第 54 卷 第 4 期 2005 年 4 月
1000-3290/2005/54(04)/1762-09

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.54,No.4,April,2005
©2005 Chin. Phys. Soc.

密度泛函交换关联势与过渡金属化合物光学非线性的计算研究*

张明昕 吴克琛† 刘彩萍 韦永勤

(中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室,福州 350002)

(2004 年 7 月 15 日收到;2004 年 10 月 28 日收到修改稿)

在优化几何构型的基础上,对一系列强关联过渡金属化合物,采用密度泛函理论方法中各种交换关联势计算了电子偶极矩、一阶光学极化率和一阶光学超极化率.考虑基组和频率影响,对比从头算 MP2,HF 方法及实验值,评价了各种交换关联势的计算表现.在此基础上,讨论新的混合密度泛函交换关联势,以提高密度泛函理论方法计算含有过渡金属体系非线性光学性质的精度.

关键词:密度泛函方法,过渡金属化合物,非线性光学

PACC:7115M,7280G,4265

1. 引 言

经几十年发展,测定非线性光学(NLO)性质的实验技术已渐趋成熟[1—5],同时此领域的理论计算研究广泛地见诸报道[6—19],采用的计算方法包括第一性原理的从头计算(如 HF,MP2)、组态相互作用(CI)、耦合簇(CC)、多组态自洽场(MCSCF)、半经验方法(如 ZINDO,AM1)以及近来发展迅速的密度泛函理论(DFT)方法.

对于有机小分子的电子偶极矩 μ,一阶光学极化率 α,一阶光学超极化率 β,包含电子相关作用的高精度方法(如 MPn 方法)的计算值已相当接近实验值[6,7],然而对于更大的体系还必须考虑实际可行的计算量.此时 DFT 方法无疑是合适的选择,它不仅包含了电子相关能矫正,且计算量大大减少,其结果也与高精度的 MPn 方法接近.这鼓励了人们把 DFT 方法应用到更大体系的 NLO 性质的研究上,尤其是 NLO 性质显著的过渡金属有机化合物及其簇合物[8,10,11,13].

由于过渡金属存在电子强关联效应及体系结构较大的因素,用 DFT 方法计算这类体系 NLO 系数的精度,有赖于选择能够准确描述金属簇合物电子低激发态性质的交换关联(exchage-correlation,简称 XC)势函数.目前的金属簇合物非线性光学性质的 DFT 计算报道,往往简单地使用 BLYP,B3LYP 或 LSDA 等中的一种,对 XC 势函数缺乏综合的评估和分析.本文拟在这方面以三种有代表性的单核金属簇合物分子为计算模型,与实验测量值以及从头算的 HF 和 MP2 方法结果进行对比,评估 DFT 方法中各种 XC 势函数对计算 μ,α 和 β 的有效性.

NLO 系数的理论计算结果和实验值常有差异,尤其是 β 值.引起差异的因素很多,例如溶剂效应,除了小分子可以在气相测量,较大分子的 NLO 系数大都在液相测得,而理论计算通常模拟真空气相条件,两者的条件不同,因此结果必然有所差异.即便如 PNA(对硝基苯胺)这样一个简单的有机分子,Stahelin 等[18] 对它的 β 值溶剂效应的研究表明:由于溶剂极性的影响,其实验外推静态 β 值范围可在 937.6—1828.9 a.u. 之间.为了避免溶剂效应的影响,本文实验数据采用 Cheng 等[5] 在弱极性溶剂中的 EFISH 实验,尽量减小了溶剂极性的干扰.另外,实验所用的激光波长一般在 1064 或 1910 nm,远离分子的最低激发态吸收波长(数百纳米),因此实验值比计算所得静态值不应超出太多,基本在同一数量级.和其他许多文献一样,本文主要考虑分子的电

* 国家自然科学基金重大项目(批准号:90203017)和国家自然科学基金(批准号:20173064)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail:wkc@ms.fjirsm.ac.cn

致静态光学极化率,不考虑分子振动对光学极化率的影响.

2. 理论和计算方法

目前各种文献关于 NLO 系数的定义常不一致,本文的定义将采用 Willetts 等[19] 的建议,对诱导偶极矩 μ_{ind} 作完整的 Taylor 级数展开,即

$$\mu_{ind} = \mu_0 + \alpha^T F + \frac{1}{2!}\beta^T F^2 + \frac{1}{3!}\gamma^T F^3 + \cdots, \quad (1)$$

式中,μ_0,α, β, γ 分别表示分子静态电子偶极矩、一阶光学极化率、一阶光学超极化率和二阶光学超极化率,上标 T 表示各系数的推导遵循完整 Taylor 级数展开形式,然而 EFISH 实验使用的相应公式往往省略 Taylor 展开系数,这种展开式系数的差异造成 β 实验值必须乘以常数因子 6 才可与理论计算值进行对比,详细过程见文献[19].

