

半正交化基近似计算的改进

丁涪江* 张良辅 李广年

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610015)

摘要 Kashiwagi 建议, 在量子化学从头计算中采用半正交化基组, 在电子排斥积分中忽略某些正交轨道间的重迭, 同时保留核吸引积分中的类似重迭. 本文建议在核吸引积分中也忽略这些微分重迭. 这一改进提高了计算的精度. 对仍然保留的微分重迭, 在计算三、四中心积分时建议在保持电荷守恒的条件下, 用较简单的轨道对之间的微分重迭代替, 大大节约了计算机时.

关键词: 近似从头算 半正交化 积分近似 电荷守恒

为减少从头算中双电子积分的计算困难, 方法之一是近似计算积分, 二是忽略小的积分. 我们提出的电荷守恒近似方法 (CCAM)^[1] 就属于前一种. 方法简述如下.

设 Slater 轨道 φ_i , STO-NG 轨道 x_i , 当 $N \rightarrow \infty$ 时将有 $x_i \rightarrow \varphi_i$. 本文取 $N = 2$. 计算三、四中心积分时做如下近似:

$$\varphi_i \varphi_j \approx K_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

其中 $K_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle / \langle x_i | x_j \rangle$. 引入系数 K_{ij} 是为保持式 (1) 两端的电子云所带电荷总量相等, 即守恒. 我们称式 (1) 为电荷守恒近似. 系数 K_{ij} 的引入大大改善了近似计算的精确度^[1].

当 $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$ 较小时, 包含 $\varphi_i \varphi_j$ 的积分也变得很小. 此时最好能忽略这些积分. 这属于上述解决多中心积分困难的第二条途径.

Clementi 早就建议忽略小于 10^{-7} a.u. 的双电子积分. 这对总能量引起的误差只有 10^{-6} a.u.^[2]. 但剩下的双电子积分仍然很多. 我们知道在正交基的基础上忽略微分重迭是合理的^[3,4]. 但从头算中使用的不是正交基. Kashiwagi 提出“半正交化”方法^[5], 简述如下.

设重迭积分矩阵 S , 通过旋转使两个轨道之间获得最大正重迭的膺重迭积分矩阵 S^* . 根据所需要的精度选定一个阈值 δ , 用下式定义矩阵 T :

$$T_{ij} = \begin{cases} S_{ij} & S_{ij}^* \geq \delta \\ 0 & S_{ij}^* < \delta \end{cases}$$

然后形成矩阵 M .

$$M = T^{1/2} (T^{1/2} S T^{1/2})^{-1/2} T^{1/2}$$

经直接计算可知 $MSM = T$. 用 M 矩阵对原子轨道基 $\bar{\varphi}$ 进行变换, 得到的基称为半正交基 $\bar{\psi}$, 即 $\bar{\psi} = M\bar{\varphi}$. 因为有

$$\bar{\psi}\bar{\psi}^T = M\bar{\varphi}\bar{\varphi}^T M = MSM = T$$

所以 $\vec{\psi}$ 基的重迭积分矩阵是 T 。符号左上角的 T 表示转置。

从 T 的定义可知 $S_{ij}^* < \delta$ 的轨道对 $\vec{\psi}_i, \vec{\psi}_j$ 的重迭积分为零，即它们是正交的。所以，在计算分子积分时，忽略微分重迭 $\vec{\psi}_i, \vec{\psi}_j$ 是比较合理的，即

$$\langle \vec{\psi}_i, \vec{\psi}_j | \psi_k \psi_l \rangle = 0 \quad (S_{ij}^* < \delta \text{ 或 } S_{kl}^* < \delta) \quad (2)$$

同时令

$$\langle \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle = \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l \rangle \quad (S_{ij}^* \geq \delta \text{ 和 } S_{kl}^* \geq \delta) \quad (3)$$

对于单电子积分，Kashiwagi 不取近似，即

$${}^s H = \vec{\psi} \hat{H} \vec{\psi}^T = M \vec{\varphi} \hat{H} \vec{\varphi}^T M = M^s H M \quad (4)$$

我们称式 (2)、(3)、(4) 构成的方程组为 Kashiwagi 近似。

定义“半正交化近似”为

$$\psi_i \psi_j = \begin{cases} \varphi_i \varphi_j & (S_{ij}^* \geq \delta) \\ 0 & (S_{ij}^* < \delta) \end{cases} \quad (5)$$

