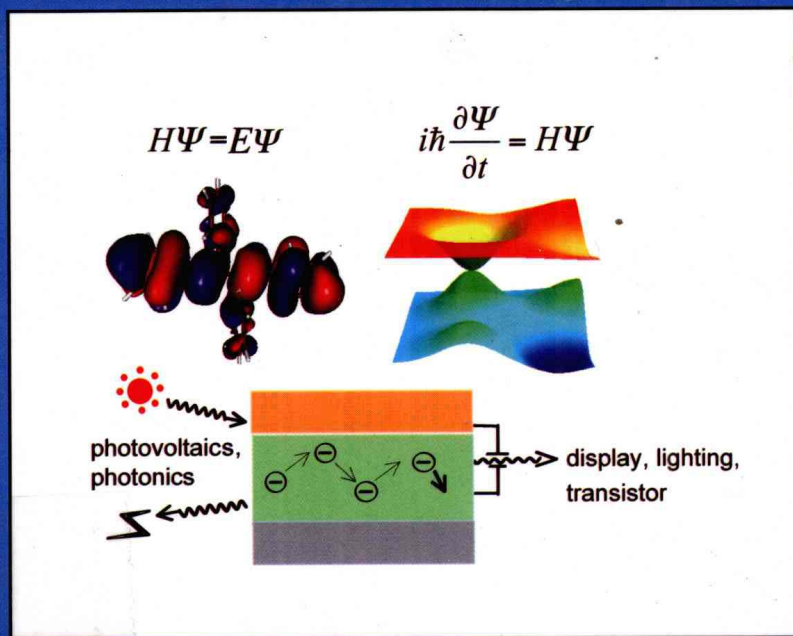


理论化学原理与应用

帅志刚 邵久书 等 编著



科学出版社

21 世纪科学版化学专著系列

理论化学原理与应用

帅志刚 邵久书 等 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

理论化学建立于量子物理和统计力学的基础上,它既是现代化学的基础又是学科的前沿,具有重要挑战性.任何一门自然科学都离不开深入的理论研究,否则就难以形成完整的学科体系.本书汇集了国内多个研究机构近 20 个理论化学研究小组近年来所取得的科研积累,详细介绍了他们在理论化学研究中所取得的突出研究成果,并阐述了该领域的前沿发展趋势.内容包括电子结构理论、动力学理论和分子光谱、非平衡统计理论、功能材料理论设计、催化理论以及生物酶催化等.

本书可供从事理论与计算化学、分子模拟、功能材料科学等领域的科研人员及研究生阅读、参考.

图书在版编目(CIP)数据

理论化学原理与应用/帅志刚,邵久书等编著. —北京:科学出版社,2008
(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 978-7-03-021870-4

I. 理… II. ①帅… ②邵… III. 物理化学 IV. O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第063659号

责任编辑:杨震/责任校对:陈玉凤
责任印制:钱玉芬/封面设计:陈敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年8月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2008年8月第一次印刷 印张: 56 1/4

印数: 1—2 500 字数: 1 102 000

定价: 128.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈科印〉)

序 一

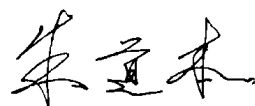
化学是一门基础学科,具有坚实的理论体系.化学已经发展成为实验与理论并重的科学,理论化学可以更深刻地揭示实验结果的本质并阐述规律,在许多情况下,还可以对结构与性能进行预测从而促进学科的发展.国家自然科学基金委员会在“十五”期间,设立了专项基金资助理论化学的发展,就是因为考虑到理论化学的重要性.

理论化学在我国有很好的基础,在唐敖庆院士和徐光宪院士的努力和带领下,从20世纪50年代开始,长期开展基础理论研究,取得了许多重要成果,培养了一大批学术骨干.近年来,随着国家加大了对基础研究的支持力度,化学在整体上进入了快速发展阶段,在国际上的地位迅速提升.一批优秀的青年学者从海外学成归来,理论化学的发展也进入了一个新阶段,无论是在基础理论方法发展还是在计算化学的应用方面都产生了一批在国际上很有影响力的研究成果.

