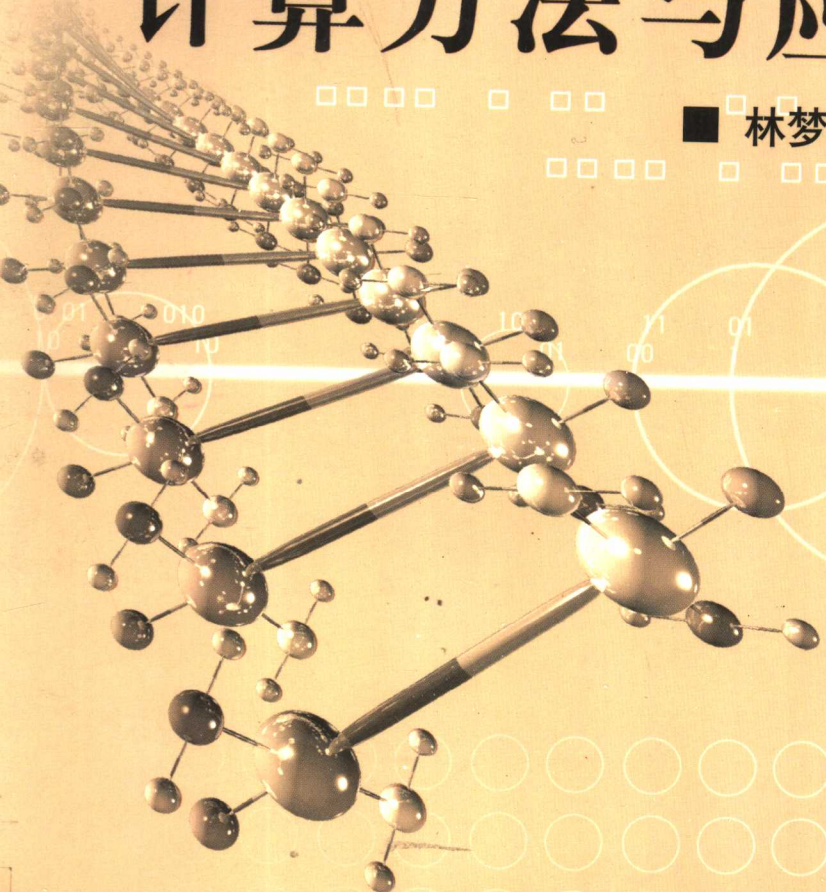


# 量子化学 计算方法与应用

林梦海 / 编著



100



科学出版社

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

固体表面物理化学国家重点实验室资助出版

# 量子化学计算方法与应用

林梦海 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书主要介绍进行量子化学计算所必需的理论基础与分子轨道理论、价键理论、密度泛函等从头算方法和一些半经验方法,并结合计算实际提供一些应用实例。此外,还简要介绍了国际理论界近年发展起来的组合方法、遗传算法与神经网络等计算方法。

本书可作为实验化学家进行理论计算的入门书,也可作为化学、生命科学、材料科学等领域的研究生教材。

### 图书在版编目(CIP)数据

量子化学计算方法与应用/林梦海编著. —北京:科学出版社,2004  
ISBN 7-03-012616-5

I. 量… II. 林… III. ①量子化学-计算方法②量子化学-应用  
IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 125396 号

策划编辑:杨淑兰 黄 海 / 文案编辑:吴伶俐 王国华 / 责任校对:宋玲玲  
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:刘向东

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>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2004年5月第 一 版 开本:BS(720×1000)

2004年5月第一次印刷 印张:16 1/2

印数:1—2 000 字数:323 000

定价:42.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

## 前 言

量子力学是 20 世纪最重要的科学发现之一。在量子力学基础上发展起来的理论物理、量子化学及相关的计算,为我们开辟了通向微观世界的又一个途径。以往我们只能在实验室,通过实验了解化学反应的过程与结果,或通过仪器设备检测、跟踪化学反应的动态。现在,通过理论化学计算,有可能了解瞬息之间发生的化学反应,或预测某些激发态与过渡态的几何构型,还有可能了解生物大分子中某一活性位的电荷转移。理论化学还成为药物分子设计、新型材料研究等领域的强有力的工具。

