

廖沐真 吴国是 刘洪霖 编著

量子化学 从头计算方法

.12

清华大学出版社

量子化学从头计算方法

廖沐真 吴国是 刘洪霖 编著

清华大学出版社

内 容 简 介

本书系统地介绍量子化学从头计算法的原理、程序设计和应用。

全书共分六章。第一章理论背景概要。第二、三、四章自洽场从头计算方法、程序设计和应用。第五章浮动球Gauss轨道从头计算方法、程序设计和应用。第六章大分子计算技术。附录自洽场从头算法通用计算机源程序和算例。

本书是量子化学计算方法教学参考用书，可供化学、生物、医药学、固体物理、计算技术等各有关专业教师、研究生和大学生学习参考，也可作为科研技术人员的实用计算参考书。

量子化学从头计算方法

廖沐真 吴国是 刘洪霖 编著

责任编辑：刘明华

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

北京朝阳区关西庄印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

☆

开本：787×1092 1/16 印张：17 $\frac{1}{8}$ 字数：430千字

1984年11月第1版 1984年11月第1次印刷

印数：0001~8000

统一书号：15235·133 定价：2.60元

序 言

从头计算 (ab initio calculation) 方法, 是求解多电子体系问题的量子理论全电子计算方法。它在分子轨道理论上, 仅利用三个基本物理常数 (Planck常数、电子静止质量和电量), 不借助经验参数, 计算全部电子的分子积分, 达到求解量子力学 Schrödinger 方程。由于在理论上的严格性和计算结果的可靠性, 使它在各种量子化学计算方法中居于主导地位。从头计算得到各类体系 (原子、离子、分子、原子簇及化学反应体系等) 的电子运动状态及其有关的微观信息, 能合理地解释与预测原子间的键合、分子的结构、化学反应的过程、物质的性质以及有关的实验观测结果。因此, 它不仅是理论化学研究的一种必不可少的理论工具, 而且广泛地应用于化学各分支学科, 并渗透到生物学、医药学和固体物理学等领域, 成为应用量子化学的重要部分。同时, 随着计算体系的复杂化, 从头计算法的计算量与占用计算机贮存空间急剧增加, 不断地对计算技术提出新课题, 推动其发展。

本书系作者在从事从头计算方法研究工作的基础上, 为清华大学化学专业研究生开设《量子化学计算方法》课程所写的教材。书中主要内容曾在从头算 MQAB-80 程序训练班上系统讲授。本书着眼于实用。在扼要归纳该方法的理论背景 (第一章) 之后, 推导复杂的分子积分等程序化的计算公式, 详细介绍程序设计与使用方法 (第二、三、五章), 讨论实用算例 (第四章和第五章后面部分)。作为教材, 授课内容可以原理方法 (一、二、五章) 为主, 约50学时, 标准算例可作为计算机上机实习内容; 旨在使用程序进行实际计算的读者, 可重点阅读程序的使用方法与应用实例 (三、四、五章); 对大分子体系和计算技术感兴趣, 还可参阅第六章。

本书所述的从头计算方法研究工作, 是在陈念贻研究员指导下进行的。曾先后得到唐教授、徐光宪教授、滕藤教授、嵇汝运研究员、刘若庄教授、潘道皓付教授、韩玉真同志和清华大学化学与化学工程系物化教研组同志们的指导和帮助, 并得到中国科学院科学基金的资助。课题参加者还有陈凯先、华国栋和戴定国同志。陈念贻研究员审阅了全书手稿, 并提出了宝贵的意见。借此机会, 对他们致以衷心感谢。

限于作者的理论水平和实践经验, 书中不妥甚至错误之处在所难免, 诚恳希望读者批评指正。

目 录

第一章 理论背景概要	1
§1.1 分子轨道法在物理模型上的三个基本近似.....	1
§1.2 变分法和LCAO-MO近似.....	6
§1.3 约化密度矩阵.....	10
§1.4 闭壳层体系的Roothaan方程.....	14
§1.5 开壳层体系和自旋非限制的Roothaan方程.....	20
§1.6 Mulliken集居数分析和分子偶极矩计算.....	23
§1.7 从头计算和基函数系.....	26
第二章 自洽场从头算法和程序设计	33
§2.1 主程序、数据块和选送基组子程序.....	34
§2.2 分子积分计算.....	43
§2.3 解广义本征值方程.....	75
§2.4 自洽场迭代处理方法.....	83
§2.5 分子性质的计算.....	101
第三章 从头算程序MQAB-80使用方法	109
§3.1 计算容量和计算机.....	109
§3.2 计算方法选择.....	109
§3.3 计算项目和输出细目.....	110
§3.4 原始参数的准备.....	111
§3.5 数据的输入和穿卡方式.....	115
§3.6 上机.....	119
第四章 从头算法的应用	121
§4.1 平衡几何构型的计算.....	121
§4.2 位能面和内旋转势垒计算.....	123
§4.3 Mulliken集居数分析.....	126
§4.4 化学反应能量计算.....	128
§4.5 激发能计算.....	129
§4.6 从头算法的局限性.....	130
第五章 浮动球Gauss轨道方法	134
§5.1 简单FSGO方法的原理.....	134
§5.2 简单FSGO方法的程序设计.....	141
§5.3 简单FSGO方法的应用.....	148
第六章 大分子计算方法	156
§6.1 双电子分子积分.....	156