2005年10月,黎乐民先生邀请我参加了在桂林召开的第九届全国量子化学大会.看到国内一批青年学者在近年来快速成长,我深有感触.因此,会议期间我与帅志刚和邵久书交谈,询问起组织出版一本理论化学研究进展专著的可能性.将近三年过去了,两位学者花费了大量心血,组织撰写的《理论化学原理与应用》终于由科学出版社出版了.这是很值得庆贺的.参加编写的十几位科学家大都得到理论化学专项基金的资助,活跃在国际前沿研究领域.该书集中介绍了他们近年来所从事该研究领域的进展.从内容来看,该书包括了量子化学的方法发展,化学动力学和统计力学的新进展,以及理论化学在功能材料、生命体系和催化过程的应用.我相信该书的出版对国内理论化学研究可以起到促进作用,因为该书不仅仅是优秀研究工作的总结,更重要的是可以让年轻的理论化学工作者特别是研究生、博士后和青年科研人员,通过阅读该书,更有效、迅速地进入研究前沿,既可以从中学习到已有的理论工具,又对前沿方向有一定的把握.

我本人一直鼓励理论与实验要相互结合, 该书的出版也可以使许多实验科学家, 根据书中的内容找到潜在的合作伙伴. 我想这种结合不仅能在化学研究的深度和广度上起到延伸作用, 更重要的是能互相促进, 通过交流, 产生更原创性的想法.

因此, 我在此向所有化学研究工作者推荐该书.



序 二

随着分子电子结构、动力学理论研究的不断深入以及计算机的广泛应用,理论与计算化学已发展成为化学及相关学科领域中不可或缺的重要方向.目前,已有多种成熟的计算化学程序和商业软件可以方便地用于定量研究分子的各种物理和化学性质.实际上,理论计算与模拟不仅是分子科学研究的基本手段,而且也是药物、功能材料研发以及环境科学的重要实用工具.

考虑到理论化学的重要性和我国发展这一学科的迫切性,在多位科学家的建议下,国家自然科学基金委员会于2003年开始,每年用300万元专门资助理论化学的面上和重点项目.这种支持一直持续到2007年.该书的绝大多数作者都获得过上述基金项目的支持,其内容在很大程度上也可以看成是这些项目的研究进展和成果总结.

理论与计算化学的发展正朝着准确地模拟真实、复杂分子体系的目标迈进.然而,达到最终的科学目标还面临许多困难和挑战.令人欣喜的是,我国年轻一代理论与计算化学科学工作者在前辈科学家的鼓励与带领下,通过他们自身的不断努力,在一些重要前沿方向取得重要进展,也因此赢得国际同行的认可和好评.《理论化学原理与应用》一书涵盖了理论与计算化学从基础到应用研究的诸多重要方面,是从事理论与计算化学和相关方向教学和研究的研究生、博士后以及高校教师和科研工作者的的重要参考资料.

国家自然科学基金委员会化学科学部

杨俊林

主编者的话

帅志刚 邵久书

2005年秋天,在桂林召开了第九届全国量子化学大会,参会人数超过了500人,远远超过预计人数,给接待方广西师范大学带来一些困难.时任国家自然科学基金委员会副主任的朱道本院士到会祝贺.中国化学界在唐敖庆教授和徐光宪教授的带领下,在实验条件差、研究经费紧张的状况下,大力加强了理论化学研究,凝聚了一大批优秀人才,取得了举世瞩目的成就,成为中国化学界的一大亮点.当然,化学就像任何其他自然科学,归根到底是实验科学.理论可以预测一些实验结果,可以综合实验现象形成学科体系,但不会取代实验.因此,当我国整体科研投入加大时,实验化学取得了迅猛发展,不但在化学本学科发展中取得重要成绩,而且在与纳米科学、生命科学、材料、能源、环境、信息、农业等一大批交叉学科中发展迅速,使得中国化学在国际上整体崛起.相比之下,这个阶段的理论化学发展却显得不那么突出,一大批优秀人才流失国外,还有一些改了行.值得高兴的是,在近十年来,一批理论化学人才或者从国外归来,或者在国内茁壮成长,整体发展形势一片大好,成为中国化学走向世界的重要力量.因此,在这次桂林的大会期间,朱道本主任询问起我们,能否组织一些科学家联合写一部理论化学研究进展的书:虽然理论不能代替实验,但任何一门自然科学都离不开理论!

