

价键结构函数与键函数

I. 理论处理及甲烷的应用实例

莫亦荣* 吴 玮 张乾二

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 采用键函数形式对键表进行逐级展开, 其中键函数的强正交积作为零级波函数, 进而构造了各级校正函数以描述多对键之间的相关作用. 同时采用 Heitler-London 函数作为键函数, 对甲烷进行了键表计算, 结果表明 CH_4 中一、二、三级校正能近似有 4:2:-1 的关系, 即校正函数的收敛性能较好.

关键词 键表酉群方法, 键函数, 相关能, 甲烷

目前, 相关能计算已成为计算量子化学中的一个关键问题, 其中最重要的相关能来源于两个电子之间的相关. Hurley 等^[1]最早将变分试探波函数表达成电子对函数的反对称积 (APG), 并引入了重要的强正交限制 (此时 APG 转化为 APSG). 但 APSG 模型中存在两个缺陷, 即波函数的限制性形式和强正交限制. Roegen^[2]最近发展了扩展的对函数模型 (EXGE M) 来改进 APSG 模型. Robb 和 Csizmadia^[3]曾提出一个有现实意义的近似, 即对 APSG 模型进行连续校正以逼近 APG. 对函数通常建立在分子轨道之上, 一种改进的方法是将对函数定域化, 这至少对电子较为定域的体系是可行的^[4,5].

在价键理论中, 双中心键是一基础性概念, 故在价键理论框架下进行键函数理论研究具有重要意义. 彭恒武^[6]曾提出寻找准键波函数的设想. 用键函数构造价键结构函数的一个优点是价键结构的数目不随基组的扩大而增加, 基组的增加只对键函数有影响. 本文尝试对键表^[7,8]进行逐级展开, 并对甲烷分子进行了计算, 以期找出一些启示性的结论, 为键表的近似处理打下基础.

1 理论处理

设 $2N$ 电子体系的一个共振结构所对应的键表为

$$\Psi = A_I e_{11}^{[I]} \Phi_0(I) = A_I e_{11}^{[I]} (a_1 a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2i-1} a_{2i} \cdots a_{2N-1} a_{2N}) \quad (1)$$

该结构中 a_{2i-1} 和 a_{2i} 轨道上的两个电子配对成键. 将上式逐级展开, 其中零级波函数为各键函数 $\Lambda_I(2I-1, 2I)$ 的反对称强正交积 Φ^{APSG} :

$$\Phi^{\text{APSG}} = M_0 A \prod_{I=1}^N \Lambda_I(2I-1, 2I) \quad (2)$$

1993年9月13日收到. 修改稿于1994年1月25日收到. 本文系国家自然科学基金资助项目及列入攀登计划项目.

对 Λ_i , 一般可采用 Heitler-London 波函数形式, 即

$$\Lambda_i(1,2) = a_{2i-1}(1)a_{2i}(2) + a_{2i-1}(2)a_{2i}(1) \quad (3)$$

其中单电子基 a_{2i-1} 、 a_{2i} 可以各由一个基函数表示, 而在大基组情况下亦可由数个基函数混合而成, 混合系数由优化得到.

$\Lambda_i(1,2)$ 具有以下性质:

$$1. \Lambda_i(1,2) = \Lambda_i(2,1) \quad (4a)$$

$$2. \iint \Lambda_i^*(1,2)\Lambda_j(1,2)d\tau_1 d\tau_2 = \delta_{ij} \quad (4b)$$

$$3. \int \Lambda_i^*(1,2)\Lambda_j(1,3)d\tau_1 = 0 \quad (4c)$$

其中性质 3 即为强正交近似. 这样, Φ^{APSG} 的能量为

$$E_0 = \langle \Phi^{\text{APSG}} | \hat{H} | \Phi^{\text{APSG}} \rangle = \sum_I E(I) - \sum_{I < J} E(I,J) \quad (5)$$

其中 $E(I)$ 为 I 键能量, $E(I,J)$ 则为 I 键与 J 键之间的库仑作用与交换作用之和:

$$E(I) = \iint \Lambda_i^*(1,2) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha 1}} - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha 2}} + \frac{1}{r_{12}} \right] \Lambda_i(1,2) d\tau_1 d\tau_2 + \sum_{J \neq I} E(I,J) \quad (6a)$$

$$E(I,J) = 4J(I,J) - 2K(I,J) \quad (6b)$$

$$J(I,J) = \int \Lambda_i^*(1,2)\Lambda_j^*(3,4)r_{13}^{-1} \Lambda_i(1,2)\Lambda_j(3,4)d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4 \quad (6c)$$

$$K(I,J) = \int \Lambda_i^*(1,2)\Lambda_j^*(3,4)r_{13}^{-1} \Lambda_j(3,2)\Lambda_i(1,4)d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4 \quad (6d)$$

