

分子轨道近似方法理论

〔美〕 J. A. 波 普 尔 著
D. L. 贝弗里奇

江 元 生 译

科 学 出 版 社

1 9 7 8

内 容 简 介

本书是量子化学的一本专著,介绍自洽场分子轨道理论中的两种半经验近似方法——全略微分重叠(CNDO)和间略微分重叠(INDO),以及对有机分子所作的大量计算结果。

全书共分四章。第一、第二章叙述一般原理。第三章重点介绍 CNDO 和 INDO 近似方法。第四章讨论近似方法对有机化合物的应用。附录中有 FORTRAN IV 语言的计算机程序,可用来计算包含 35 个原子(由 H 至 Cl)或 80 个基函数的分子。由于分子轨道理论还在发展之中,本书是一本阶段性的著作,总结了 1968 年以前发表的文献结果。

本书对象是从事量子化学、有机物结构及合成工作的科研和教学人员。

J. A. Pople, D. L. Beveridge

APPROXIMATE MOLECULAR ORBITAL THEORY

McGraw-Hill, 1970

分子轨道近似方法理论

[美] J. A. 波 普 尔 著
D. L. 贝弗里奇
江 元 生 译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1976 年 12 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1978 年 11 月第三次印刷 印张: 7 3/4

印数: 7,051—24,640 字数: 174,000

统一书号: 13031·465

本社书号: 693·13—4

定价: 0.80 元

目 录

第一章 量子力学背景	1
1.1 引论	1
1.2 Schrödinger 方程	3
1.3 算符和波函数的一般性质	7
1.4 变分法	11
1.5 轨道近似	12
1.6 电子自旋	14
1.7 反对称原理和行列式波函数	16
1.8 电子组态和电子态	19
1.9 分子轨道理论中的原子轨道	22
第二章 自洽场分子轨道理论	31
2.1 引论	31
2.2 闭壳层组态的能量表示式	31
2.3 分子轨道的 Hartree-Fock 方程	37
2.4 闭壳层体系的 LCAO 分子轨道	42
2.5 LCAO 自洽场的一个实例: 氟化氢	47
2.6 开壳层体系的分子轨道	52
第三章 分子轨道近似方法理论	59
3.1 引论	59
3.2 近似的不变等级	62
3.3 全略微分重叠 (CNDO)	64
3.4 CNDO/1 参量化	71
3.5 CNDO/2 参量化	78
3.6 间略微分重叠 (INDO)	83
3.7 忽略双原子微分重叠 (NDDO)	87

第四章 近似方法的应用	89
4.1 引论	89
4.2 分子几何构型和电荷分布	89
4.3 电子-自旋-核-自旋相互作用	133
4.4 核-自旋-核-自旋相互作用	161
4.5 分子轨道近似方法理论的更长远应用	172
附录 A 为 CNDO 和 INDO 计算用的 Fortran-IV 计算机程序	177
附录 B 单中心和二中心积分的计算	227
B.1 基函数	227
B.2 坐标系	227
B.3 约化重叠积分	229
B.4 重叠积分	231
B.5 包含 s 函数的二中心库仑积分	233
B.6 包含 s 函数的单中心库仑积分	235
B.7 CNDO 和 INDO 分子轨道计算中积分计算的执行过程	236
索引	238

第一章 量子力学背景

1.1 引 论

分子结构理论的主要任务,是用制约组分原子核和电子相互作用和运动的更为基本的普遍物理规律,来探索制约分子的化学组成的各种物理规律.原则上,这种理论对分子的结构及其化学性质,能做到准确定量的描述,因为依据以 Schrödinger 方程为基础的量子理论,基本的物理规律已经完全了解.但是,实际上,数学的和计算的复杂性使得这一目的难于达到,因而人们常常求助于近似方法.

分子量子力学中所涉及的主要近似方法,是价键理论和分子轨道理论^[1].价键理论始于 Heitler 和 London 的工作,而后 Pauling 大力地作了发展.分子轨道理论起源于双原子分子带光谱的早期研究工作,且已广泛用于描述分子结构的许多方面和各种分子性质,如电偶矩,吸收光谱,电磁共振和核磁共振.其中,开创的工作属于 Hund, Mulliken, Lennard-Jones 和 Slater.这里只考虑分子轨道理论,尤其是有关对大分子作分子轨道计算时,遇到的难题和理论.