经过两年多时间的准备,多方周折,这部书总算即将面世了.总体来讲,我们自己感到还是挺满意的:我们的倡议能得到那么多优秀科学家的积极支持,使我们感到做了一件很有意义的事情.当然,这只是一部书,不可能将所有优秀的工作都收进来,选编内容既受限于我们两位的知识结构与工作环境,更受撰稿人时间安排以及其他出版计划的冲突限制.因此,在此我们慎重地声明:本书所收集的材料一定遗漏了国内许多重要理论化学成果.我们最大的遗憾是比原计划少收录了吴玮教授的价键理论.吴玮教授担任厦门大学理论与计算化学中心主任的工作,同时还担任世界科学出版社(新加坡)的《理论计算化学杂志》主编,以及其他兼职工作,非常忙碌.我相信,读者可以从许多其他途径了解他这项创新成果.

在此,谨向本书所有的作者致以崇高的敬礼和真诚的谢意!并希望本书能为国内的理论化学发展起到一定的推动作用.在此,我们衷心感谢朱道本院士、江元生院士、黎乐民院士等前辈的支持与鼓励,感谢科学出版社杨震老师的帮助,感谢彭

谦同学细致的审核统稿工作并与牛英利、孟令一、王林军、杨笑迪、朱凌云、南广军、马忠云、尚远、陈丽平等同学一道将所有稿子格式特别是参考文献、公式、图、表的格式统一按标准调整,并核对了所有的文字.没有他们辛苦的劳动,本书不会这么顺利地出版.

各章(节)编写人员

第0章 理论化学概论

帅志刚 中国科学院化学研究所, 清华大学

邵久书 北京师范大学

第一篇 电子结构理论

第1章 密度泛函理论及其数值方法

李震宇 梁万珍 杨金龙 中国科学技术大学

第2章 相对论量子化学基本原理及相对论密度泛函理论

刘文剑 北京大学

第3章 概念密度泛函理论与浮动电荷分子力场

杨忠志 辽宁师范大学

第4章 耦合簇方法的研究进展

第2~4节 黎书华 南京大学

第5节 帅志刚 中国科学院化学研究所, 清华大学

第1、6节合写

第5章 多参考态组态相互作用

文振翼 重庆邮电大学, 西北大学

王育彬 西北大学

第6章 密度矩阵重整化群与半经验价键理论

第3~5节 刘春根 南京大学

第2节 武剑 山东大学

第1、6、7节 帅志刚 中国科学院化学研究所, 清华大学

第二篇 化学动力学和光谱及统计力学

第7章 多原子分子振转光谱的精确量子力学研究

周燕子 冉翊 谢代前 南京大学

第8章 分子反应动力学的含时波包与非绝热过程理论

- 韩克利 楚天舒 张 岩 中国科学院大连化学物理研究所
- 第 9 章 实时和虚时量子演化半经典近似
邵久书 北京师范大学
- 第 10 章 化学反应速率常数的量子瞬子理论
赵 仪 厦门大学
王文己 中国科学技术大学
- 第 11 章 量子耗散体系随机描述方法
邵久书 北京师范大学
周 匀 中国科学院化学研究所
- 第 12 章 量子耗散动力学理论介绍
徐瑞雪 中国科学技术大学
严以京 香港科学技术大学
- 第 13 章 非平衡非线性化学动力学
侯中怀 辛厚文 中国科学技术大学

第三篇 理论与计算化学应用

- 第 14 章 有机电子学材料的理论化学研究
帅志刚 中国科学院化学研究所, 清华大学
彭 谦 陈丽平 王林军 杨笑迪 中国科学院化学研究所
- 第 15 章 有机分子非线性光吸收理论
帅志刚 中国科学院化学研究所, 清华大学
朱凌云 易院平 中国科学院化学研究所
- 第 16 章 酶的结构及催化反应机理
吕文彩 李泽生 吉林大学
- 第 17 章 多相催化理论模拟: 现代簇模型方法
傅 钢 徐 昕 厦门大学
- 第 18 章 高分子材料的理论研究: 从单分子链到分子聚集体
马 晶 南京大学

