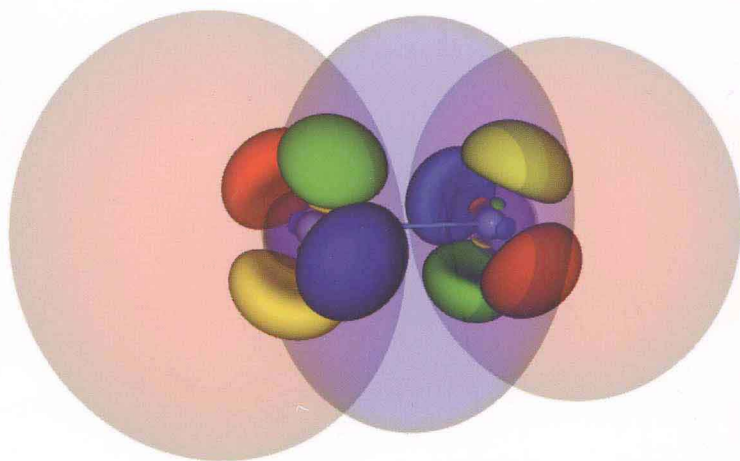


现代化学基础丛书 33

相对论量子化学基础

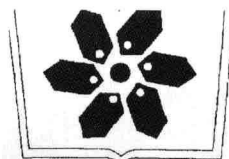
曹晓燕 方维海 [德] M. 多尔格 著



双原子分子 Tl_2 的成键轨道 σ 、反键轨道 π 的相对论旋量表示



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

现代化学基础丛书 33

相对论量子化学基础

曹晓燕 方维海 [德] M. 多尔格 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是作者根据多年在德国科隆大学化学系教学与科研工作的经验而写成, 主要介绍相对论量子化学的理论基础及计算方法。理论基础部分涵盖 Einstein 的狭义相对论、相对论波动方程、相对论的对称群、相对论的电子-电子相互作用等。相对论的计算方法包括全电子法和价电子法。在全电子法中, 除四分量方法外, 将重点介绍以下几个二分量近似 Hamilton 量, 即 Douglas-Kroll-Hess (DKH) Hamilton 量、Wood-Boring (WB) Hamilton 量、零级规则近似(zeroth-order regular approximation, ZORA) Hamilton 量、Pauli Hamilton 量等。在价电子法(又称有效核实势法)中, 本书重点介绍能量一致赝势、形状一致赝势、从头算模型势等方法。

本书适宜作为量子化学专业研究生的教学参考书, 也是相对论量子化学软件使用者的一本有用的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

相对论量子化学基础/曹晓燕, 方维海, (德)多尔格(Dolg, M.)著. —北京: 科学出版社, 2013

(现代化学基础丛书 33/朱清时主编)

ISBN 978-7-03-037959-7

I. ①相… II. ①曹… ②方… ③多… III. ①相对论 ②量子化学 IV. ①O412.1 ②O641.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 135976 号

责任编辑: 周巧龙 孙 艳 / 责任校对: 宣 慧

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>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 6 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2013 年 6 月第一次印刷 印张: 13 1/4

字数: 262 000

定价: 60.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《现代化学基础丛书》编委会

主 编 朱清时

副主编 (以姓氏拼音为序)

江元生 林国强 佟振合 汪尔康

编 委 (以姓氏拼音为序)

包信和 陈凯先 冯守华 郭庆祥

韩布兴 黄乃正 黎乐民 吴新涛

习 复 杨芑原 赵新生 郑兰荪

卓仁禧

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的 1687 年作为近代科学的誕生日，仅 300 多年中，知识以正反馈效应快速增长：知识产生更多的知识，力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲，发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域，化学与人类的日常生活关系最为密切，对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料，把农业生产推到了前所未有的高度，以致人们把 21 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活，使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到，化学虽然创造了大量人类需要的新物质，但是在许多场合中却未有效地利用资源，而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时，化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展，二是全方位的“绿色化”，即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变，既满足人们的需求，又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状，科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主，介绍这些学科领域目前发展的重点和热点，并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物，希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