分子轨道理论只对单电子分子提供分子电子结构的准确描写,而对多电子分子,给出一般而言有用的、足够好的近似描述.对于大多数重要体系,分子轨道的完整解析计算可还原为一个纯数学问题^[2],其主要特点是体系有效相互作用能矩阵的计算和对角化.已经有了进行这种计算的数字计算机程序^[3],但是,即便手边有了程序,作出足够精确的计算所需

计算机时间，往往是非常大的，那怕是双原子分子。另一方面，分子轨道理论的许多应用，并不需要体系的准确分子轨道。在一些化学和物理问题中，分子轨道形式的定性或半定量知识就足以从中提取出必需的信息。为了这一目的，对于发展完美的分子轨道近似理论，人们抱有浓厚的兴趣，此点就构成了本书的课题。

分子轨道近似理论建筑在一些方案之上，这些方案是在分子轨道理论的数学体制范围内发展起来的，但在计算方法上引进了一些简化。惯常地应用原子和模型分子体系的实验数据来估计出现在计算中的参量值，因此，这类方法通称半经验方法。

分子轨道近似理论，可从两个基本不同的观点来接近。一种近似方法，涉及对以前提到的相互作用能矩阵元选择合适的数值，这种选择主要根据经验考虑，它是所谓 Hückel 方法^[4]和推广的 Hückel^[5]方法的特征。另一种近似方法，直接立足于数学形式，包括对相互作用能矩阵元表示式中出现的原子和分子积分引进一些近似。后一种方法称为近似自洽场理论^[6]。Hückel 理论和近似自洽场理论，两者最初都是从 π 电子近似体制中发展起来的，这种近似体制只处理平面不饱和有机分子的 π 电子，而把其余的 σ 电子和原子核看作是一个非极化实¹⁾的一部分。Streiweiser^[4]给与 Hückel π 电子理论一种极明确的处理，而类似地，在 Salem^[7]和 Murrell^[8]的新书中， π 电子自洽场理论得到了相当详细的论述。因此，我们只限于考虑更为新颖的、适用于普通三维分子的全部价电子的分子轨道近似理论。

在以下的陈述中，曾试图就化学问题的分子轨道近似计

1) 非极化实的原文是 nonpolarizable core，意思是不起变化的骨架——译者注。

算的应用和了解,给出切题的量子力学和分子轨道理论要点。本章的其余部分是某些量子力学原理的一种粗略和不拘形式的论述,同时也是电子结构轨道描述的引论。第二章中,较详细地介绍和说明分子轨道理论的各种方法。第三章和第四章论证分子轨道近似方法理论,先介绍可采用近似方案的形式,继之讨论迄今为止报导过的应用。附录 A 包含了用某些较广泛试探的分子轨道近似方法进行计算的数字计算机程序的叙述和目录。

1.2 Schrödinger 方程^[9]

根据经典力学,一个相互作用的粒子系,能量 E 是动能贡献 T 及势能函数 V 之和

$$T + V = E \quad (1.1)$$

Schrödinger 指出,描述粒子波动性的独特方法是将经典动能 T 和势能函数 V 代之以线性算符¹⁾ $\mathbf{T}$, $\mathbf{V}$, 同时建立了以下形式的波动方程

$$\{\mathbf{T} + \mathbf{V}\}\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

(1.2) 式的解,所谓波函数 Ψ , 应描述运动在势能算符 $\mathbf{V}$ 所确定的力场中的体系的全部粒子的空间运动。

在简单的单电子体系中,例如氢原子,问题主要是描写电子在核的库仑力场中的运动。在这种情况下,经典势能函数和量子力学的势能算符是相同的,对于一个电子在核电荷 Ze 场中的运动,

$$\mathbf{V} = -Ze^2r^{-1} \quad (1.3)$$

其中 r 是电子与核的距离,而 e 是电荷的单位。对于原点固定在原子核的坐标系,只需考虑电子的动能。Schrödinger 的

1) 线性算符 $\mathbf{M}$ 与函数 ξ 和 η 一起考虑时,服从方程 (1) $\mathbf{M}(\xi + \eta) = \mathbf{M}\xi + \mathbf{M}\eta$ 及 (2) $\mathbf{M}(C\xi) = C\mathbf{M}\xi$, 其中 C 为常数。

