

含重元素大体系的分区密度泛函计算*

胡向前 黎乐民**

(稀土材料化学及应用国家重点实验室 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要 将分区计算方法推广应用于含过渡金属或重主族金属元素大体系的非相对论、标量相对论和二分量相对论密度泛函计算. 将大体系划分为若干分区, 每个分区视为相对独立的量子力学子体系. 计及各子体系之间势场的作用和 Pauli 排斥, 对各子体系分别求解 Kohn-Sham 方程:

$$(\mathbf{F}^K + \mathbf{F}_p^K) \mathbf{C}^K = \mathbf{S}^K \mathbf{C}^K \boldsymbol{\varepsilon}^K \quad K = A, B, C, \dots$$

式中 $\mathbf{F}^K$, $\mathbf{C}^K$, $\mathbf{S}^K$, $\boldsymbol{\varepsilon}^K$ 分别为子体系 K 的 Fock 矩阵、轨道系数矩阵、基组重叠矩阵和本征值矩阵, $\mathbf{F}_p^K$ 反映不同子体系的电子之间的 Pauli 排斥作用. $\mathbf{F}^K$ 可以是非相对论、标量相对论或者二分量相对论的 Fock 矩阵, 由计算中采用的密度泛函理论方法决定, 其他矩阵与矩阵 $\mathbf{F}^K$ 相匹配. 汇总各子体系的计算结果给出整个体系的电子结构信息. 对几个含过渡金属镍和重主族金属元素铈和铋的化合物进行了整体和分区计算, 比较两种计算的结果, 考察分区计算方法的可行性. 结果表明, 只要子体系计算的基组足够大, 分区与整体计算结果的精度实际上是相同的. 采用适当的比较小的子体系计算基组, 分区算法结果的精度就可以达到现有近似能量密度泛函实际具有的精度. 因此, 分区算法可用于含重元素大体系的高精度非相对论、标量相对论和二分量相对论的密度泛函计算.

关键词 密度泛函计算 大体系 过渡金属 重元素 分区计算方法

含过渡金属或其他重元素的化合物在化学中占据重要地位, 因为这类化合物有丰富多彩的性质, 许多重要材料的特殊和有用的功能正是利用了这些性质, 生命过程中这些性质也起重要作用. 但对这类化合物进行深入的量子化学研究有很大困难, 因为体

系中包含的电子数目多, 前线轨道密集, 电子相关作用强烈, 相对论效应有明显作用, 并且电子相关作用和相对论效应不具有简单的加和性, 因此多年来被认为是对量子化学的挑战. 随着计算机性能的提高和量子化学计算方法的发展, 目前对小的含重元素

2004-03-25 收稿, 2004-06-28 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 20333020)

** 联系人, E-mail: hilm@pku.edu.cn

体系已经可以进行比较精确的计算^[1]. 但经常遇到的实际化学体系都相当大, 用现有计算方法处理还很困难. 除了计算量大以外, 对含多个重原子特别是过渡金属原子的体系(如重金属簇合物、多核配合物、配位聚合物等), 在迭代过程中电子会在各重金属原子之间不停来回跳动, 导致收敛困难或者得到不合理的收敛结果. 近年来针对大体系计算发展起来的线性标度算法, 由于存在上述困难, 迄今还没有用于这类体系的高精度计算^[2]. 从另一方面看, 含重元素材料的特殊功能(例如光、电、磁性质或者催化性能)常主要取决于重元素近邻的局部. 这些局部需要重点研究, 而现有线性标度算法对体系整体平等看待, 可能并不适用于与这类化合物有关的很多化学问题的研究^[3].

分区计算就是把大体系划分为比较小的更易于处理的若干子体系, 在计及其他子体系影响的条件下分别对各子体系进行计算. 分区算法可能是解决含重元素大体系计算问题的一条途径. 区域性描述在很多情况下很好地反映实际情况, 是化学家习惯的处理问题方式. 实际上, 很多含重元素体系(例如多核配合物)可以看成是由若干含单个(或少数几个)重原子的分子片组合而成的^[4]. 分区的量子化学处理方法已经有过不少研究. 例如, 1959 年 McWeeny^[5,6]提出多电子体系可分离性理论, 拟定在从头计算(Hartree-Fock + CI)框架下对大体系进行分区计算的方法. Huzinaka 等^[7,8]发展了 McWeeny 的理论方法, 在有效势计算方法中得到广泛应用. Adams^[9,10]和 Gilbert^[11~13]分别提出局域势方法, 旨在实现定域轨道的直接计算, 可视为分区计算方法的特例. Payne^[14]和 Mehler^[15]等人提出过直接计算非正交定域轨道的类似方法. 但迄今没有人用上述方法真正实现过大体系的分区计算. 在密度泛函理论框架下, 杨伟涛^[16,17]提出“分而治之”(divide-and-conquer, D&C)方法, 以密度为计算的基础变量, 分区求解 Kohn-Sham 方程, 根据电负性均衡原理确定各区的电子数. 该方法便于实现并行计算, 对很大的体系是一种线性标度算法, 作为算例杨伟涛和他的合作者曾对很大的只含轻元素分子作过半经验计算. 但在该方法中各区电子数一般不是整数, 原则上无法对

某一区域作特殊计算, 而对于含重元素的体系常常希望这样做, 因为体系的特殊性能可能只取决于体系的局部. 就作者所知, 迄今还没有人用分区方法计算过含重元素大体系. 本文将我们提出的分区计算方法^[18]推广应用于含重元素化合物的密度泛函计算, 包括非相对论、标量相对论和二分量相对论性计算. 通过对几个有代表性的含过渡金属或重主族金属元素化合物的计算考察分区算法用于含重元素大体系计算的可行性.

