

1981年第2号
(总第10号)

中国科学院大连化学物理研究所

研究报告与资料

推广的休克尔分子轨道计算

吴永化* 徐荫晟 何安邦



1981年1月

一、引言

目前,量子化学计算已渗透到化学的各个领域。以薛定谔方程为基础的量子理论,原则上能够正确地描述分子结构及其物化性质。但由于数学和计算上的复杂性,求方程的准确解往往遇到很多困难。尽管“从头算”在近年来发展很快,但在大多数情况下却仍需借助于近似方法来求解。

由 Hoffmann 在 1963 年提出的 EHMO 法 (Extended Hückel Molecular Orbital) 是目前广泛应用的一种量子化学近似算法⁽¹⁾。诚然,该法的理论根据不很严格,忽略的因素也较多,但由于它简单且容易应用到各种体系,故对同类体系作比较以及对一些复杂体系(如催化反应)作定性或半定量的描述上仍是一种很有用的近似计算方法。

二、方法概要

根据分子轨道理论⁽²⁾⁽³⁾ 分子轨道 ψ_i 可表为原子轨道的线性组合:

$$\psi_i = \sum_j C_{ij} \varphi_j \quad (2.1)$$

其中, C_{ij} 为第 i 个分子轨道上第 j 个原子轨道的轨道系数。由能量极小的变分原理,得久期方程:

$$HC = ESC \quad (2.2)$$

式中 E 是以体系的能级 ε_i 为对角元素的对角矩阵, H 和 S 的元素分别为哈密顿矩阵元和重叠矩阵元:

$$H_{ij} = \int \varphi_i H \varphi_j d\tau \quad (2.3)$$

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau \quad (2.4)$$

在 EHMO 理论中,原子轨道通常取价电子的 Slater 型轨道:

$$\varphi_i = \frac{(2\zeta_i)^{n_i+1/2}}{\sqrt{(2n_i)!}} r^{n_i-1} e^{-\zeta_i r} Y_{l_i m_i}(\theta, \varphi) \quad (2.5)$$

式中, n , ζ , l , m 分别是主量子数,轨道指数,轨道的角量子数和磁量子数; r , θ , φ 为以 i 原子核为原点所确定的球极坐标; $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 是对于 l , m 量子数的球谐函数,即:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) \quad (2.6)$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) \quad (2.7)$$

$$\Phi_m(\varphi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\varphi, & m > 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, & m = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin |m|\varphi, & m < 0 \end{cases} \quad (2.8)$$

* 沈阳计算所。

$$P_l^m(\cos \theta) = \frac{(m+1)!}{8} \sin^m \theta \sum_{u=0}^{l-m} C_{lmu} \cos^u \theta \quad (2.9)$$

为归一化联属 Legendre 多项式。由

$$P_l^m(x) = \frac{(1-x^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \quad (2.10)$$

和 (2.9) 来确定 C_{lmu} 。

在 EHMO 计算中, 哈密顿矩阵元用经验公式计算。对角矩阵元近似地取为原子轨道的负电离电位:

$$H_{ii} = -IP_i = -(A_i Q_r + B_i Q_r + C_i) \quad (2.11)$$

其中, A_i , B_i , C_i 是给定的参数, Q_r 是 r 原子上的净电荷。非对角矩阵元由 Wolfsberg—Helmholtz 公式:

$$H_{ij} = 0.5 K S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}) \quad (2.12)$$

计算, 其中, K 为经验参数。

因此, EHMO 计算的关键在于计算重叠积分 (2.4), 然后求解久期方程 (2.2)。

求解 (2.2) 得到的特征值就是体系的能级 ϵ_i , 对应的规范化特征向量就是 (2.1) 中的系数 C_{ij} , 而体系的总能量是

$$E = \sum_{i=1}^{OCC} g_i \epsilon_i \quad (2.13)$$

其中, g_i 是第 i 个分子轨道上的电子数, 各原子上的价电子按能量最低原理和保里不相容原理填入各分子轨道; OCC 是被占有的分子轨道数。

求出 C_{ij} , 由 Mulliken 集居数分析, 得到:

(1) r 原子上的净电荷:

$$Q_r = CZ_r - \bar{Q}_r \quad (2.14)$$

其中, CZ_r 是 r 原子的价电子数, 而

$$\bar{Q}_r = \sum_{i=1}^{OCC} g_i \left[\sum_{m=n} C_{mi} (C_{mi} + \sum_{n \neq m} C_{ni} S_{mn}) \right] \quad (2.15)$$

式中 m, n 分别适用于 r 和 $S \neq r$ 原子上的原子轨道。

(2) 密度矩阵元:

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{OCC} g_i C_{\mu i} C_{\nu i} \quad (2.16)$$

(3) 重叠集居 (表示原子间成键的强弱)

$$Q_{AB} = \sum_{\substack{\mu \text{ 在} \\ A \text{ 原子上}}} \sum_{\substack{\nu \text{ 在} \\ B \text{ 原子上}}} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2.17)$$

三、重叠积分的计算

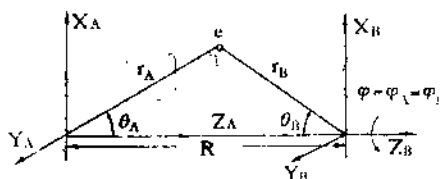
计算重叠矩阵元时, 考虑分子中的一对原子 A 和 B , 且对于每个原子坐标系的 Z 轴与核间连线重合的局部原子坐标系, 计算涉及 A 上的 φ_a 轨道和 B 上的 φ_b 轨道的完全集合 S_{ab} 。为此我们要进行如下的坐标变换: 先绕 Z 轴旋转 P 角, 使 X' 轴与 $\overline{AB}$ 在 XOY 平面上的投影重合, 再绕 Y' 轴旋转 T 角, 使 $\overline{Z}$ 轴与 $\overline{AB}$ 重合。新旧坐标系之间的关系为:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos P & -\sin P & 0 \\ \sin P & \cos P & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos T & 0 & \sin T \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin T & 0 & \cos T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \overline{X} \\ \overline{Y} \\ \overline{Z} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos P \cos T & -\sin P \cos T & \sin T \\ \sin P \cos T & \cos P \cos T & \sin T \\ -\sin T & 0 & \cos T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \overline{X} \\ \overline{Y} \\ \overline{Z} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

一对原子 A 和 B 同处于 Z 轴上的重叠积分在椭圆坐标系 (μ, ν, φ) 计算, 椭圆坐标系和以 A 和 B 为中心 (A, B 之间的距离为 R) 的两个球极坐标系之间的关系为:

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{R}, \quad \varphi = \varphi_A = \varphi_B.$$



于是, 得:

$$r_A = \frac{R(\mu + \nu)}{2}, \quad r_B = \frac{R(\mu - \nu)}{2} \quad (3.2)$$

$$\cos \theta_A = \frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu}, \quad \cos \theta_B = \frac{1 - \mu\nu}{\mu + \nu} \quad (3.3)$$

$$\sin \theta_A = \frac{[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{1/2}}{\mu + \nu}, \quad \sin \theta_B = \frac{[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{1/2}}{\mu - \nu} \quad (3.4)$$

在球极坐标系中, 积分体积元为:

$$d\tau = r^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, dr$$

积分限为 $r:0$ 至 ∞ ; $\theta:0$ 至 π ; $\varphi:0$ 至 2π 。而在椭圆坐标系中, 积分体积元变为:

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi$$

积分限变为 $\mu:1$ 至 ∞ ; $\nu:-1$ 至 1 ; $\varphi:0$ 至 2π 。

令

$$T(\mu, \nu) = \Theta_{l_a}^m(\theta_A) \Theta_{l_b}^m(\theta_B)$$

将 (2.9) 代入 (2.7), 并利用 (3.3) 和 (3.4), 可得:

$$\Theta_{l_a}^m(\theta_A) = \sqrt{\frac{(2l_a+1)(l_a-m)!}{2(l_a+m)!}} \cdot \frac{(m+1)!}{8} \cdot \frac{((\mu^2-1)(1-\nu^2))^{m/2}}{(\mu+\nu)^m} \cdot \sum_{u=0}^{l_a-m} C_{l_a mu} \frac{(1+\mu\nu)^u}{(\mu+\nu)^u}$$