§6.2 自洽场迭代.....	164
§6.3 模型势方法.....	167
§6.4 分子碎片法.....	168
参考文献	171
附录 I 标准几何构型	176
附录 II 电子排斥积分序号的确定	178
附录 III 孤立原子的电子相关能和相对论能量校正值	179
附录 IV 标准算例	180
附录 V 从头算法MQAB-80源程序	186

第一章 理论背景概要

分子结构理论的主要任务是根据原子核和电子相互作用及其运动的基本规律,运用量子力学原理,探求分子的化学组成、结构和性质等化学规律。分子轨道理论是一种广泛应用的分子结构理论。从头计算方法即是在分子轨道理论上发展起来的。本章扼要归纳这一方法的理论背景。

§ 1.1 分子轨道法在物理模型上的三个基本近似

物理模型是对被研究对象的真实物理图象的理想化或简化。因为真实的物体运动的规律太复杂,即使是宏观的物体,企图绝对严格地描述其运动规律也是不可能的。为了得到简单的解析表达,总要把对象简化为一个近似的物理模型。

物理模型的简化,是用物理方法处理问题的起点。简化的原则是合理地忽略影响运动的次要因素,保留主要的因素。显然,物理模型的简化会带来误差。不同程度的简化带来不同的误差。允许采用何种程度的简化,由研究课题要求的精度来确定。

微观粒子的运动图象不能用经典图象描述。根据量子力学基本假定,按照微观粒子的运动规律,把力学量换成算符,状态用波函数表示。构成原子或分子的原子核和电子的运动规律服从定态 Schrödinger 方程

$$\mathcal{H}\psi_{\text{总}} = E_{\text{总}}\psi_{\text{总}} \quad (1.1-1)$$

式中 \mathcal{H} 为体系总Hamilton算符。 $\psi_{\text{总}}$ 为描述体系状态的波函数,它是依赖于组成体系的所有原子核和电子的坐标函数,作为物理上合理的波函数, $\psi_{\text{总}}$ 必须是连续、单值以及在无穷远处为零。 $E_{\text{总}}$ 为算符 \mathcal{H} 的本征值,即体系相应的总能量。

用Dirac符号^[1],上式可用右矢 $|\psi_{\text{总}}\rangle$ 表示为

$$\mathcal{H}|\psi_{\text{总}}\rangle = E_{\text{总}}|\psi_{\text{总}}\rangle \quad (1.1-2)$$

对于多原子分子体系,为了找到算符 \mathcal{H} 的简明表达式,并使Schrödinger方程可解,必须在物理模型上作一系列的简化。分子轨道理论在这方面作了三个近似处理,即引入了非相对论近似、Born-Oppenheimer近似和轨道近似。

一、非相对论近似

电子在原子核附近运动但又不被原子核俘获,必须保持很高的运动速度。根据相对论,此时电子的质量 μ 不是一个常数,而由电子运动速度 v 、光速 c 和电子静止质量 μ_0 决定

$$\mu = \frac{\mu_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.1-3)$$

非相对论近似忽略这一相对论效应,认为电子质量 $\mu = \mu_0$ 。

通常的化学反应不涉及原子核的变化,仅是核的相对位置发生变化。因此,包含 A 个原

子核和 N 个电子的分子体系，可写出式(1.1-1)中的算符 \mathcal{H} 简化表达式，定态 Schrödinger 方程为

$$\left\{ -\sum_p \frac{\hbar^2}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2\mu_0} \nabla_i^2 + \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q e^2}{R_{pq}} + \sum_{i < k} \frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{p, i} \frac{Z_p e^2}{r_{pi}} \right\} \Psi_{\text{总}} = E_{\text{总}} \Psi_{\text{总}} \quad (1.1-4)$$

在上式中， p 和 q 标记原子核， R_{pq} 为核 p 和核 q 间的距离， $Z_p e$ 和 $Z_q e$ 分别为核 p 和核 q 所带的电荷， M_p 为核 p 的质量； i 和 k 标记电子， r_{ik} 为电子 i 和电子 k 间的距离， $-e$ 为电子所带的电荷； r_{pi} 为核 p 和电子 i 间的距离。大括号中第一项为分子中所有原子核的动能算符之和， ∇_p^2 为核 p 位矢 \mathbf{R}_p 的 Laplace 算符，在直角坐标系中

$$\nabla_p^2 = \frac{\partial^2}{\partial X_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_p^2} \quad (1.1-5)$$

