



〔加拿大〕I. G. 克赛兹梅狄雅 著

# 有机分子轨道 计算的 理论与实践

科学出版社

53.818  
247

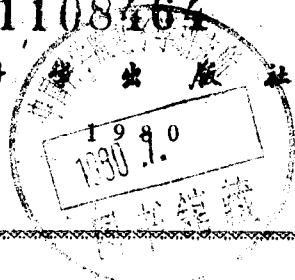
# 有机分子轨道计算 的理论与实践

〔加拿大〕I. G. 克赛兹梅狄雅 著

戴乾圆 等 译

1108464

科学出版社



## 内 容 简 介

本书从分子轨道理论的数学工具和量子力学背景的扼要介绍开始,系统地介绍了分子轨道理论的半经验方法和非经验方法,以及它们在闭壳层和开壳层体系等方面的各种应用。非经验方法在书中占有较多的篇幅。本书是分子轨道理论及其计算方法的一种导论性读物。

本书可供理论化学,有机化学和其它化学领域的科研及教学人员参考。

I. G. Csizmadia

## THEORY AND PRACTICE OF MO CALCULATIONS ON ORGANIC MOLECULES

Elsevier, 1976

## 有机分子轨道计算的理论与实践

[加拿大] I. G. 克赛兹梅狄雅 著

戴乾圆 等 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

\*

1980年7月第一版 开本: 787×1092 1/32

1980年7月第一次印刷 印张: 9 5/8

印数: 0001—6,030 字数: 217,000

统一书号: 13031·1266

本社书号: 1761·13-4

定价: 1.50 元

## 译 者 的 话

加拿大克赛兹梅狄雅所著《有机分子轨道计算的理论与实践》一书,是分子轨道理论和计算方法的一本导论。1965至1975年间,原作者在加拿大的多伦多大学等三所院校,开设过一系列量子化学的研究班课程、毕业学位课程和讲座;本书是根据作者的讲稿编辑而成的。

作为一本导论,本书首先简要地介绍了分子轨道计算的数学工具和量子力学背景,对于常用的半经验方法,如简单和推广 Hückel 法、PPP 理论和相关的 CNDO 法等都作了介绍,非经验方法或 Hartree-Fock 理论在书中占有较多的篇幅。本书系统地讨论了闭壳层理论中的激发组态和离子化组态,以及分子轨道理论在闭壳层问题上的应用。对开壳层自洽场理论、限制和未限制 Hartree-Fock 理论及其应用和局限等也作了充分的介绍。此外,对于计算中的若干具体问题,也给予了注意,如介绍了在非经验方法中有重要地位的高斯型函数的应用等,并且选载了“量子化学程序交换处”的若干重要的程序摘要。在结束语中,对研究课题的选择,提出了若干指导性的见解。作者在有机分子轨道计算的研究方面,是相当活跃并富有成果的。作者的兴趣,主要集中于非经验的从头开始计算方面,并对从头开始计算的发展起了一定的推动作用,书中摘引的许多实例,多是作者本人参与的贡献。

本书不仅对于理论化学工作者有参考价值,而且对于有机化学及其他化学工作者学习分子轨道理论,也是有意义的。研究生和高年级理论化学专业学生以本书作为分子轨道理论

的参考资料,也是可以考虑的。

由于译者水平所限,错误疏忽之处,在所难免,望予以批评指正。本书主要由戴乾圜译出,翟福东、张晓瑞参加了本书的部分翻译,黄炜孟也参与了少量翻译,译文皆由主译者进行了校改。

## 原 作 者 序

学点东西的唯一途径……就是去搞它。这意味着在理论有机化学中，通向知识之路是由有机分子的量子化学计算所构成的。希望实验有机化学家在读完本书以后，将准备就绪而起步。即使他感觉并非胸有成竹，也应该动手，并当他已经获得了若干计算经验以后，则意味着此入门书籍的内容将因而大为生色。