作为理论化学计算的入门书,本书前半部分主要是介绍量子化学计算方法,后半部分主要是侧重于应用。本书共分 10 章:第 1 章简要介绍了量子化学计算的发展史;第 2 章是介绍带经验参数的半经验算法;第 3~6 章主要是围绕第一性原理下量子化学计算的 3 种主流方法——分子轨道方法、价键理论和密度泛函方法,对它们的基本原理逐一简要介绍,同时介绍了分子轨道从头算程序 GAUSSIAN 和 GAMESS 的使用;密度泛函方法中各种流派的比较及相关程序 ADF、DV- $X_\alpha$ 、WS- $X_\alpha$  等的基本框架,价键理论程序 XIAMEN99 的使用;第 7、8 章则讨论不同应用领域中模型的选择与计算结果的分析;第 9 章着重介绍了当今理论化学的热点领域——分子模拟,介绍了分子动力学与 Monte Carlo 模拟的基本原理与应用实例;最后一章介绍当前理论化学的发展趋势,量子化学各种方法之间的组合——量子化学与分子力学、分子动力学的组合;对借鉴生物学基因研究的“遗传算法”和人工智能的“神经网络算法”也做了简要的介绍。

近 10 年来,随着计算技术的飞速发展,计算机已进入各个化学实验室,由此也刺激了量子化学计算乃至理论化学方法的快速发展。量子化学计算已不是理论化学家的专利,它成为实验化学、生物领域、药物设计、材料研究等方面的有力工具。国际上发表的优秀研究论文,多是实验结果与理论分析结合的典范。本书可作为实验化学家进行理论计算的入门书,也可作为化学、生物、材料等领域的研究生教材。

在本书编写过程中,得到固体表面物理化学国家重点实验室的大力支持,厦门大学理论化学研究中心的同仁提供了大量算例。另外,还得到了研究生们的热情帮助:夏飞、许雪飞为本书稿的录入做了大量工作,洪家岁、李春森绘制了大量的图片,在此一并表示感谢。编写过程中先后得到科学出版社杨淑兰、刘俊来、黄海同志的关心,没有他们的帮助与督促,这本书是无法在这么短的时间里完成的,在此表示感谢。

本书编写时间仓促,且笔者水平有限,难免有错误与不当之处,恳请同行批评指正。

林梦海

2003年秋于厦门

# 目 录

## 前言

<b>第 1 章 量子化学计算简介</b> .....	1
1.1 量子化学计算发展史 .....	1
1.2 理论化学发展现状 .....	3
参考文献.....	5
<b>第 2 章 基本原理和半经验方法</b> .....	6
2.1 MO-SCF 基本原理 .....	6
2.2 几种主要的半经验算法 .....	8
参考文献 .....	15
<b>第 3 章 分子轨道方法(上)</b> .....	17
3.1 从头算程序结构与输入.....	17
3.2 基函数的选择.....	23
3.3 主要积分计算.....	37
3.4 自洽场计算.....	42
3.5 分子性质.....	46
参考文献 .....	49
<b>第 4 章 分子轨道方法(下)</b> .....	51
4.1 几何构型优化与能量梯度法.....	51
4.2 势能面.....	59
4.3 电子相关与多体微扰理论.....	67
4.4 组态相互作用.....	73
4.5 电子相关的其他方法.....	81
参考文献 .....	88
<b>第 5 章 价键理论</b> .....	90
5.1 价键方法及早期工作.....	90
5.2 广义价键方法 GVB .....	96
5.3 键表酉群——对不变式方法 .....	101
5.4 现代价键理论新进展 .....	109
参考文献.....	115
<b>第 6 章 密度泛函理论</b> .....	116
6.1 密度矩阵方法 .....	116
6.2 Thomas-Fermi 及相关模型 .....	119

6.3	Kohn-Sham 方法	123
6.4	自旋密度泛函方法	128
6.5	Slater $X_\alpha$ 方程	133
6.6	离散变分 $X_\alpha$ 方法	138
6.7	梯度校正方法	142
6.8	杂化方法	148
	参考文献	153
<b>第 7 章</b>	<b>初步应用</b>	<b>155</b>
7.1	计算模型与方法的选择	155
7.2	自治场迭代和收敛问题	158
7.3	分子波函数的解释	165
7.4	定域分子轨道	169
7.5	能量分析	172
	参考文献	176
<b>第 8 章</b>	<b>专题应用</b>	<b>178</b>
8.1	分子光谱	178
8.2	溶剂效应	191
8.3	化学反应途径与 IRC 近似	198
8.4	固体表面吸附	204
	参考文献	212
<b>第 9 章</b>	<b>分子模拟</b>	<b>214</b>
9.1	分子模拟简介	214
9.2	原子间相互作用势	216
9.3	相关算法	219
9.4	分子动力学模拟	221
9.5	Monte Carlo 方法	227
	参考文献	234
<b>第 10 章</b>	<b>计算化学进展</b>	<b>236</b>
10.1	QM/MM 组合方法	236
10.2	线性比率方法	239
10.3	遗传算法	241
10.4	神经网络	247
	参考文献	256