对 $\Theta_{l_b}^m(\theta_B)$, 可导出类似的公式。因此,

$$T(\mu, \nu) = D(l_a, l_b, m) \sum_{u=0}^{l_a-m} \sum_{v=0}^{l_b-m} C_{l_a mu} C_{l_b mv} (\mu^2-1)^{u/2} (1-\nu^2)^{v/2} (1+\mu\nu)^u (1-\mu\nu)^v (\mu+\nu)^{-m-u} (\mu-\nu)^{-m-v} \quad (3.5)$$

$$D(l_a, l_b, m) = \left[\frac{(m+1)!}{8} \right]^2 \sqrt{\frac{(2l_a+1)(2l_b+1)(l_a-m)! (l_b-m)!}{4(l_a+m)! (l_b+m)!}}$$

由 (2.5), 电荷分布函数可以写成:

$$\varphi_A \varphi_B = N_a N_b r_A^{n_a-1} r_B^{n_b-1} \exp(-\zeta_a r_A - \zeta_b r_B) T(\mu, \nu) \Phi_m^2(\varphi)$$

从而, 得重叠积分:

$$S_{ab} = N_a N_b \left(\frac{R}{2} \right)^{n_a+n_b+1} \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} (\mu+\nu)^{n_a} (\mu-\nu)^{n_b} \exp\left(-\frac{\alpha+\beta}{2} \mu - \frac{\alpha-\beta}{2} \nu\right) T(\mu, \nu) \Phi_m^2(\varphi) d\mu d\nu d\varphi$$

其中,

$$N_a N_b = \frac{(2\zeta_a)^{n_a+1/2} (2\zeta_b)^{n_b+1/2}}{\sqrt{(2n_a)! (2n_b)!}}$$

$$\alpha = \zeta_a R, \quad \beta = \zeta_b R.$$

注意到,

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^2(\varphi) d\varphi = 1$$

重叠积分简化为:

$$S_{ab} = N_a N_b \left(\frac{R}{2} \right)^{n_a+n_b+1} S(n_a, l_a, m, n_b, l_b, \alpha, \beta)$$

$$S = S(n_a, l_a, m, n_b, l_b, \alpha, \beta)$$

$$= \int_1^\infty \int_{-1}^1 (\mu+\nu)^{n_a} (\mu-\nu)^{n_b} \exp\left(-\frac{\alpha+\beta}{2} \mu - \frac{\alpha-\beta}{2} \nu\right) T(\mu, \nu) d\mu d\nu$$

把 (3.5) 代入上式, 并令

$$\sum_{\mu}^{l_a-m} \sum_{\nu}^{l_b-m} C_{l_a m \mu} C_{l_b m \nu} (\mu^2-1)^m (1-\nu^2)^m (1+\mu\nu)^m (1-\mu\nu)^m \cdot$$

$$(\mu+\nu)^{n_a-m-\mu} (\mu-\nu)^{n_b-m-\nu} = \sum_{i,j} Y_{ij} \mu^i \nu^j \quad (3.6)$$

则

$$S = D(l_a, l_b, m) \sum_{i,j} Y_{ij} \int_1^{\infty} \mu^i \exp\left(-\frac{\alpha+\beta}{2} \mu\right) d\mu \cdot$$

$$\int_{-1}^1 \nu^j \exp\left(-\frac{\alpha-\beta}{2} \nu\right) d\nu$$

记

$$A_k(x) = \int_1^{\infty} \lambda^k e^{-\lambda x} d\lambda \quad (3.7)$$

$$B_k(x) = \int_{-1}^1 \lambda^k e^{-\lambda x} d\lambda \quad (3.8)$$

我们可得:

$$S_{ab} = N_a N_b \left(\frac{R}{2}\right)^{n_a+n_b+1} D(l_a, l_b, m) \cdot$$

$$\sum_{i,j} Y_{ij} A_i\left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right) B_j\left(\frac{\alpha-\beta}{2}\right)$$

在坐标变换 (3.1) 下, Slater 型轨道变为:

$$\bar{\varphi}(r, \bar{\theta}, \bar{\varphi}) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{2n!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\bar{\theta}, \bar{\varphi})$$

