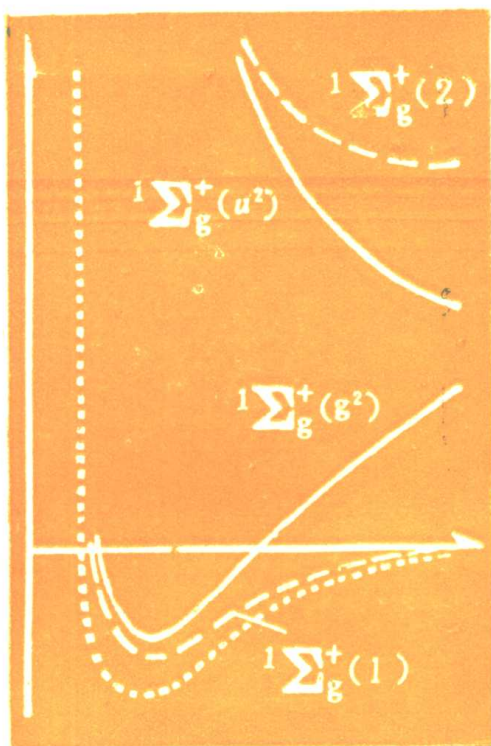


■ 四川大学出版社 ■



量子化学

分子的电子结构理论中从头算方法的进展

1-12

F·席费尔 著

唐作华 秦自明 译

量子化学

分子的电子结构理论中
从头算方法的进展

Henry F. 席费尔 III 编
唐作华 秦自明 译
田安民 校

四川大学出版社

1988年·成都

内 容 简 介

本书是美国 Berkeley 加州大学著名量子学家 Schaefer 教授编写的一本评论性文摘汇编。书中列出量子化学从头算方法研究中有重大影响的 149 篇文献, 并写出了评论性介绍。它对于从事量子化学理论和应用的教师、研究人员是一本很有学术价值的参考书, 对于化学、物理及有关专业的研究生学习较高级量子化学理论课程也是一本有益的文献资料。

Henry F. Schaefer III

Quantum Chemistry

The development of ab initio methods in molecular

electronic structure theory

Clarendon Press, Oxford 1984

量 子 化 学

分子电子结构理论中从头算方法的进展

Henry F. 席费尔 III

唐作华 秦自明

田安民

四川大学出版社出版 (四川大学)
四川省新华书店发行 四川大学印刷厂印刷

开本: 787×1092毫米 1/32 1988年2月第一版

印张: 6.18

1988年2月第一次印刷

字数: 120千

印数: 0001—2000册

ISBN 7-5614-0088-8/O·20 定价: 1.04元



前 言

量子化学诞生60年来，在各方面均有突飞猛进的发展，对推动科学、特别是化学的前进作出了举世瞩目的贡献。这门学科的文献资料已经十分丰富，以分子的电子结构理论研究而言，就已积累了数以千计有价值的论文。八十年代的量子化学研究者要想一一细读这些论文自然是不可能的，而且也似无必要。因此从中选编一份优秀著作的文献目录并编写出有一定权威性的评论性介绍，是十分有益的。Schaefer教授正好在这方面做了很有意义的工作。他以量子化学从头计算方法的建立和发展为线索，挑选了在分子的电子结构理论研究中具有重要推动作用的149篇文献，逐一写出了评论性摘要和注释，并将它们汇集成本书。它是一本高学术水平的科学著作，阅读此书将大大有助于对量子化学理论研究的发展和现状有扼要而系统的了解，这对量子化学的研究和教学是很有好处的。

去年我曾去美国 Berkeley 加州大学化学系 Schaefer 教授的实验室作过短暂访问。他和他所领导的研究集体在当代量子化学前沿所从事的卓有成效的高水平研究工作给我留下了很深刻的印象。在进行学术交流过程中 Schaefer 教授的博士后和研究生们不时向我提到、本书对他们的学习和研究有很大的启迪作用。

本书既可作为从事量子化学理论和应用研究学者的一本

很有价值的参考资料，又可作为化学、物理及相关专业研究生学习较高级量子化学课程的纲要。

本书中第70条文摘以前的内容由唐作华副教授翻译，第71条以后由秦自明老师翻译。

在翻译和出版本书的过程中得到了鄢国森教授的关怀和鼓励，四川大学化学系量子化学研究组的同事们和研究生们也给了很大支持和帮助，在此谨表衷心的感谢。

由于我们的水平有限，疏漏和讹错之处在所难免，敬请读者批评指正。

田安民 1987年9月10日

于四川大学华西新村

序 言

十一年前，作者写过一本专著，《原子和分子的电子结构：严格的量子力学计算结果的概述》。在1972年出版时，大多数实验化学家还未意识到，分子的电子结构理论的从头算方法能够给大量的化学问题提供可靠的预测。当各种各样的量子力学方法能应用于 XeF_6 、甘菊环烃和鸟嘌呤——胞嘧啶碱基对、那样大的体系时，我的许多在 Berkeley 的同事们都表示惊讶。同样，当某些最简单的多原子分子（例如亚甲基）理论能成功地对最成熟的实验光谱研究提出挑战性的见解时，也产生了类似的震惊。

