

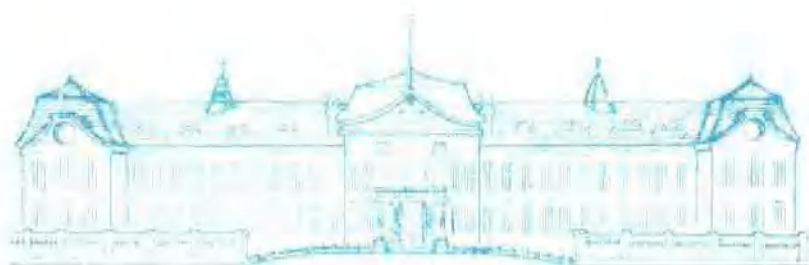
第 7 号

中国科学院大连化学物理研究所

研究报告与资料

EHMO 程序的充实与完善

徐荫晟 何安邦 吴永化



一九八〇年十二月

引 言

EHMO 计算程序⁽¹⁾在1978年全国催化学术会议上提出后,被国内不少单位采用,相继得到了一些有意义的结果,在应用过程中,我们又对该程序进行了充实与完善,使之更臻完美。这使得一个被研究的体系,在EHMO型计算中,只要方法选择得当,就会得到更为合理的定性或半定量的信息。

作为充实内容之一的 Cusachs 近似⁽²⁾,曾被我们用于研究铂(100)表面上的 CO 吸附状况,并得到了较为满意的结果⁽³⁾。

利用群轨道的 EHMO 程序,可处理的原子轨道的数目大大增加。而每个分子轨道的对称性也是很明确的。该程序曾在全国金属有机化学会议上宣读⁽⁴⁾,本文不再谈及。下面将只逐一介绍充实与完善的内容,最后在附录中,给出用 ALGOL-60 算法语言编制的相应程序的使用说明。

构型电荷自治

在EHMO方法中,对角哈密顿矩阵元代之以经验参数,通常由公式:

$$H_{ii} = -(A_i q_i^2 + B_i q_i + C_i) = \text{VOIP}_i(q_i) \quad (1)$$

给出。其中: q_i 为第 i 个轨道所属的那个原子上的净电荷; A_i, B_i, C_i 都是常数; $\text{VOIP}_i(q_i)$ 是原子的第 i 个价轨道的电离势。对非金属原子来说,公式(1)直接可用,这是因为它的电离势对组态的依赖不大,根据经验,使用组态 SP^{n-1} 的 VOIP_i 即可,但对金属,特别是对过渡金属, d, s, p 这些轨道的能量对组态的依赖极大,各个金属轨道的 VOIP_i 要根据下列公式计算之:

$$\text{VOIP}(d) = (1.0 - n_s - n_p) \text{VOIP}(d: d^n) + n_s \text{VOIP}(d: d^{n-1}s) + n_p \text{VOIP}(d: d^{n-1}p) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{VOIP}(s) = & (2.0 - n_s - n_p) \text{VOIP}(s: d^{n-1}s) + (n_s - 1.0) \text{VOIP}(s: d^{n-2}s^2) \\ & + n_p \text{VOIP}(s: d^{n-2}sp) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{VOIP}(p) = & (2.0 - n_s - n_p) \text{VOIP}(p: d^{n-1}p) + (n_p - 1.0) \text{VOIP}(p: d^{n-2}p^2) \\ & + n_s \text{VOIP}(p: d^{n-2}sp) \end{aligned} \quad (4)$$

即改由三个不同组态的 VOIP 的线性组合来计算。其中: n 是价电子总数; n_s 是 s 电子数; n_p 是 p 电子数; 符号 $\text{VOIP}(d: d^{n-1}p)$ 是指 $d^{n-1}p$ 组态的一个 d 电子的电离势⁽⁵⁾ (即 $d^{n-1} \rightarrow d^{n-2}p$)。