大括号中第二项为所有电子的动能算符之和， ∇_i^2 为电子 i 位矢 \mathbf{r}_i 的 Laplace 算符；第三项为所有原子核之间 Coulomb 排斥作用算符之和；第四项为所有双电子 Coulomb 排斥作用算符之和；第五项为所有核与电子之间 Coulomb 吸引作用算符之和。

如果采用原子单位制 (atomic unit, 简称 a.u.)，即长度用 Bohr 半径 bohr 为单位，能量用 hartree 为单位，质量用电子静止质量 μ_0 为单位，电荷以电子所带电荷 e 为单位，由于

$$1 \text{ bohr} = \frac{\hbar^2}{\mu_0 e^2} = 5.29177 \times 10^{-9} \text{ cm} = 0.529177 \text{ \AA} \quad (1.1-6)$$

$$1 \text{ hartree} = \frac{\mu_0 e^4}{\hbar^2} = 27.2107 \text{ eV} = 627.51 \text{ kcal/mol} \quad (1.1-7)$$

在式(1.1-4)中，作如下变换

$$\mathbf{R}_p = \frac{\hbar^2}{\mu_0 e^2} \mathbf{R}'_p \quad (1.1-8)$$

$$\mathbf{r}_i = \frac{\hbar^2}{\mu_0 e^2} \mathbf{r}'_i \quad (1.1-9)$$

$$E_{\text{总}} = \frac{\mu_0 e^4}{\hbar^2} E'_{\text{总}} \quad (1.1-10)$$

$$M_p = \mu_0 M'_p \quad (1.1-11)$$

则式(1.1-4)变为

$$\left\{ -\sum_p \frac{\hbar^2}{2\mu_0 M'_p} \frac{1}{\left(\frac{\hbar^2}{\mu_0 e^2}\right)^2} \nabla_p'^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2\mu_0} \frac{1}{\left(\frac{\hbar^2}{\mu_0 e^2}\right)^2} \nabla_i'^2 + \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q e^2}{\frac{\hbar^2}{\mu_0 e^2} R'_{pq}} + \sum_{i < k} \frac{e^2}{\frac{\hbar^2}{\mu_0 e^2} r'_{ik}} - \sum_{p, i} \frac{Z_p e^2}{\frac{\hbar^2}{\mu_0 e^2} r'_{pi}} \right\} \Psi_{\text{总}} = \frac{\mu_0 e^4}{\hbar^2} E'_{\text{总}} \Psi_{\text{总}} \quad (1.1-12)$$

上式两边消去因子 $\frac{\mu_0 e^4}{\hbar^2}$ ，并略去“'”，就得到用原子单位表示的Schrödinger方程

$$\left\{ -\sum_p \frac{1}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} + \sum_{i < k} \frac{1}{r_{ik}} - \sum_{p \neq i} \frac{Z_p}{r_{pi}} \right\} \Psi_{\text{总}} = E_{\text{总}} \Psi_{\text{总}} \quad (1.1-13)$$

在式 (1.1-4) 或式 (1.1-13) 中，把电子的质量视为其静止质量 μ_0 ，这仅在非相对论条件下才成立，称为非相对论近似。这是分子轨道法在物理模型上的第一个基本近似。

二、Born-Oppenheimer近似

由于组成分子体系的原子核的质量比电子大 10^3 至 10^5 倍，因而分子中电子运动速度比原子核快得多，当核间发生任一微小运动时，迅速运动的电子都能立即进行调整，建立起与变化后的核力场相应的运动状态。这意味着，在任一确定的核的排布下，电子都有相应的运动状态，同时，核间的相对运动可视为电子运动的平均作用结果。据此，Born 和 Oppenheimer 处理了分子体系的定态 Schrödinger 方程式 (1.1-13)，使分子中核运动和电子运动分离开来，这称为 Born-Oppenheimer 近似。

用 $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 代表方程式 (1.1-13) 中的势能项

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} + \sum_{i < k} \frac{1}{r_{ik}} - \sum_{p \neq i} \frac{Z_p}{r_{pi}} \quad (1.1-14)$$

方程式 (1.1-13) 变为

$$\left\{ -\sum_p \frac{1}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})_{\text{总}} = E_{\text{总}} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})_{\text{总}} \quad (1.1-15)$$

为了探求能使核运动和电子运动分离的条件，Born-Oppenheimer 假设

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})_{\text{总}} = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Phi(\mathbf{R}) \quad (1.1-16)$$