假设 β_{ijk} 的 Kleinman 对称性成立[20],本文计算总 β 值采用如下定义:

$$\beta_{vec} = \sum_{i=x,y,z} \mu_i\beta_i / |\mu|,$$
$$\beta_i = \sum_{j=x,y,z} \beta_{ijk} \quad (i = x, y, z), \quad (2)$$

式中,β_{vec} 表示在分子电偶极矩最大方向上的超极化率值,μ_i 和 β_i 表示电偶极矩和超极化率沿各坐轴方向的分量,$|\mu|$ 表示分子总电偶极矩,β_{ijk} 表示超极化率分量 β_i 的各阶张量.此定义对应于实验液相测定条件[7],并且使 β 计算值与分子模型的空间取向无关,对于实际计算非常方便.有些文献还定义了 β 的其他形式[10,11],如

$$\beta_{vec} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (3)$$

或

$$\beta_z = \sum_{j=x,y,z} \beta_{zjj}. \quad (4)$$

当分子模型偶极矩不在特定轴(x, y 或 z 轴)时,这些定义无法与 EFISH 实验值直接比较[7],故本文不予采用.另外,本文关于偶极矩 μ 和平均极化率 $\bar{\alpha}$ 的定义分别为

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}, \quad (5)$$
$$\bar{\alpha} = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3. \quad (6)$$

在计算中为了提高计算精度并同时考虑重原子的相对论校正,对重金属原子与外围有机基团的主族元素原子分别使用不同的基组.金属原子采用冻核 LANL2DZ 基组,主族元素采用全电子 6-31 + G(d) 基组(本文中定义为基组 Ⅰ);部分的纯泛函方法使用 Slater 型基函数,即对主族元素采用全电子的 ET-QZ3P-1DIFFUSE 基组,金属原子则使用 ZORA-TZ2P 基组(本文中定义为基组 Ⅱ).分子构型如未说明都采用 HF 方法/基组 Ⅰ 全优化的结果,以便对比和分析.

混合 DFT 基于 Becke 提出的绝热关联方法(ACMs)[21],将 HF 交换能(E_X^{HF})按一定比例包括到 XC 势模型中,采用的参数形式为

$$P_2 E_X^{HF} + P_1(P_4 E_X^{Slater} + P_3 E_X^{Non\text{-}local}) + P_6 E_C^{Local} + P_5 \Delta E_C^{Non\text{-}local},$$

其中

$$\Delta E_C^{Non\text{-}local} = E_C^{Non\text{-}local} - E_C^{Local}.$$

以 B3LYP 为例[22],

$$E_X^{Non\text{-}local} = E_X^{Beck88},$$
$$E_C^{Local} = E_C^{VWN},$$
$$E_C^{Non\text{-}local} = E_C^{LYP},$$

各参数为 $P_2 = 0.2$, $P_1 = 1.0$, $P_4 = 0.8$, $P_3 = 0.72$, $P_6 = 1.0$, $P_5 = 0.81$.

本文采用的 XC 势模型包括下列几种:早期基于均匀电子气模型的 Slater 交换泛函[23](LDA);经 Vosko, Wilk 和 Nusair 加关联能校正的局域自旋密度泛函[24](SVWN 形式的 LSDA);各种广义梯度校正(GGA)模型,如 Beck88[25], LYP[26], PW91[27], B95[28], PBE[29] 等;上述模型的改进形式,如 MPW[30], B97[31], LB94[32], SAOP[33], RPBE[34] 等.

3. 结果与讨论

本文选取了三类有代表性的单核过渡金属簇合物分子:第一类 σ 键型:$W(CO)_5PyzCHO$(图 1(a)化合物 Ⅰ);第二类 π 键型:$FeCp_2COCH_3$(图 1(b)化合物 Ⅱ);第三类兼有 σ 键和 π 键的 $Cr(CO)_3Bz$(图 1(c)化合物 Ⅲ).这里,Pyz 表示吡啶基,Cp 表示环戊二烯基,Bz 表示苯基.下面就基组、频率以及各种 XC 势的计算表现分别展开讨论.

3.1. 基组的影响

以化合物 Ⅱ ($Cr(CO)_3Bz$)为例,表 1(本文表中数值的单位均为原子单位(a.u.))和图 2 中列出了几种典型计算方法(MP2, HF, B3LYP)的结果受不同

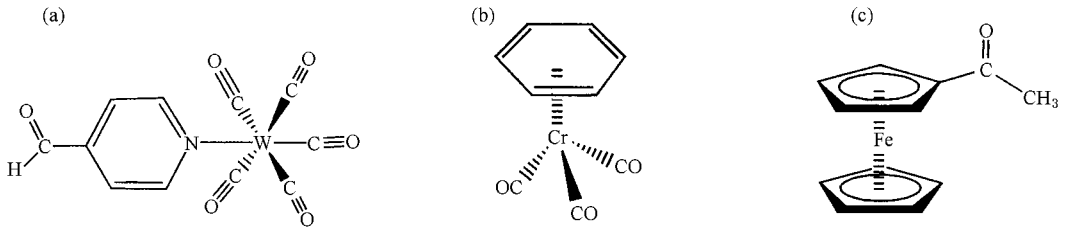

图 1 三种模型分子的结构简图

基组的影响.总体上看,β 值受基组的影响相对最大,其次是 α 值,μ 值所受的影响相对最小.因此下面主要对 β 值作重点考察,它对基组最为敏感,容易得到明显的结论.