# 目 录

## 第一部分 导 论

|                        |    |
|------------------------|----|
| 第一章 绪言                 | 1  |
| § 1-1 理论和模型的作用         | 1  |
| 第二章 数学引论               | 4  |
| § 2-1 向量和向量空间          | 4  |
| § 2-2 内积和正交性           | 7  |
| § 2-3 特殊向量空间           | 11 |
| § 2-4 矩阵               | 12 |
| § 2-5 变换               | 17 |
| § 2-6 算符及其矩阵表示         | 20 |
| § 2-7 相似变换             | 22 |
| § 2-8 本征问题方程           | 24 |
| § 2-9 矩阵对角化的 Jacobi 法  | 26 |
| § 2-10 行列式             | 30 |
| 第三章 量子力学背景             | 33 |
| § 3-1 Heisenberg 测不准原理 | 33 |
| § 3-2 量子力学的假定          | 33 |
| § 3-3 原子单位             | 34 |
| § 3-4 变分定理             | 36 |
| § 3-5 波函数构成概要          | 38 |
| § 3-6 原子入门             | 40 |
| § 3-7 分子入门             | 48 |
| § 3-8 标准状态             | 53 |

## 第二部分 闭电子壳层理论

|                                             |     |
|---------------------------------------------|-----|
| 第四章 非经验或 Hartree-Fock 分子轨道理论.....           | 59  |
| § 4-1 $H_2$ 的分子轨道波函数 .....                  | 59  |
| § 4-2 分子 Hartree-Fock 问题 (Roothaan 法).....  | 71  |
| § 4-3 积分变换 .....                            | 82  |
| § 4-4 Mulliken 布居分析(根据原子轨道的电荷分布) .....      | 84  |
| 第五章 半经验分子轨道理论.....                          | 90  |
| § 5-1 近似的性质 .....                           | 90  |
| § 5-2 简单 Hückel 分子轨道 (SHMO) 理论 .....        | 92  |
| § 5-3 推广 Hückel 分子轨道 (EHMO) 理论.....         | 99  |
| § 5-4 Pople-Pariser-Parr (PPP) 分子轨道理论 ..... | 103 |
| § 5-5 全忽略微分重叠 (CNDO) 理论.....                | 109 |
| 第六章 闭壳层分子轨道理论体制中的激发态和离子<br>化态.....          | 116 |
| § 6-1 激发组态 .....                            | 117 |
| § 6-2 $J_{ab}$ 和 $K_{ab}$ 的积分变换 .....       | 120 |
| § 6-3 离子化组态 .....                           | 121 |
| 第七章 杂化原子轨道和定域分子轨道.....                      | 122 |
| § 7-1 杂化作用概念 .....                          | 122 |
| § 7-2 正则分子轨道和定域分子轨道的等价 .....                | 125 |
| § 7-3 定域方法 .....                            | 131 |
| § 7-4 轨道密度等值线 .....                         | 136 |
| § 7-5 定域分子轨道的“大小”和“形状” .....                | 139 |
| 第八章 分子轨道理论的局限.....                          | 142 |
| § 8-1 Hartree-Fock 极限 (HFL) 概念 .....        | 142 |
| § 8-2 分子 Hartree-Fock 极限的估计 .....           | 145 |
| § 8-3 超越 Hartree-Fock 极限 .....              | 150 |
| 第九章 分子轨道理论在闭壳层问题上的应用.....                   | 160 |
| § 9-1 作为可观测量的原始分子性质 .....                   | 160 |

|       |                |     |
|-------|----------------|-----|
| § 9-2 | 闭壳层问题的定义 ..... | 162 |
| § 9-3 | 几何构型最优化 .....  | 166 |
| § 9-4 | 分子能量和稳定性 ..... | 173 |
| § 9-5 | 单电子性质 .....    | 193 |
| § 9-6 | 其它应用 .....     | 196 |

### 第三部分 开电子壳层理论

|        |                            |     |
|--------|----------------------------|-----|
| 第十章    | 开壳层 SCF 理论 .....           | 203 |
| § 10-1 | 开壳层体系的分类 .....             | 203 |
| § 10-2 | 限制 Hartree-Fock 形式体系 ..... | 209 |
| § 10-3 | 未限制 Hartree-Fock 理论 .....  | 212 |
| 第十一章   | 开壳层 SCF 理论的局限和应用 .....     | 215 |
| § 11-1 | 开壳层 SCF 理论的局限 .....        | 215 |
| § 11-2 | 开壳层 SCF 理论的应用 .....        | 218 |