十年之后，上述情况几乎颠倒过来了。在“第三代量子化学”[W. G. Richards, Nature 278, 507 (1979)] 的开头部份就提到了一些这方面的情况，其中之一是电子结构理论家已能成功地获得著名实验家在实验室才能得到的结果。在上述引文中 Richards 所提及的，用理论和实验密切配合以阐释三重乙炔光谱就是一例。在一定程度上说，孤立地从哪一个方面，都不能对三重态乙炔光谱作出解释。

从头算方法正在化学中引起变革的另一个标志是很多高级实验化学家或多少地放弃了实验室的究研计划，而倾向于量子力学的研究。或在多数情况下，这种由实验转向理论已是十分成功的，因为实验化学家了解他们实验设备的灵巧性，使得他们愿意用很多时间来深入研究从头算领域中所采

用的理论方法。

然而，大多数电子结构理论应用者并不是专职理论家，更确切地说是实验家，他们也绝不可能花一年或两年时间成为这个领域内的专家。不过正是这批人，在未来十年内将以最快的速度成长起来。这种现象对整个分子量子力学来说应视为最大的胜利，同时又是最大的威胁。理论工作的目标是显而易见的，因为自1930年以来，大多数电子结构理论家的主攻方向都是发展易适用于各类化学问题的方法。

不过，必须承认从头算方法应用于化学问题还有很大的困难。当一个实验家把他的最新化合物放入研究室的核磁共振仪时，至少他有理由断定产生的是核磁共振谱。他必须加以注意的是，核磁共振谱只适用单一化合物，而不是混合物，但是化学家已学会了如何处理这类疑难问题。相比之下，若采用标准的量子力学程序（例如Gauss 70）进行计算就是一件容易的事情，但是会把无意义的计算结果作为输出收集起来。事实上，已发表在化学文献上的计算工作中，有错误者数以百计，这样说也许并非夸张。对这种情况有一句讽刺性的挖苦话：“进行几个分子轨道的计算并不能成为一名电子结构理论家，正如有人想常在自己车库里睡觉就能把他（或她）变成一辆汽车一样”（无名氏，1981）。

依作者所见，遏制上述这种厄运的最好办法是，实施强有力的理论教育计划。本书是应我的研究生和博士后们的请求，按理论化学中从头算法的历史，在Berkeley大学所作的一次非正式讲演。我最初以为这个讲演在一小时内就能完成，但后来发现只能概括到1965年那样一段短的时期。当作完第一次讲演时，有几位同事就要求索取我所查阅过的原始

文献。无疑，追索开拓性证文（显然不完全）的顺序，对讨论分子量子力学中从头算方法的由来，可以说是一条有益的途径。

当实验化学家用电子结构理论以帮助解释实验室测定的大量光谱时，希望这本集子对他们有所裨益。为此，只用一天时间就能浏览全书，如果没有我的工作，读者会花很大力气反复研究书中所列的原始文献。实际上，原打算以翻印的形式出版全部编选的论文，然而罗列出部分开拓性论文就接近 150 篇，显然，这种做法会成为一册过分冗长而价昂的书。因此，最初分发给我的研究小组成员的手稿，只选印了原始文献的第一页（大体上是摘要和引言）。

本书除摘要之外，还给每篇论文以扼要的评注，其中一些对研究工作有重要价值的文章，我们还以一定的篇幅特别予以介绍。最后，未完善之处只有待本书再版时补遗了。细读这些评注会使读者明瞭，本书的重点是研究方法，而不是研究个别的化学问题。编选在此的论文，不是介绍新颖而重要的方法，就是说明已有方法在研讨各种化学现象时如何有效（或不足）。值得指出的是，有些论文是如此著名（例如，Hartree、Slater、Fock、Mulliken、Heitler、London、Brilouin 和 Koopmans 的论文），以致正确评价其内容似乎是画蛇添足。

最后，我恳求我的同事们——专职结构理论家们谅解。开拓性论文和优秀论文都是重要的论文，它们之间的差别难以区分和极不显明。因此，要从一千多篇对研究工作有很大助益的论文中选出 150 篇是一件非常困难的事。我已经征求了很多同事的意见，当我担负起主观地编选本书所介绍的