表 1 化合物Ⅱ在不同基组下的 μ,α,β 静态值

	3-21G			6-31G			6-31 + G(d)			6-311 + + G(d,p)		
	μ	$\bar{\alpha}$	β_{vec}	μ	$\bar{\alpha}$	β_{vec}	μ	$\bar{\alpha}$	β_{vec}	μ	$\bar{\alpha}$	β_{vec}
HF	1.76	111.5	93.8	2.03	119.2	222.0	1.83	129.8	219.1	1.84	131.3	186.5
MP2	1.72	131.5	1761.6	2.09	65.0	3367.2	2.03	90.8	1190.9	1.93	85.8	611.6
BLYP	1.64	121.3	173.3	1.97	127.9	240.2	1.93	144.8	816.2	1.87	145.4	686.8
B3LYP	1.68	118.2	180.6	2.00	124.6	236.6	1.92	139.3	665.9	1.88	140.2	564.1
实验值	$\mu = 1.73$, $\alpha = 155.2$, $\beta = -555.6$											

注:1) 计算采用基组Ⅰ.

2) 实验数据引自文献[5],β 实验值已乘以常数因子 6.

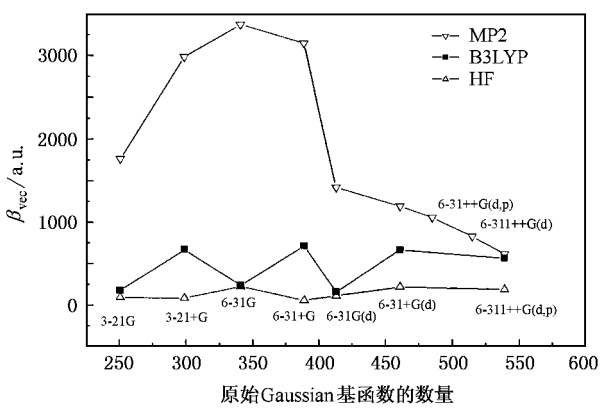

图 2 基组对化合物Ⅱ静态一阶超极化率计算的影响

从图 2 可直观地看出,HF 方法总是比 MP2 或 DFT 方法得到的 β 值显著偏低,这显然与基组无关,应该与其不包含相关能修正有关[5, 6, 14].另外在中小基组区域,MP2 静态 β 值出现较明显的偏高现象,并随着基组加大迅速下降至实验值附近.相对而言,DFT 方法由基组引起的波动则小得多.这说明如果选择 MP2 作为评价 β 值的标准,中等水平的基组远不够可靠,需达到 6-311 + + G(d,p)水平以上,才有较准确的计算效果.否则其结果甚至远不如 DFT 方法可靠.

DFT 计算的 β 值以基组是否包含弥散函数,表现出与 MP2 方法明显不同的规律波动.当基组不包含弥散函数时,其 β 值总是明显偏低,几乎降低到与 HF 方法表现相当(例如 6-31G(d)时,B3LYP 和 HF 的 β 值分别为 157.6 和 112.1 a.u.).由此可见 DFT 方法计算 β 值时,基组中缀加弥散函数比缀加极化函数重要得多.

总体上,随基组的增大 DFT 和 MP2 方法的 β 计算值趋于接近.对 DFT 方法而言,当到达基组Ⅰ水平时(即 6-31 + G(d)),继续增大基组对提升计算精度效果不再明显.因此,我们认为对于评价 DFT 方法中不同 XC 势的计算表现,基组Ⅰ可以保持计算精度和计算量之间较为合理的平衡.本文部分工作采用基组Ⅱ(主族元素用 ET-QZ3P-1DIFFUSE 基组)只比基组Ⅰ水平稍高,两者的结果具有可比性.

3.2. 频率色散的影响

该系列模型分子的电子吸收波长一般在几百纳米[5]，而实验所用入射激光波长为 1910 nm，两者远未构成共振吸收，可以估计静态计算值与含频实验值之间相差不致太大. 表 2 列出的 HF 和部分 DFT 方法下 α，β 的静态值以及含频(1910 nm)计算值证实了此点. 不同方法所得 α 静态计算值均与含频计算值几乎相等. 而 β 含频值变化幅度要比 α 值明显. 这种差异受计算方法影响较大(见表 2). CPHF 方法计算所得化合物 Ⅰ 和 Ⅱ 的 β 含频值增幅在约 10% 以下(化合物 Ⅲ 比较特殊，由于 HF 方法的缺陷，导致 β 主要分量与其他方法符号相反，因此最后的结果特别小，HF 方法在此完全失效). 对 DFT 方法，化合物 Ⅱ 和 Ⅲ 的 β 值在 1910 nm 外频时较静态值增幅不大，只有化合物 Ⅰ 的含频值增幅比较显著，大约在静态值的 2—3 倍左右. 相对而言，DFT/SAOP 方法表现比较平稳，三种分子的 β 含频值较静态值的增幅分别为 124%，13%，33%. 因此本文确立的评估原则为：α 静态值应接近实验含频值；β 静态值则应小于含频实验值，但不应相差太大；μ 的实验值和计算值反映的都是永久偶极矩，与频率无关，可以直接比较.