因为球谐函数 $\{Y_{l,\bar{m}}(\bar{\theta}, \bar{\varphi})\} (\bar{m} = -l, -l+1, \dots, l-1, l)$ 具有完备的且标准正交的性质, 将 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 对 $\{Y_{l,\bar{m}}(\bar{\theta}, \bar{\varphi})\}$ 展开, 就得到:

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \sum_{\bar{m}=-l}^l R_{\bar{m}}^{l,m} Y_{l,\bar{m}}(\bar{\theta}, \bar{\varphi})$$

$$R_{\bar{m}}^{l,m} = \iint Y_{l,m}(\theta, \varphi) Y_{l,\bar{m}}(\bar{\theta}, \bar{\varphi}) d\bar{S}$$

其中, 积分面积元 $d\bar{S} = \sin \bar{\theta} d\bar{\theta} d\bar{\varphi}$, 积分限 $\bar{\theta}: 0$ 至 π , $\bar{\varphi}: 0$ 至 2π 。利用坐标变换 (3.1) 和球谐函数的表示式 (2.6) 算出展开系数 $R_{\bar{m}}^{l,m}$, 分别对 $s(l=0)$, $p(l=1)$ 和 $d(l=2)$ 轨道写成矩阵形式:

$$s = \begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

$$p = \begin{pmatrix} \cos P \cos T & -\sin P & \cos P \sin T \\ \sin P \cos T & \cos P & \sin P \sin T \\ -\sin T & 0 & \cos T \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

$$d = \begin{pmatrix} 3(\cos^2 T - 1)/2 & -\sqrt{3} \sin 2T/2 & 0 & \sqrt{3} \sin^2 T/2 & 0 \\ \sqrt{3} \sin 2T \cos P/2 & \cos 2T \cos P & -\cos T \sin P & -\sin 2T \cos P/2 & \sin T \sin P \\ \sqrt{3} \sin 2T \sin P/2 & \cos 2T \sin P & \cos T \cos P & -\sin 2T \sin P/2 & -\sin T \cos P \\ \sqrt{3} \sin^2 T \cos 2P/2 & \sin 2T \cos 2P/2 & -\sin T \sin 2P & (1 + \cos^2 T) \cos 2P/2 & -\cos T \sin 2P \\ \sqrt{3} \sin^2 T \sin 2P/2 & \sin 2T \sin 2P/2 & \sin T \cos 2P & (1 + \cos^2 T) \sin 2P/2 & \cos T \cos 2P \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

(3.10) 和 (3.11) 中的各行分别对应于 P_x , P_y , P_z 轨道和 d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} 轨道的展开系数。

记

$$T = \begin{pmatrix} s & & & & \\ & p & & & \\ & & & & \\ & & & & d \\ & & & & \end{pmatrix}$$

则分子坐标系下的重叠矩阵元是

$$S_{ij} = \sum_{a,b} T_{ia} S_{ab} T_{jb} \quad (3.12)$$

这里, i, j 分别适用于 A 原子和 B 原子的每个轨道。

对于 (3.7) 和 (3.8) 中的积分 $A_k(x)$ 和 $B_k(x)$, 由分部积分法容易导出如下的递推公式:

$$A_k(X) = -\frac{1}{X} (e^{-X} + K A_{k-1}(X)), \quad K=1, 2, \dots, n_a + n_b \quad (3.13)$$

$$A_0(X) = \frac{1}{X} e^{-X}$$

$$B_k(X) = -\frac{1}{X} (K B_{k-1}(X) + (-1)^k e^X - e^{-X})$$

$$K=1, 2, \dots, n_a + n_b \quad (3.14)$$

$$B_0(X) = \frac{1}{X} (e^X - e^{-X})$$

递推公式虽然计算量小, 程序简单, 但在 $B_k(X)$ 的计算中, 当 X 较小时, (3.14) 产生严重数值不稳定。因此, 若 $X > 3$, 我们仍采用 (3.14), 否则, 把 (3.14) 改写成