处理方法要求把单粒子的经典动能表示式

$$T = \frac{p^2}{2m} \quad (1.4)$$

代之以线性微分算符

$$\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 \quad (1.5)$$

其中 p 和 m 分别为粒子的动量和质量, $\hbar$ 是 Planck 常数, 而在笛卡尔坐标系中

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.6)$$

于是, 氢原子的 Schrödinger 方程取此形式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right\} \Psi(1) = E\Psi(1) \quad (1.7)$$

在此单电子体系中, 波函数 $\Psi(1)$ 只包含单个电子的坐标, 而括号中的 1 表示对一个任意标记为 1 的电子全部坐标的一种函数依赖关系. 对于以后的讨论, 一种有用的习惯是以小写体 $\phi(1)$ 表示只与一个电子坐标有关的波函数. 这种函数称为轨道, 它是经典力学平面轨道的量子力学对等物. 同理, 单电子能量用 ε 表示. (1.7) 式括号中的线性算符称为 Hamilton 算符, 用 $\mathcal{H}$ 表之. 因此, 氢原子的 Schrödinger 方程可重写为以下形式

$$\mathcal{H}(1)\phi(1) = \varepsilon\phi(1) \quad (1.8)$$

由一组相互作用的电子和核构成的更大体系, Schrödinger 方程可按相同方式写出. 首先要确定体系的完整 Hamilton 量. Hamilton 量也是核和电子的动能算符以及代表各种库仑相互作用的势能项之和. 后者是电子-电子对和核-核对之间的排斥, 以及电子和核之间的吸引. 若有 N 个核和 n 个电子, 多粒子 Hamilton 量 $\mathcal{H}^N$ 为

$$\mathcal{H}^B(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_A^N M_A^{-1} \nabla_A^2 + \sum_{A < B} e^2 Z_A Z_B r_{AB}^{-1} \\ - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_p^n \nabla_p^2 - \sum_{A^*} \sum_p e^2 Z_A r_{Ap}^{-1} + \sum_{p < q} e^2 r_{pq}^{-1} \quad (1.9)$$

此处 M_A 是核 A 的质量; m 和 e 分别是电子质量和电荷; $Z_A e$ 是核 A 的电荷; r_{ij} 是粒子 i 和 j 间的距离。对指标 A 和 B 的求和是对原子核进行的, 而 p 和 q 是对电子求和。

于是, 整个体系的 Schrödinger 方程为

$$\mathcal{H}^B(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) \\ \times \Psi(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) \\ = E \Psi(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) \quad (1.10)$$

其中 Ψ 是分子中所有粒子的完全波函数, 而 E 是体系的总能量。由于每个粒子用三个笛卡尔坐标描写, 这是一个 $3N+3n$ 变量的偏微分方程。

任一分子体系的完整 Schrödinger 方程将具有无限个数的解, 其中只有某些解是可用的。若考虑体系的定态或束缚态, 作为物理上合理的波函数 Ψ 必须是连续、单值以及在无穷远处为零。正如有固定端点的弹性弦波动方程给出一组分立的可用驻波解一样, Schrödinger 方程的可用解仅产生于某些能量值。分立的能量标记为 $E_1, E_2, \dots$, 而对应的波函数为 $\Psi_1, \Psi_2, \dots$, 因而

$$\mathcal{H}^B \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (1.11)$$

按照这类微分方程的通常命名法, 能量 E_i 称为算符 $\mathcal{H}^B$ 的本征值, 而相应的波函数 Ψ_i 称为本征函数。可能产生两个或多个波函数具有同一能量, 这样的函数称作简并的。