### 第四部分 分子轨道计算的实践方面

|        |                         |     |
|--------|-------------------------|-----|
| 第十二章   | 分子轨道计算用基集合 .....        | 231 |
| § 12-1 | 引言 .....                | 231 |
| § 12-2 | Slater 型轨道 .....        | 233 |
| § 12-3 | Gauss 型函数 .....         | 238 |
| § 12-4 | 基集合最优化和基集合品质的若干说明 ..... | 243 |
| 第十三章   | 选择计算机程序的知识 .....        | 245 |
| § 13-1 | 量子化学程序交换处 (QCPE) .....  | 245 |
| § 13-2 | QCPE 程序的统一索引 .....      | 245 |
| § 13-3 | 精选程序摘要 .....            | 257 |
| 第十四章   | 结束语 .....               | 277 |
| § 14-1 | 问题的选择 .....             | 277 |
| § 14-2 | 理论方法的选择 .....           | 279 |
| § 14-3 | 程序的选择 .....             | 280 |
| § 14-4 | 基集合的选择 .....            | 281 |

|        |               |     |
|--------|---------------|-----|
| § 14-5 | 几何构型的选择 ..... | 284 |
| § 14-6 | 计算机的选择 .....  | 285 |
| § 14-7 | 准备起步 .....    | 285 |

## 第五部分 附 录

|        |                                        |     |
|--------|----------------------------------------|-----|
| 第十五章   | Roothaan SCF 理论的详细形式体系 .....           | 288 |
| § 15-1 | Roothaan 闭壳层限制 Hartree-Fock 形式体系 ..... | 288 |
| § 15-2 | Roothaan 开壳层限制 Hartree Fock 形式体系 ..... | 291 |

# 第一部分 导 论

## 第一章 绪 言

### § 1-1 理论和模型的作用<sup>1)</sup>

下述图形以非常普遍的方式包括了一切科学活动

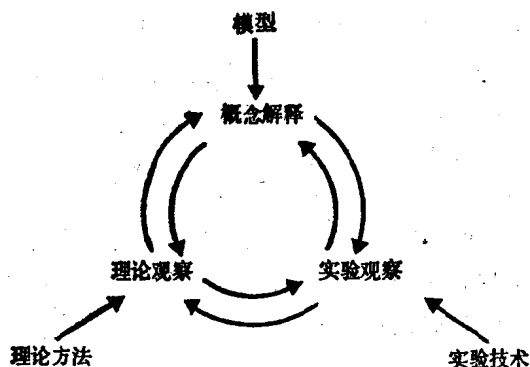


图 1-1 实验、理论和模型的相互关系图解

应该指出,在任何已达严谨阶段的科学部门中,理论和实验都是很重要的.另一方面,模型则建立在理论观察和(或)实验观察之上,并希望它能对研究的现象提供概念解释.

当探求其化学含意时,我们可以把“理论方法”和包括其各种分支的“量子理论”等同起来.“模型”则可与化学中已有“规则”,如“选择定则”、“Woodward-Hoffmann 规则”及其它等同起来.任何理论方法对特定化学问题的应用是通过化学

1) 原文模型误作分子——译者注。

计算,从而产生理论的(即数值的)观察;这与一种实验技术的应用而得到定性(即非数值的)或定量(即数值的)的结果是极为相似的。模型在同一化学问题上的应用,产生可以认为是观念或概念解释的定性(即非数值的)的结果。有了这些,则通常我们声明:我们对这一问题已有所了解。

至少应该注意三件事。其一是,从理论得到的结果往往是定量的,从模型则往往是定性的,而实验结果则既可以是定性的,也可以是定量的。第二件要注意的是,在理论和模型两者中,我们都是与智力构想相关的,而在任何化学实验中则我们处理的是真实的化学物质。第三点是,理论与模型间的智力构想是一整体的景象,并且勿需平庸地明确,一种构想适合于哪一种范畴。

至此需要指出:上述关于我们的一切科学活动都统一在一种相同基础之上的观点,在化学社团中,并非都是一致承认的。总之,我们可以把大多数公认的意见分成如下四类:

(1) 只有模型,从而只有概念的解释,对于化学才有重要性,因而才有真实的相关,因为理论大多是费解的,从而是无关紧要的。

(2) 理论就其支持有用的模型而论是重要的。

(3) 理论是头等重要的,而模型只有当它与理论观察密切符合时才是可接受的。

(4) 理论是科学上唯一可接受的,因此是完善实验的一种重要方法。从而,所有模型或多或少是无用的,并因而是无关紧要的。

也许大多数实验家的观点与前三类吻合,而大多数理论家的观点则与后三类一致。不过对一般的化学家相对温和的观点(2)和(3)是最投合心意的,而第一和最后的见解则显得太极端了;第一种是过于保守的极端,而最后则是过激的极端。