其中函数 $\Phi(\mathbf{R})$ 仅与核的坐标有关，代入式 (1.1-15)，得

$$\begin{aligned} & -\sum_p \frac{1}{2M_p} \Psi \nabla_p^2 \Phi - \sum_p \frac{1}{M_p} \nabla_p \Psi \cdot \nabla_p \Phi - \sum_p \frac{1}{2M_p} \Phi \nabla_p^2 \Psi \\ & - \sum_i \frac{1}{2} \Phi \nabla_i^2 \Psi + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi \Phi = E_{\text{总}} \Psi \Phi \end{aligned} \quad (1.1-17)$$

对于通常的分子， $M_p \approx 10^3 - 10^5$ ，而且

$$\nabla_p \Psi \cdot \nabla_p \Phi \approx \Phi \nabla_p^2 \Psi \quad (1.1-18)$$

$$\nabla_p^2 \Psi \approx \nabla_i^2 \Phi \quad (1.1-19)$$

这样，方程式 (1.1-17) 等号左端第二、三项与第四项相比要小得多，因而可以略去，然后

分离变量得到电子运动方程

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ & = E_i(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (1.1-20)$$

和原子核运动方程

$$-\sum_p \frac{1}{2M_p} \nabla_p^2 \Phi(\mathbf{R}) + E_i(\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{R}) = E_{\text{总}} \Phi(\mathbf{R}) \quad (1.1-21)$$

令
$$\mathbf{H}_i = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.1-22)$$

则式 (1.1-20) 可写为

$$\mathbf{H}_i \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_i(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.1-23)$$

上式中, $E_i(\mathbf{R})$ 是所有原子核坐标 \mathbf{R} 固定时, 算符 \mathbf{H}_i 的本征值。式 (1.1-20) 至式 (1.1-23) 就称为 Born-Oppenheimer 近似。它是分子轨道法在物理模型上的第二个基本近似。

若令电子的总 Hamilton 算符 \mathbf{H}

$$\mathbf{H} = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{p>i} \frac{Z_p}{r_{pi}} + \sum_{i<k} \frac{1}{r_{ik}} = \mathbf{H}_i - \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \quad (1.1-24)$$

在固定的原子核场中, 由于原子核间排斥作用能 $\sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}}$ 在描写电子运动的方程式 (1.1-

-20) 中, 作为一常数项, 可直接从本征能量 $E_i(\mathbf{R})$ 中减去, 得到体系电子总 Hamilton 算符 \mathbf{H} 的本征能量 $E(\mathbf{R})$ 为

$$E(\mathbf{R}) = E_i(\mathbf{R}) - \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \quad (1.1-25)$$

电子运动定态 Schrödinger 方程是

$$\mathbf{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.1-26)$$

或采用 Dirac 符号表示为

$$\mathbf{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (1.1-27)$$

为了数学处理方便, 上述电子总 Hamilton 算符可进一步写成

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_p \frac{Z_p}{r_{pi}} \right] + \sum_{i<k} \frac{1}{r_{ik}} \\ &= \sum_i \mathbf{h}(i) + \sum_{i<k} \frac{1}{r_{ik}} \end{aligned} \quad (1.1-28)$$

式中 $\mathbf{h}(i)$ 称为单电子 Hamilton 算符, 它是电子动能算符 $-\frac{1}{2} \nabla_i^2$ 与单电子位能算符 $-\sum_p \frac{1}{r_{pi}}$

之和。

因为电子是费米子 (fermion)，多电子体系的总波函数对于交换两个电子的空间和自旋坐标应是反对称的。描述波函数之反对称化需要考虑自旋，故式 (1.1-26) 波函数 $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 中完全的电子坐标应为 4 维，我们用

$$\mathbf{x}_i = (x_i, y_i, z_i, s_i) \quad (1.1-29)$$

代表第 i 个电子的旋轨坐标。略去原子核坐标 \mathbf{R} (它仅作为参数)，式 (1.1-26) 或式 (1.1-27) 中的波函数 $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 可用 $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ 来表示。

三、轨道近似

对于多电子体系，按照式 (1.1-24) 表示的 \mathbf{H} ，方程式 (1.1-26) 仍然不可能严格求解，原因是多电子 Hamilton 算符包含了 r_{ij}^{-1} 形式的电子间排斥作用算符，不能分离变量。近似求解多电子的 Schrödinger 方程，还要引入分子轨道法的第三个基本近似——轨道近似，这就是把 N 个电子体系的总波函数写成 N 个单电子函数的乘积

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2)\cdots\psi_N(\mathbf{x}_N) \quad (1.1-30)$$

