

## 键函数法与 Be<sub>2</sub> 体系的稳定性

### I. Be<sub>2</sub> 的基态

梁国明 顾健德 田安民\* 鄢国森

(四川大学化学系 成都 610064)

**摘要** 采用价电子全 CI (FCI) 方法对 Be<sub>2</sub> 的基态 ( $X^1\Sigma_g^+$ ) 进行了研究, 仔细考察了键函数在弱键体系计算中的作用. 对引入键函数的不同方式分别按 Boys 方法计算了基组重叠误差 (BSSE). 键函数的运用使得 Be<sub>2</sub> 基态性质的计算结果大为改善. 研究结果表明键函数方法在相互作用能小的体系的计算中十分可取.

**关键词** 键函数, Be<sub>2</sub>, FCI

铍簇合物的理论研究一直是量子化学活跃的课题之一, Be<sub>2</sub> 是最简单的体系, 对于基态的考察曾引起人们极大的兴趣, 研究表明它是第一周期中理论计算最难描述的双原子簇合物<sup>[1~6]</sup>. 在研究该体系的键能时, 通常对闭壳层体系有效的计算方法并不能给出正确的定性结果. 因此有人把 Be<sub>2</sub>  $X^1\Sigma_g^+$  态作为检验各种理论计算方法可靠性的标尺之一<sup>[7]</sup>.

Bondybey<sup>[5,6]</sup>在近 27858cm<sup>-1</sup> 处由实验观测到强烈的吸收谱, 这个谱带被归结为 Be<sub>2</sub> 的  $B^1\Sigma_u^+ \longleftrightarrow X^1\Sigma_g^+$  跃迁所致. 由此得出  $D_e$  和  $r_e$  的实验值分别为  $D_e = 790 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_e = 0.245 \text{ nm}$ .

Be<sub>2</sub> 基态的特殊性在于其价电子组态为  $\sigma_g^2\sigma_u^2$ , 按简单分子轨道理论的观点, 体系中没有净余的成键电子, 因而两个 Be 原子趋于相互排斥. 早期的研究中 Be<sub>2</sub> 曾被看作是 van der Waals 分子. 只有采用高级计算方法才能在其势能曲线上约 0.25nm 处发现一个势阱, 该势阱是 Be 原子 2s 和 2p 轨道准简并而带来的复杂相关效应所致. 由于势阱的深度仅约 10.032kJ/mol, 因而计算所用的基函数对于势能曲线的影响很大<sup>[1~4,8~10]</sup>.

在只含前两个周期原子体系的计算中引入高角动量量子数 ( $l \geq 2$ ) 是为了描述原子电子云在分子场中的极化现象, 或弥补以原子为中心的基函数在描述原子间电子行为的不足. 如果在原子之间, 特别是键连的原子之间引入基函数, 也能达到此目的. 这种加在原子之间的函数称为键函数 (Bond Function). 一系列计算表明, 使用键函数在很多情况下都优于使用极化函数<sup>[11~18]</sup>. 其中最大的优点是, 即使所用键函数的  $l$  值不大, 也常达到或超过极化函数所起的作用. 本文的目的在于探索在量子化学精确计算中使用较小基组的可能性. 键函数的这一特点成为本文工作的基础.

## 1 基组和计算方法

Petersson 等曾就在  $\text{Be}_2$  体系的计算中引入键函数作过尝试<sup>[18]</sup>, 但未见报道关于其键函数的参考数据. 因此我们首先选用 Be 的 Huzinaga<sup>[19]</sup>基并加上 Be 原子 TZP 基中的 p 函数作为初始基组, 在此基础上相继引入了一个 d 型极化函数和两个 sp 型键函数. 这样, 所用基组可表示为 $[4s2p1d+\text{BF}(\text{sp})]$ , 由于用了两个 BF, 所以我们采用的基函数个数与文献[8]用到的 (7s3p1d) 相似. 通过计算原子的能量对 p, d 和 BF 三个基函数进行了优化, 其中的 p 函数是 TZP 基中的非收缩基, 优化时采用的方法为价电子全 CI. 优化得到的三个基函数的指数分别为:  $\alpha_p=0.082213$ ,  $\alpha_d=0.196299$ ,  $\alpha_{\text{sp}}=0.282765$ . 相应的 SCF 和 CISD 能量值为  $-38262.17$  和  $-38382.10\text{kJ/mol}$ . 计算在 IBM-3081 上进行, 程序为 GAMESS-90.

