

HX 体系电子对内、对间相关研究

殷 平^{a*} 陈先阳^b 姚天扬^a 居冠之^a 李重德^a 忻新泉^a

(^a 南京大学化学系 配位化学国家重点实验室 南京 210093)

(^b 上海交通大学化学系 上海 200240)

摘要 在 6-311+G* 基组水平上用 CISD (configuration interaction with singly and doubly excited configurations) 方法研究 HX (X = Li - F, HBe⁺, HBe) 体系电子对内、对间的相关能. 计算结果表明不同元素形成的 HX (X = Li - F, HBe⁺, HBe) 体系, 其价层电子对内、对间相关能的变化较大, 它们之间存在着轨道差别, 不宜将其相关贡献归为简单的常数. 在使用相同理论方法和相同质量基组的前提下, 电子数将直接影响到电子对间相关能的大小. 对于多电子体系, 电子对间相关在总相关中占有优势, 若将其忽略会引起较大误差.

关键词 电子对内相关, 电子对间相关, HX 体系

Studies on the Intrapair and Interpair Correlation of Electrons of HX

YIN Ping^{a*} CHEN Xian - Yang^b

YAO Tian - Yang^a JU Guan - Zhi^a LI Chong - De^a XIN Xin - Quan^a

(^a State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210093)

(^b Department of Chemistry, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, 200240)

Abstract The intrapair and interpair correlation energies of electrons of HX (X = Li - F, HBe⁺, HBe) have been studied by CISD (configuration interaction with singly and doubly excited configurations) method with 6-311+G* basis set. It has been found that the electron intrapair and interpair correlation energies are very sensible to orbitals (except the inner orbitals). Furthermore, the changes of intrapair and interpair energies of valence electrons are very great in the different element - formed systems. Under the conditions of the same theoretical method and the same basis sets, the number of electrons will affect directly the values of interpair correlation energies of electrons. If a system has many electrons, the total electron interpair correlation energy will dominate in the total electron correlation energy. This reminds us that we should take the importance of interpair of electrons and the difference of orbitals into consideration while further correcting the calculated result of Post - HF.

Keywords intrapair correlation of electrons, interpair correlation of electrons, HX (X = Li - F, HBe⁺, HBe)

近十几年来,量子化学进入了研究反应的定量阶段,电子相关能的问题就显得尤为重要.对于电子激发、反应途径和分子离解等化学家感兴趣过程的计算,电子相关误差会使 Hartree - Fock 方法显出致

命的弱点.故而提高电子相关能的计算精度就成了目前理论化学活跃的研究领域之一^[1-5].其中最有影响的工作是 Pople 等^[6,7]所提出的 G1, G2 理论, G2 理论^[7]是为解决离子化合物和含氢化合物用 G1 理

* E-mail: yinping426@263.net

收稿日期: 2000-02-24, 修回日期: 2000-05-09, 定稿日期: 2000-06-16, 高等学校博士学科点专项基金资助课题

(Received February 24, 2000. Revised May 9, 2000. Accepted June 16, 2000)

论^[6]计算时有较大误差的问题而提出来的.人们利用 G2 理论^[7]计算了许多分子的离解能,电离能,电子亲和能等等,与实验数据进行比较,差值多在 6.28 kJ/mol 之内^[8],可见 G2 理论确有其成功之处.根据 G1^[6], G2^[7]理论可以推导出:

$$E(G2) = E(G1) + \Delta + 1.14n \quad (1)$$

$E(G2)$, $E(G1)$ 分别为 G2, G1 的电子能量, Δ 为 MP2 下的基组校正, n 为价层电子对数.在用 G2 理论处理某些多电子体系时,与实验数据的差值则远大于 8.37 kJ/mol,甚至会高达 (123.43 ± 12.55) kJ/mol^[7,9].我们认为这与(1)式最后一项有关,它忽略了不同电子对的对间相关,并且将不同元素价电子对的相关贡献归为简单常数.

组态相互作用(CI)方法是计算电子相关能的常用方法,它适用范围广,既适用于基态,闭壳层组态,也适用于激发态,开壳层组态;既适用于体系的平衡几何构型,也适用于远离平衡的构型.本文使用 CISD 方法计算了 HX(X = Li - F, HBe⁺, HBe)体系的电子对内、对间相关能,结果表明电子对间相关的重要性以及不同元素的电子对内、对间相关存在着轨道差别.并且在相同理论方法和相同质量基组的前提下,电子数将直接影响到电子对间相关能的大小.