目 录

序一

序二

主编者的话

各章(节)编写人员

第 0 章 理论化学概论	帅志刚 邵久书	1
0.1 引言		1
0.2 量子化学		3
0.3 化学动力学和统计力学		6
0.4 理论与计算化学应用		8
0.5 展望		9
参考文献		10

第一篇 电子结构理论

第 1 章 密度泛函理论及其数值方法	李震宇 梁万珍 杨金龙	13
1.1 密度泛函理论基本概念		13
1.1.1 从波函数到电子密度		13
1.1.2 Hohenberg-Kohn 定理: 多体理论		15
1.1.3 Kohn-Sham 方程: 有效单体理论		17
1.2 交换关联能量泛函		18
1.2.1 交换关联穴		19
1.2.2 LDA 和 GGA		21
1.2.3 轨道泛函与非局域泛函		23
1.2.4 自相互作用修正		24
1.2.5 GW 近似		25
1.3 含时密度泛函理论		26
1.3.1 含时密度泛函理论基本概念		26
1.3.2 线性响应		28
1.3.3 激发态能量和振子强度		30
1.4 密度泛函理论的扩展形式		31
1.4.1 强关联密度泛函理论		31
1.4.2 流密度泛函理论		33

1.4.3	相对论性密度泛函理论	33
1.4.4	密度泛函微扰理论	34
1.4.5	极化和介电常数	35
1.5	离散方法	35
1.5.1	基组: 从量子化学到固体能带理论	36
1.5.2	格点: 有限差分和有限元	38
1.5.3	小波方法	39
1.6	线性标度计算方法	41
1.6.1	实现线性标度的目的和根据的基本原理	41
1.6.2	自洽场中的线性标度方法	42
1.6.3	描述分子物理特性的线性标度方法	51
1.7	密度泛函理论的应用	54
1.7.1	效率与精度	54
1.7.2	材料物性	56
1.7.3	弱作用体系	57
1.7.4	生物大分子	58
1.7.5	分子电子学	58
1.7.6	分子光谱	59
1.7.7	分子动力学	60
	参考文献	62
第 2 章	相对论量子化学基本原理及相对论密度泛函理论	刘文剑 68
2.1	引言	68
2.1.1	相对论效应	68
2.1.2	Dirac 方程与负能态问题	70
2.2	相对论量子化学方法与变分原理	75
2.2.1	哈密顿	75
2.2.2	Dirac-Hartree-Fock(DHF) 方法: 极小极大变分原理	76
2.2.3	量子电动力学(QED) 简介	81
2.3	矩阵表示	83
2.3.1	中心场本征函数	83
2.3.2	基函数: 动能平衡条件	84
2.3.3	原子四旋量线性组合: “用原子合成分子”	89
2.4	相对论密度泛函理论	91
2.4.1	Dirac-Kohn-Sham(DKS) 方程	92
2.4.2	准四分量方法	93
2.4.3	新一代准相对论方法 XQR	94
2.4.4	交换相关作用: 开壳层体系	99

