

## 基底函數 (Basis Functions)

在上述的量化計算方法中都使用到分子軌域 (MO) 的觀念，一般而言，分子軌域是原子軌域的線性組合 (MO-LCAO)，而這些用來展開分子軌域的原子軌域 (AO) 稱為量化計算之基底函數 (basis functions)，在計算中同一種元素所使用的所有基底函數的集合我們稱為基底函數組 (basis set)。傳統上用來做多電子原子及雙原子分子計算的基底函數是所謂的 Slater-type orbital (STO)：

$$f_{\text{STO}} = N r^{n-1} e^{-Zr/a_0} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1)$$

STO 是類氫原子軌域的簡化，此處的  $Z$  稱為 orbital exponent， $N$  為 normalization constant，STO 可以正確的描述在原子核附近波函數的行為。在 HF 計算中每一個 MO 是以數個 STO 線性組合而成。但在多原子分子的計算時 STO 非常沒有效率，因此 Boys 等人在 1950 年代提出使用所謂的 Gaussian-type functions (GTO)：

$$f_{\text{GTO}} = N x^i y^j z^k e^{-Zr^2} \quad (2)$$

其中  $i, j, k$  為零或正整數， $Z > 0$  稱為 orbital exponent， $N$  為 GTO 之 normalization constant。當  $i + j + k = 0$  時稱為  $s$ -type GTO，當  $i + j + k = 1$  時稱為  $p$ -type GTO，當  $i + j + k = 2$  時稱為  $d$ -type GTO，依此類推。由 (29) 在同一個  $Z$  值下我們可以得到六種  $d$ -type GTO，通常的作法是將其線性組合成類似實數  $3d$  AO ( $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ) 的五個 GTO 而省略具有  $s$  對稱性的一個 GTO。式 (29) 之 GTO 也稱為所謂的 Cartesian Gaussian，其中 AO 在角度上的變化是以簡單的  $x, y, z$  函數來取代複雜 spherical harmonic 函數，在 exponential 項上是使用  $r$  平方而非 STO 中的  $r$  一次方。上述之 STO 及 GTO 都是以原子核為中心之 AO。使用 GTO 可以大幅簡化雙電子積分的計算，因為以二個不同原子為中心的 GTO 的乘積等於另一個以這二個原子之間的點為中心的 GTO。但為了能如 STO 一樣正確描述原子核附近波函數的行為，通常我們需要將數個 GTO 做線性組合成一個行為上類似 STO 函數的 contracted Gaussian-type function (CGTF)：

$$f_{\text{CGTF}} = \sum_l d_l g_l \quad (3)$$

其中  $g_l$  為以同一個原子為中心的數個 Cartesian Gaussian (29)，但具有不同的 exponents ( $Z$ )， $d_l$  為展開係數， $g_l$  也常被稱為所謂的 primitive Gaussians。用來描述一種原子的所有 CGTF 稱為基底函數或 basis set。對每一個原子而言，如果 CGTF 的數目與其在週期表中同週期原子可用之原子軌域數相同，則稱為 minimal basis set。比如說對碳原子而言，minimal basis set 會包含一個  $s$ -type 的 CGTF 描述  $1s$  orbital，另一個  $s$ -type

的 CGTF 描述  $2s$  orbital，另一組(3 個)  $p$ -type 的 CGTF 描述  $2p$  orbitals。量化歷史發展上非常有名的 STO-3G basis set 就是屬於這種 minimal basis set，其中每一個 CGTF 是利用三個 GTO 線性組合而成來模擬一個 STO AO。

Minimal basis set 所得的計算結果通常最好也只能算是做到定性的預測，要進一步增加準確度需要增加基底函數的量。所謂 double-zeta (DZ) basis set 是指對每一個可用的原子軌域而言使用二個 CGTF 來描述，使得計算上用到的基底函數之數目加倍，比如說 Dunning 及 Huzinaga 的 D95 basis set 就是屬於此類型。DZ basis set 會使計算量大量增加，一種折衷的辦法是只將價軌域改成 DZ，內層軌域維持 minimal basis set，因為內層軌域的貢獻通常在計算相對能量時會抵消掉。此種基底函數稱為 split-valence double-zeta basis set，如常見的 D95V, 3-21G, 6-31G 等。

常見的 3-21G, 6-31G 等基底函數組稱為 Pople-type basis set。在 3-21G 中，每一個內層電子 (core electron) orbital 是由三個 primitive Gaussians 所組成的一個 CGTF 來代表，每一個價電子軌域則是由二個 CGTF 來代表，其中一個 CGTF 是由二個 primitive Gaussians 所組成的，而另一個 CGTF 則是一個 exponent 絕對值最小的 uncontracted GTO。在 6-31G basis set 中情況也類似，每一個內層電子 (core electron) orbital 是由六個 primitive Gaussians 所組成的一個 CGTF 來代表，每一個價電子軌域則是由二個 CGTF 來代表，其中一個 CGTF 是由三個 primitive Gaussians 所組成的，而另一個 CGTF 則是一個 exponent 絕對值最小的 uncontracted GTO。