计算  $\text{Be}_2$  时, 用价电子全 CI (FCI) 的方法对键函数的位置进行优化, 优化时保持体系的  $D_{\infty h}$  对称性, 并在优化键函数位置的同时优化原子间键长. 最后优化得到  $\text{Be}_2$  的平衡键长是  $r_e=0.2557\text{nm}$ , 两个键函数之间的距离为  $0.0947\text{nm}$ , 总能量  $-76768.5671\text{kJ/mol}$ . 为了便于进一步跟文献和实验对照, 我们将计算得到的有关数据按势能函数的 Taylor 展开式进行拟合. 并由此算得  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\alpha_e$  及  $B_e$  等有关分子常数, 同时利用这些数据计算了  $\text{Be}_2$  前四个振动频率.

## 2 结果和讨论

用上面所述的基函数, 在 FCI 水平上仔细地研究了  $\text{Be}_2$  体系基态的势能曲线. 计算分以下三种情形, A) 键函数的位置和原子间的距离一起变化, 其位置由优化计算而定; B) 在键长改变的整个过程中键函数的位置保持恒定; C) 为了比较, 将键函数作为 Be 原子的一个基函数.

### A) 键函数的位置和原子间距一起变化

$\text{Be}_2$  键长每次改变, 都对键函数的位置以能量极小法优化. 表 1 给出了相应的结果. 两个键函数之间的距离基本上和  $\text{Be}_2$  的键长变化趋势相一致. 当体系逐渐解离为两个原子时, 键函数也趋于收缩到原子上. 在  $0.238$  到  $0.450\text{nm}$  的键长范围内, 体系能量在键函数之间的距离为  $0.09473\text{nm}$ , Be 间距  $0.2557\text{nm}$  处有极小值. 相应的离解能为  $D_e=4.435\text{kJ/mol}$ .

表 1  $\text{Be}_2$  的键长, 键函数的位置和总能量

$R_{\text{Be-Be}}$ (nm)	(A)		(B)		(C)
	$R_{\text{BF}}$ (nm)	$E_{\text{FCI}}$ (kJ/mol)	$R_{\text{BF}}$ (nm)	$E_{\text{FCI}}$ (kJ/mol)	$E_{\text{FCI}}$ (kJ/mol)
0.21167	0.0707	-76750.73	0.0947	-76750.67	
0.23983	0.0788	-76767.43	0.0947	-76767.41	-76763.84
0.25041	0.0894	-76768.53	0.0947	-76768.53	-76765.59
0.25571	0.0947	-76768.62	0.0947	-76768.62	-76765.99
0.25836	0.0974	-76768.59	0.0947	-76768.59	-76766.10
0.26100	0.1000	-76768.52	0.0947	-76768.52	-76766.17
0.26365	0.1026	-76768.42	0.0947	-76768.41	-76766.22
0.26459	0.1032	-76768.38	0.0947	-76768.38	-76766.23
0.29104	0.1168	-76766.60	0.0947	-76766.45	-76766.21
0.31751	0.1941	-76765.70	0.0947	-76765.48	-76766.14
0.36154	0.3578	-76765.30	0.0947	-76764.63	-76765.30
0.41446	0.4145	-76765.29	0.0947	-76763.98	-76765.29
0.46738	0.4674	-76765.04	0.0947	-76763.33	-76765.04

从表 2 可以看到, 与采用 (7s3p1d) 基组的文献值<sup>[8]</sup>相比, 虽然我们所用基函数的总数要少四个, 但体系在平衡点附近的总能量及平衡键长都有所改善, 由于采用了小的基函数, Be 原子的能量约高 682.6627J/mol, 但我们得出 Be<sub>2</sub> 的最低能量值要低约 393.8439J/mol. 这个更低的能量值表明键函数对于体系相关能的改进极为重要.