论文的职责时，在此，仅以无记名方式感谢他们。即使本书第二版时，也需要认真考虑这些意见。

我对Carol Hacker 夫人为手稿打字，Douglas J. FOX 博士和 Russell M. Pitzer 教授仔细阅读手稿表示感谢。对我的研究小组内的其他成员的宝贵意见也一并致谢。

席费尔(H. F. Schaefer III)

1983年6月于Berkeley

前 言

量子化学诞生60年来,在各方面均有突飞猛进的发展,对推动科学、特别是化学的前进作出了举世瞩目的贡献。这门学科的文献资料已经十分丰富,以分子的电子结构理论研究而言,就已积累了数以千计有价值的论文。八十年代的量子化学研究者要想一一细读这些论文自然是不可能的,而且也似无必要。因此从中选编一份优秀著作的文献目录并编写出有一定权威性的评论性介绍,是十分有益的。Schaefer教授正好在这方面做了很有意义的工作。他以量子化学从头计算方法的建立和发展为线索,挑选了在分子的电子结构理论研究中具有重要推动作用的149篇文献,逐一写出了评论性摘要和注释,并将它们汇集成本书。它是一本高学术水平的科学著作,阅读此书将大大有助于对量子化学理论研究的发展和现状有扼要而系统的了解,这对量子化学的研究和教学是很有好处的。

去年我曾去美国 Berkeley 加州大学化学系 Schaefer 教授的实验室作过短暂访问。他和他所领导的研究集体在当代量子化学前沿所从事的卓有成效的高水平研究工作给我留下了很深刻的印象。在进行学术交流过程中 Schaefer 教授的博士后和研究生们不时向我提到、本书对他们的学习和研究有很大的启迪作用。

本书既可作为从事量子化学理论和应用研究学者的一本

很有价值的参考资料，又可作为化学、物理及相关专业研究生学习较高级量子化学课程的纲要。

本书中第70条文摘以前的内容由唐作华副教授翻译，第71条以后由秦自明老师翻译。

在翻译和出版本书的过程中得到了鄢国森教授的关怀和鼓励，四川大学化学系量子化学研究组的同事们和研究生们也给了很大支持和帮助，在此谨表衷心的感谢。

由于我们的水平有限，疏漏和讹错之处在所难免，敬请读者批评指正。

田安民 1987年9月10日

于四川大学华西新村

序 言

十一年前，作者写过一本专著，《原子和分子的电子结构：严格的量子力学计算结果的概述》。在1972年出版时，大多数实验化学家还未意识到，分子的电子结构理论的从头算方法能够给大量的化学问题提供可靠的预测。当各种各样的量子力学方法能应用于 XeF_6 、甘菊环烃和鸟嘌呤——胞嘧啶碱基对、那样大的体系时，我的许多在 Berkeley 的同事们都表示惊讶。同样，当某些最简单的多原子分子（例如亚甲基）理论能成功地对最成熟的实验光谱研究提出挑战性的见解时，也产生了类似的震惊。

十年之后，上述情况几乎颠倒过来了。在“第三代量子化学”[W. G. Richards, *Nature* 278, 507 (1979)] 的开头部份就提到了一些这方面的情况，其中之一是电子结构理论家已能成功地获得著名实验家在实验室才能得到的结果。在上述引文中 Richards 所提及的，用理论和实验密切配合以阐释三重乙炔光谱就是一例。在一定程度上说，孤立地从哪一个方面，都不能对三重态乙炔光谱作出解释。

从头算方法正在化学中引起变革的另一个标志是很多高级实验化学家或多少地放弃了实验室的究研计划，而倾向于量子力学的研究。或在多数情况下，这种由实验转向理论已是十分成功的，因为实验化学家了解他们实验设备的灵巧性，使得他们愿意用很多时间来深入研究从头算领域中所采

用的理论方法。

然而，大多数电子结构理论应用者并不是专职理论家，更确切地说是实验家，他们也绝不可能花一年或两年时间成为这个领域内的专家。不过正是这批人，在未来十年内将以最快的速度成长起来。这种现象对整个分子量子力学来说应视为最大的胜利，同时又是最大的威胁。理论工作的目标是显而易见的，因为自1930年以来，大多数电子结构理论家的主攻方向都是发展易适用于各类化学问题的方法。

不过，必须承认从头算方法应用于化学问题还有很大的困难。当一个实验家把他的最新化合物放入研究室的核磁共振仪时，至少他有理由断定产生的是核磁共振谱。他必须加以注意的是，核磁共振谱只适用单一化合物，而不是混合物，但是化学家已学会了如何处理这类疑难问题。相比之下，若采用标准的量子力学程序（例如Gauss 70）进行计算就是一件容易的事情，但是会把无意义的计算结果作为输出收集起来。事实上，已发表在化学文献上的计算工作中，有错误者数以百计，这样说也许并非夸张。对这种情况有一句讽刺性的挖苦话：“进行几个分子轨道的计算并不能成为一名电子结构理论家，正如有人想常在自己车库里睡觉就能把他（或她）变成一辆汽车一样”（无名氏，1981）。