1 方法要点

在密度泛函理论中, n 电子分子体系的 Kohn-Sham 方程为(采用原子单位):

$$\hat{F}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$\hat{F} = \hat{T} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}), \quad (1a)$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (1b)$$

式中 $\hat{T}$ 为动能算符, 在非相对论计算中 $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$,

在标量相对论 ZORA 计算中 $\hat{T} = \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - V_{\text{eff}}(\mathbf{r})} \mathbf{p}$, 在

二分量相对论 ZORA 计算中 $\hat{T} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - V_{\text{eff}}(\mathbf{r})}$

$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$, 其中 $\mathbf{p}$ 为动量算符, $\boldsymbol{\sigma}$ 为 Pauli 自旋矩阵矢

量; $V(\mathbf{r})$ 为核吸引势, $\rho[\mathbf{r}] = \sum_{i=1}^n \psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r})$ 为电子密度,

$E_{\text{xc}}[\rho]$ 为交换相关能泛函^[19]. 电子总能量表达式为:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (2)$$

其中, $T_s[\rho]$ 为非相关电子体系动能泛函, 在非相对

论计算中 $T_s[\rho] = \sum_{i=1}^n \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_i \rangle$, 在标量和二分

量相对论 ZORA 计算中分别为 $T_s[\rho] =$

$\sum_{i=1}^n \langle \psi_i | \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - V_{\text{eff}}(\mathbf{r})} \mathbf{p} | \psi_i \rangle$ 和 $T_s[\rho] = \sum_{i=1}^n \langle \psi_i | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$

$$\frac{c^2}{2c^2 - V_{\text{eff}}(\mathbf{r})} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} |\psi_i\rangle.$$

将 $\{\Psi_i\}$ 用基组 $\{\chi_\mu, \mu=1, \dots, m\}$ 展开:

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad i=1, \dots, n \quad (3)$$

得到 Kohn-Sham 方程的矩阵形式:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\epsilon}, \quad (4)$$

其中, $\mathbf{F}$ 和 $\mathbf{S}$ 分别为哈密顿矩阵和重叠矩阵, 其矩阵元分别为 $F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{F} | \chi_\nu \rangle$, $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$. 在分区计算时, 将体系划分为若干区. 根据多电子体系可分离性理论^[5], 各区可看作相对独立的量子力学子体系. 在密度泛函理论中, 各区的电子数可以是整数或非整数, 受到其他区电荷产生的库仑势和交换相关势的作用, Fock算符仍保持在方程(1)中的形式. 设将 A 区轨道用基函数 $\{\chi_\mu^A, \mu=1, \dots, m_A\}$ 展开,

$$\psi_i^A = \sum_{\mu=1}^{m_A} \chi_\mu^A C_{\mu i}^A, \quad i=1, 2, \dots \quad (5)$$

为使 A 区轨道尽可能集中分布在该区及其周围, 考虑到 Pauli 原理, 将基函数对其他区的占据轨道 $\{\psi_l^B, l=1, \dots, n_B\}$ 作 Schmidt 正交化:

$$\lambda_\mu^A = \chi_\mu^A - \sum_{B \neq A} \sum_{l=1}^{n_B} \langle \psi_l^B | \chi_\mu^A \rangle \psi_l^B, \quad (6)$$

可以证明 Fock 矩阵元满足(7)式^[20]:

$$\langle \lambda_\mu^A | \hat{F} | \lambda_\nu^A \rangle = \langle \chi_\mu^A | (\hat{F} + \hat{F}_p^A) | \chi_\nu^A \rangle, \quad (7)$$

其中

$$\hat{F}_p^A \equiv -\frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \sum_{\alpha, \beta} \left[\left(\langle \chi_\alpha^B | P_{\alpha\beta}^B \langle \chi_\beta^B | \hat{F} \right) + \left(\hat{F} | \chi_\beta^B \rangle P_{\beta\alpha}^B \langle \chi_\alpha^B | \right) \right], \quad (7a)$$

$$P_{\alpha\beta}^B = \sum_{j=1}^{n_B} C_{\alpha j}^B C_{\beta j}^{B*}, \quad (7b)$$

(7)式表明, 对于 A 区, 算符 $\hat{F}$ 在正交于其他区占据轨道的基组 $\{\chi_\mu^A, \mu=1, \dots, m_A\}$ 张成的函数空间中

算符 $(\hat{F} + \hat{F}_p^A)$ 在非正交基组 $\{\chi_\mu^A, \mu=1, \dots, m_A\}$ 张成的函数空间中的矩阵表示等价, $\hat{F}_p^A$ 反映其他子体系电子对子体系 A 中电子的 Pauli 排斥作用¹⁾. 但在基组 $\{\chi_\mu^A, \mu=1, \dots, m_A\}$ 中 $\hat{F}$ 的矩阵元难于计算, 比较方便的是以 $(\hat{F} + \hat{F}_p^A)$ 为 A 区的 Fock 算符, 以 $\{\chi_\mu^A, \mu=1, \dots, m_A\}$ 为基组, 求解 Kohn-Sham 方程:

$$(\mathbf{F}^A + \mathbf{F}_p^A) \mathbf{C}^A = \mathbf{S}^A \mathbf{C}^A \boldsymbol{\epsilon}^A, \quad (8)$$

得到的占据轨道将集中在 A 区及其周围近邻, 同一区内的轨道是相互正交的, 与其他区的占据轨道正交. (8)式中, $(\mathbf{F}^A + \mathbf{F}_p^A)$ 是子体系 A 的区域化 Fock 矩阵. $\mathbf{F}^A$ 的矩阵元为: $F_{\mu\nu}^A = \langle \chi_\mu^A | \hat{F} | \chi_\nu^A \rangle$; $\mathbf{F}_p^A$ 为算符 $\hat{F}_p^A$ 的矩阵,

$$\mathbf{F}_p^A = -\frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \left[\mathbf{S}^{AB} \mathbf{P}^B \mathbf{F}^{BA} + (\mathbf{S}^{AB} \mathbf{P}^B \mathbf{F}^{BA})^+ \right], \quad (9)$$