Kashiwagi 近似实际上是对双电子积分采取了半正交化近似，而对单电子积分没有采取半正交化近似，在理论上不一致。我们建议对所有积分都采取半正交化近似 (5)。从物理意义上讲，Kashiwagi 只忽略了 $\psi_i \psi_j$ 与分子中负电荷的作用能，而我们忽略了该电子云与分子中正负电荷之和的作用能。因 $\psi_i \psi_j$ 与正负电荷的作用能符号是相反的，大部分可以抵消，所以我们的近似处理比较合理。

根据这种考虑，得出计算方法如下：

用 Slater 函数 $\vec{\varphi}$ 为基组，计算重迭积分矩阵 S 和膺重迭积分矩阵 S^* ，按精密度要求定出阈值 δ ，按定义作出矩阵 T 和 M ，并得到半正交化基组 $\vec{\psi} = M \vec{\varphi}$ ，计算 $\vec{\psi}$ 基的动能积分矩阵。在计算核吸引积分和双电子积分时，采取半正交化近似 (5)，即

$$\langle \psi_i | Z_a / r_a | \psi_j \rangle = \begin{cases} \langle \varphi_i | Z_a / r_a | \varphi_j \rangle & (S_{ij}^* \geq \delta) \\ 0 & (S_{ij}^* < \delta) \end{cases}$$

$$\langle \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle = \begin{cases} \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l \rangle & (S_{ij}^* \geq \delta \text{ 和 } S_{kl}^* \geq \delta) \\ 0 & (S_{ij}^* < \delta \text{ 或 } S_{kl}^* < \delta) \end{cases}$$

剩下的问题是计算 STO 基的 $\langle \varphi_i | Z_a / r_a | \varphi_j \rangle$ 和 $\langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l \rangle$ 积分。对单双中心的上述积分用 STO 基直接计算，对三四中心的上述积分采取电荷守恒近似 (1)。这样所有的积分都可以方便地算出，从而得到 Fock 矩阵。按通常的办法进行迭代自洽计算，得到系数矩阵 ${}^s C$ 是以 $\vec{\psi}$ 为基的，再作变换 ${}^s C = M {}^s C$ ，得到以 $\vec{\varphi}$ 为基的系数矩阵 ${}^s C$ 。

半正交化近似 (5) 也是满足电荷守恒的。将式 (5) 两端对全空间取积分后是相等的，即

$$\int \psi_i \psi_j d\tau = T_{ij} = \begin{cases} S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau & (S_{ij}^* \geq \delta) \\ 0 = \int 0 d\tau & (S_{ij}^* < \delta) \end{cases}$$

实际上进行半正交化变换的目的也正是为了近似 (5) 能保证电荷守恒，从而提高计算的精度。所以，我们将近似 (1) 和 (5) 合在一起，仍称为电荷守恒近似，在此基础上编写的程序称为 CCAM 程序 (Charge Conserving Approximation Method)。

CCAM 程序中，STO 积分采用 Ruedenberg 的方法^[6]，膺势计算采用 Coffey 的方法和参数^[7]，GTO 积分采用 MQAB-80 程序中的算法^[8]，程序语言为 Fortran，在 IBM-PC/XT

