

半经验 CNDO/2 晶体轨道法的程序设计及算例

肖 奕* 陈 润 生

(中国科学院生物物理研究所, 北京)

自洽场晶体轨道法 (SCF Crystal Orbital (CO) Method) 是为了研究聚合物和生物大分子的结构发展起来的一种量子化学方法。为了开展这方面的研究, 我们最近自己编写了半经验 CNDO/2 晶体轨道法的程序, 并以聚乙烯为例进行了计算。

算 法

对于一维的周期聚合物链。其单电子波函数为^[1]:

$$\psi_n(k, r) = (2N + 1)^{-1/2} \times \sum_{q=-N}^N \sum_{l=1}^g \exp(ikqa) C_{l,n}(k) \chi_l^q(r - R_{l,q})$$

其中 n 是带数, k 为波数。 $2N + 1$ 和 g 分别为一维链的晶胞数和每个晶胞中原子轨道数, $C_{l,n}(k)$ 为展开系数, $\chi_l^q(r - R_{l,q})$ 为第 q 个晶胞(相对 $q = 0$ 的参考晶胞而言) 内位矢为 $R_{l,q}$ 的原子的第 l 个 Slater 型原子轨道, a 为晶胞平移周期。当 $N \rightarrow \infty$ 时, 考虑到链的平移对称性, 并引入循环周期边界条件, 聚合物的本征方程为^[1]:

$$\mathcal{F}'(k) \mathcal{C}_n(k) = \varepsilon_n(k) \mathcal{S}(k) \mathcal{C}_n(k)$$

其中 $\mathcal{F}'(k)$ 和 $\mathcal{S}(k)$ 分别为 Fock 矩阵和重叠积分矩阵, $\mathcal{C}_n(k)$ 为系数矩阵, $\varepsilon_n(k)$ 为本征能量。在上式中 $\mathcal{F}'(k)$ 可表为^[1]:

$$\mathcal{F}'(k) = \sum_{q=-N}^N \exp(ikqa) \mathcal{F}(q)$$

这里 $\mathcal{F}(q)$ 给出参考晶胞与第 q 个晶胞的相互作用, 其矩阵元为^[1]:

$$F_{rs}(q) = \langle x_r^0 | \hat{F} | x_s^q \rangle$$

在上面的 $\mathcal{F}'(k)$ 展开式中, 求和的上下限 N 是趋向无穷大的, 也就是把无穷远晶胞与

参考晶胞的相互作用都包括在 $\mathcal{F}'(k)$ 中, 这在实际计算中是不可能的。但是, 我们可以对 N 取有限值。因为当两个晶胞相距一定远时, 其相互作用可以忽略不计, 即当 N 取某一值时, q 大于 N 的 $\mathcal{F}(q)$ 引起的 $\mathcal{F}'(k)$ 的变化可以忽略不计, 也即能带结构达到稳定。在算例中我们讨论了不同的 N 值对能带结构的影响。

在 CNDO/2 近似下, Fock 矩阵元的具体形式为(采用 Pople 的标准符号^[2]):

$$F_{\mu\mu}(0) = -\frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu}) + \left[(P_{AA}(0) - Z_A) - \frac{1}{2} (P_{\mu\mu}(0) - 1) \right] \gamma_{AA}(0)$$

$$+ \sum_{q=-N}^N \sum_{B(A \neq q=0)} (P_{AB}(0) - Z_B) \gamma_{AB}(q) \quad \mu \in A$$

$$F_{\mu\nu}(0) = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}(0) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}(0) \gamma_{AB}(0)$$

$$\mu \neq \nu, \mu \in A, \nu \in B$$

$$F_{\mu\nu}(q) = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}(q) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}(q) \gamma_{AB}(q)$$

$$\mu \in A, \nu \in B, A = B \text{ 或 } A \neq B, \mu = \nu$$

$$\text{或 } \mu \neq \nu, q \neq 0.$$

所有重叠积分和库仑积分的计算都按照 Pople 等^[2] 的方法进行。但对于参考晶胞和其它晶胞间的积分, 后者的局部原子坐标要进行适当旋转^[3]。在上式中, $P_{\mu\nu}(q)$ 为电荷-键级矩阵, 其定义为^[1]:

$$P_{\mu\nu}(q) = \frac{a}{\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \sum_{n=1}^{n^*} C_{n\mu}(k) C_{n\nu}(k)^* e^{-ikaq} dk.$$