生活+

序

相对论量子力学的奠基人 Dirac 在 1929 年发表的一篇论文中认为：“在考虑原子、分子结构和普通化学反应时，相对论效应是不重要的，忽略电子质量随速度的相对论变化，并且假定电子间及其与原子核间的作用只是 Coulomb 力，一般是足够精确的。”这是考虑到原子、分子中电子的平均运动速度远比光的速度小作出的推论。他的观点被普遍接受长达 40 年，早期量子化学计算中都忽略相对论效应。20 世纪 70 年代以后，人们逐步认识到，相对论效应在很多情况下起重要作用，不能忽略；否则很多实验事实，特别是涉及重元素的化学行为，不能得到合理解释。于是相对论量子化学随之发展起来，成为活跃的研究领域，促进了理论化学乃至整个化学学科的发展。现在对化学和物理过程的相对论效应进行计算模拟已经很常见了。由于 Dirac 方程的解是四分量的，存在对应于正电子的负能态解，在相对论量子化学计算中存在一些在近似求解 Schrödinger 方程时不存在的问题。例如，变分法求对应于电子的正能态解时可能出现变分塌陷，电子相关能的变分计算会遇到 Brown-Ravenhall 病等，需要用到专门的处理办法。可能有部分研究生和年轻化学工作者，由于缺乏相对论量子化学的基础知识，不能很好地理解与正确使用相关程序和解释计算结果。尽管介绍相对论量子化学的外文书籍比较多，但中文的相关书籍很少。为方便国内读者，出版一本介绍相对论量子化学基础知识的中文图书是很有必要的。

《相对论量子化学基础》一书作者中的 Dolg 教授是相对论量子化学领域的著名学者。他和曹晓燕博士长期从事相对论量子化学的理论和计算模拟研究，活跃在该领域发展前沿，并为德国的量子化学研究生开设相关课程。2010 年夏，曹晓燕博士在北京师范大学做访问教授期间，为全国计算和理论化学暑期学校讲授了这一课程。该书是在她授课讲稿的基础上增减一些内容编写而成的。从狭义相对论出发，导出相对论波动方程和电子间相互作用的相对论表达式，介绍了在相对论框架下对称性原理的表述方式。由于实际体系的相对论波动方程只能用近似方法求解，书中详细介绍了目前广泛使用的多种近似计算方法，比较它们的优缺点，并重点介绍作者有深入研究和重要贡献的价电子赝势方法。就我所知，这是第一本系统介绍相对论量子化学基础的中文专门教材。该书内容涵盖了相对论量子化学的各个重要方面；原理阐述清楚，简明扼要；主要公式推导从头开始，演算过程详细；可以让读者对重要概念和公式的来龙去脉有清晰的认识。全书文字流畅，叙述深入浅出，很适合数学和物理基础比较薄弱的化学专业学生阅读。所附参考文献则方便作深

入研究的读者了解有关问题研究前沿的概况。

该书不但可以帮助读者掌握相对论量子化学的原理和发展现状的概貌，还将有助于广大使用相对论量子化学计算机软件的用户了解相关的理论基础，提高对计算结果的分析能力。希望这本书的出版有助于促进我国相对论理论化学研究的进步和发展。

黎乐民

2013 年 1 月

前 言

1926 年,也就是 Schrödinger 提出非相对论 Schrödinger 方程的同一年, Klein 和 Gordon 分别独立发表了相同的、也是第一个相对论波动方程,为铭记两人的贡献,该方程被命名为 Klein-Gordon 方程。后来,人们在 Schrödinger 未发表的手稿中也发现了同样的方程,所以 Klein-Gordon 方程又称为相对论的 Schrödinger 方程,描述自旋为零的粒子。两年后, Dirac 发表了描述自旋为 $1/2$ 的微观粒子运动的 Dirac 方程。