式中 $\mathbf{P}^B$ 为 B 区密度矩阵, 矩阵元表达式见(7b); 矩阵 $\mathbf{S}^{AB}$ 和 $\mathbf{F}^{BA}$ 的矩阵元分别为 $S_{\mu\alpha}^{AB} = \langle \chi_\mu^A | \chi_\alpha^B \rangle$, $F_{\alpha\mu}^{BA} = \langle \chi_\alpha^B | \hat{F} | \chi_\mu^A \rangle$; $\mathbf{S}^A$, $\mathbf{C}^A$ 和 $\boldsymbol{\epsilon}^A$ 分别为 A 区的基组重叠矩阵、轨道系数矩阵和能量本征值矩阵. 整个体系的密度矩阵等于各区密度矩阵之和, $P_{\mu\nu} = \sum_B P_{\mu\nu}^B$, 由总密

度矩阵可以按(2)式计算体系总能量. 若对各区的计算与对体系整体进行计算(以下简称整体计算)使用同样的基函数, 则分区计算与整体计算得到的整个体系的密度矩阵应严格相等. 对于很大的体系, 由于电子在稳态体系中具有“近视”性质^[20], 对各区的计算使用较小的基组, 用分区算法也可以得到足够精确的体系整体的密度矩阵. 当然, 为了减少基组截断误差, 对各子体系计算使用的基组还是要足够大. 所以对各个子体系的计算, 采用的基组除包含中心位于本区原子上的基函数以外还要包括中心位于缓冲区原子上的基函数. 缓冲区由邻区中靠近本区边界的原子构成, 缓冲区的大小取决于对计算结果精度的要求. 为使不同分区的轨道严格正交, 也要求缓

1) 胡向前. 大分子体系的密度泛函计算方法研究. 北京大学博士论文, 2004

冲区足够大^[21].

分区计算的具体过程如下: 对每区给定一组起始的占据轨道(或近似的分区密度矩阵), 按(7)式构造各区 Fock 矩阵, 逐区求解方程 (8). 在完成一轮逐区计算以后, 用得到的各区占据轨道构造各区新的密度矩阵. 将所有各区的密度矩阵叠加, 得到整个体系的密度矩阵, 按(2)式计算体系总能量. 将除 A 区以外各区的密度矩阵叠加, 用得到密度矩阵元 $P_{op}^{(A)} = \sum_{B \neq A} P_{op}^B$ 计算体系非 A 区部分产生的作用于 A 区的库仑势和交换相关势, 再按(7)式构造 Fock 矩阵, 作新一轮的逐区计算. 反复进行, 直到相继两次计算的体系总能量之差达到预设的收敛标准为止. 显然, 上述方法对于很大的体系是一种线性标度算法, 并且便于实施并行算法, 还可以对指定区域进行特定计算, 如局部高精度计算, 局部相对论性计算, 局部激发态计算等.

2 结果和讨论

为考察上述方法对含重元素体系密度泛函计算的效果, 我们选择几个有代表性的含重元素分子为对象, 根据重元素的情况, 分别进行非相对论、标量或二分量相对论密度泛函计算, 比较对体系进行整体和分区计算得到的结果. 分子结构数据取自剑桥晶体学数据库^[22]. 由于晶体环境的影响, 某些分子的几何结构可能没有严格的从结构式看应有的对称性. 为简单起见, 计算中采用 LDA 近似. 用不同大小缓冲基组进行分区计算, 以考察缓冲基组大小对计算结果的影响. 采用高精度数值积分方案^[23]和用过渡态方法^[24]计算体系总能量以尽量消除数值计算

误差的干扰. 使用本课题组自编计算程序(DF-LS), 迭代收敛标准为相继两次计算的体系总能量之差小于 10^{-5} a.u..

2.1 含轻过渡金属元素体系

选择以下三个含 Ni 的化合物为对象进行非相对论密度泛函计算, 采用最小数值基组.

(1) $\text{H}_4\text{C}_6(\text{NH})\text{NC}_2\text{S}_2\text{NiS}_2\text{C}_2\text{N}(\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4$ (Bis(quinoline-2,3-dithiolato)nickel (II)), 简记为 Ni-1). 分三区计算, 中间的 $[\text{S}_2\text{NiS}_2]$ 为一个分区, 左右两边的 $[\text{C}_2\text{N}(\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4]$ 为另两个分区. 下面结构图中括号内的数字为原子编号. 三个分区的电子数分别为 66, 94, 66. 在小缓冲基组计算中, 1 和 3 分区的缓冲基组为中心在 $[\text{S}_2\text{NiS}_2]$ 中的基函数, 2 分区的缓冲基组为中心在左右两边 $[\text{C}_2\text{NNH}]$ 中的基函数; 在大缓冲基组计算中各区均使用分子整体基组. 整体计算和分区计算得到的总能量见表 1. 计算结果表明, 分子基态为闭壳层态 ($S=0$), $S=1$ 的高自旋态不但能量比闭壳层态的高, 而且占据分子轨道能级不合理: 空的 β 轨道能级比占据的 α 轨道能级还低. 整体计算和分区计算得到同样结果. 用 ADF 程序^[25]进行整体计算也得到同样结论. 表 1 中只列出对闭壳层的计算结果. Mulliken 电子集居数虽然没有很明确的物理意义, 但在相同基组下对同一体系计算结果的差别反映出两种计算方法得到的密度矩阵的差异. 有关数据列于表 2.