其中每一个单电子函数 $\psi_i(\mathbf{x}_i)$ 只与一个电子的坐标 \mathbf{x}_i 有关。这样的单电子函数沿用经典的术语称为轨道。由式 (1.1-30) 计算的几率密度函数 $|\Psi|^2$ ，恰好是单电子几率密度函数的乘积¹⁾。根据基础概率论，这种情况仅当与几率 $|\Psi_i|^2$ 相关联的各个事件彼此独立发生时才会出现。因此，轨道近似所隐含的物理模型是一种“独立电子模型”，有时又称为“单电子近似”。用式 (1.1-30) 的乘积函数描述多电子体系状态时，须使其反对称化，写成 Slater 行列式的形式，以满足电子的费米子性质，即

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.1-31)$$

简记为

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} D |\psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \psi_N(\mathbf{x}_N)| \quad (1.1-32)$$

其中 $(N!)^{-1/2}$ 为归一化系数 (这里假定每个单电子波函数都是归一化的)。

由于电子体系 Hamilton 算符不包含自旋变量，仅是空间坐标以及对空间坐标的导数的函数，我们可以把单电子波函数分离成空间和自旋两部分的乘积，即

$$\psi_i(\mathbf{x}_i) = \phi_i(i) \omega_i(i) \quad (1.1-33)$$

于是，式 (1.1-32) 可改写为

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} D |\phi_1(1) \omega_1(1) \phi_2(2) \omega_2(2) \cdots \phi_N(N) \omega_N(N)| \quad (1.1-34)$$

鉴于电子自旋结构尚不清楚，经常取电子自旋量子数 m_s 作为自旋本征函数 ω 的变量。实验证实，只有两个可能的电子自旋本征函数，定义为

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha(m_s) \\ \beta &= \beta(m_s) \end{aligned} \quad (1.1-35)$$

1) 从严格的量子力学概念上说，单电子几率密度应该是 ψ 与其复共轭函数 ψ^* 的乘积。但在量子化学计算中，为便于数学处理，一般采用实轨道，故表示为 ψ^2 与严格的定义无差别。

其中, 变量 m_s 只能分别取两个分立的数值 $\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 。因此单电子自旋本征函数的归一化可表示为下列求和式

$$\sum_{m_s = -1/2}^{1/2} |\alpha(m_s)|^2 = 1$$

$$\sum_{m_s = -1/2}^{1/2} |\beta(m_s)|^2 = 1$$
(1.1-36)

而 α 和 β 是自旋角动量 z 分量算符 S_z 的属于不同本征值的自旋本征函数, 它们是互相正交的, 表示为

$$\sum_{m_s = -1/2}^{1/2} \alpha(m_s)\beta(m_s) = 0$$
(1.1-37)

当考虑包括空间和自旋两者的单电子完全波函数时, 可按下式归一化:

$$\sum_{m_s = -1/2}^{1/2} \iiint |\psi(x, y, z, m_s)|^2 d\tau$$

$$= \sum_{m_s = -1/2}^{1/2} \langle \psi(x, y, z, m_s) | \psi(x, y, z, m_s) \rangle = 1$$
(1.1-38)

根据数学完备集理论, 体系状态波函数 Ψ 应该是无限个 Slater 行列式波函数的线性组合, 若把形如式 (1.1-31) 单个 Slater 行列式波函数记为 D_p , 则

$$\Psi = \sum_p c_p D_p$$
(1.1-39)

理论上, 只要 Slater 行列式波函数个数取得足够多, 则通过变分处理一定能得到 Born-Oppenheimer 近似下的任意精确的能级和波函数。但若 Slater 行列式波函数个数取得过多, 则变分参数增加而造成计算上的困难, 故一般只取一个或几个 Slater 行列式波函数的组合作为变分函数。在轨道近似下讨论多电子体系的问题, 常用后面介绍的原子轨道线性组合分子轨道和自洽场的方法。实践证明, 对许多问题, 只要选择适当的原子轨道基函数, 采用单行列式波函数即能得到对体系准确波函数的简单而又比较满意的近似。本书介绍的从头计算方法, 在处理开壳和闭壳层多电子体系时, 都是采用单行列式波函数的形式, 即所谓“单组态近似”。

§ 1.2 变分法和 LCAO-MO 近似

在上述物理模型三个基本近似的基础上为求多电子体系 Schrödinger 方程的近似解, 尚须借助数学上的近似方法。

一、变分原理

求解体系近似波函数的有用的数学方法是变分法。由量子力学原理可以证明, 若体系基

态能量为 E_0 ， Ψ 为描述体系状态的任意近似函数，且具有与体系能量本征态波函数相同的自变量和边界条件， E 为 Ψ 所确定的能量期望值，并由下式确定

$$E = \frac{\int \Psi^* \mathbf{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (1.2-1)$$