表 2 BF 法与用相近基组计算结果比较

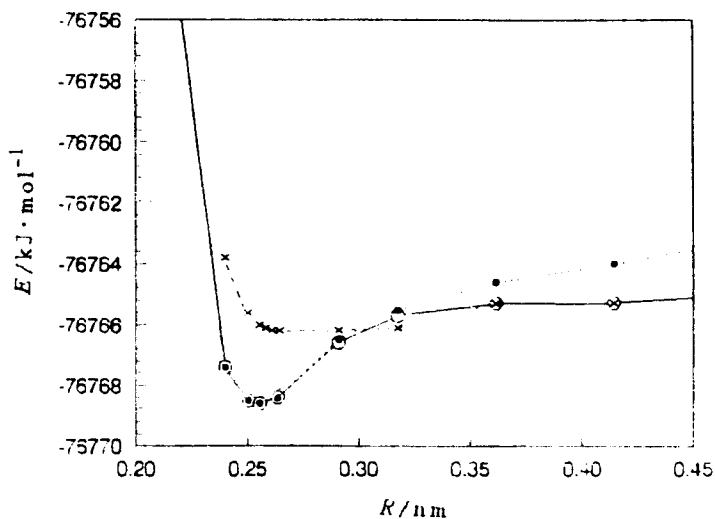
方 法	基函数	组态数 (CSFS)	平衡核间距 (nm)	离解能 (kJ/mol)
FCI(A)	4s2p1d+BF(sp)	24193	0.2557	4.4350
FCI(B)	4s2p1d+BF(sp)	24193	0.2557	6.5692
FCI*	4s2p1d+BF(sp)	24193	0.2557	5.4813
FCI <sup>[8]</sup>	7s3p1d	24193	0.2646	2.8959
FCI <sup>[3]</sup>	7s3p2d	59116	0.2514	3.9593
FCI <sup>[3]</sup>	7s4p2d	94033	0.2514	4.6813
FCI <sup>[3]</sup>	8s5p2d1f	361468	0.2514	7.7925
CCSD-4 <sup>[8]</sup>	7s3p1d		0.2646	3.3318
CBS-FCI <sup>[10]</sup>	7s3p1d		0.2447	9.9059

\* BSSE 校正后的结果.

表 3 Be<sub>2</sub> X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> 态 BSSE 校正前后的分子常数, 跃迁频率及比较

BSSE	FCI(A)		FCI(B)		FCI(C)		CBS4 <sup>[10]</sup>	CBS-FCI <sup>[18]</sup>	实验 <sup>[6]</sup>
	前	后	前	后	前	后			
$k_2(10^{-8}\text{N/nm})$	1.53	1.56	1.56	1.55	0.77	0.77			2.00
$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	241.1	243.7	243.5	242.7	171.4	171.6			275.8
$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	20.0	19.2	19.2	18.9	17.7	17.6			26.0
$\alpha_e(\text{cm}^{-1})$	0.031	0.030	0.030	0.030	0.039	0.039			0.028
$B_e(\text{cm}^{-1})$	0.572	0.572	0.572	0.572	0.549	0.549			0.623
$10^6 D_e(\text{cm}^{-1})$	11.4	11.7	11.2	11.1	22.6	22.5			14.8
$\nu_{0 \rightarrow 1}(\text{cm}^{-1})$	201.0	205.3	205.1	204.9	136.0	136.4	183.9	212.7	223.2
$\nu_{1 \rightarrow 2}(\text{cm}^{-1})$	161.1	166.9	166.7	167.1	100.6	101.2	146.0	167.2	169.7
$\nu_{2 \rightarrow 3}(\text{cm}^{-1})$	121.0	128.5	128.3	129.3	65.2	66.0	112.3	121.5	122.5
$\nu_{3 \rightarrow 4}(\text{cm}^{-1})$	81.1	90.1	89.9	91.5	30.8	30.8	83.2	77.7	79.0