(2) $\text{H}_7\text{C}_5\text{O}_2\text{Ni}(\text{NC}_5\text{H}_{11})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2(\text{NC}_5\text{H}_{11})\text{NiO}_2\text{C}_5\text{H}_7$ (Tetrakis(pentane-2,4-dionato)-dipiperidinedinickel (II)), 简记为 Ni-2). 分两区计算, 两区分别为 $[\text{H}_7\text{C}_5\text{O}_2\text{Ni}(\text{NC}_5\text{H}_{11})\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7]$ 和 $[\text{H}_7\text{C}_5\text{O}_2(\text{NC}_5\text{H}_{11})\text{NiO}_2\text{C}_5\text{H}_7]$, 包含的电子数均为 182. 在小缓冲基组计算中, 缓冲基组为中心在另一区中 $[\text{NiO}_4\text{N}]$ 上的基函数;

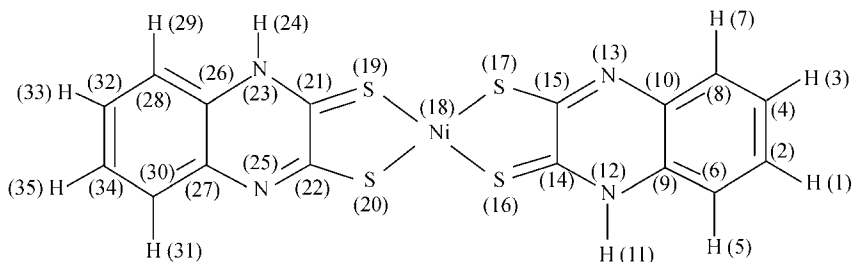


表 1 对含过渡金属分子用整体和分区计算方法得到的结果

分子	电子自旋态	计算方法	总能量/a.u.	Ni 原子上的不成对电子数		
				Ni(1)	Ni(2)	Ni(3)
Ni-1	闭壳层, $S=0$	整体	-3918.4265	0.000	...	...
		分区, 小缓冲区	-3918.4000	0.000	...	...
		分区, 大缓冲区	-3918.4265	0.000	...	...
Ni-2	铁磁态, $S=2$	整体	-4877.2330	1.607 ↑	1.606 ↑	...
	反铁磁态	整体	-4877.2339	1.601 ↑	1.601 ↓	...
	铁磁态, $S=2$	分区, 小缓冲区	-4877.2016	1.605 ↑	1.603 ↑	...
		分区, 大缓冲区	-4877.2330	1.607 ↑	1.606 ↑	...
	反铁磁态	分区, 小缓冲区	-4877.2025	1.601 ↑	1.596 ↓	...
		分区, 大缓冲区	-4877.2339	1.602 ↑	1.601 ↓	...
Ni-3	铁磁态, $S=3$	整体计算	-6568.0022	1.550 ↑	1.552 ↑	1.553 ↑
	亚铁磁态, ↑ ↑ ↓		-6568.0026	1.542 ↑	1.541 ↑	1.538 ↓
	亚铁磁态, ↑ ↓ ↑		-6568.0014	1.553 ↑	1.532 ↓	1.547 ↑
	亚铁磁态, ↓ ↑ ↑		-6568.0017	1.546 ↓	1.546 ↑	1.539 ↑
	铁磁态, $S=3$	分区, 小缓冲区	-6567.9921	1.555 ↑	1.595 ↑	1.559 ↑
		分区, 大缓冲区	-6568.0026	1.549 ↑	1.553 ↑	1.555 ↑
	亚铁磁态, ↑ ↑ ↓	分区, 小缓冲区	-6567.9922	1.548 ↑	1.587 ↑	1.550 ↓
		分区, 大缓冲区	-6568.0029	1.542 ↑	1.541 ↑	1.537 ↓
	亚铁磁态, ↑ ↓ ↑	分区, 小缓冲区	-6567.9912	1.562 ↑	1.582 ↓	1.561 ↑
		分区, 大缓冲区	-6568.0018	1.552 ↑	1.533 ↓	1.550 ↑
	亚铁磁态, ↓ ↑ ↑	分区, 小缓冲区	-6567.9915	1.554 ↓	1.589 ↑	1.547 ↑
		分区, 大缓冲区	-6568.0021	1.545 ↓	1.545 ↑	1.541 ↑

表 2 Ni-1 分子中原子上的 Mulliken 电子集居数

计算方法	整体	分区(小缓冲区)	分区(大缓冲区)	计算方法	整体	分区(小缓冲区)	分区(大缓冲区)
H(1)	0.583	0.572	0.583	S(19)	15.978	15.985	15.978
C(2)	6.423	6.415	6.422	S(20)	15.990	15.997	15.990
H(3)	0.565	0.557	0.565	C(21)	6.083	6.076	6.083
C(4)	6.463	6.460	6.463	C(22)	6.107	6.108	6.106
H(5)	0.602	0.592	0.602	N(23)	7.564	7.569	7.564
C(6)	6.449	6.443	6.449	H(24)	0.456	0.461	0.456
H(7)	0.572	0.560	0.572	N(25)	7.270	7.281	7.270
C(8)	6.411	6.403	6.411	C(26)	5.896	5.899	5.896
C(9)	5.896	5.889	5.896	C(27)	5.929	5.928	5.929
C(10)	5.929	5.921	5.929	C(28)	6.449	6.450	6.449
H(11)	0.456	0.453	0.456	H(29)	0.602	0.604	0.602
N(12)	7.564	7.564	7.564	C(30)	6.411	6.414	6.411
N(13)	7.270	7.262	7.270	H(31)	0.572	0.575	0.572
C(14)	6.083	6.083	6.083	C(32)	6.422	6.424	6.422
C(15)	6.107	6.093	6.106	H(33)	0.583	0.586	0.583
S(16)	15.978	15.976	15.978	C(34)	6.463	6.462	6.463
S(17)	15.990	16.019	15.990	H(35)	0.565	0.567	0.565
Ni(18)	27.317	27.347	27.317	...	...	...	...
分区算法计算值对整体算法计算值的标准偏差:						9.4×10^{-3}	$<5 \times 10^{-5}$