充实与完善的程序中,对过渡元素可以实施构型电荷自治。

Cusachs 近 似

对于非对角哈密顿矩阵元,通常采用如下式的 MWH 近似:

$$H_{ij} = 0.5kS_{ij}(H_{ii} + H_{jj}) \quad (5)$$

该近似法, 用来对同类体系作比较以及对一些催化反应作定性或半定量考察方面, 颇有成效, 但它经常 (并非总是) 不给出位能曲线的最小值。因而在获取受研体系的平衡间距 R_e 及该间距下的离解能 D_e 上遇到困难。L. C. Cusachs & B. B. Cusachs 根据维里定理推出一个新的近似式, 我们称之为 Cusachs 近似, 表以公式为:

$$H_{ij} = 0.5(k - |S_{ij}|)S_{ij}(H_{ii} + H_{jj}) \quad (6)$$

这一近似, 保留了 MWH 近似的优点, 克服了它的不足, 一般地都给出了较合理的 R_e 值和 D_e 值。这一表达式与 Ruedenberg 在研究芳香烃时指出的结论是一致的⁽⁶⁾, 即在平衡区或成键区, 体系的动能更接近于与重迭积分 S_{ij} 的二次方成比例。值得注意的是, 该公式中的量 $(k - |S_{ij}|)S_{ij}$ 要作为一个整体量在局部坐标系中求算, 然后再象重迭矩阵那样进行变换或旋转, 以保持旋转不变性。常数 k 值常取为 2, 但不尽然⁽⁶⁾。

态 密 度

众所周知, 在原子中, 电子的本征态形成一系列分立的能级, 可以具体标明各能级的能量, 从而说明其分布情况。然而, 在固体中, 或在大分子中, 电子能级常常是异常紧密的排列的, 形成准连续分布, 这时, 具体标明个别能级意义不大。为概括这种情况下的能级分布状况, 常用态密度来表示⁽⁶⁾:

$$N(\xi) = \sum_{i=1}^{\text{占有}} \frac{G_i}{(2\pi\sigma)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(\xi - \xi_i)^2}{2\sigma^2}\right)$$

式中, $N(\xi)$ 是态密度, G_i 是 i 轨道上的电子数, σ 为常数, 我们取为 0.3 eV, ξ, ξ_i 都是能量, ξ 是指定的某能态的能量, ξ_i 是第 i 个轨道的轨道能量, 为了更易说明问题, ξ 的起算能量为 -20 eV。这样, 根据输出 $N(\xi), \xi$ 数据, 作 $N(\xi) - \xi$ 图, 就可洞悉能级分布情况了。

价 基 集 合

在文献中, 常见的价基集合取法有三种: ns, np, (n-1)d; ns, (n-1)p, (n-1)d; ns, (n-1)d, n为主量子数。有人认为, 当 d 轨道上的电子少于 5 个时, 要用 ns, (n-1)p, (n-1)d 价基集合, 而对那些 s, d 轨道形成 σ 键占优势的体系, 为计算上的方便, 可以不考虑 p 轨道, 而采用 ns, (n-1)d 价基集合。不属于上述两种情况的, 取 ns, np, (n-1)d 价基集合⁽⁷⁾。

充实完善的程序, 增加了 ns, (n-1)p, (n-1)d 价基集合。

充实与完善的其它内容

Blyholder 注意到⁽⁸⁾, 在化学吸附中, 金属的 s 轨道和 p 轨道在吸附过程中是起了重要作用的, 并提醒人们不要把注意力仅放在 d 轨道上, 为此, 在构型电荷自洽的完善上, 增加了 s 电子、p 电子和 d 电子的电子数 (即组态) 输出。同时, 在改善后的各程序中, 均可随意输出 s, p, d 重迭集居。

近似公式中, 不论(5)或(6), 其 k 值不再固定, 可输入一个选定的值。

当最高占有轨道(HOMO)附近发生能量简并时, 电子的分布有所变化, 对此, 已予完善处理。

程序可处理的元素范围由第二周期扩充到第六周期末。

可处理的最大轨道数略有增加。

附 录

EHMO程序使用说明:

在国产 TQ-16 机上运算, 算法语言为 ALGOL-60, 数据分六个数据段输入, 其中的第 2 至第 6 各数据段的输入, 在所有四个编号的 EHMO 程序中均采用相同的方法⁽¹⁾。在第 1 个数据段中, NA, N, M, ..., NC8 各项的意义也保持不变⁽²⁾。在二号到四号程序中, k 值赋予 NC7, NC8=1 输出态密度。下面将说明一下各程序自身的特点。

1. 一号EHMO程序:

此即1978年在全国催化学术会议上宣读的那份程序⁽³⁾。只是轨道数增为106个。对能量简并作了完善处理, 处理的元素范围扩增至第六周期末, 余皆保持原状。

2. 二号EHMO程序:

在一号EHMO程序的基础上, 增加了基集合 $ns, (n-1)p, (n-1)d$ 。可处理的轨道总数为106轨。 k 值可自选。可输出态密度及 s, p, d 重迭集居。

输入数据的变化集中在第一个数据段, 现说明如下:

NC8=2 则输出 s, p, d 重迭集居。

NC8=3 则既输出态密度又输出 s, p, d 重迭集居。

NC8=1, 2, 3 时, 这两者均不输出。

NC9=0 价基集合为 $ns, np, (n-1)d$ 。

NC9=1 价基集合为 $ns, (n-1)p, (n-1)d$ 。

3. 三号EHMO程序:

在二号程序的基础上, 增加了对过渡元素实施构型电荷自洽的运算。[该程序既可进行电荷自洽运算, 又可实行构型电荷自洽运算。]

输入数据的变化也是集中在第一个数据段:

NC9=2 或 NC8=2 则施行构型电荷自洽运算。

NC9=0, 并且 NC8=2, 施行以 $ns, np, (n-1)d$ 为价基集合的电荷自洽运算。

NC9=1, 并且 NC8=2, 施行以 $ns, (n-1)p, (n-1)d$ 为价基集合的电荷自洽运算。

要注意的是, 使用该程序施行电荷自洽运算时, 输入的数据在 NC9=2 或 NC8=2 时, 则在第3~第6数据段中, 赋值的一组态的相应数据放在三行数据中的第一行位置上, 而在其余两行上置“0”。若 NC9=2 或 NC8=2, 则输入方法同二号EHMO程序。

该号程序不输出 s, p, d 重迭集居。可处理的轨道总数最高为105轨。

4. 四号EHMO程序:

在3号程序基础上, 增加了 Cusachs 近似, 可处理的最高轨道数为85轨。用法也与3号程序雷同, 当 NC9=3 时, 施行 Cusachs 近似, 价基集合为 $ns, np, (n-1)d$ 。

参 考 文 献

- (1) 吴永化等, “推广的休克尔分子轨道计算程序”(曾在1978年全国催化学术会议上宣读)
- (2) Cusachs, L. C. & Cusachs, R. J. *Phys. Chem.*, 71, 1060 (1967).

- [3] 徐荫屺等, 催化学报, 1.49 (1980).
- [4] G. N. 许芳策编, 中国科学院化学研究所络合催化组译, “均相催化中的过渡金属”, 科学出版社, 1976.
- [5] Ruodeborg, K., *J. Phys. Chem.*, 68, 1628 (1964).
- [6] Messmer, R. P. et al., *Phys. Rev.*, B13, 1396 (1976).
- [7] Cooper, W. F., Clarke, G. A. & Hare, C. R., *J. Phys. Chem.*, 76 2258 (1972).
- [8] Iudana, E. V. et al., “Computers in Chem. Education & Research”, New York, p. 189. 1976.
- [9] 徐荫屺等,
群轨道 EHMO 通用计算程序 (1979年全国金属有机会议资料)