表 2　在不同计算方法下的静态值、含频值和实验值的比较

	$W(CO)_5PyzCHO$ (静态值/含频值)		$Cr(CO)_3Bz$ (静态值/含频值)		$FeCp_2COCH_3$ (静态值/含频值)	
	$\bar{\alpha}$	β_{vec}	$\bar{\alpha}$	β_{vec}	$\bar{\alpha}$	β_{vec}
HF	192.9/194.1	1518/1593	129.8/131.0	219/260	132.2/132.6	−7.3/−5.4
RPBE	248.8/254.6	−17847/−38913	150.0/151.0	−605/−690	171.9/173.1	338/609
LB94	249.8/259.3	−18010/−58175	147.3/148.2	−89/−453	173.7/175.2	398/519
SAOP	249.9/256.2	−16619/−37380	149.9/151.0	−501/−567	166.9/168.0	234/312
实验值	249.7	−8334	155.2	−556	175.5	208 ± 138

注：1) 含频计算的外频设为 1910 nm，与实验一致.

2) CPHF 方法采用基组 Ⅰ，含时密度泛函(TDDFT)采用基组 Ⅱ.

3) 实验数据引自文献[5]，β 实验值已乘以常数因子 6.

3.3. 各类 XC 泛函的表现

目前的各种 DFT 方法，其本质仍然是对 Kohn-Sham(KS) DFT 的近似，所以不可避免地采用了参数化的形式. 按照参数对实验数据的依赖程度，大体上分为两类密度泛函形式，即‘半经验’的(其参数一般由原子或小分子的热力学实验值拟合获得)和‘第一性原理’的(其参数一般拟合至原子的 Fermi 孔或由一些理论边界条件推得). 例如常用的 Becke88(本文简写为 B)形式的交换泛函，其中含有的唯一参数 $b = 0.0042$，是从惰性气体的 HF 精确交换能拟合，严格意义上属于半经验 DFT，因此其计算的可靠性依赖于拟合的范围. 而以 Perdew(本文简写为 PW91，以区别于早期的 Perdew86)为代表的一系列泛函则是所谓‘第一性原理’的 DFT 方法，其中 LB94 方法也属于这一类. 原则上第一性原理 DFT 更有普适性，然而实际效果却不一定比半经验的 DFT 方法优越，这说明目前密度泛函形式仍有许多地方需改进.

3.3.1. 计算效果的总体评价

表 3 列出了在各种泛函方法下三种含有过渡金属元素分子的 μ，α 和 β 静态计算值，下面分别对各类 XC 泛函形式对含有重金属体系的线性和非线性光学性质的计算效果做比较分析.

首先，比较 μ 值. 对含金属-配体 σ 键型的化合物 Ⅰ (见图 1(a)) μ 值随不同类型计算方法出现细微的区别：从头算 HF 和 MP2 的 μ 值约在 2.3 a.u.，大部分的纯泛函方法的 μ 值在 1.8 a.u. 左右；而混合泛函方法的计算值略为偏高，大约在 2.0 a.u. 其他两个含金属-配体 π 键体系的结果表明：不同 DFT 方法间的差异减小，偏差约在 5% 以内. 在 σ 键型体系中发现纯的与混合的泛函之间的差别(约为 10%—20%)减弱了. 这可能应归于密度泛函的电子局域效应，GGA 矫正并不能很好地克服 LDA 对 π 键体系的‘短视’现象，因此，无论是否混合形式(如 B3LYP 等)，或者更多的参数拟合(如 B97-2[31]，HCTH[35]，VSXC[36] 等)，各种泛函都与局域密度泛函(SVWN)在 μ 值计算上表现相当. 而 LB94 以及 SAOP 虽然具有 XC 势正确的渐近校正行为，但是在我们选择的模型范围内也未见其优越性.