在大缓冲区计算中两区均使用分子整体基组. 在分区计算中, 对于高自旋(铁磁)态, 两区各指定有 92 个 α 电子和 90 个 β 电子(开始时两个 Ni 原子上均放置两个不成对 α 电子);对于反铁磁态, 两区分别指定有

92 个 α 电子+90 个 β 电子和 90 个 α 电子+92 个 β 电子(开始时一个 Ni 原子上放置两个不成对 α 电子, 另一个 Ni 原子上放置两个不成对 β 电子). 整体计算和分区计算得到的总能量列于表 1, Ni 原子上的不成对

电子数亦列于表 1.

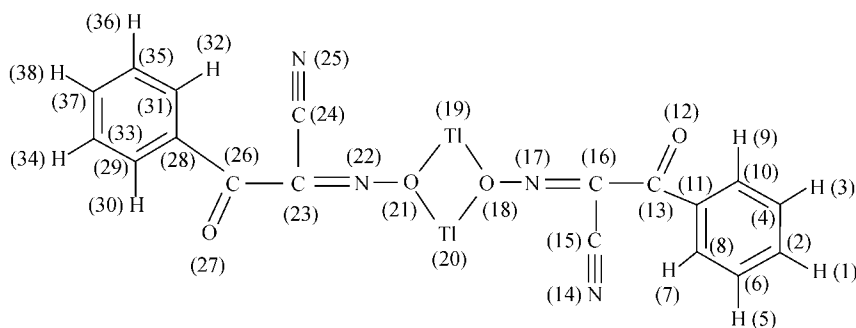
(3) $(\text{OC}_5\text{H}_7\text{O})_2\text{NiH}_7\text{C}_5\text{O}_2\text{NiO}_2\text{C}_5\text{H}_7\text{Ni}(\text{OC}_5\text{H}_7\text{O})_2$ (Hexakis(pentane-2,4-dionato)trinickel(II)), 简记为 Ni-3). 分三个区计算, 每区含一个 $[(\text{OC}_5\text{H}_7\text{O})_2\text{Ni}]$, 电子数均为 134. 作了四种状态的计算: 一种高自旋铁磁态和三种亚铁磁态, 三个区的磁矩取向分别为: $\uparrow\uparrow\uparrow$, $\uparrow\uparrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow\uparrow$, $\downarrow\uparrow\uparrow$. 在小缓冲区计算中, 左右两区的缓冲基组均为中心在中间的 $[(\text{OC}_5\text{H}_7\text{O})_2\text{Ni}]$ 上的基函数, 中间区的缓冲基组则为中心在左右两区中 $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{C}_2)_2]$ 上的基函数;在大缓冲区计算中各区均使用分子整体基组. 整体计算和分区计算得到的总能量值列于表 1, Ni原子上的不成对电子数亦列于表 1.

对于只含轻元素的分子, 缓冲区包括边界以外三层最邻近的有化学键联系的原子, 分区与整体计算得到的总能量的差别可以小于 10^{-3}a.u. ^[18]. 从表 1 可以看出, 不论是 Ni-1, Ni-2 或 Ni-3 分子, 处于闭壳层组态、铁磁态、反铁磁态或者亚铁磁态, 大缓冲区分区计算与整体计算结果都很一致(总能量的差别在 10^{-4}a.u. 的量级). 这表明只要缓冲区足够大, 分区计算可以得到与整体计算同样精确的结果. 小缓冲区计算得到的总能量误差大一些, 在 10^{-2}a.u. 的量级, 显然是因为缓冲区偏小产生基组截断误差(对于 Ni-1 体系, 1 和 3 区的缓冲区虽然包括边界以外三层原子, 但 2 区的缓冲区只包括两层原子;对于 Ni-2 体系, 缓冲区只包括边界外两层原子). 对于 Ni-3 体系, 缓冲区比较大了, 总能量计算误差也明显减少, 但还有 0.01a.u. , 尽管最小的 2 区缓冲区也包括了边界外 3 层原子. 这反映出含过渡金属体系的精确计算要求使用更大基组的事实. 不过, 应当指出: 当用分区算法计算一个体系不同状态下的总能量时, 若使用相

同的缓冲区基组, 则由于缓冲区不够大而产生的基组截断误差几乎保持不变, 例如, 对于 Ni-2 均为 0.0214a.u. , 对于 Ni-3 均为 0.0106a.u. . 因此, 在用分区方法计算体系不同状态下能量值之差时, 由于缓冲区不够大导致的基组截断误差的绝大部分可以相互抵消. 通常需要计算的都是能量值之差, 在作分区计算时就可以采用比较小的缓冲区, 达到节省计算量而又保持计算结果有满意精度的目的. 如果研究的问题只涉及体系局部状态的变化, 则在分区算法中由于缓冲区不够大产生的基组截断误差对体系总能量之差的影响将更小, 这对于用分区算法对体系的局部进行特殊计算很有利. 表 2 的数据表明, 对于 Ni-1 体系, 大缓冲区分区计算与整体计算得到的电荷分布差别很小, 小缓冲区计算结果的差别平均也小于 0.01 个电子. 对 Ni-2 和 Ni-3 体系有类似结果. 小缓冲区计算得到的 Ni 原子上的不成对电子数与整体计算结果差别稍大一些(可能在 10^{-2} 的量级, 见表 1). 这是因为电子间交换相关作用比库仑作用弱, 总能量对自旋密度变化比较不敏感之故. 总之, 可以认为对于一般的含过渡金属元素体系, 只要缓冲区基组足够大, 分区与整体计算结果的精度实际上是相同的. 采用适当的比较小的缓冲区(边界外 3~5 层原子), 分区算法结果的精度仍然可以达到现有近似能量密度泛函实际具有的精度.