实际上, 并不企图寻找同时能描写电子和核两种运动的

波函数,而是往往满足于将问题分成两部分,从而首先考虑在静止核的场中电子的运动。于是,对每一组核位置,有一个可分离的纯电子问题。这是一种合理的方法,因为核的质量比电子的质量大数千倍,因而核运动得很缓慢,同时我们可以假定电子相对核的新位置,迅速地自身调整,以致它们的瞬时运动恰如同一瞬间核在所占位置静止一样。这种简化称为 Born-Oppenheimer 近似。定量言之, Born-Oppenheimer 近似达到从 $\mathcal{H}^{\text{总}}$ 中分离出核动能以及核-核排斥项,同时只考虑与核的位置有关而与核动量无关的 Hamilton 量部分。这就是电子 Hamilton 算符 $\mathcal{H}^{\text{电子}}$

$$\mathcal{H}^{\text{电子}} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_p \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p e^2 Z_A r_{Ap}^{-1} + \sum_{p < q} e^2 r_{pq}^{-1} \quad (1.12)$$

电子 Hamilton 量可用于一个修改的 Schrödinger 方程中,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\text{电子}}(1, 2, \dots, n) \Psi^{\text{电子}}(1, 2, \dots, n) \\ = \varepsilon \Psi^{\text{电子}}(1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (1.13)$$

它的解是纯电子波函数 $\Psi^{\text{电子}}$, 描写电子在固定核场中的运动。于是,核间距一定的体系,总能量为

$$E = \varepsilon + \sum_{A < B} e^2 Z_A Z_B r_{AB}^{-1} \quad (1.14)$$

其中 ε 是电子能量,而第二项是核间静电排斥能。分子轨道理论只关心电子波函数,因此我们明确地省略 Hamilton 算符和波函数的上标。

在处理量子力学方程中,引进适用于原子线度的新单位是有利的,它可从波动方程¹⁾中消除某些常数。这些单位称之为原子单位。长度的原子单位定义为量

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529167 \times 10^{-8} \text{ 厘米} \quad (1.15)$$

1) 原书为波函数——译者注。

它是早期 Bohr 理论中氢原子的第一轨道半径。常常就称为 Bohr 半径。电荷的原子单位是质子电荷

$$e = 4.80298 \times 10^{-10} \text{ 静电单位} \quad (1.16)$$

能量的原子单位是相距 1 Bohr 半径的两电荷单位的相互作用能

$$\varepsilon_0 = \frac{e^2}{a_0} = 4.35942 \times 10^{-11} \text{ 尔格} \quad (1.17)$$

叫做一 Hartree. 质量的原子单位是电子质量

$$m = 9.0191 \times 10^{-28} \text{ 克} \quad (1.18)$$

在这种(单位)系统中,核质量用电子质量数来量度。除非特别声明,将在全书中采用这些单位。应用原子单位, (1.12) 式的电子 Hamilton 算符约简为

$$\mathcal{H} = - \sum_p \frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{Ap}} + \sum_{p < q} \frac{1}{r_{pq}} \quad (1.19)$$

1.3 算符和波函数的一般性质

本节中,将列举 Schrödinger 方程和有关算符的一系列通性,这对以后各章发展轨道理论是有一定意义的。首先注意 Schrödinger 方程本身使解不确定到乘一个常数因子的程度 [若 ψ 满足 (1.10) 式,则 $c\psi$ 也满足,其中 c 是任意数]。要固定此常数的大小,可方便地强加一个归一化条件。对于满足 (1.8) 式的单电子波函数,要求

$$\int \phi_i^2(1) d\tau_1 = 1 \quad (1.20)$$

其中 $d\tau$ 是电子的体积元。量子力学中, $\phi_i^2 d\tau$ 解释为在小体积元 $d\tau$ 中找到电子的几率。于是,归一化条件保证电子在任何地方的总几率为 1。对多粒子波函数 ψ_i , 相应的归一化条件为

$$\int \cdots \int \Psi_i^2(1, 2, \cdots) d\tau_1 d\tau_2 \cdots = 1 \quad (1.21)$$

其中 $d\tau_1, d\tau_2, \cdots$ 是个别粒子的体积元. $\Psi_i^2(1, 2, \cdots) \times d\tau_1 d\tau_2 \cdots$ (有时简写为 $\Psi_i^2 d\tau$) 也就是粒子 1 出现在体积元 $d\tau_1$, 粒子 2 出现在 $d\tau_2$ 等等的几率.