首先分析一级校正, 即键-键作用校正. 对于 I 键与 J 键之间的作用校正, 构造一个积函数 ($I \neq J$)

$$\Phi_{IJ} = M_{IJ} A \left(\frac{\Psi_{IJ}}{\Lambda_i \Lambda_j} \prod_{L=1}^N \Lambda_L \right) \quad (7)$$

其中 Ψ_{IJ} 是 I 键与 J 键四个电子之间的完全波函数, 即一四电子键表

$$\Psi_{IJ} = A_{IJ} e^{i\pi} (a_{2i-1} a_{2i} a_{2j-1} a_{2j}) \quad (8)$$

若定义一有效 Hamiltonian

$$H_{\text{eff}}^{IJ} = \sum_{k=1}^4 h_{\text{eff}}^{IJ}(k) + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^4 g(k,l) \quad (9)$$

其中

$$h_{\text{eff}}^{IJ} = h + \sum_{L \neq I,J} (\hat{J}^L - \hat{K}^L) \quad (10)$$

则 Ψ_{IJ} 为 H_{eff}^{IJ} 的本征函数

$$H_{\text{eff}}^{IJ} \Psi_{IJ} = \lambda_{IJ} \Psi_{IJ} \quad (11)$$

设 Λ_i 与 Λ_j 的强正交反对称积

$$\Psi_{IJ}^{\circ} = M_{IJ}' A(\Lambda_i \Lambda_j) \quad (12)$$

其中 M_{IJ}' 的选取使 $\langle \Psi_{IJ} | \Psi_{IJ}^{\circ} \rangle = 1$, 则

$$\Omega_{IJ} = \Psi_{IJ} - \Psi_{IJ}^{\circ} \quad (13)$$

即表示 I, J 两键之间作用的校正函数, 相应的体系在考虑 I, J 键相关作用后的一级校正函数

$$\Phi_{IJ}' = M_{IJ} A \left(\frac{\Omega_{IJ}}{\Lambda_I \Lambda_J} \prod_{L=1}^N \Lambda_L \right) \quad (14)$$

一级校正能则为

$$\Delta_{IJ} = \lambda_{IJ} - [E(I) + E(J) + E(I, J)] \quad (15)$$

考虑了所有键-键相关作用的一级校正表示为

$$\Phi' = \sum_{I < J} \Phi_{IJ}' = \sum_{I < J} M_{IJ} A \left(\frac{\Omega_{IJ}}{\Lambda_I \Lambda_J} \prod_{L=1}^N \Lambda_L \right) \quad (16)$$

相应的二级校正即三对键之间的相关校正, 类似一级校正, I, J, K 三对键的校正波函数为

$$\Omega_{IJK} = \Psi_{IJK} - \sum_{L < M}^3 \Psi_{LM} \quad (17)$$

Ψ_{IJK} 为一六电子键表

$$\Psi_{IJK} = A_{IJK} e^{[2^3]} (a_{2i-1} a_{2i} a_{2j-1} a_{2j} a_{2k-1} a_{2k}) \quad (18)$$

$$H_{\text{eff}}^{IJK} \Psi_{IJK} = \lambda_{IJK} \Psi_{IJK} \quad (19)$$

体系二级校正波函数及相关能分别为

$$\Phi_{IJK}'' = M_{IJK} A \left(\frac{\Omega_{IJK}}{\Lambda_I \Lambda_J \Lambda_K} \prod_{L=1}^N \Lambda_L \right) \quad (20)$$

$$\Delta_{IJK} = \lambda_{IJK} - (\lambda_{IJ} + \lambda_{IK} + \lambda_{JK}) \quad (21)$$

依次类推, 键表可展开为

$$\begin{aligned} \Psi = & M_0 A \prod_{I=1}^N \Lambda_I (2I-1, 2I) + \sum_{I < J} M_{IJ} A \left(\frac{\Omega_{IJ}}{\Lambda_I \Lambda_J} \prod_{L=1}^N \Lambda_L \right) \\ & + \sum_{I < J < K} M_{IJK} A \left(\frac{\Omega_{IJK}}{\Lambda_I \Lambda_J \Lambda_K} \prod_{L=1}^N \Lambda_L \right) + \cdots + \sum_{I_1 < I_2 < \cdots < I_N} M_{I_1 I_2 \cdots I_N} A \Omega_{I_1 I_2 \cdots I_N} \end{aligned} \quad (22)$$