或用 Dirac 符号写为

$$E = \frac{\langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.2-2)$$

$$\text{则} \quad E \geq E_0 \quad (1.2-3)$$

且仅当 Ψ 为体系基态能量本征态波函数时，上式等号方成立。对于激发态也有类似的性质。容易证明，若 $\Psi_0, \Psi_1, \dots, \Psi_m$ 是按能级大小顺序排列的前 m 个最低能量本征态波函数， E_m 为第 m 个本征能级，取一任意函数 Ψ ，它不仅同 $\Psi_0, \Psi_1, \dots, \Psi_{m-1}$ 有相同的自变量和边界条件，而且互相正交，则由式 (1.2-1) 确定的 E 满足

$$E \geq E_m \quad (1.2-4)$$

因此原则上可通过选择试探变分函数 Ψ 使 E 获得极小值的途径求体系近似波函数，从而避开了直接求解偏微分方程这一数学上的困难。根据变分原理，若 Ψ 是体系定态 Schödinger 方程的精确解，则对于任意微小变分 $\delta\Psi$ ，有

$$\delta E = \delta \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle = 0 \quad (1.2-5)$$

理论上，若把这一标准应用于一个完全可变的函数 Ψ ，将得到 Hamilton 算符 \mathbf{H} 的所有的本征波函数。在量子力学近似方法中，这一方法的更大优越性在于它可用于不完全可变函数，即仅包含有限几个可变参量的某种形式的函数，称为变分函数。

二、线性变分原理

量子化学中最常用和最方便的变分函数形式是采用一组固定的线性独立的函数 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ 线性组合，这种方法称为线性变分法。变分函数记为

$$\begin{aligned} \Psi(c_1, c_2, \dots, c_n) &= \sum_{i=1}^n c_i \phi_i \\ &= [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n] \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.2-6)$$

函数 ϕ_i 称为基函数或基矢； c_i 为线性组合系数，由变分法确定。

将式 (1.2-6) 代入式 (1.2-1)，得

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int \Psi^* \mathbf{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int (\sum_i c_i \phi_i^* \mathbf{H} \sum_j c_j \phi_j) d\tau}{\int (\sum_i \sum_j c_i c_j \phi_i^* \phi_j) d\tau} \\ &= \frac{\sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}} \end{aligned} \quad (1.2-7)$$

上式中

$$H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d\tau = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle \quad (1.2-8)$$

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (1.2-9)$$

由式 (1.2-7) 得

$$E \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} = \sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij} \quad (1.2-10)$$

上式两边分别对 c_k 求偏导数

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_k} \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} + E \frac{\partial}{\partial c_k} \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} \\ = \frac{\partial}{\partial c_k} \sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij} \quad (k=1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (1.2-11)$$

要使 E 满足极小值条件式 (1.2-5), 必须使

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} = 0 \quad (k=1, 2, \dots, n) \quad (1.2-12)$$

因为

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} = 2 \sum_i c_i S_{ik} \quad (1.2-13)$$

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij} = 2 \sum_i c_i H_{ik} \quad (1.2-14)$$

将式 (1.2-12) 至式 (1.2-14) 代入式 (1.2-11), 得

$$E \sum_i c_i S_{ik} = \sum_i c_i H_{ik}$$

或

$$\sum_i (H_{ik} - E S_{ik}) c_i = 0 \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1.2-15)$$

这是含有 n 个独立变量 c_1, c_2, \dots, c_n 的齐次线性联立方程组。若基函数是线性无关的, 则解这一线性联立方程组将直接得到一组近似能量和近似波函数。对于某组确定的基函数, 得到的一组能量和波函数的近似解是唯一的, 但解的精确程度依赖于基函数的选择。

对于多电子体系, 直接用变分法求体系近似波函数, 实际上是行不通的, 因为很难确定变分函数的合理形式。把轨道近似和变分法结合起来, 可提供进一步简化的途径。若式 (1.1-24) 表示的多电子总 Hamilton 算符 H 能够写成单电子算符之和, 并将体系近似波函数写成式 (1.1-30) 所示的单电子函数的乘积形式, 则可把定态 Schrödinger 方程式 (1.1-26) 分解为描述单电子运动的分立形式。但事实上, 由于有双电子排斥项 r_{ij}^{-1} 的存在, H 不能简单地写成单电子算符的形式。为解决这一困难, 可以引入等效单电子算符 $F(i)$ 而把 H 写成近似式

$$H \approx \sum_i F(i) = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(i) \right] \quad (1.2-16)$$

其中 $V(i)$ 是一个形式未知的单电子位能函数, 它以原子核势场及其余 $N-1$ 个电子产生的瞬时场平均值为基础。于是定态 Schrödinger 方程式 (1.1-26) 的解可分解为形如式 (1.1-30)

