

分子建模与模拟导论

王延颀

2012 年 10 月 17 日

4. 基组 (Basis Set)

一个分子轨道函数可以用一系列基函数展开

$$|\phi_i\rangle = \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} |\chi_{\alpha}\rangle \quad (4.1)$$

基组对于计算精度的影响主要取决于两个因素：1) 泛函形式是否接近实际波函数；2) 基函数集合的大小。

4.1. STO 与 GTO

两种基函数的泛函形式：

1) Slater Type Orbitals (STO): $\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}$

2) Gaussian Type Orbitals (GTO): $\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}$
 $= Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2}$

其中 N 为归一化常数, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 为球谐函数, l_x, l_y, l_z 为轨道角动量分量。

GTO 对于核子附近和远距离的描述都不如 STO, 一般需要三倍大的集合描述同一波函数。但是 GTO 积分计算简单快速, 所以总体效率更高。一般 GTO 的中心点选在核子上, 但偶尔也会放在化学键中点等处。

4.2. 基组的大小

- 1) Minimum basis set: 刚好能容纳所有电子自由度的大小。
- 2) Double Zeta (DZ), Triple Zeta (TZ), Quadruple Zeta (QZ), Quintuple Zeta (5Z), 6Z, ...
- 3) Double Zeta plus Polarization (DZP): 加入极化函数
- 4) Triple Zeta plus Double Polarization (TZ2P)

4.3. 缩减的基组 (Contracted Basis Sets)

因为内部电子对总能量的贡献很大, 但是对很多关心的性质贡献很小, 所以固定它们的自由度可以大大减少计算量。

Primitive GTO (PGTO): 所有基函数的全集。

Contracted GTO (CGTO): PGTO 的线性组合以缩小集合大小:

$$|\chi(\text{CGTO})\rangle = \sum_i^k a_i |\chi_i(\text{PGTO})\rangle \quad (4.2)$$

基组的缩减方式分为两类:

1) Segmented Contraction。例如:

$$\begin{aligned} |\chi_1(\text{CGTO})\rangle &= \sum_{i=1}^6 a_i |\chi_i(\text{PGTO})\rangle \\ |\chi_2(\text{CGTO})\rangle &= \sum_{i=7}^9 a_i |\chi_i(\text{PGTO})\rangle \\ |\chi_3(\text{CGTO})\rangle &= |\chi_{10}(\text{PGTO})\rangle \end{aligned}$$

2) General Contraction。例如:

$$\begin{aligned} |\chi_1(\text{CGTO})\rangle &= \sum_{i=1}^{10} a_i |\chi_i(\text{PGTO})\rangle \\ |\chi_2(\text{CGTO})\rangle &= \sum_{i=1}^{10} b_i |\chi_i(\text{PGTO})\rangle \\ |\chi_3(\text{CGTO})\rangle &= \sum_{i=1}^{10} c_i |\chi_i(\text{PGTO})\rangle \end{aligned}$$

4.4. Segmented Contraction

4.4.1. Pople Style Basis Sets

1) STO- n G: 包括 n 个 PGTO 的 STO 的 minimum basis set。PGTO 中的指数由拟合 STO 函数得到。最常用的是 STO-3G, 精度和计算量都适中。

2) k - nlm G: 价电子波函数分为两或三部分。

k : PGTO 的数目用以描述内层电子波函数。

nl : 价电子波函数分为两部分, 分别用 n 和 l 个 PGTO 表示。

nlm : 价电子波函数分为三部分, 分别用 n, l , 和 m 个 PGTO 表示。

例如: 3-21G, 6-31G, 6-311G。

还可以在 G 的前面加一个 + 表示对非氢原子加扩散函数, 再加一个 + 表示对氢原子也加扩散函数。G 后面的括号内表示对非氢原子和氢原子加极化函数。最大的基组为 6-311++G (3df, 3pd)。例如 6-31G* = 6-31G (d), 6-31G** = 6-31G(d,p)。例外: 3-21G* 因为基组太小, 只对第二行元素加上 d 轨道元素。

4.4.2. Dunning-Huzinaga Basis Sets (DH)

与 Pople Style 的区别只在于 s 和 p 轨道函数的指数项系数是不同的变量, 所以自由度更大, 但是计算更费时。Pople 和 DH 类型基组的好处在于有大量的计算测试结果, 所以对基组的性能和精确度有较好的把握。

4.4.3. Dunning-Huzinaga Basis Sets (DH)

1) MINI- i ($i = 1-4$): 3 个 PGTO 构成的 2s CGTO 和 i 个 PGTO 构成的 1s 和 2p CGTO 的 minimum basis sets。一般比 STO-3G 性能好一些。

2) MIDI- i : 与 MINI- i 的区别在于外层价电子波函数的集合没有缩减。

3) MAXI- i : 4 个 PGTO 构成的 2s CGTO 和 5-7 个 PGTO 构成的 1s 和 2p CGTO。

4.5. General Contraction

4.5.1. Atomic Natural Orbitals (ANO) Type Basis Sets

用 CISD 计算得到的 natural orbitals 把大量的 PGTO 约化成少数 CGTO。好处在于这一约化过程能自动产生大小平衡的基组, 缺点在于需要大量的 PGTO 以获得收敛的轨道函数解。

4.5.2. correlation consistent (cc) Basis Sets

对于电子关联有相似贡献的轨道函数放在一起考虑, 而不是一类 (如 d-) 函数采用同一种泛函。所以极化函数的归类为: 1d, 2d1f, 3d2f1g。按最终缩减后的函数个数编号: cc-pVDZ (correlation consistent polarized Valence Double Zeta), cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z。还可以加上扩散函数 (小指数项), 标识前加上前缀 aug-, 如 aug-cc-pVDZ 多出 1s-, 1p-, 1d- 扩散函数。还可以再加上紧致函数 (tight functions) (大指数项), 着重于精确计算内部-内部和内部-价电子之间的关联, 标识为 cc-pCVXZ ($X=D, T, Q, 5$)。cc-pCVDZ 有 1s- 和 1p- tight functions, cc-pCVTZ 有 2s2p1d, cc-pCVQZ 有 3s3p2d1f, cc-pCV5Z 有 4s4p3d2f1g。

4.6. 赝势 (Pseudopotential)

也称为有效核势(Effective Core Potential, ECP), 即内部电子自由度用经典势函数代替, 只有价电子用量子方法计算。用以解决两个问题:

- 1) 对能量贡献很大的内部电子对于化学问题一般不重要, 但是占用大量计算时间;
- 2) 对于元素周期表中下半部分的元素, 相对论效应变得重要。

产生 ECP 的步骤:

- 1) 用相对论 (狄拉克方程) 的电子结构方法计算出高质量的电子波函数;
- 2) 用对内外电子一致的“赝轨道”代替价电子轨道;
- 3) 把内部电子的轨道函数数值离散化;
- 4) 用一个高斯函数去拟合离散化的轨道函数: $U_{ECP}(r) = \sum_i a_i r^{n_i} e^{-d_i r^2}$, 一般取 2~7 个高斯函数。