而相应的能量则展开为

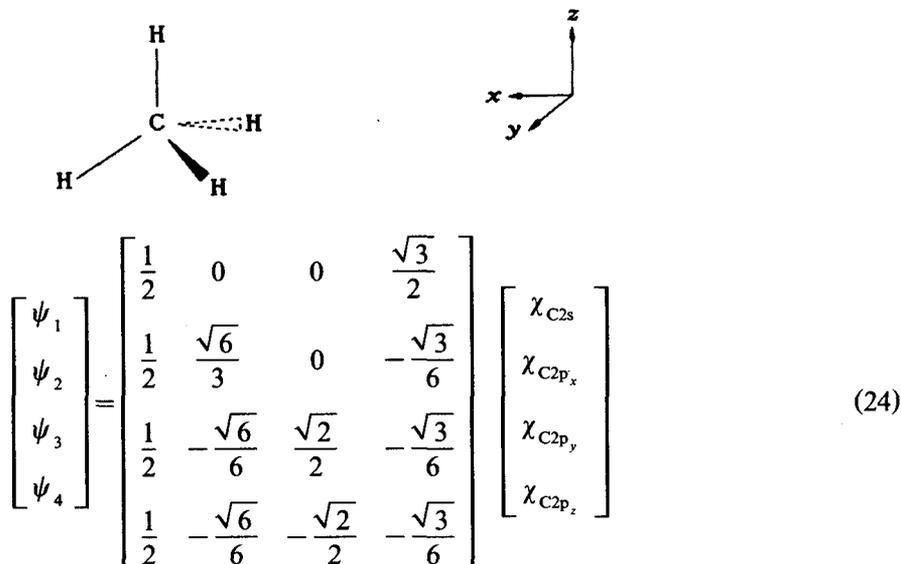
$$E = E_0 + \sum_{I < J} \Delta_{IJ} + \sum_{I < J < K} \Delta_{IJK} + \cdots \quad (23)$$

当然, 我们希望上面的展开能较快地收敛, 或有一些规律性.

2 甲烷分子的计算和分析

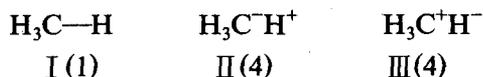
2.1 键表研究

CH_4 中四个键均为强 σ 键, 彼此的空间分隔较大, 故定域性很强. 当冻结碳原子 $1s$ 轨道后, $\text{C}2s$ 与 $\text{C}2p$ 通过 sp^3 杂化构成四个杂化轨道 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$, 这四个轨道分别与四个 $\text{H}1s$ 轨道 $\psi_5, \psi_6, \psi_7, \psi_8$ 成键, 碳原子杂化轨道与基函数 $\{\chi_i, i=1,2,3,4\}$ 之间的变换关系为



计算时取 $R_{C-H} = 0.1093 \text{ nm}$, 采用 STO-6G 基组.

先取 9 个共振结构进行 BTI^[9] 计算 (括号内为等价结构数)



得到体系总能 $E = -40.149500 \text{ a.u.}$ ($E_{\text{HF}} = -40.109967 \text{ a.u.}$), 波函数为

$$\Psi = 0.0115(\text{H}_3\text{C}-\text{H}) + 0.1815(4\text{H}_3\text{C}^-\text{H}^+) + 0.1316(4\text{H}_3\text{C}^+\text{H}^-)$$

三类共振结构的结构贡献分别为 0.0112, 4×0.1457 及 4×0.1015 . 从结果看, II 的结构贡献较 III 要大, 这说明碳原子 sp^3 杂化轨道的电负性比 H1s 轨道的电负性大. 甲烷中单个 CH 键亦可用三个结构描述: C—H, C⁻H⁺ 及 C⁺H⁻, 这三个结构贡献分别为 0.7528, 0.1457 和 0.1015, 这样该 CH 键的离子性等于 $0.1457 - 0.1015 \approx 4.4\%$, 此值与 Pauling 早期预测值 4% 相当一致.