# 第 1 章 量子化学计算简介

## 1.1 量子化学计算发展史

20 世纪 20 年代, Schrödinger、Heisenberg、Dirac 等创立的量子力学体系, 无论是 Schrödinger 的波动方程, 还是 Heisenberg 的矩阵力学, 或是含相对论的 Dirac 方程, 都在科学界引起了一场场强烈的震动, 引发了物理学的一次次革命。它标志着物理学的研究对象从宏观进入微观领域。量子力学的建立被公认为 20 世纪最重要的科学突破之一。

20 年代末, 科学家开始用量子力学方法处理化学问题。Heitler-London 应用量子力学方法处理 H 原子、 $H_2$  分子, 标志着量子化学计算的开始。量子化学从一开始就存在两种流派: 价键理论 (VB) 和分子轨道理论 (MO)。

价键理论是在 Heitler-London 用量子力学处理  $H_2$  分子问题的基础上, 发展起来的现代化学键理论。其核心思想是电子两两配对形成定域的化学键, 每个分子体系可构成几种价键结构, 电子可在这几种构型间共振, 该流派的代表人物是 Pauling, 他写的《化学键本质》一书阐述了价键理论的基本思想。由于价键方法与传统化学键理论相吻合, 易为化学家所接受, 一开始就得到迅速发展, 但由于计算上的困难曾一度停滞不前。

分子轨道理论假设分子轨道由原子轨道线性组合而成, 允许电子离域在整个分子中运动, 而不是在特定的键上。这种离域轨道被电子对占据, 从低能级到高能级逐次排列。离域轨道具有特征能量, 数值与实验测定的电离势相当接近。分子轨道理论主要由 Slater、Hund、Hückel、Mulliken 等建立, 特别是 Hückel 提出在 MO 方法中引入某些近似, 使计算简化许多, 即现称 HMO 的方法。这种方法使处理体系从  $H_2$  扩大至有机共轭分子。

30 年代后期第二次世界大战爆发, 量子化学计算的发展停顿下来。

50 年代计算机的出现, 为量子化学计算提供了有力的工具。分子轨道理论因易于程序化而蓬勃发展起来。由于当时还是电子管组装的计算机, 运算速度缓慢, 主要是半经验的 MO 获得发展。在 HMO 方法基础上, Hoffmann 等发展了改进的 HMO 方法——EHMO; 在 PPP 方法基础上, Pople 发展了全略微分重叠的 CNDO、间略微分重叠的 INDO; Dewar 发展了 MINDO……这些半经验算法的特点是计算中使用了一些参数。这些参数大多是通过实验数据拟合而得的。例如 EHMO 中, 单电子哈密顿  $H_{ii}$ , 数值取自原子轨道电离势的实验值, 虽然方法很简单, 忽略了双电子积分, 但使研究对象从  $\pi$  电子体系扩展到  $\sigma$  骨架的一般分子, 对系列同系物



的分子内部电荷分布、化学键性质、轨道能级等,可给出有参考价值的定性结果。直至今日,EHMO方法还可以对介观体系做一些定性研究。又如MNDO方法,用光谱数据拟合双电子积分参数,用这些参数计算有机物的平衡几何构型、生成热、偶极矩等都获得成功,但仅限于第一、二周期元素化合物。

60年代以来,计算机与理论方法相互促进,交替向前发展。

计算机性能主要取决于三个因素:计算机元器件的物理特征(电子管→晶体管→集成电路);计算机芯片设计(处理器CPU是采用复杂或简化指令系统);计算机体系结构。计算机运行速度以每秒浮点运算次数为衡量单位。50年代(电子管)计算机达到的开关时间是 $1\mu\text{s}$ ,60年代半导体晶体管开关时间只要 $0.3\mu\text{s}$ ,1965年第一个集成电路的开关时间已达到 $10\text{ns}$ 。

同时,理论方法也在不断发展,从70年代开始,MO的从头算研究逐步展开。“从头算”一词是从拉丁文 *ab initio* 翻译过来,即进行全电子体系非相对论的量子力学方程计算。对分子的全部积分严格进行计算,不做任何近似处理,也不借助任何经验或半经验参数。当时,分子轨道方法中的Hartree-Fock-Roothaan方法已提出,结合自洽场迭代方法,MO的 *ab initio* 计算得到很大发展,至80年代逐步取代半经验方法,成为量子化学计算的主流。

50年代进行半经验方法计算时,开始使用类氢离子波函数为基函数,后来改用Slater函数(STO)。70年代从头算时,开始使用STO函数为基函数,后因多中心积分很难收敛,改用Gauss函数拟合STO,对一些小分子进行准确计算,达到可与实验相比较的精度。70年代国际上出现几种从头算的大型程序:POLYATOM、GAUSSIAN、HONDO、…它们一般只出二三个版本,只有GAUSSIAN每隔2~4年出一版本,有GAUSSIAN 70、78、80、82、86、…、98。当时通过国际量子化学程序交换中心,可免费获得以上各种程序。至90年代,成立了GAUSSIAN公司,程序走向商品化。

