

1981年第1号
(总第9号)

中国科学院大连化学物理研究所

研究报告与资料

群轨道 EHMO 通用计算程序

徐荫晟 柴庆生 王绵绍



1981年1月

一 绪 言

量子化学计算现在已渗透到化学的各个领域。EHMO 法是目前广泛应用的一种量子化学算法。该法理论根据虽不很严格,忽略的因素也较多,但由于它简单容易应用于各种体系,所以在对同类体系作比较以及对一些反应作定性或半定量的描述上还是一种很有用的近似算法。EHMO 通用计算程序⁽¹⁾ 目前在国内已应用到催化剂制备、催化反应机理、表面吸附、金属有机络合以及制药化学等学科的研究中。但原有的计算程序在国内 TQ-16 机上只能用于计算含有30个原子 100个轨道以内的分子。这远远满足不了各种学科的要求。在解析分子的各种光谱试验数据以及推求反应机理时,往往需要知道分子轨道的对称性,原有的程序在一般情况下也达不到这个要求。因此,我们在前一程序的基础上,对具有对称性的分子先进行群论处理,得到各种群表示的SALC(对称性匹配的线性组合)以信息的形式输入机器,这降低了待处理矩阵的维数,从而节省内存减少计算量。将中间计算结果(各对称表示的分子波函数和原子轨道的重叠矩阵元)陆续送到外存,最后再调入内存以比较各分子轨道的能级和计算分子总能量、重叠集居及电荷分布等数据。这样可以处理的原子轨道数在高对称情况下(例如 O_h 群)可大大增加,而每个分子轨道的对称性在程序的输出中也是明确的。

二 原理及框图

根据群论⁽²⁾ 在哈密顿矩阵元 $\int \varphi_A H \varphi_B d\tau$ 中只有当函数 φ_A 与 φ_B 同属分子点群的某一个不可约表示时,积分才不为0。所以在用 LCAO 法解分子波函数时,先由投影算符找出各对称类的 SALC。

$$P_{j\sigma}^i \varphi_i^j = \frac{l_j}{h} \sum_R (\Gamma(R)_{j\sigma}^i) R \varphi_i^j = \varphi_j^i$$

式中: $P_{j\sigma}^i$: 基于 l_j 个对角矩阵元的投影算符

l_j : 第 j 个不可约表示的维数。

h : 群的阶数

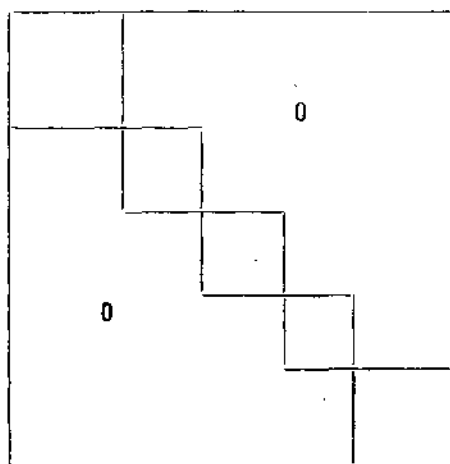
$\Gamma(R)_{j\sigma}^i$: 第 j 个不可约表示第 R 个对称操作矩阵表示的对角项。