从时间上看,相对论和非相对论的波动方程几乎是同时建立的,但在很长一段时间里,科学家更多地关心如何精确求解非相对论的波动方程,相对论效应则被认为是可以忽略的,对相对论波动方程的处理也十分繁琐,更谈不上精确。至 20 世纪 70 年代,非相对论量子化学方法已日益成熟,包含周期表中下部化学元素的量子化学计算成为可能。由于这些元素有十分明显的相对论效应,非相对论计算的结果始终不能令人满意,人们这才意识到相对论效应的重要性。同时,电子计算机的发展也为相对论计算提供了可能。1963 年, Herman 和 Skillman^[1] 计算了周期表中所有原子的轨道能量,估计了相对论效应的影响。几年后, Fricke 等^[2] 将结果扩展到 172 号元素,他们的研究表明,对重元素,原子的结构变化非常大。对 1~120 号元素, Desclaux^[3] 计算了原子轨道的相对论校正。1974 年, Rosén 和 Ellis^[4] 首先发表了 XeF_2 分子的相对论 Dirac HF 计算。几乎是同时, Desclaux 和 Pyykkö^[5] 计算了碳族元素氢化物 (MH_4 , $\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 的结构,考虑相对论效应后他们发现 $\text{M}-\text{H}$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 的键长分别缩短了 0.6%, 2.3%, 5.6%。从此,在相对论量子化学领域每年都有一定数量的文章发表,近年来已达到每年上千篇。经过这几十年的发展,相对论量子化学计算已经成为计算化学一个新的、迅速成长的分支。

相对论效应真的可以忽略吗?回答当然是否定的。早在现代的相对论量子化学计算方法出现以前,科学家就发现传统的非相对论理论并不能解释某些实验现象。以第 11 族元素(铜族元素),即铜 (Cu)、银 (Ag) 和金 (Au) 为例,金总是表现出与其铜族元素身份不相符合的性质,如为什么铜族元素中只有金具有稳定的三价氧化态?金为什么呈现金黄色?非相对论的量子化学理论并不能解释这一现象^[6]。图 1 给出了 MH 和 M_2 ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) 的键长变化趋势。根据非相对论的计算结果, $\text{Cu}-\text{H}$ 键长 $<$ $\text{Ag}-\text{H}$ 键长 $<$ $\text{Au}-\text{H}$ 键长。实验结果却显示 $\text{Au}-\text{H}$ 键长 $<$ $\text{Ag}-\text{H}$ 键长。同样的问题对 M_2 ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) 也存在,即非相对论计算结果显示 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 键长 $<$ $\text{Ag}-\text{Ag}$ 键长 $<$ $\text{Au}-\text{Au}$ 键长,而实验结果表明 $\text{Au}-\text{Au}$ 键长

比 Ag—Ag 键长稍短。从图 1 可以清楚地看到, 只有相对论的计算结果才能得到第 11 族元素正确的键长变化趋势。实际上, 相对论效应在决定金的化学和物理性质中起着很大的作用^[6]。另一个相对论效应明显的例子是关于液铅电池的电能, 最新的理论计算表明大约 81% 的电能来源于相对论效应的贡献。换句话说, 如果没有相对论效应, 汽车将无法启动^[7]。

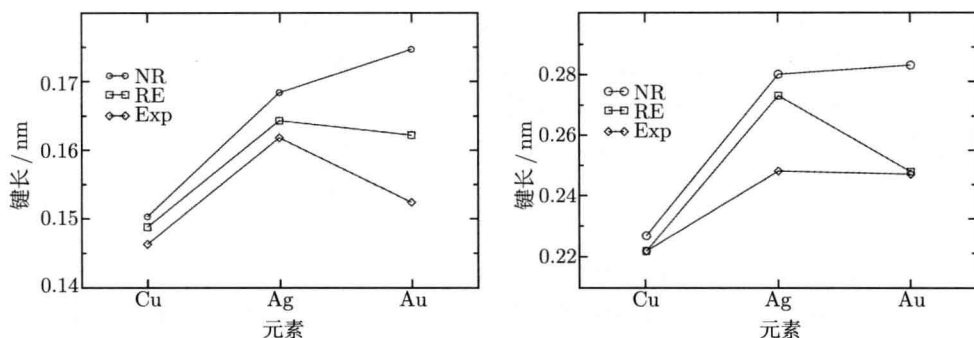


图 1 第 11 族元素双原子分子键长变化趋势图。左图为 MH 分子, 右图为 M₂ 分子 (M=Cu, Ag, Au)。NR: 非相对论的计算结果; RE: 相对论的计算结果; Exp: 实验值