$$B_{k-1}(x) = \frac{1}{K} (x B_k(x) + e^{-x} - (-1)^k e^x) \quad (3.15)$$

$$K = n_a + n_b, \dots, 1$$

而当 $K=n_a+n_b$ 时, 反复应用分部积分法计算 $B_k(X)$:

$$\begin{aligned} B_k(X) &= \int_1^1 \lambda^k e^{-\lambda x} d\lambda \\ &= -e^{-x} \sum_{\mu=1}^{k+1} \frac{k!}{x^\mu (k-\mu+1)!} - e^x \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-\mu} k!}{x^\mu (k-\mu+1)!} \\ &= \begin{cases} 2 \left(\frac{1}{k+1} + \frac{x^2}{2! (k+3)} + \frac{x^4}{4! (k+5)} + \frac{x^6}{6! (k+7)} + \dots \right) & k \text{ 为偶数} \\ -2x \left(\frac{1}{k+2} + \frac{x^2}{3! (k+4)} + \frac{x^4}{5! (k+6)} + \frac{x^6}{7! (k+8)} + \dots \right) & k \text{ 为奇数} \end{cases} \end{aligned}$$

四、能量和轨道系数的计算

求解久期方程 (2.2) 计算体系的能级 ϵ_i 和轨道系数 C_{ij} 的问题, 实际上就是求解广义特征值问题。

$$AX = \lambda BX \quad (4.1)$$

这里, A 是对称矩阵, B 是对称正定矩阵, 在 (2.2) 中, H 是对称的, 而 S 是正定的。

为求解 (4.1), 我们先对 B 进行 Chofesky 分解, $B = LL^T$, 然后把 (4.1) 化成对称矩阵的标准特征值问题

$$(L^{-1}AL^{-T})(L^T X) = \lambda(L^T X) \quad (4.2)$$

接着, 进行 Householder 变换⁽⁵⁾, 把 $L^{-1}AL^{-T}$ 化成三对角矩阵, 并采用 QL 方法⁽⁶⁾ 计算全部特征值和相应的满足规格化条件

$$X^T BX = 1 \quad (4.3)$$

的特征向量。求出的特征值就是所求能量, 而特征向量就是所求的轨道系数。

五、电荷自治

一般讲, 不用自治叠代的方法, 得到的电荷分布将偏大, 自治之后, 则电荷分布将得到很大改善。因此, 我们采用如下的电荷自治过程:

先设净电荷 $Q_r^{(0)} = 0$, 解久期方程 (2.2) 计算 C_{ij} , 再由 (2.14) 求出 r 原子上的新的净电荷 $Q_r^{(1)}$, 若 $Q_r^{(1)}$ 满足条件:

$$\max |Q_r^{(1)} - Q_r^{(0)}| \leq \epsilon \quad (5.1)$$

则认为电荷得到自治, 否则取

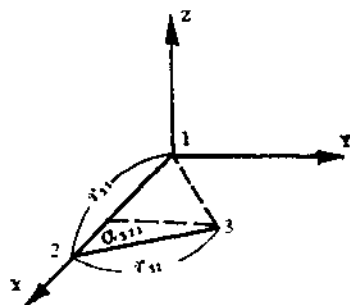
$$Q_r^{(0)} = (1-\lambda)Q_r^{(0)} + \lambda Q_r^{(1)} \quad (5.2)$$

重复上述过程, 直至满足条件 (5.1) 为止。在 (5.2) 中, $0 < \lambda < 1$, 称 λ 为阻尼因子, 实践证明 λ 取 0.1 为较好。

若用简单叠代 (即 $\lambda=1$) 进行自治运算, 往往不收敛且产生摇摆现象。加上阻尼因子 λ 之后在多数情况下, 能改善收敛性。

六、分子坐标的确定

对于有些分子结构, 很难给出分子所含各原子的直角坐标, 但只要给出键长, 键角和二面角等信息, 不难确定各原子的直角坐标。



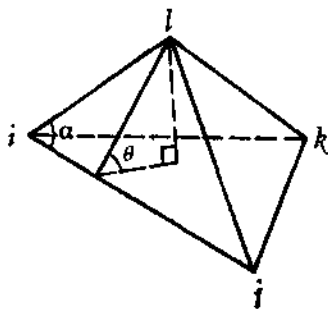
取编号为 1 的原子的原子核作为坐标原点, r_{12} 为 X 轴, 1, 2 和 3 三点组成的平面为 XY 平面的右手坐标系, 取作分子参考坐标系。显然, 1, 2 和 3 号原子的坐标分别是 $(0, 0, 0)$, $(r_{12}, 0, 0)$ 和 $(r_{13} \cos \alpha_{31}, r_{13} \sin \alpha_{31}, 0)$ 。