現在使用的基底函數同常會加上所謂的 polarization functions，也就是具有比價軌域更高的角動量量子數之 AO，比如說在所謂的 6-31G\* 或 6-31G(d) 的基底函數中，對於所有第二週期 (Li-Ne) 及第三週期 (Na-Ar) 的原子都加上了一組 uncontracted  $d$ -type GTO。加入 polarization functions 的目的是在分子的計算中較容易將電子的密度朝鍵結的方向極化，得到比較可靠的結構與能量。在所謂的 6-31G\*\* 或 6-31G(d,p) 的基底函數中，對於氫及氦原子也加入了一組  $p$ -type polarization GTO。在更精確的計算中，我們需要用到更大的基底函數，比如說 6-311G basis set 是一個 valence triple-zeta 的基底函數，對於所有第二週期原子每一個價電子軌域則是由三個 CGTF 來代表，其中一個 CGTF 是由三個 primitive Gaussians 所組成的，而另二個 CGTF 則是由二個 exponent 較小的 uncontracted GTO 所組成。同樣的，6-311G 也可加入極化函數形成如 6-311G\*\* 或 6-311G(d,p) 等基底函數。有時候多加入幾組極化函數對於能量及一些性質的預測會更為準確，例如 6-311G(2df,2pd) basis set 代表對第二週期及以後的原子加入二組  $d$ -type 及一組  $f$ -type 極化函數，並且對第一週期原子加入二組  $p$ -type 及一組  $d$ -type 極化函數。在研究陰離子、凡德瓦爾作用力、反應過渡態時由於電子雲分佈的範圍比較廣，我們常需要用到涵蓋空間較大的分子軌域，因此我們需要加入一些所謂的 diffuse functions，也就是 orbital exponents 的絕對值比較小的基底函數，例如 6-31+G\*、6-311+G\* 代表在 6-31G\* 或 6-311G\* basis set 中再加入一組  $s$ - 及一組

$p$ -type 的 diffuse functions，而 6-31++G\* 或 6-311++G\* 則代表對氫及氦也加入一組  $s$ -type 的 diffuse functions。通常對第一週期原子加入 diffuse functions 的效用並不明顯。

Dunning 等人自從 1989 年起發展了另外一個系列的基底函數組，稱為 correlation-consistent (cc) basis set (cc-pVnZ,  $n = D, T, Q, 5, 6$ )，他們著重的地方在於高階 correlation energy 的計算，以及外插至 complete basis set (CBS) limit 的收斂情形。在這些 basis sets 中，polarization function ( $p$ ) 是內含的，VDZ 代表 valence double-zeta, VTZ 代表 valence triple-zeta，依此類推。對第二週期及之後的原子而言 DZ 中含有  $d$  polarization functions，TZ 中含有  $d, f$  polarization functions，QZ 中含有  $d, f, g$  polarization functions，依此類推。對第一週期的原子而言 DZ 中含有  $p$  polarization functions，TZ 中含有  $p, d$  polarization functions，QZ 中含有  $p, d, f$  polarization functions，依此類推。這一類基底函數的 diffuse functions 可藉由加上 aug- (augmented) 的字頭來指定，比如說 aug-cc-pVDZ 是指原來的 cc-pVDZ basis set 中再在加上一組  $s, p, d$  diffuse functions。在使用高階理論 (如 MP4、QCISD(T)、CCSD(T) 等) 計算準確相對能量或要外插到 CBS limit 時，correlation-consistent basis sets 是較好的選擇。

通常進行量化計算時需要同時指定理論方法以及基底函數組，符號上一般是以 theory/basis 的方式表示，例如 HF/3-21G, MP2/6-31+G\*\*, CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 等。以計算相對能量而言 HF 方法所得的結果對基底函數的大小不太敏感，使用 valence double-zeta 以上的 basis set 通常沒有什麼幫助；然而計算 correlation energy 時，basis set 的品質就非常重要，在 MP2 的計算中，由 double-zeta 到 triple-zeta 通常相對能量通常會有顯著改進，而 polarization functions 也是得到準確能量所必需的，比如說一般常用的方法有 MP2/6-31+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p), MP2/aug-cc-pVDZ, MP2/aug-cc-pVTZ, MP4SDQ/aug-cc-pVTZ。對於更高階的理論如 CCSD(T), QCISD(T) 等，一定要搭配上很好的基底函數組 (如 aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ 等) 才可以充分發揮效能。近來的研究也發現，使用較大的基底函數組搭配較新的 Hybrid-DFT 也會得到較好的結果，比如說 B3LYP, B98 使用 6-311+G(3d2f,2pd) basis set 的結果通常會遠比使用 6-31+G(d) 來的好；非常準確的 M06-2X functional 從一開始就是設計用來搭配 MG3s (類似 6-311+G(3df,p)) 基底函數組，若使用 6-31+G(d,p) 結果會明顯較差。

胡維平

國立中正大學

化學暨生物化學系

© Copyright 2012