关于相对论量子化学研究进展的文献发表于各种科学杂志、会议报告和综述书籍等。有关相对论量子化学基本原理的综述文章有 Pyykkö^[8, 9] 分别于 1978 年、1988 年发表在 *Adv. Quant. Chem.* 以及 *Chem. Rev.* 中的综述; Schwarz^[10] 于 2010 年在 *Relativistic Methods for Chemists* 一书中撰写的第一章等。还有一些由多人合著的书籍综述了该领域各个研究方向的最新进展, 如 Hess^[11], Schwerdtfeger^[12, 13], Hirao 和 Ishikawa^[14], Barysz 和 Ishikawa^[15] 等, 由于这些综述书籍涉及的作者很多, 以上所列人名均为编者姓名。此外, Pyykkö^[16–18] 收集出版了 1916~1999 年发表的所有相关文献目录, 为方便读者检索他还建立了关于原子和分子的相对论理论文献的网上数据库 (网址: <http://rtam.csc.fi>)。

就以中文为写作语言的发表物来看, 刘文剑^[19] 于 2007 年在《化学进展》发表了“相对论量子化学新进展”一文, 详述了新一代准相对论方法, 即精确的准相对论矩阵理论 (exact matrix quasi-relativistic theory, XQR)。徐光宪、黎乐民和王德民^[20] 三人编撰的《量子化学——基本原理和从头计算法》一书中部分章节也涉及相对论量子化学。

专门介绍相对论电子结构基础的英文书籍有三种, 分别由牛津大学出版社 (Oxford University Press), Wiley-VCH, Springer 在 2007 年、2009 年、2010 年出版。第一本是 Dyal 和 Faegri^[21] 合著的 *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*; 第二本是 Reiher 和 Wolf^[22] 合著的 *Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamen-*

tal Theory of Molecular Science; 第三本是 Grant^[23] 编写的 *Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules: Theory and Computations*。

本书的目的是给量子化学专业的研究生提供一本相对论量子化学的入门书籍, 全书共分为七章:

第 1 章 狭义相对论基础 说明 Einstein 的两个假设以及由此带来的相对论效应, 如传统的两个惯性参考系之间的变换公式 —— Galileo 变换公式仅在粒子低速运动时正确, 当粒子以接近光速的速度运动时, 则必须以 Lorentz 变换代替; 粒子的质量和物体的长度将不再是常数, 而是和选取的参考系有关; 等等。

第 2 章 相对论波动方程 首先介绍第一个相对论波动方程, 即描述自旋为零粒子运动的 Klein-Gordon 方程。重点介绍描述电子运动的 Dirac 方程 —— 我们详细推导了自由电子、氢原子的 Dirac 方程的求解过程, 让读者了解相对论四个量子数 (n, k, j, m_j) 或 (n, l, j, m_j) 的来历、为什么相对论波函数包含四个分量、何谓大分量 (小分量) 波函数等。通过与非相对论波函数的比较了解相对论波函数的一般特点, 此章对学生建立相对论量子化学的基本认识非常重要。

第 3 章 相对论的电磁相互作用 在非相对论级别, 光速被视作无穷大, 两个带电粒子的相互作用是大家熟悉的 Coulomb 相互作用形式。相对论的电磁相互作用的严格推导需要用到量子电动力学的知识, 这已超出了大部分化学专业的读者的知识范围。本章将在经典物理学的框架内, 引入光速的有限性, 导出低速条件下相对论的带电粒子相互作用, 并以此和量子电动力学的结果相比较, 最后得到目前在化学研究中最精确 (精确到 α^2 数量级^①) 的 Dirac-Coulomb-Breit (DCB) Hamilton 算符。