2.4.5	计算效率比较	103
2.4.6	相对论密度泛函应用举例	104
2.5	结论与展望	105
	参考文献	105
第 3 章	概念密度泛函理论与浮动电荷分子力场	杨忠志 110
3.1	概念密度泛函理论	110
3.1.1	化学势及其相关的概念	110
3.1.2	电负性与电负性均衡原理	113
3.1.3	电负性均衡方法 (EEM)	116
3.1.4	原子-键电负性均衡方法	118
3.1.5	ABEEM $_{\sigma-\pi}$ 模型中敏感度系数的计算方法	123
3.2	分子力学	126
3.2.1	分子力学概述	127
3.2.2	分子力场作用项的一般形式	128
3.2.3	分子力场的参数化	142
3.2.4	常见的力场	144
3.2.5	极化力场和浮动电荷力场	145
3.2.6	原子-键电负性均衡方法与分子力场的结合	155
3.3	分子动力学模拟简述	155
3.3.1	基本原理	155
3.3.2	Newton 运动方程式的数值解法	156
3.3.3	周期性边界条件	158
3.3.4	截断半径与最近镜像	159
3.3.5	积分步长的选取	161
3.3.6	分子动力学计算流程	163
3.3.7	分子动力学模拟的初始设定和平衡态	165
3.3.8	等温计算方法	166
3.4	ABEEM/MM 浮动电荷蛋白质力场模型	167
3.4.1	ABEEM/MM 浮动电荷力场模型	168
3.4.2	ABEEM/MM 模型参数的确定	172
3.5	ABEEM/MM 蛋白质力场模拟分子构象	184
3.5.1	烷烃分子的构象	184
3.5.2	多肽分子的构象	191
3.6	实际蛋白质分子 Crambin 结构模拟	205
	参考文献	206
第 4 章	耦合簇方法的研究进展	黎书华 帅志刚 209
4.1	引言	209

4.2	单参考耦合簇方法的基本原理	210
4.3	单参考耦合簇方法的线性标度算法	212
4.3.1	基于局域轨道的 CIM 算法	212
4.3.2	基于分子片的线性标度算法	218
4.3.3	两种线性标度方法的数值计算比较	222
4.3.4	线性标度算法小结	225
4.4	一种新的多参考耦合簇理论 —— 块相关耦合簇方法	225
4.4.1	多参考耦合簇理论的现状	225
4.4.2	块相关耦合簇理论和计算细节	226
4.4.3	数值计算结果	232
4.4.4	小结	235
4.5	运动方程耦合簇方法	235
4.5.1	EOM-CCSD 激发态理论	236
4.5.2	EOM-CCSD 带电态	238
4.6	总结与展望	244
	参考文献	245
第 5 章	多参考态组态相互作用	文振翼 王育彬 248
5.1	引言	248
5.2	组态函数和组态相互作用方法	249
5.3	CI 的酉群算法	252
5.3.1	酉群的生成元	252
5.3.2	多电子体系的哈密顿算符	254
5.3.3	$U(n)$ 的 Gelfand 基作为 CSF	255
5.3.4	不同行表 DRT	257
5.3.5	哈密顿矩阵元	260
5.3.6	计算策略	261
5.3.7	积分变换和分类	268
5.3.8	矩阵对角化	270
5.3.9	大小一致性修正	271
5.4	近似 MRCI 方法	272
5.4.1	组态选择	273
5.4.2	内收缩 MRCI	274
5.4.3	外收缩 CI(ECCI) 及其改进	275
5.4.4	双收缩 CI	276
5.4.5	基于组态的二级微扰 (MRPT2)	276
5.4.6	定域化 MRCI 及其他近似方法	279
5.5	Xi'an-CI 程序	280

5.6 基于 S_L	
5.6.1 α 链和	
5.6.2 近似 FCI 方法	
5.7 单参考态与多参考态方法	
5.7.1 与 FCI 计算比较	
5.7.2 与实验值比较	
5.8 MRCI 方法展望	
5.8.1 MRCI 程序的并行化	288
5.8.2 MRCI 与 DFT 的结合	289
5.8.3 半经验 MRCI 方法	289
5.8.4 非绝热跃迁	290
5.8.5 自旋-轨道耦合	290
附录	291
附录 A 空穴空间的完整 loop	291
附录 B 空穴空间的部分 loop	295
参考文献	301
第 6 章 密度矩阵重整化群与半经验价键理论 ··· 刘春根 武剑 帅志刚	309
6.1 引言	309
6.2 价键理论在半经验模型中的应用	311
6.2.1 半经验价键理论方法简介	311
6.2.2 Slater 行列式基组下的价键计算	312
6.2.3 半经验价键计算的应用	321
6.3 密度矩阵重整化群方法	324
6.3.1 DMRG 方法的构思背景	324
6.3.2 DMRG 的算法	325
6.3.3 超级块的构建	327
6.3.4 物理量的计算	328
6.3.5 DMRG 的精度	329
6.3.6 计算方案的进一步优化	330
6.4 DMRG 在共轭体系的价键理论计算中的应用	333
6.4.1 苯型烃共轭分子的研究近况	333
6.4.2 多省和多菲的无限系统算法计算	334
6.4.3 准二维苯型体系的无限系统 DMRG 计算	340
6.4.4 共轭体系中自由基耦合的有限系统算法	344
6.5 DMRG 在共轭体系的 PPP 模型计算中的应用	350
6.5.1 分子几何构型优化	351
6.5.2 激发能的计算	353