设已求出 i, j 和 k 号原子的坐标, 为求出 l ($l > \max(i, j, k)$) 号原子的坐标, 只需给定 l 和 i 二原子的核间距离 r , il 和 ij 之间夹角 α , 以及 ijk 半平面与 lij 半平面之间的二面角 θ , 并作如下坐标变换:

以 i 为原点, 以 ij 为 X' 轴, i, j 和 k 三点组成的平面为 $X'Y'$ 平面的右手坐标系, 作为新的坐标系。新旧坐标系之间的关系是

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha_1 & \cos \alpha_2 & \cos \alpha_3 \\ \cos \beta_1 & \cos \beta_2 & \cos \beta_3 \\ \cos \gamma_1 & \cos \gamma_2 & \cos \gamma_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

其中, $\cos \alpha_i, \cos \beta_i, \cos \gamma_i$ ($i=1, 2, 3$) 分别为 X', Y', Z' 轴的方向余弦, 而 (x_i, y_i, z_i) 是第 i 号原子的坐标。



显然, X' 轴的方向余弦为

$$\begin{cases} \cos \alpha_1 = \frac{x_j - x_i}{R_{ij}} \\ \cos \beta_1 = \frac{y_j - y_i}{R_{ij}} \\ \cos \gamma_1 = \frac{z_j - z_i}{R_{ij}} \end{cases}$$

其中, R_{ij} 为 i, j 之间的距离

$$R_{ij} = \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2}$$

Z' 轴的方向与 $(\cos \alpha_1, \cos \beta_1, \cos \gamma_1)$ 叉乘 $(x_j - x_i, y_j - y_i, z_j - z_i)$ 的方向一致。因此, 易算出 $\cos \alpha_3, \cos \beta_3, \cos \gamma_3$ 。

Y' 轴和 X' 轴及 Z' 轴垂直, 所以,

$$(\cos \alpha_2, \cos \beta_2, \cos \gamma_2) = (\cos \alpha_3, \cos \beta_3, \cos \gamma_3) \times (\cos \alpha_1, \cos \beta_1, \cos \gamma_1) \quad (6.3)$$

另外, 在新的坐标系下 l 号原子的坐标显然是

$$\begin{aligned} X'_l &= r \cos \alpha \\ Y'_l &= r \sin \alpha \cos \theta \\ Z'_l &= r \sin \alpha \sin \theta \end{aligned} \quad (6.4)$$

这样, 就完全确定了 l 号原子在分子坐标系下的坐标。

七、计算过程

- (1) 输入数据和必要的信息;
- (2) 计算分子中各原子的直角坐标;
- (3) 计算重叠矩阵元 S_{ij} :
 - a) 确定每个原子的轨道基的维数, 实电荷数, 主量子数, 角量子数及磁量子数等;
 - b) 对分子中每对原子在局部原子坐标下计算重叠积分;
 - c) 利用(3.12), 把局部坐标系下的重叠积分变换到分子参考坐标系;
- (4) 电荷自洽;
- (5) 利用(2.13), (2.16) 和 (2.17) 计算总能量, 密度矩阵和重叠集居。

八、程 序

(1) 使用说明

本程序是 709 机上的 ALGOL 语言程序。

输入数据是各原子的原子序数, 各轨道的轨道指数及电离电位和原子核的相对位置等。

输出数据有重叠矩阵、轨道能量 (eV)、体系总能量 (eV)、分子轨道、密度矩阵、净电荷分布及重叠集居等。也可以根据需要只输出其中必要的数。

输入数据

$$Ck, NA, N, M, ITM, NC1, NC2, NC3, NC4,$$

其中

Ck (2.12) 中的经验参数 K ;