的轨道乘积，其中每一个轨道分别满足一个单电子Schrödinger方程。

$$F(1)\psi_k(1) = \varepsilon_k \psi_k(1) \quad (1.2-17)$$

式中 ε_k 是轨道能量。

由于 $\psi_k(1)$ 是单电子函数，故用变分法解方程式(1.2-17)要比求解多电子Schrödinger方程容易得多。但是因为 $F(i)$ 中的有效位能 $V(i)$ 包含其他电子产生的平均场，而后者依赖于这些电子的空间分布，即取决于分子轨道。换言之，算符 $F(i)$ 本身包含了未知的需要求解的分子轨道，故方程式(1.2-17)不能按一般的本征值问题处理，而要采用“自洽迭代”的方法。在解单电子方程以前，先假设一组单电子函数造出平均势场 $V(i)$ ，若通过解方程得到的分子轨道和原先假定的一样，则这些轨道称为自洽场轨道，即与它们自己的势场一致。这种方法常常称为自洽场方法 (self-consistent field, 即SCF)。注意到 $V(i)$ 的物理意义是瞬时场平均值，故式(1.2-16)表达的 H 是近似的。事实上，应用变分原理，我们可直接导出形如式(1.2-17)的准确的单电子本征值方程，而不必作式(1.2-16)的近似，这在后面将会介绍。这里引入式(1.2-16)仅是为了利用它阐明自洽场这一核心概念。

三、LCAO-MO近似

采用线性变分法求自洽场轨道，最常用的变分函数形式是把一组分子轨道 ψ_k ($k=1, 2, \dots, m$) 写成一组原子轨道 ϕ_i ($i=1, 2, \dots, n$) 的线性组合，即所谓LCAO (linear combination of atomic orbitals)，按照式(1.2-6)，记为

$$\psi_k = \sum_{i=1}^n \phi_i c_{ik} = [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n] \begin{pmatrix} c_{1k} \\ c_{2k} \\ \vdots \\ c_{nk} \end{pmatrix} \quad (k=1, 2, \dots, m) \quad (1.2-18)$$

这组分子轨道用行矩阵表示，可写为

$$[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_m] = [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n] \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1m} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nm} \end{pmatrix} \quad (1.2-19)$$

式中线性组合系数矩阵用 T 标记，则可把上式改写为

$$[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_m] = [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n] T \quad (1.2-20)$$

$$T = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1m} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nm} \end{pmatrix} = [C_1, C_2, \dots, C_k, \dots, C_m] \quad (1.2-21)$$

式中 C_k 表示第 k 条分子轨道，它是组合系数列矩阵

$$C_k = \begin{pmatrix} c_{1k} \\ c_{2k} \\ \vdots \\ c_{nk} \end{pmatrix} \quad (1.2-22)$$

这些系数由变分法确定。

形如式(1.2-6)的函数,由一组原子轨道组合的分子轨道,也可用列矩阵表示其共轭函数

$$\psi_k^* = \sum_{i=1}^n c_{ki}^* \phi_i^* \quad (k=1, 2, \dots, m) \quad (1.2-23)$$

即

$$\begin{pmatrix} \psi_1^* \\ \psi_2^* \\ \vdots \\ \psi_m^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11}^* & c_{12}^* & \dots & c_{1n}^* \\ c_{21}^* & c_{22}^* & \dots & c_{2n}^* \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{m1}^* & c_{m2}^* & \dots & c_{mn}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_n^* \end{pmatrix} = T^+ \begin{pmatrix} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_n^* \end{pmatrix} \quad (12-24)$$

式中 T^+ 为 T 的转置共轭矩阵

LCAO-MO方法是基于量子力学的一个基本假定:原子轨道(如果它是Schrödinger方程的精确解)构成完备集。实际上采用的都是有限个原子轨道的线性组合,故称为LCAO-MO近似。它为实用计算提供了一种有用的数学体制。

§ 1.3 约化密度矩阵

在从头计算方法中,约化密度矩阵方法是重要的数学工具。用约化密度矩阵理论^[2,3]推导Roothaan方程概念比较清楚。为了利用波函数计算力学量算符的平均值,应用约化密度矩阵方法也是方便的。

一、密度矩阵

密度矩阵或称 Γ 算符

$$\Gamma = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (1.3-1)$$

它是右矢 $|\psi\rangle$ 与左矢 $\langle\psi|$ 的乘积,其中右矢放在左边。 Γ 可以从左边或右边作用于任意函数、右矢或左矢。例如用 Γ 乘于任意的右矢 $|P\rangle$,就把此右矢放在 Γ 右边。假定乘法结合律可用,这一乘积就是 $|\psi\rangle\langle\psi|P\rangle$,它就是另外一右矢,即 $|\psi\rangle$ 乘于数 $\langle\psi|P\rangle$ 。这个右矢是与右矢 $|P\rangle$ 线性相关的,因此 $|\psi\rangle\langle\psi|$ 表现为一线性算符。也可把这一结果看成右矢 $|P\rangle$ 被投影到 $|\psi\rangle$ 右矢空间上,投影为 $\langle\psi|P\rangle$,因而 Γ 是一个投影算符。