表1 乙烯计算结果

Table 1 The results of ethylene C_2H_4 calculation

| | $\delta = 0$ | | $\delta = 0.1$ | |
|-------------------------|--------------|------------------|-----------------|--------------------------|
| | | CCAM | Kashiwagi | no semiorthogonalization |
| Total energy | -13.479 | -13.473(0.006) | -13.513(-0.034) | -13.379(-0.400) |
| Kinetic energy | 9.930 | 9.934(0.004) | 9.888(-0.042) | 10.082(0.848) |
| MO energies | | | | |
| 1 a_g | -1.057 | -1.066(-0.009) | -1.063(-0.006) | -1.234(0.848) |
| 1 a_u | -0.217 | -0.811(0.006) | -0.827(-0.010) | -0.904(-0.087) |
| 1 b_{3u} | -0.339 | -0.642(-0.003) | -0.647(-0.008) | -0.804(-0.165) |
| 2 a_g | -0.561 | -0.563(-0.002) | -0.583(-0.022) | -0.792(-0.231) |
| 1 b_{2g} | -0.507 | -0.500(0.007) | -0.514(-0.007) | -0.594(-0.087) |
| 1 b_{2u} | -0.367 | -0.369(-0.002) | -0.379(-0.012) | -0.531(-0.164) |
| 1 b_{3g} | 0.239 | 0.238(-0.001) | 0.225(-0.014) | 0.133(-0.105) |
| 2 b_{3u} | 0.594 | 0.505(-0.089) | 0.580(-0.014) | 0.149(-0.445) |
| 3 a_g | 0.590 | 0.483(-0.107) | 0.443(-0.147) | 0.073(-0.517) |
| 2 a_u | 0.571 | 0.627(0.056) | 0.669(0.098) | 0.592(0.021) |
| 3 a_u | 0.823 | 0.845(0.022) | 0.826(0.003) | 1.084(0.261) |
| 2 b_{2g} | 0.879 | 0.969(0.090) | 0.866(-0.013) | 1.337(0.458) |
| Overlap populations | | | | |
| C α -C β | 1.1884 | 1.1823(-0.0061) | 1.1553(-0.0261) | 1.0414(-0.1470) |
| C α -H α | 0.8003 | 0.7979(-0.0024) | 0.7667(-0.0336) | 0.1437(-0.6566) |
| H α -H α | -0.0516 | -0.0492(0.0024) | -0.0352(0.0164) | -0.1228(-0.0712) |
| c.H α -H β | -0.0101 | -0.0071(0.0030) | -0.0060(0.0161) | 0.0888(0.0989) |
| t.H α -H β | 0.0061 | 0.0051(-0.0010) | 0.0085(1.0024) | 0.0251(0.0190) |
| Net charge | | | | |
| C | -0.3685 | -0.3764(-0.0061) | -0.3266(0.0419) | -0.0396(0.3289) |
| H | 0.1842 | 0.1873(0.0031) | 0.1633(-0.0309) | 0.0198(-0.1644) |

Note, t. H α -H β is trans H α -H β , c. H α -H β is cis H α -H β .

微机上运行。

近似式(1)引起的误差在文献[1]中已做了讨论,这里主要讨论近似(5)引入的误差,并同 Kashiwagi 近似所产生的误差相比较。

表1列举了乙烯分子的计算结果。第一列是在近似(1)的基础上膺势法计算的结果,没有采用近似(5),即 $\delta = 0$ 。第二列是 $\delta = 0.1$ 时采用近似(5)计算的结果。第三列是 $\delta = 0.1$ 时采用 Kashiwagi 近似(2)(3)(4)的计算结果。第四列是不做半正交化 $\delta = 0.1$ 时,只在双电子积分中忽略微分重迭的结果。括号中是相对于第一列的偏差值。

$\delta = 0.1$ 表示膺重迭积分值小于0.1的轨道对微分重迭都忽略,是很粗略的近似计算,本不应期望能得到满意的结果,这从第四列的结果可以看出。第三列按 Kashiwagi 近似做了半正交化,结果有改进。由于我们对 Kashiwagi 近似的改进,第二列 CCAM 的结果是满意的。

表2至表4列举了交叉式乙烷 C_2H_6 、硼乙烷 B_2H_6 、环丙烷 C_3H_6 的膺势计算结果。同样,CCAM 的结果较好,特别是在总能量的计算上。

从初步计算结果来看,我们改进了的方法可以忽略所有包含膺重迭积分小于0.1的核吸

表2 交叉式乙烷计算结果

Table 2 The results of staggered ethane C₂H₆ calculation

| $\delta = 0$ | | $\delta = 0.1$ | |
|--|---------|------------------|------------------|
| | | CCAM | Kashiwagi |
| Total energy | | | |
| | -14.700 | -14.705(-0.005) | -14.750(-0.050) |
| Kinetic energy | | | |
| | 11.169 | 11.173(0.004) | 11.136(-0.033) |
| MO energies | | | |
| 1a _{1g} | -1.035 | -1.053(-0.021) | -1.032(0.003) |
| 1a _{2u} | -0.860 | -0.847(0.013) | -0.886(-0.026) |
| 1e _u | -0.584 | -0.585(-0.001) | -0.597(-0.013) |
| 2a _{1g} | -0.483 | -0.483(-0.001) | -0.517(-0.035) |
| 1e _g | -0.475 | -0.468(0.007) | -0.488(-0.013) |
| 2a _{2u} | 0.567 | 0.574(0.007) | 0.558(-0.009) |
| 2e _u | 0.597 | 0.529(-0.068) | 0.575(-0.022) |
| 3a _{1g} | 0.602 | 0.396(-0.206) | 0.374(-0.228) |
| 3a _{2u} | 0.653 | 0.777(0.124) | 0.804(0.151) |
| 2e _g | 0.705 | 0.764(0.059) | 0.696(-0.009) |
| Overlap populations | | | |
| C _{α} -C _{β} | 0.6869 | 0.7185(0.0316) | 0.6604(-0.0265) |
| C _{α} -H _{α} | 0.7729 | 0.7566(-0.0163) | 0.7189(-0.0540) |
| C _{α} -H _{β} | -0.0563 | -0.0651(-0.0088) | -0.0736(-0.0173) |
| H _{α} -H _{α} | -0.0473 | -0.0448(0.0025) | -0.0275(0.0198) |
| H _{α} -H _{β} | -0.0051 | -0.0031(0.0020) | 0.0067(0.0118) |
| Net charge | | | |
| C | -0.4921 | -0.5137(-0.0216) | -0.4037(0.0884) |
| H | 0.1640 | 0.1712(0.0072) | 0.1346(-0.0294) |