80年代以来,随着技术、工艺方面的进步,计算机处理器速度以指数形式递增。通常,每隔5年计算速度提高一个数量级,不过当时一些主要机型,如IBM、VAX等还是采用单指令单数据流结构(SISD)。

80年代随着计算机的普及,量子化学计算在世界各地的理论化学小组中进行,而研究对象也从中小分子向较大分子、重原子体系发展。随之而来的电子相关能的校正,使MO从头算在自洽场计算后,还要进行组态相互作用(CI)、多组态自洽场(MCSCF)或微扰理论(MP2-4)等超自洽场计算,以校正电子相关能效应。对于重原子体系发展了模型势与赝势价基方法。为了研究反应过程,用能量梯度法或内禀反应坐标(IRC)等方法研究反应途径、反应过渡态等。总之,80年代是MO理论和从头算技术大发展时期,各种计算方法的发展与程序化刺激了这一发展。

相比之下,VB理论发展步履艰难,六七十年代McWeeny、Gerratt、Gallup等对VB理论方法从公式上进行改进,而Goddard则发展了一种广义价键方法(GVB),

在强正交条件下,把价键概念的波函数转化成 HF 方程求解,在 VB 与 MO 间架起一座桥梁,但还不算纯正的 VB 方法。

80 年代初,唐敖庆先生在吉林大学举办的全国量子化学研讨班,为量化计算在国内的发展,打下坚实的理论基础。徐光宪先生率先用 GAUSSIAN 程序开展量化从头算研究。1981 年,吴国是等编写了国内第一个 MO 从头算程序 MQM81,80 年代中期北京师范大学、四川大学举办的 GAUSSIAN 程序、DV- $X_{\alpha}$  程序推广班,使量子化学计算在国内广泛开展起来。

90 年代,随着化学研究对象的不断拓宽,人们不满足于只研究单一的分子或气相中的体系,研究对象发展到固体表面吸附、溶液中化学反应、生物大分子,元素也从第一、二周期发展至过渡金属、稀土元素,分子轨道方法不一定能获得理想结果。80 年代至 90 年代,以密度泛函为基础的 DFT 方法迅速发展起来。60 年代由 Kohn 提出的密度泛函理论,改变了以往以轨道波函数为基的特点,该方法以密度泛函为基,由此发展出的定域密度泛函近似(LDFT)、自旋密度泛函近似(LS-DA)、广义梯度近似(GGA)、密度泛函与分子轨道的杂化方法(如 B3LYP 等),迅速得到广泛应用。同时,从 50 年代 Slater 提出的  $X_{\alpha}$  方程发展起来的平面散射波  $X_{\alpha}$  方法(SW- $X_{\alpha}$ ),离散变分  $X_{\alpha}$  变分方法(DV- $X_{\alpha}$ ),是密度泛函理论的另一支重要分支,在八九十年代也得到很大发展。各种 DFT 的计算程序在许多理论小组里编写。已商品化的有 Amsterdam 的 ADF,GAUSSIAN 公司 90 年代程序中也包括 DFT 的计算功能。90 年代国际量子化学学术会议上用 DFT 方法递交的论文几乎占一半。DFT 方法已成为量子化学计算的另一个重要方法。

90 年代计算机向两个方向发展:一方面是超型计算机的出现,多处理器的并行机(MIMD)在一些发达国家出现,如美国、日本等国建立的国家实验室、计算中心,都配制了超型机,各地用户经申请,通过网络可上机计算,如美国 Cray、IBM/SP2、Inter XP/S140,日本 Vpp500、GC/128 等,速度达到 170G FLOP/s;另一方面 PC 机的飞速发展,机型从 386→486→P I、P II、P III、…平均半年一次技术升级、价格下降,使 PC 机进入每个实验室,这也刺激了理论化学的发展。

价键理论由于选用非正交原子轨道为基函数,能较好地反映许多化学概念,但也正是这种基函数,导致计算上出现“N!”困难,使 VB 发展远落后于 MO。90 年代随着计算机技术的突破,价键理论进入复兴时期。除了广义价键方法(GVB)被引入各种商业化程序,许多理论小组也编制了 VB 方法的程序,如荷兰的“TUR-TLE”、英国的“spin-coupled VB”和中国的“XIAMEN99”。

## 1.2 理论化学发展现状

### 1.2.1 理论研究的动态发展——分子模拟

进入 21 世纪,计算机的飞速发展,使其在各行各业得到更广泛的应用。计算

机不仅用于处理各种信息数据,更重要的是进行大量的计算机模拟;一些强权国家早已实现核武器研制的计算机模拟,许多国家将计算机模拟用于飞行训练、地质勘探、气象研究等高技术、高风险的一些行业。