2.2 含主族重金属元素体系

Tl 和 Bi 是相对论效应显著起作用的重 $6p$ 区金属元素. 我们选择以下四个含 Tl 和 Bi 的化合物进行标量和两分量相对论 ZORA 密度泛函计算. 四个分子的基态均为闭壳层组态. 采用冻芯近似, 采取措施



消除因忽略芯层旋轨耦合分裂对价层轨道有影响而产生的误差^[26]. 以标量相对论ZORA计算得到的原子数值轨道为基函数的主体, 添加Slater函数形成扩充基组, STO基的指数取文献常用值.

(1) $C_6H_5COCCNOTl_2ONCCNCOC_6H_5$ (Bis(μ^2 -benzoylcyanoximato-O,O)-di-thallium(I)), 简记为Tl-O), 下面结构图中括号内数字为原子编号. 采用数值原子轨道+双 ξ STO基组, 但H上不加STO基. 分区计算时, 三个分区为: $C_6H_5C(O)C(CN)N$, OtlTlO和NC(CN)C(O) C_6H_5 , 价电子数分别为 58, 36, 58. 在小缓冲区分区计算中, 1 和 3 区的缓冲基组均为中心在 2 区[OTlTlO]上的基函数, 2 区的缓冲基组则为中心在 1 和 3 区中[NCCNCO]上的基函数.

(2) $C_5H_5NOTlBr_3ONC_5H_5$ (Tribromo-bis(pyridine-N-oxide)-thallium(III)), 简记为Tl-Br). 采用数值原子轨道+双 ξ STO基组. 分区计算时, 三个分区为: C_5H_5N , OTlBr₃O和NC₅H₅, 价电子数分别为 30, 46, 30. 在小缓冲区分区计算中, 1 和 3 区的缓冲基组为中心在 2 区[OTlBr₃]上的基函数, 2 区的缓冲基组则为中心在 1 和 3 区中[NC₄H₄]上的基函数. 在大缓冲区分区计算中各区均使用分子整体基组.

(3) $H_4C_2S_2BiSC_2H_4SBiS_2C_2H_4$ (1,2-bis((1,3-dithia-2-bismolan-2-yl)thio)ethane, 简记为Bi-2). 采用数值原子轨道+双 ξ STO基组. 分区计算时, 两个分区为: $[H_4C_2S_2BiSCH_2]$ 和 $[CH_2SBiS_2C_2H_4]$, 价电子数分别为 52, 50. 在小缓冲区分区计算中, 缓冲基组为中心在另一区中 $[CH_2SBi]$ 上的基函数; 在中缓冲区分区计算中, 缓冲基组则为中心在另一区 $[CH_2SBiS_2]$ 上的基函数; 在大缓冲区分区计算中两区均使用分子整体基组.

(4) $H_6C_3(H_3CN)_2CO(BiBr_2C_6H_5)OC(NCH_3)_2C_3H_6$ (Dibromo-bis(N,N'-dimethylpropylene-urea)-phenyl-bismuth, 简记为Bi-Ph). 采用数值原子轨道+双 ξ STO基组, 但H上不加STO基. 分区计算时, 三个分区为: $[H_6C_3(H_3CN)_2CO]$, $[BiBr_2C_6H_5]$ 和 $[OC(NCH_3)_2C_3H_6]$, 价电子数分别为 52, 58, 52. 在分区计算中, 1 和 3 区的缓冲基组均为中心在 2 区 $[BiBr_2C_6H_5]$ 上的基函数, 2 区的缓冲基组则为中心在 1 和 3 区中 $[OC(NCH_3)_2]$ 上的基函数.

表 3~5 列出体系总能量和部分价电子 Mulliken 集居数的计算结果. 表 3 的结果表明, 对于含 6p 区重元素体系, 用标量和二分量相对论密度泛函方法进行分区计算与整体计算, 得到的结果符合相当好.

表 3 对含主族重金属元素分子用整体和分区计算方法得到的总能量和旋轨耦合能

分子	密度泛函理论方法	计算方法	总能量/a.u.	旋轨耦合能/a.u.
Tl-O	标量 ZORA 方法	整体	-43188.2269	...
		分区, 小缓冲区	-43188.2248	...
		分区, 大缓冲区	-43188.2269	...
	二分量 ZORA 方法	整体	-43188.2454	-0.0185
		分区, 小缓冲区	-43188.2457	-0.0209
		分区, 大缓冲区	-43188.2457	-0.0209
Tl-Br	标量 ZORA 方法	整体	-29496.8748	...
		分区, 小缓冲区	-29496.8723	...
		分区, 大缓冲区	-29496.8748	...
	二分量 ZORA 方法	整体	-29496.8934	-0.0186
		分区, 小缓冲区	-29496.8897	-0.0174
		分区, 大缓冲区	-29496.8897	-0.0174
Bi-2	标量 ZORA 方法	整体	-47370.8121	...
		分区, 小缓冲区	-47370.8033	...
		分区, 中缓冲区	-47370.8091	...
		分区, 大缓冲区	-47370.8125	...
	二分量 ZORA 方法	整体	-47370.8590	-0.0469
		分区, 小缓冲区	-47370.8512	-0.0479
Bi-Ph	标量 ZORA 方法	整体	-28677.5901	...
		分区, 中缓冲区	-28677.5838	...
		分区, 大缓冲区	-28677.5838	...
	二分量 ZORA 方法	整体	-28677.6136	-0.0235
		分区, 中缓冲区	-28677.6069	-0.0231
		分区, 大缓冲区	-28677.6069	-0.0231