写成多电子体系波函数的形式

$$|\psi\rangle = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (1.3-2)$$

$$\langle\psi| = \Psi^*(x'_1, x'_2, \dots, x'_N) \quad (1.3-3)$$

其中右矢空间变量用 x_1, x_2, \dots, x_N 表示,左矢空间变量用 x'_1, x'_2, \dots, x'_N 表示。则 Γ 算符

为

$$\begin{aligned} \Gamma &= \Gamma(x_1, x_2, \dots, x_N; x'_1, x'_2, \dots, x'_N) \\ &= \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1, x'_2, \dots, x'_N) \end{aligned} \quad (1.3-4)$$

Γ 作为一个力学量算符,在正交归一完全集 $\phi_i (i=1, 2, \dots)$ 下的表象,可用这基集的Dirac单位算符 $\sum_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i| = I$ 同时左乘和右乘于 Γ ,得

$$\begin{aligned} \Gamma &= \sum_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \Psi \langle\Psi| \phi_k\rangle\langle\phi_k| \\ &= \sum_{i,k} |\phi_i\rangle c_{i,k} \langle\phi_k| \end{aligned} \quad (1.3-5)$$

式中 $c_{i,k}$ 为算符 Γ 表示矩阵元,它是态矢 $|\Psi\rangle$ 和 $\langle\Psi|$ 分别在基矢集上的投影乘积

$$\Gamma_{i,k} = c_{i,k} = \langle\phi_i|\Psi\rangle\langle\Psi|\phi_k\rangle = c_{i,k}^* \quad (1.3-6)$$

Γ 是自共轭算符,即 $\Gamma = \Gamma^\dagger$;若态矢 $|\Psi\rangle$ 是归一的,即 $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$,则 $(\Gamma)^n = \Gamma$,即算符 Γ 是幂等算符。

由一组完全的正交归一波函数 $|\Psi_i\rangle (i=1, 2, \dots)$ 集合,可以定义一组算符 $\Gamma_i (i=1, 2, \dots)$

$$\Gamma_i = |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \quad (i=1, 2, \dots) \quad (1.3-7)$$

这些算符具有性质:

$$\begin{aligned} \Gamma_i \Gamma_k &= 0 \quad (i \neq k) \\ \sum_i \Gamma_i &= 1 \end{aligned} \quad (1.3-8)$$

Γ 表示矩阵的阵迹 $\text{Tr}\Gamma$ 可由式(1.3-5)得到

$$\begin{aligned} \text{Tr}\Gamma &= \sum_i \langle\phi_i|\Gamma|\phi_i\rangle = \sum_i \langle\phi_i|\Psi\rangle\langle\Psi|\phi_i\rangle \\ &= \sum_i \langle\Psi|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\Psi\rangle = \langle\Psi|\Psi\rangle \end{aligned} \quad (1.3-9)$$

若态矢 $|\Psi\rangle$ 为归一化波函数, $\text{Tr}\Gamma = 1$ 。

根据量子力学原理,体系处于态矢 $|\Psi\rangle$ 描述的定态,则某一力学量算符 \mathbf{B} 的平均值 $\langle\mathbf{B}\rangle$ 为

$$\langle\mathbf{B}\rangle = \langle\Psi|\mathbf{B}|\Psi\rangle \quad (1.3-10)$$

它可用该算符与态矢 $|\Psi\rangle$ 定义的算符 Γ 乘积的阵迹表示,在正交归一完全集 $\phi_i (i=1, 2, \dots)$ 下,

$$\begin{aligned} \text{Tr}\mathbf{B}\Gamma &= \sum_i \langle\phi_i|\mathbf{B}\Gamma|\phi_i\rangle = \sum_i \langle\phi_i|\mathbf{B}|\Psi\rangle\langle\Psi|\phi_i\rangle \\ &= \sum_i \langle\Psi|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\mathbf{B}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\mathbf{B}|\Psi\rangle = \langle\mathbf{B}\rangle \end{aligned} \quad (1.3-11)$$

把力学量算符平均值的积分问题简化为简单的线性代数运算。

二、约化密度矩阵

从 Γ 算符出发,可定义约化密度矩阵,直接用于全对称力学量算符 \mathbf{G} 的平均值计算。设力学量算符 \mathbf{G} 是与 q 个电子坐标有关的函数,记为

$$\mathbf{G} = \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_q} \mathbf{g}(i_1, i_2, \dots, i_q) \quad (1.3-12)$$

式中 i_1, i_2, \dots, i_q 为 N 个电子中取 q 个电子的一种排列方式,求和包括 $\binom{N}{q}$ 项。根据式