在化学领域,随着实验技术的不断提高,更多化学家在实验中采用原位测定,获得了化学反应的许多重要信息,向理论研究提出了一个个更具挑战性的课题。量子化学计算通常只能研究化学反应的始态、终态、过渡态,反应历程的研究一直是弱项。随着科学研究的深入,化学家已不满足于静态的理论研究,他们迫切要求计算化学从静态向动态发展,从小体系向纳米、介观尺度过渡。20世纪90年代以来,分子力学或量子力学与统计力学结合的分子模拟技术填补了这一空白,得到国际理论界的青睐,获得快速发展。

分子模拟可分为两大类:一类为分子动力学(MD)模拟;一类为 Monte Carlo 模拟(MC)。分子动力学模拟,一般根据原子间相互作用势,用经典力学处理体系中每个粒子随时间变化的运动途径。近年有人用 MD 研究金属团簇的生长过程,也有人在周期边界条件下,研究溶液中分子构象,更多人用 MD 研究固体材料在不同温度条件下材料组成与性质的变化。还有人用量子力学的分子动力学与分子束实验结合,研究实验难以判定的反应途径。在 Internet 上,美国 Connecticut 州立大学材料模拟中心提供 XMD 程序、德国柏林 Fritz-Haber 研究所提供 fhi98MD 等程序,可供 MD 模拟使用。另一类以概率论为基础的 Monte Carlo 模拟(Monte Carlo 是一赌城名),与 MD 方法不同。MC 模拟不需要势能函数,它采用简单取样或权重取样,去构造一个 Markov 链。经过长期演算后,粒子状态逼近 Boltzmann 分布,然后通过统计平均,获得各种平均值。MC 只提供体系始态和终态的状况。正由于不关心中间过程,MC 模拟一般可以处理相当大的体系(达几千个原子)。常用于处理溶液体系,研究晶体生长、材料配比、生物大分子金属酶等体系,成为研究动态过程的有力工具。

### 1.2.2 量子化学向理论化学拓展

近年量子化学的发展,一方面从静态研究向动态研究扩展;另一方面则是各种计算方法的相互渗透。分子轨道理论发展时间较长,在考虑电子相关能校正等方面,已建立组态相互作用、多级微扰、耦合簇等多种高精度算法。价键理论近年“复兴”后,也将 MO 超自洽场计算的一些方法,引入价键理论,提高计算精度。另外,密度泛函理论也在不断地完善自己,提出了各种不同的交换能与相关能计算的结合方法,还有将 Hartree-Fock 交换能与 DFT 相关能结合的杂化方法(B3LYP 等)。同时,还有研究者将 DFT 与 VB 结合起来。因此量子化学的 3 种主要计算方法相互结合,扬长避短,正走向新的高度。

同时,量子化学方法与半经验方法结合,与分子力学方法形成的组合方法是当今理论化学发展的又一个潮流。由于研究体系不断增大,而量子化学研究范围有

限,一些研究者把研究体系设为几个区域,在中心区域进行高精度的量子化学计算(QM),在周边区域进行半经验或分子力学计算(MM),这就是近来十分流行的QM/MM组合方法。用组合方法已成功地研究了生物大分子、蛋白质金属酶等。

除了应用理论物理公式处理化学问题的传统方法外,近年还发展了一些借鉴生物学进化论方法提出的“遗传算法”。在研究过程中使用选择、杂交、变异等遗传算子,在繁衍过程中对群体中的个体进行筛选,选择最优个体或过程。这种方法适合研究有多种可能反应途径的化学反应。例如有人用遗传算法研究C<sub>60</sub>等团簇的生成过程。

另一种算法——神经网络方法,则是人工智能领域的一个分支。初期人工智能主要设计机械手或机器人,模拟人体的运动。近来高层次人工智能,则是模拟人的大脑思维。“神经网络方法”就是根据人体神经元的联系、信息传递而设计的多种网络研究方法。神经网络方法与其他方法不同之处在于能进行学习训练,使它更适合研究对象。神经网络方法应用于多种化学领域。例如用神经网络方法进行反应过程的控制,也有人用该方法中误差反向传播法进行蛋白质二级结构的预测,还有人用神经网络方法建立起多种波谱(红外谱、质谱、NMR谱等)相互联系的结构预测方法。

随着学科之间的交叉和相互渗透,理论化学涌现出越来越多研究方法,使我们在进行研究时有更多的选择与可能,同时也启发我们参考、借鉴其他学科的研究方法,将其应用于理论化学。