1 计算方法

采用如下电子相关计算方案^[1]:

$$E_c = \langle \Psi_{\text{HF}} | H - H_{\text{HF}} | \Psi \rangle \quad (2)$$

其中 Ψ 是精确波函数, Ψ_{HF} 是本征值为 E_{HF} 的 Hartree - Fock 波函数.要求:

$$\langle \Psi | \Psi_{\text{HF}} \rangle = 1 \quad (3)$$

精确波函数 Ψ 可写成:

$$\Psi = \Psi_{\text{HF}} + \sum_i c_i^a \Psi_i^a + \sum_{ij} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (4)$$

Ψ_i^a , Ψ_{ij}^{ab} ... 分别表示单激发(由 i 轨道激发至 a 轨道),双激发(由 i, j 轨道激发至 a, b 轨道),... 的组态, c_i^a , c_{ij}^{ab} ... 为常数,表示精确波函数 Ψ 性质中单激发,双激发等各组态贡献的大小.联合(2), (3), (4)式求解,可以得到相关能:

$$E_c = \sum_i \epsilon_i + \sum_{i < j} \epsilon_{ij} \quad (5)$$

$$\text{其中 } \epsilon_i = \sum_a \langle \Psi_{\text{HF}} | H | \Psi_i^a \rangle c_i^a$$

$$\epsilon_{ij} = \sum_{ab} \langle \Psi_{\text{HF}} | H | \Psi_{ij}^{ab} \rangle c_{ij}^{ab}$$

用 6 - 311 + G* 基组作 ROHF (restricted open shell Hartree - Fock) 计算,再用得到的 ROHF 正则轨道进行 CISD 计算.按照不同的 CI 分组输入方式,对每个

体系计算其所有的二、三、四电子间的相关能及单体贡献.使用 CISD 方法计算电子相关能的精确值仍是不够的,但用来系统地比较电子对内、对间相关能的相对变化是很有意义的.本文的计算工作是用 MELD^[10] 程序在 VAX - 8530 机上完成.

2 结果与讨论

各个 HX(X = Li - F)体系在 6 - 311 + G* 基组水平上的优化几何构型依次为: $r_{\text{H-Li}} = 0.1607$ nm, $r_{\text{H-Be}} = 0.1344$ nm, $r_{\text{H-B}} = 0.1225$ nm, $r_{\text{H-C}} = 0.1105$ nm, $r_{\text{H-N}} = 0.1018$ nm, $r_{\text{H-O}} = 0.0950$ nm, $r_{\text{H-F}} = 0.0899$ nm.体系 H₂Be 的优化几何构型为: $r_{\text{H-Be}} = 0.1334$ nm, $\angle \text{HBeH} = 180.0^\circ$.体系 H₂Be⁺ 的优化几何构型为: $r_{\text{H-Be}} = 0.1914$ nm, $\angle \text{HBeH} = 22.7^\circ$.

2.1 基态 HO 体系的电子对内、对间相关

表 1 列出了基态 HO 体系的电子对内、对间相关能.在 Ju 等^[11]研究的大体系 NaCl₂ 中,对于四电子相关体系存在关系式 $4\epsilon_{(a+b)} \epsilon_{(a-b)} = 1/2(\epsilon_{aa} + \epsilon_{bb})$,其数据结果中亦出现了电子对间相关是相应对内相关 2 倍的结果.但是在表 1 中却没有出现类似的情况,分析其原因在于上述关系式成立的前提条件是轨道之间不发生交盖.对于多电子大体系 NaCl₂ 而言,其内层轨道和价层轨道相距较远,可近似满足该前提条件,所以该体系 $1b_2 - 1a_1$ 的电子对间相关能为 -10.53 (mH),是 $1a_2, 1b_2$ 的电子对内相关能 -5.27 (mH) 的 2 倍.但是少电子小体系 HX(X = Li - F)却不满足该前提条件,所以在基态 HO 体系中并未出现电子对间相关是对内电子相关 2 倍的情况.