式中 n^* 为占有带数。对上式的计算, 我们采用

* 现工作地址: 武汉华中工学院物理系。

了8点高斯型数值积分。由于 $\mathcal{F}'(k)$ 为复厄米矩阵, 我们先用酉变换把它变为三对角实矩阵。再求实三对角阵的本征值和本征函数, 最后再把本征函数进行反变换, 得到原复厄米矩阵的本征函数。为加速迭代收敛, 我们采用了前两次迭代的电荷-键级矩阵的矩阵元的线性迭加, 做为下一次迭代的电荷-键级矩阵对应矩阵元。当相邻两次迭代的电荷-键级矩阵的所有对应矩阵元的差小于 10^{-3} 时, 我们认为迭代达到自洽。即收敛标准为:

$$|P_{\mu\nu}^{(n+1)}(q) - P_{\mu\nu}^{(n)}(q)| < 10^{-3}$$

式中上标 n 和 $n+1$ 分别表示第 n 次和第 $n+1$ 次迭代。

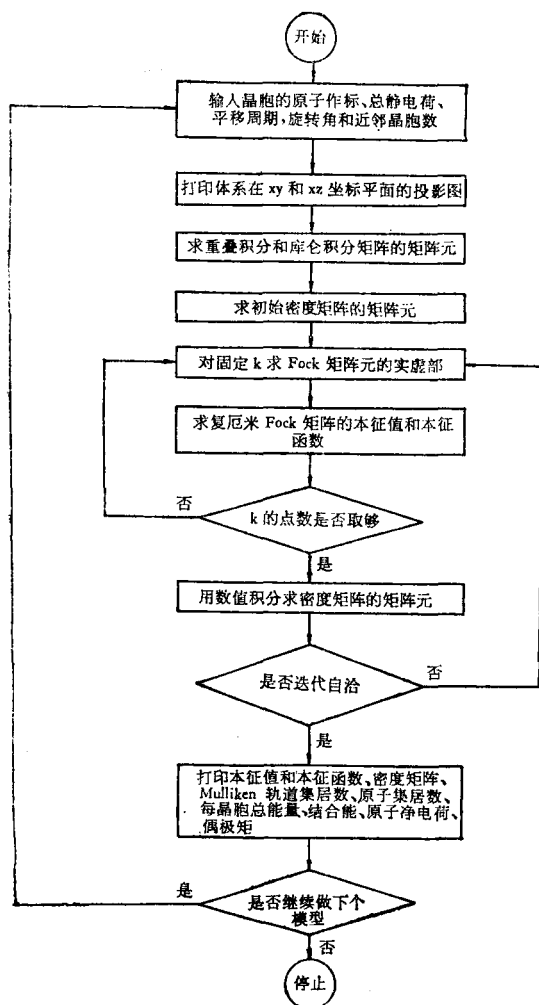


图1 CNDO/2 CO 程序框图

程序框图

自编的 CNDO/2SCF CO 程序, 利用了 SCF CNDO/2 MO 闭壳层程序的逻辑结构, 但

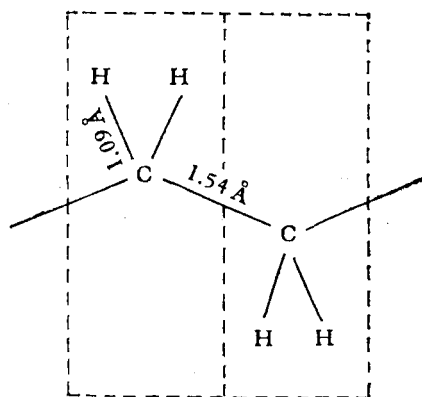


图2 聚乙烯的几何参数和晶胞
(每个虚线框所示部分为一晶胞)