第 4 章 相对论的对称性原理 由总角动量为半整数的量子态在绕任意轴的 360° 转动变换下改变符号这一性质, 引导学生将非相对论的点群理论扩展到相对论的二倍群。重点介绍两个无限连续 Lie 群, 即二维特殊酉群 SU(2) 和三维特殊实交群 SO(3)。在徐光宪、黎乐民和王德民^[20] 编撰的《量子化学 —— 基本原理和从头计算法》下册中有关于 Lie 群 Lie 代数的介绍。

第 5 章 全电子计算法 对大多数体系, 我们必须用近似法来求解 Dirac 方程, 本章介绍对体系全部电子作相对论量子化学计算的方法, 即全电子方法。原则上, 已知的计算方法如 Hartree-Fock (HF) 自洽场计算、微扰理论 (perturbation theory, PT)、组态相互作用 (configuration interaction, CI)、耦合簇 (coupled cluster, CC) 方法等均可以用于求解相对论的波动方程。由于相对论四分量波函数的特殊性, 已有的非相对论计算程序并不能直接用于相对论计算。本章将介绍相对论 HF 方法和电子相关计算的一般原理, 如非相对论能量的极小变分原理将由极

① α 为精细结构常数, 约为 $1/137$

小极大变分原理取代,即大分量波函数变分取能量极小,小分量波函数变分取能量极大。由于大分量、小分量波函数的宇称相反,所以必须选择不同的基函数来展开这两组波函数,且二者基函数的选择必须满足基函数动能平衡条件以防止变分塌陷。为降低四分量计算带来的庞大计算量,人们也开发了所谓的二分量方法,一种是仍保留小分量,但分离自旋,在变分计算阶段不考虑自旋,而将自旋作微扰处理或在作 CI 计算时再加进自旋;另一种二分量方法是忽略小分量波函数对电子解的贡献,只考虑大分量波函数。为达此目的,一般是对分子 Hamilton 算符实施酉变换,如 Foldy-Wouthuysen 变换,简称为 FW 变换;Douglas-Kroll 变换,简称为 DK 变换;等等,变换后的 Hamilton 算符中导致大小分量耦合的奇算符的量级可降至 α^3 或更低,此时忽略奇算符,得到仅含偶算符的二分量 Hamilton 算符;另一种作法是直接忽略小分量波函数,求解仅含大分量波函数的 Hamilton 算符。目前使用广泛的二分量 Hamilton 算符有 Pauli(或 Breit-Pauli, BP) Hamilton 算符, Douglas-Kroll-Hess (DKH) Hamilton 算符, Wood-Boring (WB) Hamilton 算符,零级规则近似 (zeroth-order regular approximation, ZORA) Hamilton 算符等。本章将详细介绍如何经过推导得到以上 Hamilton 算符,并比较分析它们的优缺点。如果将自旋从二分量 Hamilton 算符中分离,则得到一分量 Hamilton 算符。第三种二分量方法是先引入基组,得到 Dirac 方程的矩阵表示,再通过变换消除小分量得到二分量的矩阵方程,此方法又称为“精确的二分量”(exact two-component, X2C) 方法。

第 6 章 有效核实势法 一般来说,相对论效应的大小大约和核电荷数的四次方成正比,所以在重元素化学研究中必须考虑相对论效应。另外,随着电子数目的增多,全电子计算量越来越大。受计算条件的限制,人们往往只能对原子和小分子作严格的全电子相对论电子结构计算。有效核实势 (effective core potentials, ECPs) 法的主要物理思想是将原子的内层电子连同原子核构成一个核实 (core),该核实的电荷为原子的原子序数 (Z) 减去内层电子数 (n_c)。此时核实对外层价电子 (i) 的作用 (包括相对论效应的贡献) 以某种合适的有效核实势来表达。由于主要的相对论效应已包括在 ECPs 中,对外层价电子我们仍可以采用非相对论的 Hamilton 算符形式,进而进行变分和自洽迭代方法计算。ECPs 方法不仅能降低计算量,高精度的 ECPs 还可以将高级别的相对论效应 (如完整的 Breit 相互作用) 隐含在 ECPs 中,而目前分子的全电子计算通常只包含 Breit 效应中的 Gaunt 相互作用。ECPs 方法有两个重要分支——模型势 (model potentials, MPs) 和赝势 (pseudopotentials, PPs),其中赝势也称为伪势。前者可以看成是对核实冻结条件下真实的价电子 HF 算符的模拟,所得到的原子的价电子轨道和真实的全电子轨道的径向节点 (即函数值为零的点) 结构是一样的。后者则是对全电子的价电子轨道进行变换,所得新轨道的径向节点数目一般比真实的价电子轨道的径向节点数目少。由于计算所需的基组大小与节点数目成正比,所以赝势的配套基组通常要比