从表 1 给出的 $1a_1, 2a_1, 3a_1, 1b_1, 1b_2$ 各轨道的电子对内相关能数值可见:即使是同一体系,其对内电子之间也存在着较大的轨道差别.除了单电子以外,电子对内相关能的最大值和最小值之间相差 13.60 (mH).至于价层轨道之间的电子相关能,其数值也不小,例如 $3a_1 - 1b_1$ 之间的电子相关能高达 -80.68 (mH).相比之下,内层轨道与价层轨道之间的电子相关能要小得多. $1a_1 - 2a_1, 1a_1 - 3a_1, 1a_1 - 1b_1$ 的电子相关能比价层轨道之间的电子相关能要小一个数量级.即使同为价层轨道,它们之间的电子相关能亦按照 $2a_1, 3a_1, 1b_1$ 的顺序依次增大.例如 $1b_1 - 2a_1, 1b_1 - 3a_1$ 的对间电子相关能分别为 -23.74 (mH) 和 -80.68 (mH).至于基态 HO 中的三电子相关体系, $1b_2$ 和 $1a_1, 2a_1, 3a_1, 1b_1$ 的电子相

关能数值都很小,但是它们仍然满足由内层轨道到价层轨道依次增大的规律.

表 1 基态 HO 体系电子对内、对间相关能(mH)的负值

	$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$1b_1$	$1b_2$
$1a_1$	14.30				
$2a_1$	2.15	20.54			
$3a_1$	1.56	25.67	27.90		
$1b_1$	1.91	23.74	80.68	22.42	
$1b_2$	0.95	9.14	16.42	18.04	0.00

将表中的计算结果进行归纳可得:电子对内相关能总和为 $-85.16(\text{mH})$, 电子对间相关能总和为 $-180.26(\text{mH})$. 另计算得到基态 HO 体系的单体贡献分别为 $-0.114(\text{mH})(1a_1)$, $-8.005(\text{mH})(2a_1)$, $-1.102(\text{mH})(3a_1)$, $-0.418(\text{mH})(1b_1)$, -0.0001

$(\text{mH})(1b_2)$, 则单体贡献总和为 $-9.64(\text{mH})$. 这样相应的电子对内相关能总和, 对间相关能总和以及单体贡献总和占总相关能的百分数分别为 30.96%, 65.53%, 3.50%, 其中电子对间相关能占有绝对优势.

2.2 HX(X=Li-F)体系电子对内、对间相关

表 2 列出了基态 HX(X=Li-F)体系主要轨道的电子对内、对间相关能以及单体贡献总和、电子对内相关能总和、电子对间相关能总和. 其中基态 HN 体系在计算 $1a_1$ 电子对内相关能时, 由于轨道交盖时分母为零致使浮点溢出得不到确切结果, 这就导致无法求得 $1a_1$ 与其它轨道的电子相关能.

表 2 基态 HX(X=Li-F)体系电子相关能(mH)的负值

	HLi	HBe	HB	HC	HN	HO	HF
$1a_1$ 电子对内	14.36	14.51	14.51	14.63	—	14.30	13.99
$2a_1$ 电子对内	30.61	31.85	27.80	29.56	29.44	20.54	10.84
$3a_1$ 电子对内	—	—	37.04	31.24	28.27	27.90	27.97
$1a_1 - 2a_1$	0.71	1.08	1.59	1.89	—	2.15	2.12
$2a_1 - 3a_1$	—	6.08	23.90	28.43	27.20	25.67	22.58
$3a_1 - 1b_1$	—	—	—	13.90	15.10	80.68	32.59
单体总	0.00	0.79	0.00	9.13	18.04	9.64	0.00
电子对内相关总	44.98	46.36	79.34	75.43	—	85.16	97.63
电子对间相关总	0.71	7.79	26.38	57.37	—	180.26	170.96