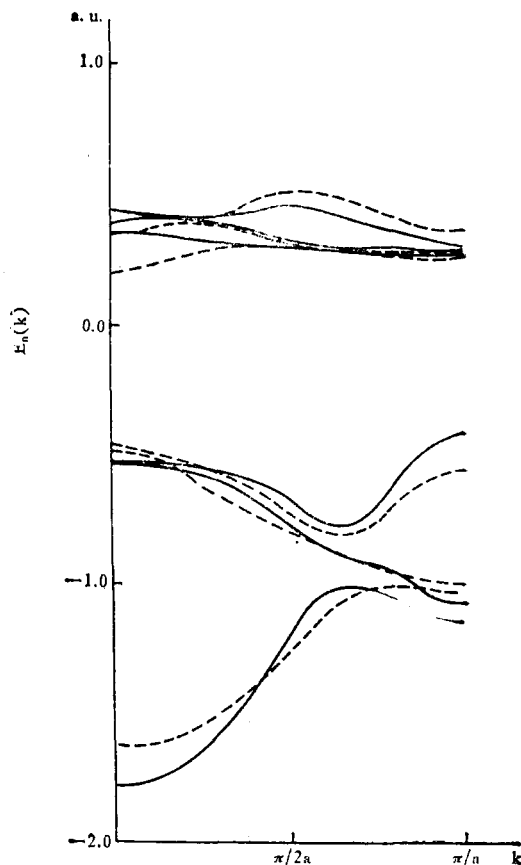


图3 CNDO/2 CO 法计算的聚乙烯的色散曲线
—— $N=1$ $N=6$

表 1 对于不同晶胞数 (N) 所计算的聚乙烯能带的极限值 ($E_{\min}$ 和 $E_{\max}$) 以及对应的带宽*

带数 N	1			2		
	$E_{\min}(\text{k. a})$	$E_{\max}(\text{k. a})$	ΔE	$E_{\min}(\text{k. a})$	$E_{\max}(\text{k. a})$	ΔE
1	-1.636(0)	-1.017($3\pi/4$)	0.619	-1.014(π)	-0.495(0)	0.519
2	-1.767(0)	-1.036($3\pi/4$)	0.731	-1.078(π)	-0.551(0)	0.527
3	-1.782(0)	-1.02($3\pi/5$)	0.756	-1.080(π)	-0.549(0)	0.531
4	-1.782(0)	-1.026($3\pi/5$)	0.756	-1.080(π)	-0.550(0)	0.530
5	-1.783(0)	-1.027($3\pi/5$)	0.756	-1.080(π)	-0.550(0)	0.530
6	-1.783(0)	-1.027($3\pi/5$)	0.756	-1.080(π)	-0.550(0)	0.530

带数 N	3			4		
	$E_{\min}(\text{k. a})$	$E_{\max}(\text{k. a})$	ΔE	$E_{\min}(\text{k. a})$	$E_{\max}(\text{k. a})$	ΔE
1	-0.601($3\pi/5$)	-0.478(0)	0.323	0.198(0)	0.298($\pi/2$)	0.100
2	-0.753($3\pi/5$)	-0.413(π)	0.340	0.256(π)	0.348(0)	0.092
3	-0.751($3\pi/5$)	-0.430(π)	0.321	0.256(π)	0.348(0)	0.092
4	-0.751($3\pi/5$)	-0.430(0)	0.321	0.256(π)	0.348(0)	0.092
5	-0.751($3\pi/5$)	-0.430(0)	0.321	0.256(π)	0.348(0)	0.092
6	-0.751($3\pi/5$)	-0.430(0)	0.321	0.256(π)	0.348(0)	0.092