R : 第 R 个对称操作。

φ_i^j : 任一原子轨道。

φ_j^i : 属于第 j 个不可约表示的第 i 个 SALC。

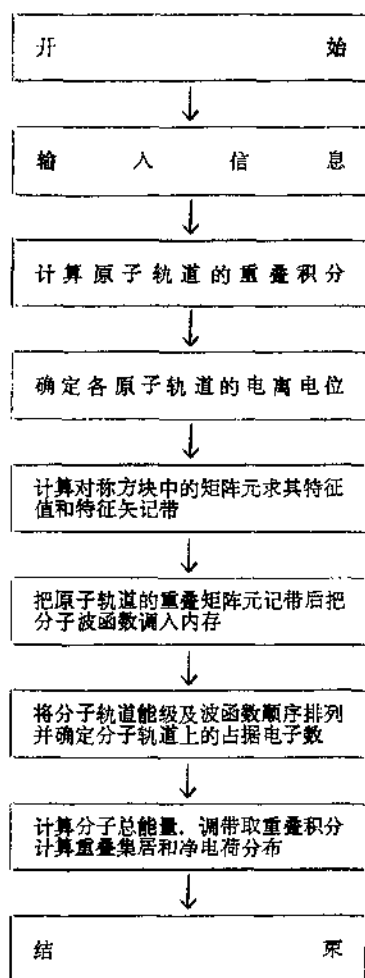
将SALC按所属表示分类,久期方阵约化为按对称分类的对角方块矩阵。其形式如右图所示:



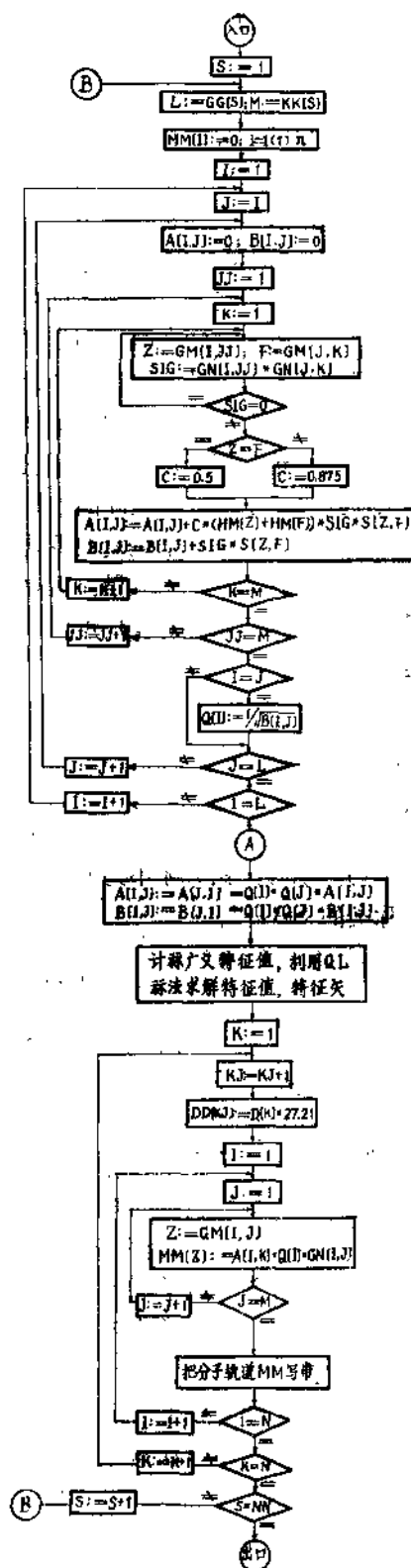
解每个方块的久期行列式，可得到每一对称类的分子轨道能级及波函数，这使久期行列式的阶数得到了降低。

在按对称分类的各方块的久期行列式中，矩阵元内包含的函数往往是原子轨道的线性组合。EHMO法不忽略轨道间的重叠。所以计算每个SALC的归一化常数时要计算各轨道间的重叠积分。每个方块中的SALC是在计算该方块时以信息的形式输入，其标号要对应于以原子轨道为基的重叠矩阵元。

每个方块的特征值和特征矢求出后随即送至外存。待所有方块皆计算完毕后，再把所有的特征矢（也就是分子波函数）和原子轨道的重叠积分由外存调入，比较分子轨道能级及计算分子总能量、重叠集居和电荷分布等数据。计算框图如下：



计算对称方块的细框图如下：



三 程序使用说明

本程序可供对具有对称性的分子进行计算,适用于除含 f 电子外的所有元素。输出数据有对称轨道及其能级、分子总能量、分子波函数、电荷分布及重叠集居等。

输入数据:

(1) 信息: NA, N, M, NN ;

其中 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。

NN : 对称块的总数。

(2) 分子坐标:

$AN_1, X_1, Y_1, Z_1, u_1,$

$AN_2, X_2, Y_2, Z_2, u_2,$

.....