模型势的配套基组更小一些。根据优化方法的不同,MPs 又细分为从头算模型势(*ab initio* model potentials, AIMP)和模型核实势(model core potentials, MCPs)两种;赝势也有能量一致(energy-consistent)赝势及形状一致(shape-consistent)赝势两个分支。本章将详述这些不同 ECPs 的理论基础及如何优化得到它们的参数。

第 7 章 元素周期表中的相对论效应 本章讲述相对论量子化学理论在原子、分子电子结构计算中的应用。由于相关研究非常多,我们将按照主族元素、过渡金属元素、镧系和锕系元素、超重元素的顺序,分别选择有代表性的例子向读者介绍。

自 2007 年起,曹晓燕一直在德国科隆大学化学系讲授研究生课程《相对论量子化学基础》。她编写的课程讲义(英文)是本书的第一稿,其内容编排主要参考了① Pyykkö 编写的相对论量子化学讲义;② Dyll 和 Faegri^[21] 合著的 *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*;③ 徐光宪、黎乐民和王德民^[20] 编撰的《量子化学——基本原理和从头计算法》。2010 年夏,曹晓燕在北京师范大学化学学院做访问教授期间,应邀在由中国教育部、国家自然科学基金委员会、北京师范大学三家单位共同举办的 2010 全国理论及计算化学暑期学校讲授了同名课程。由于这个机缘,曹晓燕、北京师范大学化学学院院长方维海教授、科隆大学理论化学研究所所长 Dolg 教授决定合作出版《相对论量子化学基础》一书。在曹晓燕英文讲义的基础上,Dolg 增删了部分内容,曹晓燕和方维海则负责中文稿的写作和定稿。我们希望呈现给大家的是一本易读、易懂的研究生读物。

与其他相对论量子化学的入门书籍^[21, 22] 相比,本书注重基础知识的介绍,理论推导过程力求详细,更适合相对论量子化学初学者阅读。此外,本书作者长期从事有效核实势法研究,积累了丰富的经验,所以我们花了更多的篇幅详细介绍有效核实势法,这也是本书与其他书籍的不同之处。实际上,受计算条件的限制,在含重元素大分子体系的相对论量子化学计算中,人们更倾向于使用对计算机资源需求相对较小的有效核实势法。

感谢科隆大学理论化学研究所的博士生张鋆、美国普林斯顿大学杨军博士,他们详细阅读了本书初稿,发现了很多错误并提出了宝贵意见。感谢科隆大学理论化学研究所的 Börsch-Pulm 女士、Hanrath 博士和 Böhler 先生在中文写作环境的实现、绘图软件的使用及书稿打印等方面提供的帮助。

感谢芬兰赫尔辛基大学 Pyykkö 教授向中国科学院科学出版基金推荐本书。

特别感谢北京大学化学与分子工程学院的黎乐民院士,黎先生是我国稀土化合物理论研究(包括相对论效应)的先驱,他也是我国第一个相对论密度泛函程序——Beijing density functional (BDF) 的主要作者之一,非常感谢他向中国科学院科学出版基金推荐本书并为本书作序。

相对论量子化学的核心问题是相对论波动方程的求解,涉及非常广泛的数理

知识。作为一门新兴学科,相对论量子化学的研究正处在蓬勃发展的阶段。文献中各种方法、理论层出不穷,形成百花齐放的局面。本书尽可能地将目前流行的解决方案收罗其中,限于我们的水平,书中难免有不妥和疏漏之处,恳请读者批评指正。来函请发至 x.cao@uni-koeln.de, m.dolg@uni-koeln.de 或 fangwh@bnu.edu.cn。