表 3 三类含过渡金属元素模型分子在不同方法下的 μ,α,β 静态值

	$W(CO)_5PyzCHO$			$Cr(CO)_3Bz$			$FeCp_2COMe_3$		
	μ	$\bar{\alpha}$	β_{vec}	μ	$\bar{\alpha}$	β_{vec}	μ	$\bar{\alpha}$	β_{vec}
HF	2.38	193.0	1517.6	1.83	129.8	219.1	1.41	132.2	−7.3
MP2	2.32	225.9	4457.3	2.03	90.8	1190.9	1.22	147.8	−151.6
SVWN	1.82	242.2	16493.0	1.97	143.9	668.3	1.37	167.0	−310.2
BLYP	1.81	244.0	17268.8	1.93	144.8	816.2	1.35	166.9	−309.1
BB95	1.78	242.4	16786.1	1.88	143.9	695.4	1.32	166.5	−316.0
BPW91	1.81	240.7	16662.7	1.92	142.9	660.8	1.34	164.4	−320.1
PW91PW91	1.81	242.8	16830.4	1.92	144.4	823.3	1.35	166.6	−291.2
MPWPW91	1.81	241.7	16746.9	1.92	143.7	719.1	1.34	165.7	−310.8
PBEPBE	1.80	242.5	16788.7	1.90	144.0	735.8	1.33	166.2	−309.8
B3PW91	2.04	222.3	11110.7	1.91	138.1	573.6	1.34	154.4	−172.5
B3LYP	2.04	224.3	11504.6	1.92	139.3	665.9	1.34	155.7	−162.0
B1LYP	2.08	220.9	10073.8	1.91	138.5	661.0	1.35	153.6	−135.0
MPW1PW91	2.07	219.1	9694.1	1.90	137.5	577.3	1.33	152.4	−143.7
PBE1PBE	2.06	219.5	9761.3	1.89	137.6	581.7	1.32	152.8	−146.0
B97-2	2.04	220.9	10731.7	1.90	137.9	590.4	1.34	154.4	−121.5
HCTH	1.78	240.6	17305.0	1.88	143.6	806.6	1.34	167.1	−318.0
VSXC	1.80	235.9	16696.7	1.83	140.7	725.3	1.37	163.8	−265.8
RPBE	2.23	248.8	−17846.7	1.94	150.0	−605.3	1.29	172.0	338.3
LB94	1.92	249.8	−18010.0	2.17	147.3	−389.1	1.49	173.7	397.7
SAOP	2.07	249.9	−16619.0	1.95	149.9	−501.0	1.48	166.9	234.4
实验值	1.81	249.7	−8334.3	1.73	155.2	−555.6	1.18	175.5	208 ± 138

注 :1) RPBE,LB94 和 SAOP 计算采用基组 Ⅱ.

2) 实验数据引自文献[5],β 实验值已乘以常数因子 6.

其次,对 α 计算值的比较.不同 XC 势的结果与实验值总体上都较接近,而从头计算的 HF 方法总比任何 DFT 方法的结果略微偏低,这与其完全忽略了电子关联效应有关.而纯泛函都比混合泛函的 α 值略高约 10%,但更接近实验值.如表 2 所示,α 值在 1910 nm 外频下较静态值增幅很小.所以,应当认为纯泛函方法对 α 值的计算更精确,在此混合泛函形式没有表现出优势.另外,各种对 LDA 的 GGA 修正也没有明显改善对 α 值的计算精度,SVWN 形式的 LSDA 已经能够得出相当接近实验值的结果.

最后,考察 β 值.不同 XC 势在 β 值计算结果上的差异较 μ 和 α 的计算值更明显.而从头计算的 HF 方法所得的 β 值明显偏低,甚至对于化合物 Ⅲ,HF 计算所得的 β 值主要分量的方向与 MP2 和 DFT 方法计算结果相反,导致其 β_{vec} 值变得极小.另一方面,纯泛函方法的 β 值表现出明显偏高,尤其在 σ 键型化合物 Ⅰ,纯泛函方法所得的计算值偏高了约 2 倍.而混合泛函方法则大大降低了纯泛函方法的偏高趋势,十分接近实验值,说明混合泛函中加入 HF 交换能成分的确对 β 值计算精度得到了明显改善.另一方面,各个传统的纯泛函方法形式表现相当,其 GGA 修正(如 BLYP,BPW91 等)并没有比 LSDA(如 SVWN)更优越,它们的 β 计算值都十分接近.

对表 3 的 β 计算值比较还发现,在混合 DFT 中 MPW1PW91[37] 表现最好,它最大程度地减少了 DFT 的偏高趋势,而且对三种化合物 β 值的计算都表现稳定.而通常认为可靠的 B3LYP 反而表现较差,B1LYP[38] 略有改善,B97-2 对 β 计算效果的改进进一步提高.实际上到了 B97-2,其基本 XC 势沿承了 B3LYP 系列的模式,但是却扩大了 GGA 修正阶数,其半经验拟合参数的数目因此增加了数倍,拟合的实验数据范围也大大扩展,几乎达到了 B_nLYP 系列混合泛函的拟合极限[39].因此,其 β 计算效果的提高在意料之中,但 B97-2 的过度拟合却令人担心.相形之下,MPW1PW91 按 Perdew 等[35] 的推导,其 ACM 关联的 HF 交换能比例并不依赖于实验数据,所以可认为它是‘非拟合’的混合密度泛函,避免了过度拟合带来的潜在危险.在纯泛函方法范围内,

MPWPW91 对 β 值的计算效果也要好于 BLYP. 另外，采用 B95 关联势后，BB95 的表现较 BLYP 有明显改善.

特别需要指出的是，SAOP 方法必须采用非冻核的全电子计算，因此计算量较大，但是效果相当好. 除了化合物 Ⅰ，后两种分子的 β 值计算都非常接近实验值，尤其是化合物 Ⅱ，其静态值为 – 501 a.u.，合理地低于实验含频值 – 555 a.u.，避免了其他泛函方法的偏高趋势，而它的含频值为 – 567 a.u.（见表 2）也相当趋近于实验值. 即便考虑到化合物Ⅰ，SAOP 的计算效果也与其他传统纯泛函方法持平，甚至略好（见表 3）. 对于 μ 和 α 值的计算，SAOP 方法也很稳定.