波动方程的又一性质是, 两个不同的解 Ψ_i 和 Ψ_j 相互正交, 即

$$\int \Psi_i \Psi_j d\tau = 0 \quad (1.22)$$

此条件与归一化条件可统一在一个表示式中

$$\int \Psi_i \Psi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (1.23)$$

适用于全部 i, j . 此处 δ_{ij} 是 Kronecker δ 符号: 当 $i = j$ 时为 1, 其它情况为零.

一般地, 波函数 Ψ 可以是复的, 此时更恰当的是将几率密度写为 $|\Psi|^2$ 或 $\Psi^* \Psi$, 其中星号表示复共轭. 然而, 不存在外电磁场微扰时, 复波函数的应用一般可以避免, 但是大多数情况下, 星号常常保留.

我们已经清楚 Schrödinger 的处理中, 经典动能和势能函数换作了线性算符. 事实上, 每一可测物理量 M (很多量与可测量紧密有关) 可用一个线性算符 $\mathbf{M}$ 表征. 书中遇到的算符列于表 1.1 中.

可测量 M 的量子力学期望值由

$$\int \Psi_i^* \mathbf{M} \Psi_i d\tau \quad (1.24)$$

给出, 其中积分对全部变量进行. 于是, 体系的能量是 Hamilton 算符的期望值

$$\varepsilon_i = \int \Psi_i^* \mathcal{H} \Psi_i d\tau \quad (1.25)$$

表 1.1 用笛卡尔坐标表示的量子力学算符

可测量	算 符
位置	$\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$
线动量	$\mathbf{p} = p_x\mathbf{i} + p_y\mathbf{j} + p_z\mathbf{k}$
	其中 $p_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$, $p_y = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}$, $p_z = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$
轨道角动量	$\mathbf{l} = l_x\mathbf{i} + l_y\mathbf{j} + l_z\mathbf{k}$
	其中 $l_x = \frac{h}{2\pi i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$
	$l_y = \frac{h}{2\pi i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$
	$l_z = \frac{h}{2\pi i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
自旋角动量	$\mathbf{s} = s_x\mathbf{i} + s_y\mathbf{j} + s_z\mathbf{k}$
动能	$T = \frac{p^2}{2m}$
势能	$V = r^{-1}$
偶极矩	$\mathbf{u} = e\mathbf{r}$
电荷密度	$\rho(\mathbf{R}) = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r})$
自旋密度	$\rho_{\text{自旋}}(\mathbf{R}) = 2s_z\delta(\mathbf{R} - \mathbf{r})$

而体系偶极矩是偶极矩算符的期望值,等等。

现在,对(1.24)式的积分类型引进替换的矩阵符号是方便的,这种矩阵符号有时称为 Dirac 符号^[11]。给出任何一组包含全部粒子坐标的函数和任一算符,可以定义一组矩阵元 $\langle \Psi_i | \mathbf{M} | \Psi_j \rangle$

$$\langle \Psi_i | \mathbf{M} | \Psi_j \rangle = \int \Psi_i^* \mathbf{M} \Psi_j d\tau \quad (1.26)$$

对于同一量,文献上也常常遇见为符号 M_{ij} 和 $(i | \mathbf{M} | j)$ 。注意复共轭隐含在括号左端元素中。插入垂直线仅仅是为了清楚,而不带有数学意义。

由于实验测量结果总是实数,而不是复数,一个附加限制必须强加于线性算符,以保证(1.24)式的期望值是实的。只要算符是厄米的,就将如此。即若算符 $\mathbf{M}$ 具有性质

$$\langle \Psi_i | \mathbf{M} | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i | \mathbf{M} | \Psi_i \rangle \quad (1.27)$$

因此,和可测量相关联的线性算符必须是厄米的.