参 考 文 献

- [1] Herman F, Skillman S. Atomic Structure Calculations. New Jersey Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc, 1963.
- [2] Fricke B, Greiner W, Waber J T. The continuation of the periodic table up to $Z = 172$. The chemistry of superheavy elements. Theor Chim Acta, 1971, 21: 235~260.
- [3] Desclaux J P. Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with $Z = 1$ to $Z = 120$. At Data Nucl Data Tables, 1973, 12: 311~406.
- [4] Rosén A, Ellis D E. Relativistic molecular wavefunctions XeF_2 . Chem Phys Lett, 1974, 27: 595~599.
- [5] Desclaux J P, Pyykkö P. Relativistic and non-relativistic Hartree-Fock one-center expansion calculations for the series CH_4 to PbH_4 within the spherical approximation. Chem Phys Lett, 1974, 29: 534~539.
- [6] Schwerdtfeger P. Relativistic effects in gold chemistry. 2. the stability of complex halides of gold(III). J Am Chem Soc, 1989, 111: 7261~7262.
- [7] Ahuja R, Blomqvist A, Larsson P, et al. Relativity and the lead-acid battery. Phys Rev Lett, 2011, 106: 018301-1~018301-4.
- [8] Pyykkö P. Relativistic quantum chemistry. Adv Quant Chem, 1978, 11: 353~409.
- [9] Pyykkö P. Relativistic effects in structural chemistry. Chem Rev, 1988, 88: 563~594.
- [10] Schwarz W H E. An introduction to relativistic quantum chemistry. // Barysz M, Ishikawa Y. Relativistic Methods for Chemists. Challenges and Advances in Computational Physics. Vol 10. Dordrecht: Springer Science+Business Media B V, 2010: 1~62.
- [11] Hess B A. Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics. Wiley Series in Theoretical Chemistry. Vol 12. Chichester: John Wiley & Sons, LTD, 2002.
- [12] Schwerdtfeger P. Relativistic Electronic Structure Theory. Part 1: Fundamentals. Theoretical and Computational Chemistry. Vol 11. Amsterdam: Elsevier Science B V, 2002.
- [13] Schwerdtfeger P. Relativistic Electronic Structure Theory. Part 2: Applications. Theoretical and Computational Chemistry. Vol 14. Amsterdam: Elsevier Science B V, 2004.
- [14] Hirao K, Ishikawa Y. Recent Advances in Relativistic Molecular Theory. Recent Advances in Computational Chemistry. Vol 6. London: World Scientific, 2004.
- [15] Barysz M, Ishikawa Y. Relativistic Methods for Chemists. Challenges and Advances in Computational Physics. Vol 10. Dordrecht: Springer Science+Business Media B V,

- 2010.
- [16] Pyykkö P. Relativistic Theory of Atoms and Molecules: A Bibliography 1916~1985. Lecture Notes in Chemistry. Vol 41. Berlin: Springer-Verlag, 1986.
- [17] Pyykkö P. Relativistic Theory of Atoms and Molecules: II A Bibliography 1986~1992. Lecture Notes in Chemistry. Vol 60. Berlin: Springer-Verlag, 1993.
- [18] Pyykkö P. Relativistic Theory of Atoms and Molecules: III A Bibliography 1993~1999. Lecture Notes in Chemistry. Vol 76. Berlin: Springer-Verlag, 2000.
- [19] 刘文剑. 相对论量子化学新进展. 化学进展, 2007, 19: 833~851.
- [20] 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学 —— 基本原理和从头计算法 (上中下册). 第二版. 北京: 科学出版社, 2007~2009.
- [21] Dyll K G, Faegri K Jr. Introduction to Relativistic Quantum Chemistry. New York: Oxford University Press, 2007.
- [22] Reiher M, Wolf A. Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2009.
- [23] Grant I P. Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules: Theory and Computations. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2010.