依作者所见，遏制上述这种厄运的最好办法是，实施强有力的理论教育计划。本书是应我的研究生和博士后们的请求，按理论化学中从头算法的历史，在Berkeley大学所作的一次非正式讲演。我最初以为这个讲演在一小时内就能完成，但后来发现只能概括到1965年那样一段短的时期。当作完第一次讲演时，有几位同事就要求索取我所查阅过的原始

文献。无疑，追索开拓性证文（显然不完全）的顺序，对讨论分子量子力学中从头算方法的由来，可以说是一条有益的途径。

当实验化学家用电子结构理论以帮助解释实验室测定的大量光谱时，希望这本集子对他们有所裨益。为此，只用一天时间就能浏览全书，如果没有我的工作，读者会花很大力气反复研究书中所列的原始文献。实际上，原打算以翻印的形式出版全部编选的论文，然而罗列出部分开拓性论文就接近 150 篇，显然，这种做法会成为一册过分冗长而价昂的书。因此，最初分发给我的研究小组成员的手稿，只选印了原始文献的第一页（大体上是摘要和引言）。

本书除摘要之外，还给每篇论文以扼要的评注，其中一些对研究工作有重要价值的文章，我们还以一定的篇幅特别予以介绍。最后，未完善之处只有待本书再版时补遗了。细读这些评注会使读者明瞭，本书的重点是研究方法，而不是研究个别的化学问题。编选在此的论文，不是介绍新颖而重要的方法，就是说明已有方法在研讨各种化学现象时如何有效（或不足）。值得指出的是，有些论文是如此著名（例如，Hartree、Slater、Fock、Mulliken、Heitler、London、Brilouin 和 Koopmans 的论文），以致正确评价其内容似乎是画蛇添足。

最后，我恳求我的同事们——专职结构理论家们谅解。开拓性论文和优秀论文都是重要的论文，它们之间的差别难以区分和极不显明。因此，要从一千多篇对研究工作有很大助益的论文中选出 150 篇是一件非常困难的事。我已经征求了很多同事的意见，当我担负起主观地编选本书所介绍的

论文的职责时，在此，仅以无记名方式感谢他们。即使本书第二版时，也需要认真考虑这些意见。

我对Carol Hacker 夫人为手稿打字，Douglas J. FOX 博士和 Russell M. Pitzer 教授仔细阅读手稿表示感谢。对我的研究小组内的其他成员的宝贵意见也一并致谢。

席费尔(H. F. Schaefer Ⅲ)

1983年6月于Berkeley

从头算分子的电子结构方法中 部份开拓性论文目录

排列顺序首先是按年代，然后按期刊（期刊以字母顺序列出），最后，在每一期刊年代内列出刊载的页码。请注意，这种排列方式，可能与原论文的收稿日期不一致。

1928年

- 1、E. A. Hylleraas, 基态氦原子, *Z. Physik*, **48**, 469.

1933年

- 2、H. M. James 和 A. S. Coolidge, 氢分子的基态, *J. Chem. Phys.* **1**, 825.

1934年

- 3、C. Möller 和 M. S. Plesset, 多电子体系近似处理的注释, *Phys. Rev.* **46**, 618.

1939年

- 4、D. R. Hartree, W. Hartree 和 B. Swirles, 包含组态交换和叠加的自洽场, 关于氧的一些计算结果, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **A238**, 229.

1940—1950年

- 5、M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro 和 T. Kimura,

分子积分表, Maruzen, Tokyo, 1955.

- 6、S. F. Boys, 电子波函数。I、计算任何分子体系稳定态的一般方法, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A200**, 542.
- 7、S. F. Boys, 电子波函数。II、铍原子基态的计算, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A201**, 125.

1951年

- 8、K. Ruedenberg, 有益于计算分子结构的双中心积分之研究: II、双中心交换积分, *J. Chem. Phys.* **19**, 1459.
- 9、C. C. J. Roothaan, 分子轨道理论的新进展, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69.

1952年

- 10、G. R. Taylor 和 R. G. Parr, 组态叠加: 氦原子, *Proc. U. S. Natl. Acad. Sci.* **38**, 154.
- 11、R. G. Parr 和 B. L. Crawford, 价键理论中量子力学方法的全美科学院会议, *Proc. U. S. Natl. Acad. Sci.* **38**, 547(Shelter Island).

1954年

- 12、J. A. Pople 和 R. K. Nesbet, 自由基的自洽场轨道, *J. Chem. Phys.* **22**, 571.

1955年

- 13、H. Shull 和 P. O. Löwdin, 氮的自然旋轨道, *J.*