带数 N	5			6		
	$E_{\min}(\text{k. a})$	$E_{\max}(\text{k. a})$	ΔE	$E_{\min}(\text{k. a})$	$E_{\max}(\text{k. a})$	ΔE
1	0.283(π)	0.391($\pi/4$)	0.108	0.362(π)	0.513($3\pi/5$)	0.151
2	0.279(π)	0.395($\pi/4$)	0.072	0.297(π)	0.449($\pi/2$)	0.152
3	0.279(π)	0.395($\pi/4$)	0.072	0.306(π)	0.435($\pi/2$)	0.129
4	0.279(π)	0.395($\pi/4$)	0.072	0.306(π)	0.436($\pi/2$)	0.130
5	0.279(π)	0.395($\pi/4$)	0.072	0.307(π)	0.436($\pi/2$)	0.131
6	0.279(π)	0.395($\pi/4$)	0.072	0.307(π)	0.436($\pi/2$)	0.131

* 表中括号内的数值为能级对应的波数; ΔE 为带宽。所有能量单位为 a. u.

除分子程序是直接利用的外, 其它部分全是自己编写的。图 1 是程序框图。

程序的调试和计算都是在日本 ACOS-400 计算机上进行的。

算 例

算例中所用的聚乙烯的几何结构和晶胞如图 2 所示。所有键角都采用四面体构型。表 1 和

表 2 对于不同晶胞数 (N) 所计算的聚乙烯的电荷密度

N	H	C
1	1.002	3.996
2	1.006	3.989
3	1.006	3.988
4	1.006	3.988
5	1.006	3.988
6	1.006	3.988

单位: a. u.

表 2 分别为 N 取 1 到 6 的值时, 聚乙烯的能带结构和电荷密度。表 1 中 $E_{\max}$ 和 $E_{\min}$ 分别为能带上边和下边的能量值。表 3 是聚乙烯单位晶胞的总能量。图 3 给出了 $N=1$ 和 $N=6$ 聚乙烯的色散曲线。

与 Fujita^[4] 等人的 CNDO/2 CO 计算的结果相比, 禁带宽度、能带位置、原子电荷和总能量都几乎相等。他们给出的禁带宽度约为

表 3 对不同晶胞数 (N) 所计算的聚乙烯的总能量

N	E_{tot}
1	-8.707
2	-8.686
3	-8.688
4	-8.688
5	-8.688
6	-8.688

单位: a. u.

19eV, 原子电荷密度C原子为 3.987(a. u), H 原子为 1.006(a. u), 总能量为 -236.403eV。禁带宽度的值说明聚乙烯是良绝缘体, 这与实验是一致的^[5]。

从表 1 和表 2 中可以看出, N 取得是否合适, 直接影响能带结构。 $N=1$ 和 $N=6$ 的能级位置相差最大的为 0.147a. u., 这相当于约 4.0eV; 碳原子和氢原子上电子密度分别相差 0.008 和 0.004a. u.; 单位晶胞总能量相差 0.019a. u. (0.517eV)。由于采用了 10^{-3} 的收敛标准, 我们认为所有能级和电子密度的值在小数点后三位数字不再变化时能带结构达到稳

定。对聚乙烯, 取 $N=5$ 就可以了。当然, N 的取值是随聚合物的不同而不同的。

参 考 文 献

- [1] Del Re, G., Ladik, J., and Biczó, G.: *Phys. Rev.*, **155**, 997, 1967.
- [2] Pople, J. A. and Beveridge, D. C.: "*Approximate Molecular Orbital Theory*", McGraw-Hill, New York, 1970.
- [3] Böhm, M. C.: *Theor. Chim. Acta*, **62**, 351, 1983.
- [4] Fujita, H. and Imamura, A.: *J. Chem. Phys.*, **53**, 4555, 1970.
- [5] Ramsey, N. W.: *Nature*, **172**, 214, 1953.