表3 硼乙烷计算结果

Table 3 The results of boron hydride B₂H₆ calculation

| $\delta = 0$ | | $\delta = 0.1$ | |
|------------------|--------|----------------|----------------|
| | | CCAM | Kashiwagi |
| Total energy | | | |
| | -8.924 | -8.923(0.001) | -8.930(-0.006) |
| Kinetic energy | | | |
| | 6.666 | 6.668(0.002) | 6.666(0.000) |
| MO energies | | | |
| 1a _g | -0.919 | -0.920(-0.001) | -0.919(0.000) |
| 1b _{1u} | -0.680 | -0.679(0.001) | -0.679(0.001) |
| 1b _{2u} | -0.565 | -0.566(-0.001) | -0.566(-0.001) |
| 1b _{3u} | -0.558 | -0.559(-0.001) | -0.558(0.000) |
| 2a _g | -0.532 | -0.534(-0.002) | -0.536(-0.004) |
| 1b _{2g} | -0.485 | -0.483(0.002) | -0.486(-0.001) |
| 1b _{3g} | 0.116 | 0.116(0.000) | 0.115(-0.001) |
| 2b _{1u} | 0.358 | 0.361(0.003) | 0.364(0.006) |
| 3a _g | 0.402 | 0.395(-0.007) | 0.394(-0.006) |
| 2b _{3u} | 0.521 | 0.489(-0.032) | 0.517(-0.004) |
| 3b _{1u} | 0.621 | 0.654(0.033) | 0.652(0.031) |
| 2b _{2u} | 0.637 | 0.636(-0.001) | 0.636(-0.001) |
| 4a _g | 0.667 | 0.625(-0.042) | 0.633(-0.034) |
| 2b _{2g} | 0.773 | 0.811(0.038) | 0.772(-0.001) |

(续表 3)

| | | | |
|------------------------|---------|------------------|------------------|
| Overlap population | | | |
| $B_{\alpha}-B_{\beta}$ | 0.2861 | 0.2698(-0.0163) | 0.2601(-0.0260) |
| $B_{\alpha}-H_b$ | 0.3949 | 0.3963(0.0014) | 0.3990(0.0041) |
| $B_{\alpha}-H_a$ | 0.8634 | 0.8631(-0.0003) | 0.8589(-0.0045) |
| $B_{\alpha}-H_{\beta}$ | -0.0428 | -0.0434(-0.0006) | -0.0445(-0.0017) |
| H_a-H_a | -0.0193 | -0.0183(0.0010) | -0.0171(0.0021) |
| H_a-H_b | -0.0138 | -0.0143(-0.0005) | -0.0144(-0.0006) |
| $t.H_a-H_{\beta}$ | 0.0014 | 0.0014(0.0000) | 0.0017(0.0003) |
| $c.H_a-H_{\beta}$ | -0.0019 | -0.0006(0.0013) | 0.0002(0.0021) |
| Net charge | | | |
| B | -0.4294 | -0.4273(0.0021) | -0.4232(0.0062) |
| H_a | 0.1414 | 0.1400(-0.0014) | 0.1382(-0.0032) |
| H_b | 0.1466 | 0.1472(0.0006) | 0.1469(0.0003) |

Note: $t.H_a-H_{\beta}$ is *trans* H_a-H_{β} , $c.H_a-H_{\beta}$ is *cis* H_a-H_{β} , H_b is bridge boron atom.