在采用成键变形基^[10]时, 甲烷分子可用单一键表描述, 即

$$\begin{bmatrix} \psi_1' & \psi_5' \\ \psi_2' & \psi_6' \\ \psi_3' & \psi_7' \\ \psi_4' & \psi_8' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \psi_1 + \lambda_1 \psi_5 & \psi_5 + \lambda_2 \psi_1 \\ \psi_2 + \lambda_1 \psi_6 & \psi_6 + \lambda_2 \psi_2 \\ \psi_3 + \lambda_1 \psi_7 & \psi_7 + \lambda_2 \psi_3 \\ \psi_4 + \lambda_1 \psi_8 & \psi_8 + \lambda_3 \psi_4 \end{bmatrix} \quad (25)$$

对该键表优化计算得到 $\lambda_1 = 0.172$, $\lambda_2 = 0.219$, 这时 $E = -40.152427 \text{ a.u.}$, 得到相关能 0.04246 a.u. . λ_2 略大于 λ_1 , 与前述的 Csp^3 杂化轨道电负性较 H1s 电负性大的结论一致, 而 C—H 键的离子性亦可由 λ_2 与 λ_1 之差得到 (4.7%).

由上面结果看, CH₄ 分子是一个成键电子对定域化程度相当高的分子, 对烷烃类分子, 利用小分子体系的键函数来向大分子体系推广, 应该是可行的.

2.2 键函数展开分析

取 (25) 式键表展开, 能量展开为

$$E = E^{\text{APSG}} + 6\Delta_{KL} + 4\Delta_{KLM} + \Delta_{KLMN} \quad (26)$$

上式中 $E = -40.152427$ a.u., E^{APSG} 为 -40.445538 a.u., 较 E 低, 致使校正项主要为正值. 校正项 Δ_{KL} , Δ_{KLM} , Δ_{KLMN} 分别为 0.037402 , 0.019246 , -0.008285 a.u.. 从收敛性看, $\Delta_{KL} : \Delta_{KLM} : \Delta_{KLMN} \approx 4 : 2 : -1$, 收敛还是较快的. 若能进一步证实这一规律对其它体系适用, 则仅展开至二级校正就能得到相当好的结果.

3 结论

本文讨论了键表的展开形式, 在采用对函数强正交积作为初始函数后, 可构造一级至 $(N-1)$ 级校正函数进行校正 (设体系有 $2N$ 个电子), 相应的能量亦可逐级校正. 采用这种形式, 对 CH_4 进行了计算分析, 得到的主要结论为:

1. CH_4 可用一个键表得到很好的描述 (能量比 HF-SCF 低 0.04246 a.u.), 说明这个体系中电子对高度定域;
2. 校正能的收敛速度很快, CH_4 中一、二、三级校正能近似有 $4 : 2 : -1$ 的关系.

参考文献

- 1 Hurley, A. C.; Lennard-Jones, J.E.; Pople, J. A., *Proc. Roy. Soc.*, **1953**, A220, 446.
- 2 Roeggen, I., *Int. J. Quantum Chem.*, **1981**, 20, 817; **1982**, 22, 149; **1987**, 31, 951; **1990**, 38, 585.
- 3 Robb, M. A.; Csizmadin, I. G., *Int. J. Quantum Chem.*, **1970**, 4, 365; **1971**, 5, 605; **1972**, 6, 367.
- 4 Huai, S.; Tian Anmin; Yan Guosen, *Int. J. Quantum Chem.*, **1986**, 29, 1303.
- 5 Matsuoka, O., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1991**, 230, 67.
- 6 彭恒武, 物理学报, **1955**, 11, 143.
- 7 李湘柱; 张乾二, 中国科学(B辑), **1989**, 9, 913.
- 8 Zhang Qianer; Li Xiangzhu, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1989**, 198, 413.
- 9 吴 玮; 张乾二, 高等学校化学学报, **1991**, 12, 1517.
- 10 Mo Yirong; Wu Wei; Zhang Qianer, *Chin. Univ. J. Chem.*, in press.

Valence Bond Structure Function and Bonded Function

I. Theoretical Method and Application to Methane

Mo, Yi-Rong* Wu, Wei Zhang, Qian-Er

(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of
Solid Surface, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract The bonded tableau is expanded in a series of bonded functions of different order, where the zero-order wavefunction of a system is expressed as an asymmetric product of strong-orthogonal geminals (APSG), moreover, many-order correction wavefunctions are constructed to describe the correlation interactions among several bonds. As an application, a Heitler-London-like function was chosen as the bonded function to perform the calculation of methane molecule. The results show that the first to the third correction energies consist in an approximate ratio of $4 : 2 : -1$. Thus the convergence of the correction wavefunctions is moderately good.