表 4 TI-O 分子中原子上的价层电子 Mulliken 集居数(标量相对论 ZORA 计算结果)

计算方法	整体	分区, 小缓冲区	计算方法	整体	分区, 小缓冲区
H(1)	0.988	0.987	Tl(20)	12.356	12.357
C(2)	4.052	4.050	O(21)	6.502	6.503
H(3)	1.002	1.001	N(22)	4.547	4.551
C(4)	3.999	3.999	C(23)	4.288	4.287
H(5)	0.991	0.990	C(24)	4.189	4.189
C(6)	4.033	4.032	N(25)	4.928	4.932
H(7)	0.969	0.968	C(26)	3.893	3.893
C(8)	4.064	4.063	O(27)	6.203	6.203
H(9)	1.015	1.012	C(28)	3.925	3.924
C(10)	4.056	4.058	C(29)	4.057	4.058
C(11)	3.925	3.924	H(30)	1.015	1.012
O(12)	6.203	6.203	C(31)	4.064	4.064
C(13)	3.893	3.893	H(32)	0.969	0.968
N(14)	4.928	4.932	C(33)	3.999	3.999
C(15)	4.189	4.189	H(34)	1.002	1.001
C(16)	4.288	4.288	C(35)	4.033	4.032
N(17)	4.547	4.551	H(36)	0.991	0.990
O(18)	6.502	6.502	C(37)	4.052	4.050
Tl(19)	12.356	12.357	H(38)	0.988	0.987

分区算法计算值对整体算法计算值的标准偏差: 0.0017

表 5 TI-O 分子中原子上的价层电子 Mulliken 集居数(二分量相对论 ZORA 计算结果)

计算方法	整体	分区, 小缓冲区	计算方法	整体	分区, 小缓冲区
H(1)	0.988	0.987	Tl(20)	12.364	12.358
C(2)	4.051	4.049	O(21)	6.499	6.500
H(3)	1.002	1.001	N(22)	4.545	4.553
C(4)	3.999	3.999	C(23)	4.287	4.287
H(5)	0.991	0.990	C(24)	4.189	4.190
C(6)	4.033	4.032	N(25)	4.926	4.930
H(7)	0.969	0.968	C(26)	3.893	3.892
C(8)	4.064	4.063	O(27)	6.203	6.203
H(9)	1.015	1.014	C(28)	3.925	3.924
C(10)	4.056	4.060	C(29)	4.056	4.060
C(11)	3.925	3.924	H(30)	1.015	1.014
O(12)	6.203	6.203	C(31)	4.064	4.063
C(13)	3.893	3.892	H(32)	0.969	0.968
N(14)	4.926	4.930	C(33)	3.998	3.999
C(15)	4.188	4.190	H(34)	1.002	1.001
C(16)	4.287	4.287	C(35)	4.033	4.032
N(17)	4.545	4.553	H(36)	0.991	0.990
O(18)	6.499	6.500	C(37)	4.051	4.050
Tl(19)	12.364	12.358	H(38)	0.988	0.987

分区算法计算值对整体算法计算值的标准偏差: 0.0028

标量相对论计算中大缓冲区分区计算与整体计算的总能量之差在 10^{-4} a.u. 的量级. 小(或中)缓冲区计算得到的旋轨耦合作用能(等于二分量与标量相对论计算得到的体系总能量值之差)对整体计算得到的结果的偏差平均也只有 0.001 a.u. 左右. 从表 4 和 5 可见,

对于 TI-O 分子, 不论是标量或者二分量相对论计算, 分区计算与整体计算的原子电荷集居的标准偏差均在 10^{-3} 个电子的量级. 对其他三个化合物有类似结果. 考虑到体系已经相当大, 又是采用数值积分方法计算矩阵元, 上述分区与整体计算的结果应该认为是

符合得相当好的。总体看分区计算方法用于含主族重金属元素体系比用于含过渡金属体系效果更好, 这可能是因为在前一种情况下, 虽然存在相对论效应的影响, 但基本上只有 s, p 轨道参与成键, 情况还是比较简单的缘故。

3 结论

(1) 对实际体系的计算结果表明, 分区算法用于含过渡金属或重主族金属元素大体系的非相对论、标量或二分量相对论 ZORA 计算是可行的。我们提出的分区密度泛函计算方法, 对占据空间的变分优化本质上是在体系基组整体构成的函数空间中进行的, 但由于稳态体系中电子的“近视性”和基函数空间分布的有效范围有限, 在各区的计算中只需涉及部分基组。只要缓冲区足够大, 分区计算可以得到与整体计算同样精确的结果。实际上缓冲区只要包括区域边界以外 3~5 层原子(对含过渡金属元素体系缓冲区要求大一些)就可以得到很接近整体计算的结果, 总能量计算结果的精度能达到现有近似密度泛函实际具有的精度。包括缓冲区基组并不增加计算矩阵元的工作量, 只是增大分区计算的矩阵。在用分区算法对同一体系的不同状态进行计算时, 若采用相同的缓冲区, 则因缓冲区不够大产生的基组截断误差很接近, 在计算体系不同状态的能量差时大部分可以相互抵消。因此, 我们可以采用比较小的缓冲区基组以减少计算量而同时保持计算结果的精度满足要求。