相应的势能曲线见图 1. 算得体系 X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> 态的有关分子常数及实验值<sup>[6]</sup>列于表 3, 以作比较. 可以看到, 我们的结果与实验值基本吻合, 其中力常数  $k_2 = 1.53$  略低于实验值 2.00 ( $10^{-8}\text{N/nm}$ ), 这使基频频率  $\omega_e$  比实验值  $275.8\text{cm}^{-1}$  低 35 个波数. 注意到非谐性项系数  $\omega_e x_e$  也小于实验值, 可以预料, 对于该态前几个振动能级的跃迁频率, 计算值与实验值不会相差太大. 表 3 给出了对这种跃迁的前四个计算频率与实验频率的比较情况, 同时在表中给出了文献[10,18]利用 CBS 技术获得的结果.

图 1 Be<sub>2</sub> 基态势能曲线

—○— (A), ... (B), —×— (C)

## B) 键函数位置固定

与文献中利用键函数计算体系的势能曲线的方式相同, 将键函数的位置固定在势能曲线最低点(两个键函数相距 0.09473nm 处), 得到体系键长和总能量见表 1. 可以看出, 在平衡点附近, 体系势能曲线基本上与前一种情况相似, 两者的差距随着核间距的增大而增大. 在此条件下两个铍原子的 FCI 能量为  $-76762.06\text{kJ/mol}$ , 从而得到此时的离解能为  $6.56919\text{kJ/mol}$ . 这对于前面得到的  $4.435\text{kJ/mol}$  是一个较大的改进. 另外, 因在平衡键长附近势能曲线的相似性, 使得此时的分子常数和前一种情况的差别也很小. 图 1 所示势能曲线反映了与 A) 的差别.

## C) 键函数位于原子上

考虑这种情况是为了作比较, 此时计算所用基组可简单表示为 (5s3p1d). 结果如表 1 所示. 平衡键长增大 ( $>0.265\text{nm}$ ) 及总能量升高都表明用这种小基组来研究  $\text{Be}_2$  体系的稳定性并不合适. 由此算得的离解能为  $2.008415\text{kJ/mol}$ , 还不到 A) 的二分之一. 示于图 1 的势能曲线反映了上述情况.

## D) 基组重叠误差 (Basis Set Superposition Error)

由于在体系中引入了键函数, 因此有必要考虑计算中的基组重叠误差 (BSSE). 这里采用 Boys 的方法<sup>[20]</sup>, 即按下式计算体系的相互作用能:

$$\Delta E(R) = E_m(R) - 2E_a(R)$$

式中  $E_m(R)$  是核间距为  $R$  时体系的能量,  $E_a(R)$  为保留计算分子所用的基函数并保持同样的基函数构型条件下对单个原子计算得出的能量, 此时的  $R$  是一原子与另一虚设原子间的距离.

由此我们重新计算了在 A), B), C) 三种情况下的分子常数和跃迁频率, 结果示于表 3. 此时体系的离解能分别为 A):  $5.4813\text{kJ/mol}$ ; B):  $5.4813\text{kJ/mol}$ ; C):  $1.9247\text{kJ/mol}$ . 表 2 给出了与用相近基组计算所得离解能文献值的比较, 由于 A) 和 B) 有相同的  $E_m(R_e)$  和  $E_a(R_e)$ , 故离解能相同. 可见在前面的计算中, 离解能的估计存在偏差, 对 A) 估计偏低, 对 B) 偏高. 在不采用键函数时, 基组重叠误差最小; 键函数给离解能带来的 BSSE 约为  $1.046\text{kJ/mol}$ . 但在同等基函数下对研究体系稳定性而言, 键函数是很可取的.