$AN_p, X_p, Y_p, Z_p, u_p;$

其中 AN_i : 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 : 在轨道指数或电离电位数据中,从 u_i 开始的数据属于第 i 号原子。

P : 分子中所含原子的个数。

(3) 轨道指数和电离电位:

$Mu_1, Mu_2, \dots, Mu_M;$

$CI_1, CI_2, \dots, CI_M;$

其中 Mu_i : 不同原子轨道的轨道指数。

CI_i : 不同原子轨道的电离电位。单位 e. v.

(4) 对称块的信息: GG, KK, GM, GN ;

其中 GG : 每一对称块的阶数也就是 SALC 的个数。

KK : 对称块内各 SALC 中所含原子轨道的最大数目。

GM : SALC 中各原子轨道的序号。

GN : SALC 中各原子轨道前的符号及系数。

四 计算结果的验证

我们分别用原程序及本程序对属 O_h 群的 RuN_6 分子的计算结果见附表。

敬谢: 吴永化同志在程序编制方面给予了热情的协助。何安邦、王人虎、孙培松等同志皆先后参加了部分工作。计算是在大连铁道学院 TQ-16 机器上完成的。特此一并表示感谢。

参 考 文 献

- (1) 吴永化、徐荫晨、何安邦, "ELIMO 计算程序" (中国科学院催化学术会议资料, 1978 年)。
- (2) 科顿著, 刘春万等译, "群论在化学中的应用", 科学出版社, 1975。

附表

程序	轨道	能量	净电荷	重量	架	居
原程序	-27.231404 -24.815598 -13.377988 -13.344760 -12.727413 -12.414582 -7.599906 -5.782136 35.487229	-25.574017 -24.815599 -13.377988 -13.344760 -12.774885 -12.414582 -12.403157 -7.599906 27.490376	$Ru : 7.220031$ $N(1) : 1.203338$ $N(2) : 1.203338$ $N(3) : 1.203338$ $N(4) : 1.203338$ $N(4) : 1.203338$ $N(5) : 1.203338$ $N(6) : 1.203338$	$Ru-N(1):0.165746$ $Ru-N(2):0.165746$ $Ru-N(3):0.165746$ $Ru-N(4):0.165746$ $Ru-N(5):0.165746$ $Su-N(6):0.165746$ $N(1)-N(2):0.027819$	$N(1)-N(3):0.027819$ $N(1)-N(4):0.002667$ $N(1)-N(5):0.027819$ $N(1)-N(6):0.002667$ $N(1)-N(3):0.027819$ $N(2)-N(4):0.027819$ $N(2)-N(5):0.002667$	$N(2)-N(6):0.027819$ $N(3)-N(4):0.027819$ $N(3)-N(5):0.027819$ $N(3)-N(6):0.002667$ $N(4)-N(5):0.027819$ $N(4)-N(6):0.027819$ $N(5)-N(6):0.027819$
本程序	-27.23140 -13.55193 35.48732 -25.57402 -13.34476 -12.40316 27.49037 -12.41458 -13.37799 -12.77488	-24.81560 -12.72741 35.3214 -25.57402 -13.34476 -12.40316 27.49037 -12.41458 -13.37799 -12.77488	$E_g :$ $T_{1u} :$ $T_{1g} :$ $T_{2g} :$ $T_{2u} :$	-24.81560 -12.72741 -5.78214 -25.57402 -13.34476 -12.40316 27.49037 -12.41458 -13.37799 -12.77488	同上	同上