[本文于 1984 年 8 月 25 日收到]

记录图形对比翻转的视网膜电图可用皮肤电极

记录视网膜电图 (Electroretinogram, 简称 ERG) 和图形对比翻转的视网膜电图 (Pattern reversal electroretinogram, 简称 PERG), 目前国内临床单位仍多采用角膜接触镜电极, 只有少数研究单位开始使用金箔挂钩电极, 但还没有见到采用皮肤电极的报道。最近 (1985 年) 美国的哥伦布儿童医院眼科系 L. E. Leguire 和 G. L. Rogers 报道了他们应用皮肤电极记录 PERG 获得成功的消息。这将给临床眼科检查和眼病患者 (特别是患儿) 带来方便和益处。

PERG 是由垂直方波光栅 (vertical square-wave-grating) 或棋盘格 (Checkerboards) 等图形对比的瞬间翻转所引起的一种视网膜电图。一般认为, PERG 的变化可以反映出视网膜神经节细胞的活动情况。记录 PERG, 在国外一般也是采用角膜接触镜电极或金箔电极。采用皮肤电极记录闪光 ERG 已获得成功 (Nakamura, 1975), 但还没有人用它来记录 PERG, 这可能是因为 PERG 振幅太小的缘故。

Leguire 和 Rogers 把直径 1 厘米的银-氯化银的脑电圆杯状电极, 放在受试者左 (或右) 眼下眼眶的皮肤上, 右 (或左) 眼用不透光的黑片遮盖住。参考电极放在前额中线皮肤上, 接地电极夹在右 (或左) 耳垂上。为了使皮肤接触电极处的阻抗保持最小, 先用 isopropyl alcohol 把局部皮肤洗净, 然后用 Hewlett Packard Redux 软膏摩擦皮肤 20 秒钟。把电极稍稍加温, 内面涂上 Redux 软膏, 再把电极放入充满 Grass ECZ 电极乳脂的容器内使之彼此接触两分钟, 这样可使电极之间的电位差减到最小。最后把制备好的电极放在准备好的局部皮肤上, 用微孔外科胶贴牢, 再用一窄条绝缘胶贴贴在记录电极和参考电极上以减少噪声的干扰。

电极的平均阻抗要求在 1.5—5 K 之间。作者用棋盘格图形作为刺激, 方格大小为 2.0° 视角, 对比度为 82%, 黑—白翻转速率为 10 赫芝。用此法, 在视力正常或校正到正常的三名成人眼上首次记录到了 PERG, 其振幅约为 1.5 微伏, 只相当于其它研究者用角膜接触镜电极所记录到 PERG 平均振幅 4—5 微伏的三分之一。并观察到, 随着垂直方波光栅空间频率的增加, PERG 的振幅加大, 这与其它研究者用角膜接触镜电极所得到的结果 (PERG 的振幅随着光栅空间频率的增加而减小) 相反, 这可能与神经节细胞对空间频率的选择有一定的敏感范围有关。当图形的对比度从 82% 降低到 27% 时, PERG 的振幅约下降 50%。另外, 作者用皮肤电极记录 PERG 还证明了有“眼之间传递” (“interocular transfer”) 的现象。即把两个皮肤电极分别放在左、右眼下眼眶的皮肤上, 然后用双眼观察刺激图形, 这样记录到的 PERG 的振幅, 两眼相差无几 (一只眼为 1.62 微伏, 另一只眼为 1.77 微伏); 若用单眼观察刺激图形时, PERG 的振幅在观察眼为 1.69 微伏而在遮盖眼为 1.01 微伏, 即 PERG 有 60% 传递到了对侧眼 (另外两个受试者分别为 68% 和 74%); 当双眼都遮盖时就记录不出 PERG 了。

总之, 用皮肤电极记录的 PERG, 能敏感地反映出由于刺激图形的空间频率和对比度的改变所引起的视网膜功能的变化, 因此应进一步开展此种方法的研究和推广应用。

[Leguire, L. E. et al.: *Vision Res.*, **25**, 867—870, 1985.]

生物物理所 马万禄编译]