至于多参数的泛函形式，除了 B97-2，表 3 中还列出了 HCTH 和 VSXC 的计算结果. HCTH 和 VSXC 同样属于‘半经验’型的混合泛函范畴，包含了一定的 HF 交换能成分，但是参数并不合适，其 β 值的计算结果不如其他混合泛函，只与纯 DFT 泛函类似. 这暴露了参数过度拟合的半经验型混合泛函方法的不足，即计算效果容易受参数拟合范围的影响，因此它们的拟合参数还需作进一步调整.

3.3.2. 交换势泛函和关联势泛函的影响

化合物 Ⅱ 同时包含金属-配体间的 π 键和 σ 键，比较有代表性，而 B_nLYP 系列是应用最广的混合泛函. 因此下面选用化合物 Ⅱ 和 B_nLYP 形式的混合泛函，通过调控混合泛函比例来考察交换、关联能对静态 μ，α 和 β 值的影响，结果数据列于表 4，并于图 3 显示了不同交换、关联能比例对化合物 Ⅱ 静态超极化率计算的影响. 表 4 中各种混合泛函表达形式的意义如下：B-VWN-LYP（0% LYP）和 B-VWN-LYP（50% LYP），括号中百分值表示 LYP 在混合泛函中所占比例，即以上所述的系数 P_5，此时其他系数为 $P_2 = 0.0$，$P_1 = P_3 = P_4 = P_6 = 1.0$，此时局域关联能 E_C^{VWN} 的比例为 $1 - P_5$. B-LYP（0% HF），B-HF-LYP（20% HF），B-HF-LYP（25% HF），BHF-LYP（50% HF）和 B-HF-LYP（80% HF），括号中百分值表示 HF 交换能在混合泛函中所占的比例，即以上所述的系数 P_2，此时其他系数为 $P_3 = P_4 = 1 - P_2$，$P_1 = P_5 = P_6 = 1.0$. HF-LYP（100% LYP），HF-LYP（80% LYP），HF-LYP（50% LYP）和 HF-LYP（30% LYP），括号中百分数表示 LYP 形式关联能泛函的比例，即以上所述的系数 P_5，此时交换泛函完全为 E_X^{HF}，关联能泛函完全为 LYP 形式，各项比例系数为 $P_1 = 0.0$，$P_2 = 1.0$，$P_6 = P_5$. B-LYP（0% HF）等同于纯泛函 BLYP；B-HF-LYP（25% HF）等同于 B1LYP 形式，B-HF-LYP（50% HF）则是通常所谓的半对半泛函.

表 4　交换能、关联能对 $Cr(CO)_3Bz$ 计算结果的影响

	μ_x	μ_y	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\bar{\alpha}$	β_x	β_y	β_z	β_{vec}
HF	0.01	0.00	1.83	131.1	131.1	127.1	129.8	0.4	– 0.5	219.1	219.1
S	0.01	0.00	1.91	142.5	142.5	163.6	149.5	4.2	– 1.1	1029.1	1029.1
B	0.01	0.00	1.88	141.0	141.0	161.5	147.8	4.1	– 1.4	1059.4	1059.4
B-VWN-LYP(0% LYP)	0.01	0.00	1.94	136.1	136.1	154.6	142.3	2.1	– 1.1	684.2	684.2
B-VWN-LYP(50% LYP)	0.01	0.00	1.93	137.2	137.1	156.2	143.5	3.0	– 1.6	744.5	744.5
B-LYP (0% HF)	0.01	0.00	1.93	138.3	138.3	157.8	144.8	3.1	– 1.3	816.2	816.2
B-HF-LYP (20% HF)	0.01	0.00	1.91	134.1	134.1	150.8	139.7	3.4	– 0.8	687.8	687.8
B-HF-LYP(25% HF)	0.01	0.00	1.91	133.2	133.2	149.0	138.5	3.1	– 0.7	660.8	660.8
B-HF-LYP(50% HF)	0.01	0.00	1.88	129.0	129.0	140.2	132.7	2.3	– 0.6	528.0	528.0
B-HF-LYP(80% HF)	0.01	0.00	1.87	126.3	126.2	130.5	127.7	1.0	– 0.4	325.2	325.2
HF-LYP (100% LYP)	0.01	0.00	1.87	127.6	127.6	124.7	126.7	– 0.1	0.6	151.3	151.3
HF-LYP (80% LYP)	0.01	0.00	1.86	128.2	128.2	125.2	127.3	0.0	0.5	162.7	162.7
HF-LYP (50% LYP)	0.01	0.00	1.85	129.3	129.3	125.9	128.2	0.2	0.5	181.7	181.7
HF-LYP (30% LYP)	0.01	0.00	1.84	130.0	130.0	126.4	128.8	0.5	0.3	195.8	195.8
实验值	$\mu = 1.73$，$\alpha = 155.2$，$\beta = -555.6$										

注：1）表中计算值均为静态值.

2）S 和 B 只包含 Slater 或 Beck88 交换能泛函.

3）实验值数据引自文献[5]，β 实验值已乘以常数因子 6.