至此,在理论和模型之间划一工作上的界线也许是恰当的.此种界线可根据它们的应用得到.倘若我们用理论去研究一个问“什么”的问题,我们能以任何定量理论对这问题计算出答案.例如,  $\text{NH}_3$  的最稳定的几何构型是“什么”? 我们可以得到  $r(\text{N}-\text{H})=1.01$  埃和  $\angle\text{H}\text{N}\text{H}=107^\circ$ . 此外再问,  $\text{NH}_3$  棱锥反转的势垒为何? 我们可算得 6 千卡/摩尔. 但没有理论能回答这个问题: “为何”氨是棱锥形的或者“为何”其棱锥反转的势垒为 6 千卡/摩尔? 一旦我们试图获得此类问题的回答,则有意无意地采用了一种模型(见图 1-2).

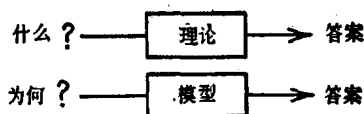


图 1-2 理论和模型的不同功用

基本的问题是: 通过问题“为何”, 我们希望知道是什么原因引起了“什么”? 例如, 我们可以说氨是棱锥形的, 因为此种几何构型是由其电子分配所保证的, 则马上可以问“为何”电子密度是这样分配的? 我们可以提出核的位置是引起电子此种分配的原因. 甚至这时我们也可以问“为何”核与电子力间平衡, 使得棱锥形几何构型是有利的. 换句话说, 一个“为何”的问题引起无限数的问题, 直到达到终结的或“原始的原因”. 与之相反, 一旦问题“什么”得到回答, 则不会接着再问“什么”. 诚然, 属于第四类意见的人们认为, “什么”构成一个科学问题, 而“为何”构成一个哲学或神学问题.

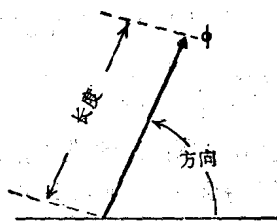
在扼要地讨论了极端观点(4)后面的理论基础以后, 有把握认为读者十分可能同意上述四种(1-4)见解之一. 不管你的观点如何, 也许希望探求更多的用于产生理论观察的理论方法, 这是继后各章的主旨.

## 第二章 数学引论

将轨道作为向量处理,以及将从原子轨道(AO)产生分子轨道(MO),当作从一个向量集合变换到另一个向量集合的数学问题来对待是有利的。在此意义上,分子轨道理论可看成一种线性代数的练习。因此这里介绍分子轨道理论将从评述向量、向量空间及其相关运算开始。

### § 2-1 向量和向量空间

向量空间是一种数学对象称为向量的  $\phi, \chi, \eta, \dots$  的集合。虽然,我们可以想象向量  $\phi$  是一具有长度和方向特征的几何对象,然而,最好放弃这种固定的概念,因为我们将考虑几何学以外的对象,如把数学函数作为向量。