对于内层轨道的电子对内相关能而言, 不同体系之间相差无几. 例如 $1a_1$ 电子对内相关能分别为 $-14.36(\text{mH})(\text{HLi})$, $-14.51(\text{mH})(\text{HBe})$, $-14.51(\text{mH})(\text{HB})$, $-14.63(\text{mH})(\text{HC})$, $-14.30(\text{mH})(\text{HO})$, $-13.99(\text{mH})(\text{HF})$. 但是对于价层轨道的电子对内相关能而言, 不同体系间的差别则较大. $2a_1$ 电子对内相关能数值最大的为 $-31.85(\text{mH})(\text{HBe})$, 数值最小的为 $-10.84(\text{mH})(\text{HF})$. 至于内层轨道与价层轨道间的电子相关能, 不同体系间差别不大. 例如 HLi 体系的 $1a_1 - 2a_1$ 电子相关能数值最小, 为 $-0.71(\text{mH})$. 而数值最大的 HO 体系, 也只有 $-2.15(\text{mH})$. 但是不同体系价层轨道与价层轨道之间的电子相关能则差别较大, 例如 HC 体系的 $3a_1 - 1b_1$ 电子相关能仅有 $-13.90(\text{mH})$, 而 HO 体系相应的电子对间相关能则高达 $-80.68(\text{mH})$. 这些计算结果说明不同元素之间电子对内、对间相关存在着轨道差别, 在(1)式中将其归为简单常数的作法是不妥当的. 最后将计算结果归纳后可得到不同体系其电子对内相关能总和占总相关能的百分数分别为 98.45% (HLi), 84.38% (HBe), 75.05% (HB), 53.15% (HC), 30.96%

(HO), 36.35% (HF). 相应地, 各体系的电子对间相关能总和占总相关能的百分数分别为 1.55% (HLi), 14.18% (HBe), 24.95% (HB), 40.42% (HC), 65.53% (HO), 63.65% (HF). 很明显, 随着体系的增大, 电子对间相关能在总相关能中逐渐占据优势.

2.3 $\text{H}_2\text{Be}^+ - \text{HBe} - \text{H}_2\text{Be}$ 体系电子对内、对间相关

电子对相关的对数变化(Δ_p)是由始态终态决定的, 与途径无关. 如果结合运用复合-离解规则以及置换规则就可以得到任何复杂过程的电子对相关的对数变化 Δ_p .

对于 $\text{H}(\text{或 } e) + A_1 A_2 \cdots A_n \rightleftharpoons \text{H} A_1 A_2 \cdots A_n$ (或 $A_1 A_2 \cdots A_n^-$) 反应, 则有:

$$\Delta_p(\text{H 或 } e) = \sum_i a_i \quad (6)$$

对于一元氢化物的复合(或离解), 单电子亲和(或电离)过程, 其电子对相关对数是随非氢基团中所含电子数的增加而线性增加的. 而对于氢化合物原子化(或复合)过程, 其电子对相关的对数则随非氢元素所含电子数的增加而非线性地迅速增加^[12]. 不管是哪种情况, 随着电子数的增加, 其电子对相关的对数都会很快增加的.

除了讨论电子对相关的对数变化情况之外,我们还应考虑到电子对间相关能的大小.否则假如电子对间相关能的贡献非常小的话,尽管电子对的对数随体系所含的电子数迅速增加(其中大部分是不同轨道上的电子对间相关),总的电子对间相关能仍然不会占较大的份额.从前面 HX(X = Li - F)体系的计算结果可以明显看出随着体系的增大,电子对间相关逐渐占有绝对优势.为了进一步探讨电子数,核电荷数对于电子相关能的影响,我们处理了 $\text{H}_2\text{Be}^+ - \text{HBe} - \text{H}_2\text{Be}$ 体系.

表 3 给出了基态 $\text{H}_2\text{Be}^+ - \text{HBe} - \text{H}_2\text{Be}$ 体系电子相关能.其中 H_2Be^+ 体系同 HBe 体系所含的电子数以及电子在轨道上的排布是完全相同的.其计算结果中除了 $1a_1$ 对内相关能是近乎相等的[- 14.51mH(HBe)和 - 14.61mH(H_2Be^+)]之外,对于其它大部分的电子对内,对间相关能而言,两者之间都有较大的差距.但是和它们同 H_2Be 体系之间的差距相比则较小.HBe 和 H_2Be^+ 两者之间的关系可以写成:



相当于 $\text{A}_i = \text{H}^+$,即此过程是一个质子化的过程,则 $\Delta_p(\text{H}^+) = 0$,即电子对相关的对数不变.但是由于 H^+ 进入了体系,引起的电子云变化较大,电子相关作用随之发生变化,故此时体系的构型校正、基组校正是占主要地位的.而 HBe 和 H_2Be 之间的关系可写为:



H_2Be 是在(7)式的基础之上加了一个电子后得到的.除了电子云的变化外,还存在 $\Delta_p = 5$.从 $\text{H}_2\text{Be}^+ - \text{HBe} - \text{H}_2\text{Be}$ 体系电子对间相关能占总相关能百分数的变化情况(7.98%→14.18%→46.26%),可以看出添加一个电子对体系相关能的影响较之质子化要大得多.通过比较可知电子对内、对间相关能的变化情况是由核电荷数和电子数共同决定的,只是在不同条件下何者占主要地位的问题.当体系发生变化时,一方面随着核电荷数的变化,体系构型发生变化,基组需要校正;另一方面是随着电子数的变化,引起了电子对相关的对数变化,并且直接影响到电子对间相关能的大小.

HX(X = Li - F, HBe^+ , HBe)体系尚且属于少电子小体系,基态 HO 体系中电子对间相关能占总相关能的百分数就达到了 65.53%.在多电子大体系 $\text{NaCl}_2^{[12]}$ 中,相应的百分数增至 78.20%.综上所述,不论是从 $\text{HLi} - \text{HF}$ 和 $\text{H}_2\text{Be}^+ - \text{HBe} - \text{H}_2\text{Be}$ 整个体系

来看,还是从单个体系的价层电子来看,电子对间相关的贡献都是不容忽视的,而且对于不同体系,轨道的电子对内、对间相关能之间的差别较大.所以只考虑价层电子对内相关,并且将不同元素的相关贡献定义为某一常数的看法有失妥当.另外如果使用相同的理论方法和相同质量的基组,那么电子数将直接决定电子对相关的对数,并直接影响到电子对间相关能的大小.本文试图通过对 HX(X = Li - F, HBe^+ , HBe)体系的电子对内、对间相关能的研究,可以启发理论化学工作者今后在建立正确的 Post - HF 校正模型时,改进理论方法、提高基组质量固然是一个重要方面,但是还应该考虑到电子对间相关的重要性以及不同轨道之间的轨道差别.

表 3 基态 $\text{H}_2\text{Be}^+ - \text{HBe} - \text{H}_2\text{Be}$ 体系
电子相关能(mH)的负值

	H_2Be^+	HBe	H_2Be
$1a_1$ 电子对内	14.61	14.51	14.49
$2a_1$ 电子对内	35.61	31.85	13.26
$3a_1$ 电子对内	—	—	16.83
$1a_1 - 2a_1$ 电子对间	0.04	1.08	1.65
$1a_1 - 3a_1$ 电子对间	0.85	0.63	0.87
$2a_1 - 3a_1$ 电子对间	3.50	6.08	35.85
总单体贡献	0.42	0.79	0.00
总电子对内相关	50.22	46.36	44.58
总电子对间相关	4.39	7.79	38.37

References

- 1 O. Sinanoglu, *Adv. Chem. Phys.*, **1964**, 6, 315.
- 2 C. Hollister, O. Sinanoglu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 13.
- 3 R. K. Nesbet, *Phys. Rev.*, **1968**, 175, 2.
- 4 C. F. Bender, E. R. Davidson, *Phys. Rev.*, **1969**, 183, 23.
- 5 E. R. Davidson, S. A. Hagstrom, S. J. Chakravorty, V. M. Umar, C. F. Fisher, *Phys. Rev. A*, **1991**, 44, 7071.
- 6 J. A. Pople, M. Head - Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 5622.
- 7 L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 7221.
- 8 SU Ke - He, C. A. Deakyne, *Progress in Chemistry*, **1995**, 6, 128 (in Chinese).
- 9 A. Luna, M. Yanez, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 10659.
- 10 Quantum Chemistry Group, Indiana University, **1990**.
- 11 G. Z. Ju, F. B. C. Machado, E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.*, **1995**, 54, 299.
- 12 JU Guan - Zhi, WEI Zhao - Rong, *Sci. China, Ser. B*, **1996**, 26, 239 (in Chinese).

(Ed. XIE Hui - Qin)

(ZHENG Guo - Cheng)