总体而言，μ 和 α 的计算值几乎不受关联能项的影响，附加关联能修正的影响主要体现在 β 值. 例如，从表 4 可以看到：S（基于均匀电子气模型的 Slater 形式交换泛函形式）和 B（Beck 于 1988 年提出低阶 GGA 修正的 DFT 交换能泛函）只包含关联能，但在 μ 和 α 的计算上与其他包含关联能的混合泛函的结果几乎一样（分别为 1029 和 1059 a.u.），但在 β 值上，它们均比 BVWN 或 BLYP 显著偏高约 50%. 另一方面，同样不包含电子关联能的纯 HF 方法，β 值却严重偏低. 这说明 HF 和 DFT 方法的交换能有本质的差异，这种差异在 μ 和 α 值上表现不明显，却造成了计算 β 值时 HF 和 DFT 方法的明显差异. 但无论是 HF 方法所得 β 值的偏低还是 S 或 B 方法所得 β 值的偏高，都说明只包含交换能的方法对计算含过渡金属体系的激发态性质（如 NLO 性质）并不合适.

为了进一步研究关联能修正项对纠正上述差异的作用，我们采用 HF-（LYP）形式的混合泛函计算化合物 Ⅱ 的静态 β 值，其交换能项只包含 E_X^{HF}，调整关联能项 E_C^{LYP} 的权重比，从图 3 中标注 HF-（LYP）的曲线可以看出，无论 E_C^{LYP} 如何调整（0%—100%），β 值只是稍有改变（改变量约在 30% 以内）. 相对而言，调整 E_X^{HF} 的比例（见图 3 中标注 B-（HF）-LYP 的曲线），β 值随 E_X^{HF} 比例增加显著降低（HF 交换能成分从 0.0 到 1.0，β 值降低了约 3/4），明显改善了泛函方法对 β 值的偏高趋势，其合适的 E_X^{HF} 比例约在 50% 左右，即“半对半”泛函的位置.

既然交换能项 GGA 修正没有显著改善泛函方法对 β 静态计算值的精度，我们再考察关联能项的“非局域”矫正是否有明显影响. 以 B-VWN-LYP 为例，其局域项为 VWN 形式的关联能泛函，如表 4 和图 3 所示，增加 B-VWN-LYP 中 LYP 的成分（即增加关联能的“非局域成分”），此时 β 值逐渐趋于偏高（见图 3），说明增加关联能的所谓“非局域成分”并不一定能改善静态 β 值的计算效果，同时 μ 和 α 值几乎不受这种改变的影响. 但是这并不表示关联能项对 β 值就不重要，例如由于缺少关联能修正，HF 相对 MP2 方法的 β 值的严重偏低，对 β 值泛函 B 比 BLYP 的明显偏高，这都表明关联能项在计算 β 值时是不可缺少的因素.

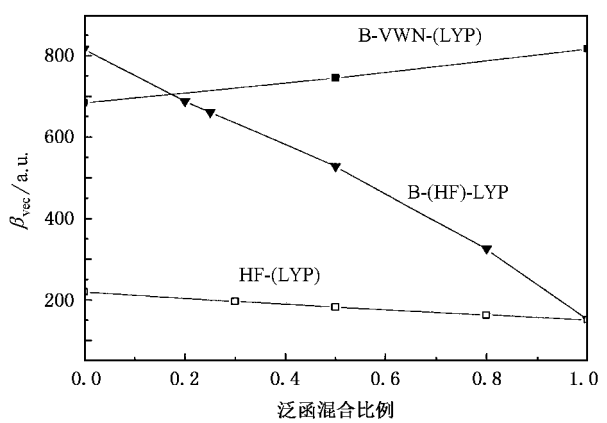

图 3 化合物 Ⅱ 静态一阶超极化率 β_{vec} 随交换关联能权重比的变化 图中 B-VWN-（LYP），B-（HF）-LYP，HF-（LYP）表示各曲线所使用混合泛函的主要成分，并用括号表示所调节的部分

4. 结 论

本文对含具有强关联效应重金属元素的三类过渡金属簇分子，在优化构型的基础上使用目前常用的泛函方法，计算了它们的偶极矩 μ、一阶光学极化率 α 和一阶光学超极化率 β. 考察了基组和频率的影响，着重评价了各种 XC 势函数对计算含过渡金属体系光学极化性质的差异及优缺点，通过调节 BLYP 泛函的比例，分别考察了交换函数和关联函数对计算的影响.

对于本文计算的三种有代表性的化合物，各种泛函方法计算 μ 和 α 的表现基本相当，而对 β 值的计算则有明显的差异. 总体上，混合泛函方法优于纯泛函方法，前者能显著地降低对 β 值的偏高趋势. 纯 DFT 方法中值得推荐的为 SAOP；混合 DFT 方法中较好的为 MPW1PW91 和 PBE1PBE，常用的 B3LYP 表现不佳，但此系列的多参数（或称高阶 GGA 修正）混合泛函 B97-2 有明显改善. 同样是多参数混合泛函的 HCTH 和 VSXC 表现一般，β 值偏高较明显，只与传统的纯泛函相当，这表明它们的拟合系数还需作较大改进.