.....	354
.....	355
.....	355
..... E_b	356
..... 简应与 $m A_g$ 态	359
.....	363
.....	364

第二篇 化学动力学和光谱及统计力学

第 7 章 多原子分子振转光谱的精确量子力学研究	
..... 周燕子 冉 翊 谢代前	371
7.1 多原子分子核运动动能算符的量子力学表达式	371
7.1.1 Born-Oppenheimer 近似	371
7.1.2 原子核运动的分离	373
7.1.3 三原子分子的 Radau 和 Jacobi 坐标	375
7.1.4 多原子分子体系的 Jacobi 坐标	376
7.2 有限基组表象与离散变量表象	377
7.2.1 有限基组表象	377
7.2.2 离散变量表象方法	379
7.2.3 FBR/DVR 混合表象方法	382
7.3 求解大型稀疏矩阵本征问题的 Lanczos 递推算法	383
7.4 光谱强度的计算	387
7.5 振动共振态的计算	389
7.5.1 共振态的概念和分类	389
7.5.2 共振态的计算方法	390
7.6 应用	391
7.6.1 He-N ₂ O 体系	391
7.6.2 Ar-HCCCN 体系	396
7.6.3 H ₂ -N ₂ O 体系	398
7.6.4 Mg-H ₂ 体系	402
参考文献	406
第 8 章 分子反应动力学的含时波包与非绝热过程理论	
..... 韩克利 楚天舒 张 岩	410
8.1 绝热含时波包理论	411
8.2 化学反应的绝热及非绝热效应	414
8.2.1 Born-Oppenheimer 方程	414

8.2.2	Born-Oppenheimer-Huang 方程	415
8.2.3	电子非绝热 Schrödinger 方程	415
8.3	非绝热含时波包理论	417
8.4	非绝热量子含时波包理论在化学反应中的应用	421
8.4.1	F+H ₂ 反应的非绝热效应的研究	421
8.4.2	O(³ P _{2,1,0} , ¹ D ₂)+H ₂ 系间窜越过程的非绝热动力学研究	427
	参考文献	432
第 9 章	实时和虚时量子演化半经典近似	邵久书 434
9.1	概论	434
9.2	半经典传播子	438
9.3	无指前因子的 FBSD 方法	442
9.3.1	基于 HK 传播子的 FBSD	442
9.3.2	基于其他半经典 IVR 公式的 FBSD	448
9.3.3	基于相互作用表象的量子-FBSD 方法	450
9.4	热平衡算符的时间演化高斯近似 TEGA	451
9.5	结论和展望	455
	参考文献	457
第 10 章	化学反应速率常数的量子瞬子理论	赵 仪 王文己 460
10.1	引言	460
10.2	瞬子理论	462
10.2.1	量子散射理论的速率常数表达式	462
10.2.2	瞬子理论	467
10.2.3	关于周期轨道的进一步讨论	471
10.2.4	关于 $P(E)$	472
10.3	QI 理论	473
10.3.1	双分子反应的量子速率常数	473
10.3.2	一维体系的 QI 近似	476
10.3.3	对称势垒	478
10.3.4	最简单的 QI 理论	481
10.3.5	多维体系的 QI 近似	482
10.4	QI 理论的应用	488
10.4.1	路径积分表示	488
10.4.2	计算 $C_{dd}(0)/Q_r$ 的伞形取样	491
10.4.3	反应坐标的选取	494
10.4.4	反应 H ₂ + D	495
10.4.5	极性溶剂中的质子转移	495
10.4.6	气相反应 H + CH ₄ → H ₂ + CH ₃	497