### 参 考 文 献

- 徐光宪,黎乐民,王德民. 1999. 量子化学基本原理和从头计算法. 北京:科学出版社
- Cooper D L. 2002. Valence Bond Theory. Amsterdam: Elsevier
- Hehre W J, Radom L, Pople J A et al. 1986. *Ab Initio* Molecular Orbital Theory. New York: John Wiley & Sons
- Jensen F. 1999. Introduction to Computational Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons
- Leach A R. 2001. Molecular Modelling: Principles and Applications (2nd ed.). London: Longman
- Parr R G, Yang W. 1989. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford University Press
- Raabe D. 1998. Computational Materials Science. New York: Wiley-VCH
- Schaefer H F. 1977. Methods of Electronic Structure Theory. New York: Plenum
- Young D C. 2001. Computational Chemistry. New York: John Wiley & Sons
- Zupan J, Gasteiger J. 1993. Neural Networks for Chemists. Weinheim: VCH

## 第 2 章 基本原理和半经验方法

### 2.1 MO-SCF 基本原理

#### 2.1.1 Schrödinger 方程及三个近似

量子化学计算的理论依据是 Schrödinger 方程。若要确定一个分子体系某状态的电子结构,需要在非相对论近似下,求解定态 Schrödinger 方程  $\hat{H}\psi = E\psi$ 。

Hamilton 算符包含电子动能、核动能、电子间排斥能、电子与核吸引能和核间排斥能,分子波函数依赖于电子与核的坐标,即

$$\left[ -\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_p \frac{1}{2} \nabla_p^2 + \sum_{p < q} \frac{1}{r_{pq}} - \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{pA}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \Psi = E_T \Psi \quad (2-1)$$

式中:  $Z$ 、 $R$  分别为核电荷、核间距;  $M$  为核质量;  $r$  为电子间距; 等式左端括号内第 1、2 项分别为核动能、电子动能项; 第 3 项为电子相互排斥能; 第 4 项为核与电子间吸引能; 第 5 项为核-核排斥能。

方程已采用原子单位,后 3 项可合并为  $V(R, r)$ 。

Born 和 Oppenheimer 根据电子运动速率比核运动速率高 3 个数量级,可将方程中一些项忽略,使其分离为电子运动和核运动两个方程

$$-\frac{1}{2} \sum_p \nabla_p^2 \psi + V(R, r) \psi = E(R) \psi \quad (2-2)$$

$$-\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi + E(R) \phi = E_T \phi \quad (2-3)$$

式(2-2)为固定核坐标时电子运动方程,而式(2-3)则是核运动方程。 $\psi$  为电子运动波函数,  $\phi$  为核运动波函数,  $E(R)$  既是核固定时体系的电子能量,又是核运动方程中的势能,体系总能量用  $E_T$  表示。这就是 Born-Oppenheimer(B-O)近似。

同时,体系波函数采用单电子轨道近似,  $n$  个电子体系的总波函数  $\Psi$ ,可表达为  $n$  个单电子波函数的乘积

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \cdots \varphi_n(n) \quad (2-4)$$

体系采用中心势场,这意味着体系中每个电子在核和  $(n-1)$  个电子组成的平均势场中运动。

分子轨道从头计算是在非相对论近似, B-O 近似和单电子近似的基础上进行的。

### 2.1.2 几种主要积分

根据式(2-2),定义单电子算符为

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

双电子算符为

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$$

常用的几种主要积分为:

#### ①重叠积分

$$S_{ab} = \int \varphi_a(1) \varphi_b(1) d\tau = \langle \varphi_a(1) | \varphi_b(1) \rangle \text{ (式中 } \varphi_a \text{ 为原子轨道)}$$

#### ②单电子动能积分

$$\int \varphi_a(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \varphi_a(1) d\tau_1 = \langle \varphi_a(1) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_a(1) \rangle$$

#### ③核吸引能积分

$$\int \varphi_a(1) \frac{Z_A}{r_{A1}} \varphi_a(1) d\tau_1 = \langle \varphi_a(1) | \frac{Z_A}{r_{A1}} | \varphi_a(1) \rangle$$

以上②、③两种积分统称为单电子哈密顿实,记为  $H_{aa}^e = \langle \varphi_a | \hat{h} | \varphi_a \rangle$ 。

#### ④双电子库仑积分

$$J_{ab} = \iint \varphi_a(1) \varphi_b(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | \hat{g} | \varphi_a(1) \varphi_b(2) \rangle$$

#### ⑤双电子交换(共振)积分

$$K_{ab} = \iint \varphi_a(1) \varphi_b(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(2) \varphi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 = \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | \hat{g} | \varphi_a(2) \varphi_b(1) \rangle$$