表4 环丙烷计算结果

Table 4 The results of cyclopropane C_3H_6 calculation

| | $\delta = 0$ | $\delta = 0.1$ | |
|------------------------|--------------|------------------|------------------|
| | | CCAM | Kashiwagi |
| Total energy | -20.279 | -20.269(0.010) | -20.386(0.107) |
| Kinetic energy | 15.016 | 15.029(0.013) | 15.033(0.017) |
| MO energies | | | |
| $1a'_1$ | -1.158 | -1.170(-0.012) | -1.176(-0.018) |
| $1e'$ | -0.841 | -0.836(0.005) | -0.864(-0.023) |
| $1a''_2$ | -0.657 | -0.660(-0.003) | -0.679(-0.022) |
| $2a'_1$ | -0.606 | -0.609(-0.003) | -0.669(-0.063) |
| $1e''$ | -0.499 | -0.493(0.006) | -0.515(-0.016) |
| $2e'$ | -0.410 | -0.409(0.001) | -0.431(-0.021) |
| $1a'_2$ | 0.431 | 0.433(0.002) | 0.474(0.043) |
| $2a''_2$ | 0.516 | 0.376(-0.140) | 0.398(-0.118) |
| $3e'$ | 0.533 | 0.561(0.028) | 0.558(0.025) |
| $3a'_1$ | 0.549 | 0.333(-0.216) | 0.236(-0.313) |
| $4e'$ | 0.703 | 0.751(0.048) | 0.755(0.052) |
| $2e''$ | 0.772 | 0.840(0.068) | 0.756(-0.016) |
| Overlap population | | | |
| $C_{\alpha}-C_{\beta}$ | 0.5365 | 0.5350(-0.0015) | 0.4950(-0.0415) |
| $C_{\alpha}-H_a$ | 0.7837 | 0.7801(-0.0036) | 0.7172(-0.0665) |
| $C_{\alpha}-H_{\beta}$ | -0.0413 | -0.0439(-0.0026) | -0.0567(-0.0154) |
| H_a-H_a | -0.0465 | -0.0441(0.0024) | -0.0155(0.0310) |
| $t.H_a-H_{\beta}$ | 0.0028 | 0.0023(-0.0005) | 0.0070(0.0042) |
| $c.H_a-H_a$ | -0.0087 | -0.0065(0.0022) | 0.0115(0.0202) |
| Net charge | | | |
| C | -0.3655 | -0.3771(-0.0116) | -0.2885(0.0770) |
| H | 0.1827 | 0.1885(0.0058) | 0.1442(-0.0385) |

引积分和双电子积分,剩下的双电子积分也只需要使用 STO-2G 基组的计算时间,并能达到较高的精度。这个方法不需要引入经验参数,计算精度可以调整。当 $N \rightarrow \infty$ 时,近似式(1)成为精确的。当 $\delta \rightarrow 0$ 时,近似式(5)也成为精确的。这一优良性质使这个方法可以适应不同精度的计算。这个方法可能会对大分子体系的计算及轨道相互作用的分析有所帮助。

参 考 文 献

- 1 Ding Fu-jiang, Zhang Liang-fu, Li Guang-nian. *Acta Chimica Sinica, English Edition*, 1989, 4: 311
- 2 Clementi E. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1972, 69: 2442
- 3 Cook D B, Hellis R M. *Mol. Phys.*, 1967, 13: 553
- 4 Halgren T A, Lipscomb W N. *J. Chem. Phys.*, 1973, 58: 1569
- 5 Kashiwagi H. *Int. J. Quantum Chem.*, 1976, 10: 135
- 6 Mehler E L, Ruedenberg K. *J. Chem. Phys.*, 1969, 50: 2575
- 7 Coffey P, Ewing C S, Van Wazer J R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, 97: 1656
- 8 廖沐真, 吴国是, 刘洪霖. 量子化学从头计算方法. 北京: 清华大学出版社, 1984

IMPROVEMENT OF APPROXIMATE CALCULATIONS BASED ON SEMIORTHOGONALIZED ORBITALS

Ding Fujiang* Zhang Liangfu Li Guangnian

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences,
Chengdu 610015)

ABSTRACT

Kashiwagi used semiorthogonalized orbitals as basis set in quantum chemical calculations and proposed a scheme in which two-electron integrals containing orthogonalized orbital pairs were neglected, but the same kind of one-electron integrals were reserved. We proposed in this paper that one-electron integrals containing orthogonalized orbital pairs should be neglected too. This improvement makes the calculations more accurate, because nuclear attractive energy is approximately equal to electron repulsive energy in a system. We use simpler orbitals to evaluate three- and four-center integrals, while keeping charge conservation. These two improvements can save a lot of computer time in approximate *ab initio* calculations.

Keywords: Approximate calculation, Semiorthogonalized orbital, Integral approximation, Charge conservation