$$\phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

图 2-1 向量作为几何对象并作为数学函数

因此,倘若我们希望考虑对量子化学最为方便的抽象的向量空间,那么,最好把向量看成是抽象的数学对象。但是,将随时引述几何实例以帮助理解。

属于任何向量空间的向量对,是一种唯一的和。向量的

加法是交换的和结合的

$$\phi + \chi = \chi + \phi \quad (\text{交换的}) \quad (2-1)$$

$$\phi + (\chi + \eta) = (\phi + \chi) + \eta \quad (\text{结合的}) \quad (2-2)$$

在每一向量空间有一个唯一向量称为原点或零向量  $0$ ，并且每一向量  $\phi$  存在一个逆向量  $-\phi$ 。这些特殊向量服从以下的加法律：

$$\phi + 0 = \phi \quad (2-3)$$

$$\phi + (-\phi) = 0 \quad (2-4)$$

对每一纯量  $a$  和每一向量  $\phi$ ，存在的倍向量是  $a$  和  $\phi$  的积，纯量乘法既是分配的也是结合的

$$a(\phi + \chi) = a\phi + a\chi \quad (2-5)$$

$$(a + b)\phi = a\phi + b\phi \quad (\text{分配的}) \quad (2-6)$$

$$(ab)\phi = a(b\phi) \quad (\text{结合的}) \quad (2-7)$$

限定向量空间的最少向量数目称为向量空间的维。不难提供一、二和三维向量空间的几何实例。

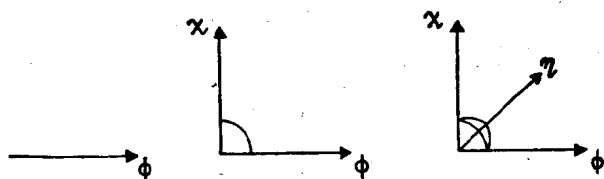


图 2-2 一、二和三维向量空间的几何实例

限定向量空间需要线性无关的向量集合。若方程

$$k_1\eta_1 + k_2\eta_2 + \cdots + k_n\eta_n = 0 \quad (2-8)$$

只有当所有  $k_i = 0$  才是有效的，则向量集合  $[\eta_i]$  是线性无关的（若任何  $k_i \neq 0$ ，此向量是线性相关的）。

跨越向量空间的线性无关向量集合，代表向量空间的基。任何其它在此向量空间的向量，对基集合是线性相关的（即并

非所有  $k_i = 0$ ), 因此可表作基向量的线性组合

$$\phi = c_1 \eta_1 + c_2 \eta_2 + \cdots + c_n \eta_n = \sum_{i=1}^n c_i \eta_i \quad (2-9)$$

其中数  $c_1, c_2, \cdots, c_n$  集合是向量在基集合  $\{\eta\}$  上的分量。

对二维向量空间这一原理的几何实例, 如图 2-3。

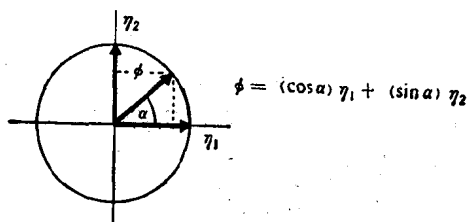


图 2-3 在二维向量空间中的线性相关概念

因为在任何  $\alpha$  值两个分量 ( $\cos \alpha$  和  $\sin \alpha$ ) 不可能都是零,  $\phi$  对向量空间的基集合  $\{\eta\}$  的集合上是线性相关的。

基向量可排列成行(行向量), 并缩写作  $\langle \eta |$

$$\langle \eta | = (\eta_1, \eta_2, \cdots, \eta_n) \quad (2-10)$$

或成列(列向量), 并记作  $|\eta\rangle$

$$|\eta\rangle = \begin{bmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \vdots \\ \eta_n \end{bmatrix} \quad (2-11)$$

列向量的转置(标以撇)是行向量

$$|\eta\rangle' \equiv \begin{bmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \vdots \\ \eta_n \end{bmatrix}' = [\eta_1 \eta_2 \cdots \eta_n] \equiv \langle \eta | \quad (2-12)$$

反之亦然。

若基向量不是实的而是复的(如复值函数), 则对伴随(标

以剑号)保持相应关系, 伴随是其转置复共轭(复共轭标以星号)

$$|\Psi\rangle^\dagger = \begin{bmatrix} \Psi_1^* \\ \Psi_2^* \\ \vdots \\ \Psi_n^* \end{bmatrix} = [\Psi_1^* \Psi_2^* \cdots \Psi_n^*] \equiv \langle\Psi| \quad (2-13)$$

用手头的这些符号可以发展一种基向量线性组合的向量符号, 如方程(2-9)所定义

$$\begin{aligned} \phi &= c_1\eta_1 + c_2\eta_2 + \cdots + c_n\eta_n \\ &= [c_1 c_2 \cdots c_n] \begin{bmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \vdots \\ \eta_n \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2-14)$$

或其等价的形式

$$\begin{aligned} \phi &= \eta_1 c_1 + \eta_2 c_2 + \cdots + \eta_n c_n \\ &= [\eta_1 \eta_2 \cdots \eta_n] \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2-15)$$

也许这里应予以指出, 这正是用来以原子轨道产生分子轨道的方法[如方程(2-9), (2-11), (2-15)指出的], 这里基集合  $\{\eta\}$  表示所用原子轨道集合, 而  $\phi$  代表一个特定的分子轨道. 展开系数(即线性组合的系数)如标以  $c_1 c_2 \cdots c_n$ , 实际上就是特定分子轨道  $\phi$  在选定的原子轨道基集合  $\{\eta\}$  上的分量.

## § 2-2 内积和正交性

分子轨道理论包括特殊类型的向量空间, 这里基集合(原子轨道)包括空间的(即  $x, y, z$ ) 纯量值连续函数, 并对每一