目 录

序

前言

第 1 章 狭义相对论基础	1
1.1 19 世纪末的物理学研究	1
1.2 间隔不变性	2
1.3 Lorentz 变换	4
1.4 速度变换	7
1.5 质量变换	8
1.6 相对论能量	9
1.7 相对论动量	10
参考文献	11
第 2 章 相对论波动方程	12
2.1 自由粒子的 Klein-Gordon 方程	12
2.1.1 Klein-Gordon 方程的非相对论极限	13
2.1.2 几率密度和几率流密度	14
2.2 Dirac 方程	16
2.2.1 自由粒子的 Dirac 方程	16
2.2.2 几率密度和几率流密度	17
2.2.3 电磁场中单粒子的 Dirac 方程	18
2.2.4 Dirac 方程的非相对论极限	19
2.3 Dirac 方程的两个严格解	20
2.3.1 自由电子	20
2.3.2 氢原子	24
2.3.3 径向方程的解	28
2.4 有限核电荷密度分布模型	35
参考文献	37
第 3 章 相对论的电磁相互作用	38
3.1 Maxwell 方程组	38
3.2 电磁场的矢势和标势及规范变换	39

3.3 运动电荷产生的电磁场	42
3.4 运动电子在电磁场中的相对论势能	43
3.5 运动电荷间相互作用的相对论形式	44
参考文献	48
第 4 章 相对论的对称性原理	49
4.1 空间对称变换	49
4.2 相对论的单电子原子的对称性	51
4.2.1 量子态的转动	51
4.2.2 单电子原子的 360° 转动	51
4.3 分子对称群: 二倍群	52
4.4 位形空间中的转动和 $SO(3)$ 群	54
4.5 自旋空间中的转动和 $SU(2)$ 群	58
4.5.1 自旋态和自旋算符的表示	58
4.5.2 自旋空间中的转动	59
4.6 Dirac 方程的转动变换	61
4.7 空间反演	62
4.8 反映和旋转反映	64
4.9 时间反演	64
4.10 Lorentz 变换和 Lorentz 群	67
参考文献	69
第 5 章 全电子计算法	70
5.1 四分量方法	70
5.1.1 Hartree-Fock 方法	71
5.1.2 电子相关能计算	74
5.1.3 密度泛函理论	75
5.2 二分量方法	80
5.2.1 自旋分离	80
5.2.2 Foldy-Wouthuysen 变换	81
5.2.3 Douglas-Kroll-Hess Hamilton 算符	90
5.2.4 Wood-Boring Hamilton 算符	99
5.2.5 零级规则近似 Hamilton 算符	102
5.2.6 精确的二分量方法	106
参考文献	109
第 6 章 有效核势法	115
6.1 Phillips-Kleinman 方程	116

6.2 广义的 Phillips-Kleinman 方程	117
6.3 原子的价电子模型 Hamilton 算符	119
6.4 分子的价电子模型 Hamilton 算符	120
6.5 非相对论赝势的解析式	121
6.6 相对论赝势的解析式	122
6.7 核实极化势	125
6.8 核实-核实 (核) 排斥势	128
6.9 赝势的优化	128
6.9.1 能量一致的从头算赝势	128
6.9.2 形状一致的从头算赝势	132
6.9.3 广义的相对论的有效核实势	134
6.10 价电子基组	136
6.11 模型势方法	138
6.11.1 Huzinaga-Cantu 方程	138
6.11.2 多电子体系的价电子模型 Hamilton 算符	139
6.11.3 从头算模型势	140
6.12 有效核实势与严格的相对论 Hamilton 算符	141
6.13 基于密度泛函理论的有效核实势	142
6.13.1 模型势	142
6.13.2 形状一致的赝势	143
参考文献	144
第 7 章 元素周期表中的相对论效应	152
7.1 主族元素	153
7.2 过渡金属元素	156
7.3 镧系和锕系元素	158
7.4 超重元素	162
参考文献	165
附录 A 算符代数	168
附录 B 矢量分析	171
B.1 矢量关系	171
B.2 Nabla 算符 ∇	171
B.3 散度、旋度和梯度	172
附录 C 原子单位制	173
附录 D QED 效应	175
附录 E Hylleraas-Undheim-MacDonald 定理	178