计算 β 值时，DFT 方法到达本文基组 Ⅰ 水平后，由基组引起的误差已趋于稳定，而 MP2 方法的基组误差收敛显然慢得多，因此 MP2 方法采用中等基组的计算结果并不可靠. 同时，我们还观察到 DFT 泛函方法计算 β 值时，基组中缀加弥散比极化函数更重要.

化合物 Ⅱ 同时具有金属核与配体间的 π 键和 σ 键，较有代表性，以它为对象我们调节了 B-HF-LYP 混合泛函中各部分比例，研究交换能与关联能的影响. 结果表明：混合泛函的 XC 比例的调整对 μ 和 α

值影响不大,但是对 β 值影响较大.我们还观察到:现有 DFT 方法交换能或关联能的‘非局域’修正对计算 β 值没有明显改善,而混合 DFT 中 HF 交换能项的比例对 β 值的计算结果影响甚大. 这为发展计算含重元素强关联体系的光学极化性质新的有效的 XC 势函数建立了良好的基础.

[1] Levine B F, Bethea C G 1994 *Appl. Phys. Lett.* **24** 445

[2] Cheng L T, Wilson T, Sylvia H S *et al* 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 10631

[3] Paley M S, Harris J M, Looser H *et al* 1989 *J. Org. Chem.* **54** 3774

[4] Xiao W N, Li R H, Zeng X R *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1086 (in Chinese) [肖万能、李润华、曾学然等 2000 物理学报 **49** 1086]

[5] Cheng L T, Tam W, Meredith G R 1990 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **189** 37

[6] Shelton D P, Rice J E 1994 *Chem. Rev.* **94** 3

[7] Kanis D R, Ratner M A, Marks T J 1994 *Chem. Rev.* **94** 195

[8] Zhao B, Qi T L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1699 (in Chinese) [赵波、祁铁流 2001 物理学报 **50** 1699]

[9] Geskin V M, Lambert C, Bredas J L 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 15651

[10] Bruschi M, Fantucci P, Pzzotti M *et al* 2003 *J. Mol. Cata. A Chem.* **204** 793

[11] Liyanage P S, Silva R M, Silva K M N 2003 *J. Mol. Str.* (*Theochem.*) **639** 195

[12] Wu K C, Snijders J G, Lin C S 2002 *J. Phys. Chem.* B **106** 8954

[13] Ricciardi G, Rosa A, Gisbergen S J A *et al* 2000 *J. Phys. Chem.* A **104** 635

[14] Calaminici P, Jug K, Koster A M 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 7756

[15] Matsuzawa N, Dixon D A 1995 *Syn. Metals.* **71** 1667

[16] Kanis D R, Lucroix P G, Ratner M A *et al* 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 10089

[17] Bella S D 2001 *Chem. Soc. Rev.* **30** 355

[18] Stahelin M, Burland D M, Rice J E 1992 *Chem. Phys. Lett.* **191** 245

[19] Willetts A, Rice J E, Burland D M 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 7590

[20] Kleinman D A 1962 *Phys. Rev.* **126** 1977

[21] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1372

[22] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* A **140** 1133

[23] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648

[24] Vosko S H, Wilk L, Nusair M 1980 *Can. J. Phys.* **58** 1200

[25] Becke A D 1988 *Phys. Rev.* A **38** 3098

[26] Lee C, Yang W T, Parr R G 1988 *Phys. Rev.* B **37** 785

[27] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H *et al* 1992 *Phys. Rev.* B **46** 6671

[28] Becke A D 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 1040

[29] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

[30] Adamo C, Barone V 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 664

[31] Becke A D 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 8554

[32] Leeuwen R, Baerends E J 1994 *Phys. Rev.* A **49** 2421

[33] Gritsenko O V, Schipper P R T, Baerends E J 1999 *Chem. Phys. Lett.* **302** 199

[34] Hammer B, Hansen L B, Norskov J K 1999 *Phys. Rev.* B **59** 7413

[35] Perdew J P, Ernzerhof M, Burke K 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 9982

[36] Adamo C, Barone V 1997 *Chem. Phys. Lett.* **274** 242

[37] Hamprecht F A, Cohen A J, Tozer D J *et al* 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 6264

[38] Voorhis T V, Scuseria G E 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 400

[39] Wilson P J, Bradley T J, Tozer D J 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 9233

Computational study on the exchange-correlation function in density functional theory and optical nonlinearity of transition-metal complexes*

Zhang Ming-Xin Wu Ke-Chen† Liu Cai-Ping Wei Yong-Qin

(*State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou* 350002, *China*)

(Received 15 July 2004; revised manuscript received 28 October 2004)

Abstract

Dipole moments, polarizabilities and first hyperpolarizabilities of a series of transition metal complexes have been studied by employing various exchange-correlated potentials within the density functional theory (DFT). Taking into consideration the basis set and frequency-dispersion effects, the efficiencies of these potentials have been calibrated by comparing with the ab initio results of MP2, HF and experimental measurements. The effect of different portion of exchanged-correlated functional of hybrid-DFT on dipole moment, polarizability and first hyperpolarizability has been discussed as well.

Keywords: density functional theory approach, transition metal complex, nonlinear optics

PACC: 7115M, 7280G, 4265

* Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90203017) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20173064).