071138630	3.659157 (-8)

语言设计了确定 STO-GTO 展开系数和轨道指数的 Powell 法多因素优化程序-EXPANS。程序可自动确定从 1s 到 6g 的各种原子轨道的 STO-NGTO 展开数据, N由输入数据方便地控制,使用方便。经 1s 到 5g 的各类轨道验证,程序可完全重复文献[2]的结果。

我们用 EXPANS 程序确定了 6s、6p、6d、6f、6g 轨道的 STO-1G 到 STO-6G 展开的全部数据。由数据可见,展开误差 ϵ 相当小。对于 STO-3G 展开,各类轨道的展开误差 ϵ 为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$; 对于 STO-6G 基组, ϵ 可达 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 。与 Stewart 发表的 1—5 周期原子轨道的 STO-NGTO 展开基组^[2]相比,误差水平相似或略好。我们用所求得的基组进行了 cis-和 trans-[Pt(NH₃)₂Cl₂] 的赝势法价电子从头计算,所得的各项结果是合理的,其中顺式比反式能量高 24 千卡/克分子,与实验事实一致^[3]。第六周期原子轨道的 STO-NGTO 展开基组,可为含第六周期原子的非经验方法的量子化学计算提供方便的条件。

参 考 文 献

- [1] Kiyosi Oohara, Hiroshi Taketa and Sigeru Husinaga, *J. Phys. Soc. Japan*, **21**(1966), 2306—2313.
- [2] Hehre, W. J., Stewart, R. F. and Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, **51**(1969), 2657—2664; Stewart, R. F., *J. Chem. Phys.*, **52**(1970), 431—438.
- [3] Anderson, G. K. and Cross, R. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2**(1980), 185.