

SIBM/1 —— 一个量子化学的从头计算法程序

吴伟雄 江寿平

(上海生物化学研究所)

SIBM/1 是为量子化学和量子生化用的、一个通用的采用 Gauss 函数的、用 Fortran 语言编写的从头计算法程序。本程序可进行闭壳层及开壳层 s , p 及 d 原子轨道基函数的计算。

本程序的主要特点是计算速度快, 超过国际上通用的 Gaussian 70 程序。

为了提高计算速度, 我们做了如下几方面的努力:

(1) 把群论应用到电子排斥积分及其它积分的求值中去, 使得值为零及值相同的积分不必计算, 对于对称性好的分子可省去很多时间。

(2) 在计算电子排斥积分时, 4 个壳层一组的积分同时求值, 因而在理想情况下, 256 个不同积分的公共部分可一次求值, 这种方法对

重原子多的场合尤其有效, 其计算速度可提高 K 倍 (K 是逼近 Slater 轨道的 Gauss 函数个数)。

(3) 在只涉及 s , p 轨道 (如有机分子) 的场合, 我们推导出的一组排斥积分的快速计算公式, 计算结果说明速度大为提高。

(4) 在自洽迭代中形成 Fock 矩阵时, Fock 矩阵用一维数组代替, 在不增加存贮器的情况下成倍提高 Fock 矩阵的形成速度。

(5) 采用松弛迭代方法: $F_{nH} \leftarrow W * F_{n+1} + (1 - W) * F_n$, 提高收敛速度及计算稳定性。

由于应用如上的方法, 计算速度比 Gauss 70 提高了, 如用本程序计算甲烷分子 (CH_4) 只要 80 秒 (采用 STO-3G), 而用 Gaussian 70 需要 90 秒。

下面是一些计算的结果。

分子/离子	结构参数	总能量 (a.u.)	集居数	偶极矩 (德拜)	时间(秒)
FH	(STO-3G)	-98.57272 (-98.57285)	F:9.1922 H:0.8077	1.2518	55.532
FH	(STO-3G)	-98.19157 (-98.19185)	F:8.5601 H:0.4398	3.0502	58.361
CH_4	(STO-3G)	-38.57147 (-38.57191)	C:6.415 H:0.896	0	34.743
CH_4	(STO-3G)	-39.72627 (-39.72686)	C:6.263 H:0.934	0	82.061 (90)
OH_2	(STO-3G)	-74.96564 (-74.96590)	O:8.330 H:0.835	1.7052	84.878
OH_2^+	(STO-3G)	-74.66901 (-74.66974)	O:7.883 H:0.559	3.026	88.776

注: 括号内的结果引自 *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 93, 6380, 1971。用 Acos-300 计算机计算。

[本文于 1981 年 3 月 22 日收到]