从表 3 可以看到, 就  $\text{Be}_2$  基态而言, 这种 BSSE 校正对于分子常数和振动跃迁频率的影响不大. 相对而言, 对于键函数收缩 (A) 的影响稍大, 这表明用键函数固定不动的方式进行计算得到的结果更好. 另外对比 (B) 下的数据可见, 校正前的数据较好. 这与先前的研究结果一致<sup>[15~17]</sup>.

表 2 给出了用 BF 法与用相近基组计算结果的比较, 同时也列出 CBS-FCI 的文献结果. 由该表可见, 采用了 BF 法使达到同等精度的 CI 计算所用的组态个数由 94033 降到 24193, 计算量大为减少, 对相同或多了 1.5 倍组态数的 FCI 而言, 其计算精度大为提高, 这表明 BF 方法对减少计算量和提高计算精度十分有效.

### 3 小结

用加入键函数以降低基函数数目的方法, 在最小的基组规模上可表示为 4s2p1d+BF(sp), 与 5s3p1d 对  $\text{Be}_2$  体系的基态  $X^1\Sigma_g^+$  进行了考察, 所得结果与实验值吻合较好.

研究表明, 本文的基函数优于文献[3,8,9]所用的 (7s3p1d) 和文献[3]的 (7s3p2d). 从键函

数逐步收缩, 键函数固定和将键函数作为 Be 原子的一个 sp 基函数三个方面考察了键函数在计算中所起的作用, 研究了三者的 BSSE, 结果表明, 在对相互作用能很小的体系计算中引入键函数是一种可取的方法.

### 参考文献

- 1 B. Liu, A.D. McLean, *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72, 3418.
- 2 M.R.A. Blomberg, P.E.M. Siegbahn, B.O. Roos, *Int. J. Quantum Chem.*, **1980**, S14, 229.
- 3 R.J. Harrison, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 98, 97.
- 4 B.H. Lengsfeld, A.D. McLean, M. Yoshimine, B. Liu, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1981.
- 5 V.E. Bondybey, J.H. English, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 4371.
- 6 V.E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 109, 436.
- 7 R.J. Harrison, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 123, 321.
- 8 C. Sosa, J. Noga, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 5974.
- 9 R.J. Bartlett, J.D. Watts, S.A. Kucharski, J. Noga, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 165, 513.
- 10 W.A. Shirley, G.A. Petersson, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 181, 588.
- 11 D. Neisius, G. Verhaegen, *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, 66, 358.
- 12 R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff, Shing-kuo SHIH, *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, 69, 7.
- 13 J.S. Wright, Shing-kuo SHIH, R.J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, 75, 513.
- 14 J.S. Wright, R.J. Buenker, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 83, 4059.
- 15 J.S. Wright, V.J. Barclay, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86, 3054.
- 16 J.S. Wright, E. Kruus, *J. Chem. Phys.*, **1986**, 85, 7251.
- 17 J.S. Wright, V.J. Barclay, *J. Comp. Chem.*, **1991**, 12, 697.
- 18 G.A. Petersson, W.A. Shirley, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 160, 494.
- 19 S. Huzinaga, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1988**, 44, 15.
- 20 S.F. Boys, F. Bernardi, *J. Mol. Phys.*, **1970**, 19, 553.

## Bond Function Method and the Stability of Be<sub>2</sub>

### I. The Ground State of Be<sub>2</sub>

LIANG Guo-Ming GU Jian-De TIAN An-Min\* YAN Guo-Sen

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, 610064)

**Abstract** The ground state ( $X^1\Sigma_g^+$ ) of beryllium dimer was investigated within the frozen-core approximation at the full CI level with the basis set containing bond functions (BFs). The role of the BFs in the calculation was examined in detail. In each case, the BSSE was also evaluated according to Boys and Bernardi. The improved results for the  $X^1\Sigma_g^+$  of beryllium dimer show that the BFs method is a good alternative approach in the calculation of the molecules containing shallow potential well.