### 2.1.3 Hartree-Fock-Roothaan 方程

量子化学计算中只有  $H_2$  分子用椭球坐标获得了 Schrödinger 方程的精确解,一般分子要获得体系状态波函数与能量,都需要做一些近似。其中最成功的一种近似解是 Hartree-Fock 自洽场方法(HF)。20 世纪 50 年代,在 HF 方程处理原子结构的基础上,Roothaan 提出,将分子轨道按某个基组集合展开,用有限展开项,按一定精确度逼近分子轨道。这样,对分子轨道的变分就转化为对展开系数的变分。HF 方程就从一组非线性的积分-微分方程转化为一组数目有限的代数方程,只需迭代求解分子轨道组合系数。这就是 Hartree-Fock-Roothaan 方程

$$FC = \epsilon SC \quad (2-5)$$

式中: $S$  为轨道重叠矩阵; $C$  为轨道组合系数; $\epsilon$  为能量本征值。

Fock 算符为

$$\hat{F} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i < j} \hat{g}_{ij}$$

Fock 矩阵元表示为

$$F_{ij} = H_{ij}^e + 2J_{ij} - K_{ij} \quad (2-6)$$

对于闭壳层体系(分子中的所有电子自旋配对),可用单个 Slater 行列式表示多电子波函数

$$\psi_0 = | \varphi_1 \alpha \varphi_1 \beta \varphi_2 \alpha \varphi_2 \beta \cdots \varphi_n \alpha \varphi_n \beta | \quad (2-7)$$

该函数为自旋算符  $\hat{S}^2$  和  $\hat{S}_z$  的本征函数,能量表达为

$$E = 2 \sum_i H_{ii} + \sum_{ij}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2-8)$$

开壳层体系(分子含未成对电子),可用一个或多个 Slater 行列式来表示体系波函数,所对应方程为非限制 HF 方程。UHF 方程特点为  $\alpha$ 、 $\beta$  电子分开处理

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{(\alpha)} \mathbf{C}^{(\alpha)} &= \boldsymbol{\epsilon}^{(\alpha)} \mathbf{S} \mathbf{C}^{(\alpha)} \\ \mathbf{F}^{(\beta)} \mathbf{C}^{(\beta)} &= \boldsymbol{\epsilon}^{(\beta)} \mathbf{S} \mathbf{C}^{(\beta)} \end{aligned} \quad (2-9)$$

得到两组能级顺序排列的分子轨道波函数。UHF 函数不是自旋算符  $\hat{S}^2$  的本征函数,因此会产生自旋污染。高自旋体系一般采用 ROHF 方程。

这些方程都是非线性方程,只能用迭代方法求解。

## 2.2 几种主要的半经验算法

### 2.2.1 HMO

早在 20 世纪 30 年代, Hückel 运用原子轨道线性组合的分子轨道,经过某些近似,成功地处理了有机共轭分子。他将共轭分子的 C—C 键  $\sigma$  骨架近似固定,只讨论在骨架上移动的  $\pi$  电子,  $n$  个  $\pi$  电子即可写出  $n$  阶行列式, Hückel 提出以下几种近似:

相同原子轨道重叠积分为 1, 即

$$S_{ii} = \langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$$

不同原子轨道重叠积分近似为 0, 即

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0$$

单粒子 Hamilton 实的对角元为

$$H_{ii}^e = \alpha$$

非对角元,  $i, j$  若为相邻, 令

$$H_{ij}^e = \beta \quad (j = i \pm 1)$$

$i, j$  若不相邻, 则

$$H_{ij}^c = 0 \quad (j \neq i \pm 1)$$

双粒子矩阵元忽略不计。

这样  $n$  阶行列式中许多非对角元化为零。求解这组线性方程,可获得  $\pi$  电子所在分子轨道的相对能量,进一步可求出分子轨道的组合系数。

Hückel 用 HMO 处理了比  $H_2$  大得多的共轭分子体系,成功地讨论了共轭分子的电子结构与稳定性,预言了烯炔的加成或环合的可能性,许多定性结果令人满意,故至今 HMO 方法仍是大学教科书的一章。

### 2.2.2 EHMO

20 世纪 50 年代,计算机的出现为量子化学计算提供了强有力的工具,有人在 HMO 基础上提出改进,处理对象不仅限于共轭分子的  $\pi$  电子,也可以处理骨架  $\sigma$  电子。计算采用解 Hartree-Fock 本征方程  $FC = \epsilon SC$ 。从实验数据获得一个初始 Fock 矩阵,经过一系列数学处理,可解出本征值  $E$  与本征矢系数  $C$ ,然后进入下一轮迭代,反复此过程直至自洽。

EHMO(extended Hückel molecular orbital)方法中重叠矩阵  $S_{ij}$  全部计算,Fock 矩阵元  $F_{ij} = H_{ij}^c + 2J_{ij} - K_{ij}$ ,只计算第一项单电子核哈密顿积分,双电子积分全部忽略不计,基组采用 Slater 函数(STO),具体步骤如下:

- ①根据分子的几何构型,计算重叠矩阵  $S_{ij}$ ;
- ②根据实验数据设定初始  $F^0$  矩阵;
- ③用重叠矩阵的平方  $S^{1/2}$ ,对初始 Fock 矩阵进行相似变换

$$F^X = S^{-1/2} F^0 S^{1/2}$$

- ④再用  $U$  矩阵使  $F^X$  矩阵对角化,得本征值  $\epsilon$ ;
- ⑤同时可计算出分子轨道系数  $C = S^{-1/2} U$ ;
- ⑥将求出的本征矢、本征值再代回原方程  $FC = \epsilon SC$ 。

这样反复迭代,直至第  $n$  次能量与第  $(n-1)$  次能量小于某个指定值  $\Delta E < 10^{-6}$  a. u.,则称为迭代自洽。

体系总能量可用式(2-10)计算

$$E = \sum_{ij} 2P_{ij}F_{ij} \quad (2-10)$$

Fock 矩阵的设定:对角元  $F_{ii}$  一般取原子轨道电离势的负值

$$F_{ii} = -IP \quad (2-11)$$

非对角元  $F_{ij}$  有多种取法,最常见的是两个相应对角元平均值乘以重叠积分和比例系数  $k$

$$F_{ij} = k \frac{F_{ii} + F_{jj}}{2} S_{ij} \quad (2-12)$$

该方法于 20 世纪 50 年代提出,六七十年代国际上相当多人应用。由于 Fock



矩阵数据主要来自实验(电离势),若参数  $k$  调节得好一些,可以得到相当好的定性结果。EHMO 应用很广,虽然 70 年代开始有从头算程序,但对于生物大分子、稀土重原子等体系,从头算还是较困难领域,EHMO 仍有用武之地。

### 2.2.3 PPP 方法

PPP 方法因 Parisser、Parr、Pople 三人提出而命名,它与 HMO 处于同一等级,属于早期的半经验方法,应用甚广的 CNDO 等方法就是由此发展而来的。

PPP 方法与 HMO 方法相似,对体系的  $\sigma$  骨架近似固定,只处理  $\pi$  电子;与 HMO 方法不同的是,它考虑了部分双电子积分。

它的主要近似是零微分重叠(zero differential overlap)。对相同的原子轨道重叠积分为 1,不同的原子轨道重叠积分忽略,即  $S_{aa}=1, S_{ab}=0 (a \neq b)$ 。

但不忽略单电子核哈密顿积分,即  $H_{ab}^c = \int \phi_a(1) \hat{h} \phi_b(1) dr$ , 无论  $a=b$  或  $a \neq b$  都进行计算。

对于双电子积分  $\iint \phi_a(1) \phi_b(1) \hat{g} \phi_c(2) \phi_d(2) d\tau_1 d\tau_2 = (ab | cd)$ , 他们发现  $(ii | jj)$  的值远远大于  $(ik | jl)$ , 所以 PPP 方法只计算  $(ii | jj)$  双电子积分, 当  $i \neq k, j \neq l$  时,  $(ik | jl)$  忽略为零, 即

$$(ik | jl) = \delta_{ik} \delta_{jl} (ii | jj) \quad (2-13)$$

当  $i$  电子属于 A 原子,  $j$  电子属于 B 原子, 则  $(ii | jj)$  积分值  $r_{ij}$  是 AB 原子间距  $R_{AB}$  的函数。

令双电子积分  $J_{ij} = \sum_i \sum_j \rho_{ij} (ii | jj)$ , 其中  $\rho_{ij}$  为密度矩阵元, 则 Fock 矩阵元可表示为

$$\begin{aligned} F_{ij} &= H_{ij}^c + 2J_{ij} - K_{ij} \\ &= H_{ij}^c + \sum_k \sum_l \rho_{kl} [2(ij | kl) - (ik | jl)] \end{aligned}$$

令  $P_{kl} = 2\rho_{kl}$ , 则

$$F_{ij} = H_{ij}^c + \sum_k \sum_l P_{kl} (\delta_{ij} \delta_{kl} r_{ik} - \frac{1}{2} \delta_{ik} \delta_{jl} r_{ij})$$

当  $i=j$  时

$$F_{ii} = H_{ii}^c + \sum_k P_{kk} r_{ik} - \frac{1}{2} P_{ii} r_{ii} \quad (2-14)$$

当  $i \neq j$  时

$$F_{ij} = H_{ij}^c - \frac{1}{2} P_{ij} r_{ij} \quad (2-15)$$

### 2.2.4 CNDO

全略微分重叠(complete neglect of differential overlap, CNDO)方法是由 Pople、