波函数的其它重要特征,来之于各种算符与 Hamilton 量的交换性质. 两算符 $\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{M}$ 称为交换,若

$$\mathbf{LM} = \mathbf{ML} \quad (1.28)$$

亦即作用于任意函数的次序是无关紧要的. 应注意到交换性对微分算符常常是不成立的. 如 $\frac{\partial}{\partial x} (x\psi) \neq x \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \psi$.

可以普遍地证明,若算符 $\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{M}$ 交换,则存在函数的完全集合作为两算符的共同本征函数. (函数的完全集合具有这种性质,即任意函数可表为集合成员的一个线性组合.)若此函数集合为 Λ_i , 则

$$\mathbf{L}\Lambda_i = l_i\Lambda_i \quad \text{以及} \quad \mathbf{M}\Lambda_i = m_i\Lambda_i \quad (1.29)$$

此处 l_i 和 m_i 为本征值.

我们特别关心与 Hamilton 量 $\mathcal{H}$ 交换的算符. $\mathcal{H}$ 的本征函数是定态波函数 Ψ_i . 因此,若 $\mathbf{M}$ 与 $\mathcal{H}$ 交换,则可预期

$$\mathbf{M}\Psi_i = m_i\Psi_i \quad (1.30)$$

故在每一态,可测量 M 有定值 m_i ; (1.30) 式对非简并波函数必须成立,而对于简并函数,我们可以采取适当的线性组合,使得 (1.30) 式恒满足. 算符 $\mathbf{M}$ 与 Hamilton 量交换,又提供另一重要推论,即 $\mathbf{M}$ 的非对角矩阵元为零,

$$\langle \Psi_i | \mathbf{M} | \Psi_j \rangle = 0 \quad (1.31)$$

此点由 (1.30) 式以及 Ψ_i 与 Ψ_j 的正交性得出. 与 Hamilton 量交换的算符,重要例子是角动量算符以及一些对称性算符. 根据以上分析,我们可以将态按一些算符的 m_i 值分类. 再者,将常常发现造这些算符的本征函数作为试探波函数是可行和有利的,只要进一步知道最后的解必定具有这种形式.

1.4 变分法

一个涉及电子结构的量子力学问题的完全处理, 等价于相应 Schrödinger 方程的完全解. 借助偏微分方程的数学处理直接求解, 只对单电子体系实际可行; 而对多电子体系, 求解往往通过变分法. 这种方法就其完备形式完全等价于微分方程, 但有许多优点, 适宜于找近似波函数.

Schrödinger 方程的解给出能量的定态值. 亦即若 Ψ 是 (1.13) 式的解, 对于任意微小变化 $\delta\Psi$,

$$\delta\varepsilon = \delta\langle\Psi|\mathcal{H}|\Psi\rangle = 0 \quad (1.32)$$

若把这种标准应用于一个完全可变函数 Ψ (具有适当的维数), 将得到 Hamilton 量 $\mathcal{H}$ 的所有波函数. 在量子力学近似方法中, 变分法的巨大优越性在于相同标准可应用于不完全可变函数, 来得到正确波函数的近似值. 因此, 在一种特殊类型的计算中, 若仅有的可变性是有限个数值参量 $c_1, c_2, \dots$ 的变化, 即 $\Psi = \Psi(c_1, c_2, \dots)$, 则根据 (1.25) 式, 能量的估算将是这些参量的函数, $\varepsilon(c_1, c_2, \dots)$, 而 E 的定态值满足

$$\delta\varepsilon(c_1, c_2, \dots) = \frac{\partial\varepsilon}{\partial c_1} \delta c_1 + \frac{\partial\varepsilon}{\partial c_2} \delta c_2 + \dots = 0 \quad (1.33)$$

这些代数方程的求解, 将得到定态能量 ε_i 和波函数 Ψ_i 的近似值. 当变分函数 Ψ 的可变性增加 (例如, 增加可调的参量数目) 所计算的能量和波函数将更接近于正确值. 根据变分定理, 从任意不完全可变的变分函数计算的最低能量, 代表体系基态能量的上限.