NA 分子中所含原子的个数;

N 原子轨道数;

M 轨道指数或电离电位不同的轨道数;

$NC1$ 若用直角坐标给定各原子核的位置则 $NC1=5$, 否则 $NC1=8$

$NC2$ 若 $NC2=1$, 则输出重叠矩阵;

$NC3$ 若 $NC3=1$, 则输出轨道系数;

$NC4$ 若 $NC4=1$, 则输出密度矩阵;

若 $NC1=5$, 则输入

$$AN_i, x_i, y_i, z_i, u_i \quad (i=1, 2, \dots, NA)$$

若 $NC1=8$, 则输入

$$\begin{aligned} & AN_1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, u_1, \\ & AN_2, r_{11}, 0, 0, 0, 0, 0, u_2, \\ & AN_3, r_{22}, \alpha_{21}, 0, 0, 0, 0, u_3, \\ & AN_l, r_{ll}, \alpha_{ll}, \theta_{ll}^{ijk}, i, j, k, u_l \\ & (l=4, \dots, NA) \end{aligned}$$

其中

AN_i 表示第 i 号原子的原子序数;

(x_i, y_i, z_i) 表示第 i 号原子核的直角坐标, 单位为 $\text{\AA}$;

u_i 表示在轨道指数和电离电位数据中, 从 u_i 开始的数据属于第 i 号原子;

r_{il} 表示 l, i 两原子核间的距离, 单位为 $\text{\AA}$;

α_{ij} 表示 ij 与 il 之间的夹角。

θ_{ijk}^l 表示半平面 ijk 与半平面 lij 之间的二面角, 当右手手指依次通过 i, j, k 时, 若 l 号原子在拇指一侧, 则为正, 否则为负, 单位为度;

应注意, 这里要求满足 $l > \max(i, j, k)$ 。

$$MU_i, AI_i, BI_i, CI_i \quad (i=1, 2, 3, \dots, M)$$

其中

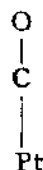
$MU_i (i=1, 2, \dots, M)$ 为所有不同的轨道指数;

AI_i, BI_i, CI_i 为 $IP_i = AI_i Q_i^2 + BI_i Q_i + CI_i$ 中的三个系数, 单位分别为 $\text{eV} \cdot /e^2$, $\text{eV} \cdot /e$, $\text{eV} \cdot$, 不叠代时, $AI_i, BI_i (i=1, 2, \dots, M)$ 可任意。

(2) 程序 (从略)

(3) 数值例子

计算 CO 在铂上的吸附模型



输入数据:

1.75, 3, 17, 7, 30, 6, 0, 1, 0;
8, 0, 0, 0, 1,
8, 0, 0, 1.15, 3,
78, 0, 0, -2.15, 5;
1.6083, 1.6879, 2.2458, 2.2286, 2.0, 2.45, 3.15;
1.15, 1.55, 1.49, 2.17, 0, 0, 0;
11.75, 10.86, 15.55, 14.77, 10, 7, 10;
19.52, 9.75, 32.3, 14.61, 9.8, 5.38, 10.61;

输出数据:

OCC=10; 叠代次数 7;
总能量 $E = -291.24224$;

轨道能级:

-32.9078, -18.5055, -14.1274, -14.1274, -13.1207,
-10.6990, -10.6990, -10.5384, -10.5384, -10.3588,
- 8.6555, - 8.6555, - 7.9372, - 4.8706, - 4.8706,
5.8393, 13.5656;

净电荷: 0.1402, -0.1266, -0.0136;

轨道系数 (从略)

重叠集居:

1	2	1.362889
1	3	0.600956
2	3	-0.023687

参 考 文 献

- (1) Hoffmann, R., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397(1963).
- (2) Buetzold, R. C., Application of Molecular Orbital Theory to Catalysis, *Advances in Catalysis*, **25**(1976).
- (3) J. A. 波普尔, D. L. 贝弗里奇, “分子轨道近似方法理论”, 江元生译, 科学出版社, 1976.
- (4) 中国科学院沈阳计算技术研究所等编, “电子计算机常用算法”, 科学出版社, 1976.