(2) 分区算法原则上是一种线性标度算法, 但对很大的体系才有意义, 用于不大的体系在计算效率方面没有什么优越性, 不明显减少或增加计算量。对于大的分子可以从构造 Fock 矩阵和 Fock 矩阵对角化(或者寻找能量泛函的极值)两方面节省计算量。由于大体系的电荷分布是局部电中性的, 远距离处的库仑势主要由电荷分布的多极矩成分产生, 而多极矩产生的电势衰减比较快。因此在有关基函数的中心所在原子之间的距离足够大以后, 有些 Fock 矩阵元可以不计算。分区算法将大矩阵分为若干比较小的矩阵来对角化, 可以节省计算机时。一般说来, 在 1000 个基函数以内时, 可以不计算的 Fock 矩阵元很有限, 矩阵对角化占的机时比例很小, 这两方面节省

机时的余地都不大。但对于含多个过渡金属原子的体系, 迭代计算常会遇到由于电子在各金属原子之间不停跳动导致收敛困难的情况。分区算法将大体系分成只含一个或少数几个金属原子的比较小的子体系进行计算, 容易抑制电子在不同子体系的金属原子之间跳动, 使迭代过程容易收敛。这不但可以通过减少迭代次数有效地节省计算时间, 还有助于获得合理的收敛结果。

致谢 在完成本项研究工作的过程中得到王繁博士很多帮助, 谨致谢意。

参 考 文 献

- 1 Liu W J, Wang F, Li L M. The Beijing density functional (BDF) program package: Methodologies and applications. *J Theoret Comput Chem*, 2003, 2(2): 257~272[DOI]
- 2 Goedecker S. Linear scaling electronic structure methods. *Rev Mod Phys*, 1999, 71(4): 1085~1123[DOI]
- 3 莫 依, 王 繁, 黎乐民. 一种对大体系局部进行高精度量子化学计算的新方法. *高等学校化学学报*, 2002, 23(8): 1546~1551
- 4 Xu G X. Structural rules of cluster compounds and related molecules (I)——the ($nxc\pi$) formalism. *Chem J Chinese Univ*, 1984, 1(1): 100~112
- 5 McWeeny R. The density matrix in many electron quantum mechanics. I. Generalized product functions. Factorization and physical interpretation of the density matrices. *Proc Roy Soc London, Ser A*, 1959, 253 (1273): 242~259
- 6 McWeeny R. *Methods of molecular quantum mechanics*. 2nd ed. London: Academic Press, 1992. 485~499
- 7 Huzinnaga S, Cantu A A. Theory of separability of many-electron systems. *J Chem Phys*, 1971, 55(12): 5543~5549
- 8 Barandiarán Z, Seijo L, Huzinaga S. The *ab initio* model potential method. Second series transition metal elements. *J Chem Phys*, 1990, 93(8): 5843~5850[DOI]
- 9 Adams W H. Orbital theories of electronic structure. *J Chem Phys*, 1962, 37(9): 2009~2018
- 10 Francisco E, Pandós A M, Adams W H. Generalized Huzinaga building-block equations for non-orthogonal electronic groups: Relation to the Adams-Gilbert theory. *J Chem Phys*, 1992, 97(9): 6504~6508[DOI]
- 11 Gilbert T L. *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*. In: Löwdin P O, Pullman B, eds. New York: Academic Press, 1964. 409~415
- 12 Gilbert T L. Multi-configuration self-consistent-field theory for localized orbitals. I. The orbital equations. *Phys Rev A*, 1972, 6(2): 580~600
- 13 Gilbert T L. Multi-configuration self-consistent-field theory for

- localized orbitals. II. Overlap constraints, Lagrangian multipliers, and the screened interaction field. *J Chem Phys*, 1974, 60(10): 3835~3844
- 14 Payne P W. On the Hartree-Fock theory of local regions in molecules. *J Am Chem Soc*, 1977, 99(11): 3787~3794
- 15 Mehler T L. Self-consistent, non-orthogonal group function approximation for poly-atomic systems. I. Closed shells. *J Chem Phys*, 1977, 67(6): 2728~2739
- 16 Yang W. Direct calculation of electron density in density functional theory. *Phys Rev Lett*, 1991, 66(11): 1438~1440[DOI]
- 17 Yang W. Electron density as the basic variable: A divide-and-conquer approach to the *ab initio* computation of large molecules. *J Mol Struct*, 1992, 255: 461~479
- 18 胡向前, 王 繁, 黎乐民. 大体系分区密度泛函计算方法. *化学学报*, 2004, 62(9): 847~853
- 19 van Lenthe E, Ehlers A, Baerends E J. Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects. *J Chem Phys*, 1999, 110(18): 8943~8953[DOI]
- 20 Kohn W. Density functional and density matrix method scaling linearly with the number of atoms. *Phys Rev Lett*, 1996, 76(17): 3168~3171[DOI]
- 21 Luaña V, Pueyo L. Core projection effects in atomic frozen-core calculations: A numerical analysis. *Int J Quantum Chem*, 1987, 31: 975~988
- 22 CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre). <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
- 23 Wang F, Li L M. Analytical energy gradient evaluation in relativistic and non-relativistic density functional calculations. *J Comput Chem*, 2002, 23(9): 920~927[DOI]
- 24 Ziegler T, Rauk A. On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method. *Theoret Chim Acta (Berl)*, 1977, 46: 1~10
- 25 Theoretical Chemistry, Vrije University, The Netherlands. Amsterdam Density Functional (ADF) program package, 2003
- 26 Wang F, Hong G Y, Li L M. The error due to neglecting the core spin-orbit splitting in valence ZORA calculations with frozen core approximation and its elimination. *Chem Phys*, 2001, 263: 271~278[DOI]