变分法的一个很寻常的用途, 是用固定函数 $\Phi_1, \Phi_2, \dots$ 的线性组合

$$\Psi(c_1, c_2, \dots) = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + \dots \quad (1.34)$$

函数 ϕ_i 常称为基或基函数。若基函数是线性无关的(亦即, 没有一个可写成其它各个的线性组合), 则变分法直接推导得一组近似能量和近似波函数。在以后各章中, 将看到这种方法是用分子轨道理论系统计算近似电子波函数的基础。

1.5 轨道近似^[12,13]

多电子 Schrödinger 方程的轨道近似法求近似解, 是企图从单电子函数的线性组合, 造出满意的近似多电子波函数。对于一个 n 电子体系, 做到这一点的最简单办法是把 n 个电子与 n 个单电子函数 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ 联系起来, 同时把总波函数 $\Psi(1, 2, \dots, n)$ 写成单电子函数的乘积

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_n(n) \quad (1.35)$$

这样的单电子函数 ϕ_i 叫做轨道, 而上面的乘积函数称为 Hartree 乘积^[13]。由 (1.35) 式计算的几率密度函数 Ψ^2 , 自然恰好是单电子几率密度函数 ϕ_i^2 的乘积。根据基础概率论, 这种情况仅产生于当与每一种几率 ϕ_i^2 相关联的事件彼此独立地发生。因此, 借助轨道乘积求多电子近似波函数所隐含的物理模型是一种独立电子模型。

若多电子 Hamilton 算符 $\mathcal{H}(1, 2, \dots, n)$ 可写作单电子算符 $\mathbf{H}(i)$ 之和, 通过变数的直接分离, 就可能得到 Schrödinger 方程的解, 这些解真正具有单电子函数的乘积形式, 如同 (1.35) 式一样。事实上, 多电子 Hamilton 算符不能简单地写成单电子算符之和, 因为包含了 r_{ij}^{-1} 形式的电子间排斥算符, 这种算符与两电子 i 和 j 的瞬时相对坐标有关。然而, 轨道理论试图从乘积函数演化出近似多电子波函数。关于这一点, 目前这样做是有用的, 即把多电子 Hamilton 算符看作近似于一个修改的多电子 Hamilton 型算符 $\mathcal{H}(1, 2, \dots, n)$, 后者可以写成“有效”单电子 Hamilton 算符 $\mathbf{F}(i)$ 之

和

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(1, 2, \dots, n) &= \sum_p \mathbf{F}(p) \\ &= \sum_p \left[-\frac{1}{2} \nabla_p^2 + \mathbf{V}(p) \right]\end{aligned}\quad (1.36)$$

此处 $\mathbf{V}(p)$ 是一个未指明的单电子势能函数, 它以原子核的势场以及其余 $n-1$ 个电子产生的瞬时场平均值为基础. 对于所考虑的体系, 算符 $\mathcal{H}(1, 2, \dots, n)$ 可用于 Schrödinger 型方程

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(1, 2, \dots, n)\Psi(1, 2, \dots, n) \\ = \varepsilon\Psi(1, 2, \dots, n)\end{aligned}\quad (1.37)$$

其解分解为形如 (1.35) 式的轨道积, 其中每一个别轨道 ϕ_i 满足一个单电子 Schrödinger 方程, 形式为

$$\mathbf{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (1.38)$$

式中 ε_i 是轨道能量.

单电子 Hamilton 量中的有效势能 $\mathbf{V}(p)$ 应包含其它电子产生的平均场. 因此, 这种势能必定依赖于这些电子的位置或空间分布, 后者实际上取决于分子轨道. 换言之, 在可能造出一个用于单电子轨道方程的有效单电子势能之前, 实在需要分子轨道. 若通过解单电子方程得到的分子轨道, 结果和那些用于造势能 $\mathbf{V}(p)$ 的一样, 则这些轨道称为自洽, 亦即与它们自己的势场一致. 这是一个核心的概念, 往后要进行定量的详述. 眼前指出一点就足够了, 即自洽轨道的确定依赖于变分原理, 这些轨道就是使计算能量 $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$ 取极小的轨道, $\mathcal{H}$ 是正确的多电子 Hamilton 量. 事实上, 变分原理的运用, 使我们发展了一种准确的轨道理论, 导出形式为 (1.38) 式的单电子本征值方程, 而无需作 (1.36) 式的近似.