

半经验分子轨道 理论与实践

王志中 李向东 编著

.12

科学出版社

内 容 简 介

本书是量子化学的一本专著,介绍各类半经验分子轨道理论方法及其改进方案(CNDO,INDO,NDDO,EHT,MCNDO,MINDO,MNDO)。书中评论了各类方法对有机和无机化合物的应用,并给出了用于国产电子计算机的计算程序。

全书共十一章,第一至第六章阐述各种理论方法,第七章介绍半经验方法的应用,第八至十一章给出国产 DJS-6 电子计算机的三个程序和说明(闭壳层 CNINDO,开壳层 CNINDO 和 CNDO/M),分别用于近似计算有机化合物、无机化合物和过渡金属络合物及原子簇的电子结构。

本书对象是从事量子化学、有机结构和无机结构化学的科研与教学人员,以及这些学科的研究生和大学高年级学生。

半经验分子轨道理论与实践

王志中 李向东 编著

责任编辑 白明珠

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

*

1981 年 8 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1981 年 8 月第一次印刷 印张: 8 7/8

印数: 0001—4,200 字数: 232,000

统一书号: 13031·1604

本社书号: 2204·13—4

定价: 1.65 元

序 言

近年来,量子化学的分子轨道理论发展迅速,它在有机化学和无机化学中的应用也日趋广泛。尤其是高速电子计算机的普遍应用,使得对一些复杂的分子作出较严格的量子化学计算成为可能,从而推动了理论和实践的更广泛的结合。

本书介绍国际上广为流行的半经验自洽场分子轨道法和计算机程序。全书内容分为两大部分。第一部分共七章,阐述半经验分子轨道的理论方法。第一章简单介绍分子轨道理论的现状。第二章阐述分子轨道法的基本原理及其在量子化学方法中的地位,引入闭壳层体系和开壳层体系的基本方程。第三章介绍半经验分子轨道法所引进的近似,给出半经验方法的基本方程。第四和第五章分别给出用于有机和无机化合物电子结构的半经验分子轨道计算中的各种参数化体系。第六章略述国际上近十多年对半经验方法的各种改进方案。第七章简要评介各类半经验方法的计算结果。第二部分共四章,介绍作者用国产 DJS-6 电子计算机上的 ALGOL 语言编制的计算机程序。第八章给出为实现第二至第五章中一些半经验分子轨道计算所需的一些数学处理。在第九至第十一章中分别给出适用于有机和无机化合物计算的 CNINDO 闭壳层和开壳层程序,以及用于过渡金属络合物和原子簇化合物计算的 CNDO/M 程序。为了便于读者使用,上述三种程序均附有详细说明与计算举例。

本书在写作中曾得到唐敖庆教授和江元生教授的多次指导,并与刘靖疆同志作过多次有益的讨论,作者在此向他们谨致谢意。由于作者水平有限,书中不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

绪论 目 录

第一章	绪论	1
第二章	分子轨道法的基本原理	4
2.1	Schrödinger 方程和绝热近似	4
2.2	单电子近似和变分原理	7
2.3	闭壳层体系的 Hartree-Fock-Roothaan 方程	11
2.4	开壳层体系的非限制 Hartree-Fock 方法	17
2.5	开壳层体系的限制性 Hartree-Fock 方法	20
2.6	多组态自洽场 (MC SCF) 法	23
第三章	半经验分子轨道法	26
3.1	分子轨道法的原子轨道和方程的不变性	26
3.2	MWH 和 EHT 法	32
3.3	全略微分重叠 (CNDO)	40
3.4	间略微分重叠 (INDO)	49
3.5	忽略双原子微分重叠 (NDDO)	54
3.6	CNDO 和 INDO 法中的组态相互作用	54
第四章	含 sp 价电子化合物半经验分子轨道法的参数化	62
4.1	选择参数的一般原则	62
4.2	Pople-Segal 参数化 (CNDO/1 和 CNDO/2)	65
4.3	Whitehead 等人的参数化 (CNDO/SW 和 CNDO/BW)	68
4.4	光谱学参数化的 CNDO/S 法	73
4.5	INDO 法的参数	76
第五章	含 spd 价电子化合物半经验分子轨道法的参数化	80
5.1	MWH 和 EHT 法的参数	80
5.2	第三和第四周期元素(除过渡金属外)的 CNDO 法	84
5.3	过渡金属 CNDO 法的参数化	89
5.4	含 spd 价电子化合物的 INDO 法	95
5.5	过渡金属的 INDO 法	103

第六章	改进的半经验分子轨道法	107
6.1	改进的全略微分重叠 (MCNDO) 法	107
6.2	改进的间略微分重叠 (MINDO) 法	111
6.3	改进的忽略双原子微分重叠 (MNDO) 法	118
第七章	半经验分子轨道法的应用	124
7.1	一些物理量的定义和计算	124
7.2	CNDO 和 INDO 计算结果	130
7.3	MCNDO 计算结果	137
7.4	MINDO 计算结果	141
7.5	NDDO 和 MNDO 计算结果	146
第八章	半经验分子轨道计算中的一些数学处理	153
8.1	原子空间位置的表示及其坐标计算	153
8.2	单中心和双中心积分的计算	159
8.3	实球谐函数的旋转矩阵	168
第九章	闭壳层 CNINDO 程序	172
9.1	基本方程和程序说明	172
9.2	输入输出数据及举例	178
9.3	闭壳层 CNINDO 程序全文	182
第十章	开壳层 CNINDO 程序	204
10.1	基本方程和程序说明	204
10.2	输入输出数据及举例	206
10.3	开壳层 CNINDO 程序全文	210
第十一章	含过渡金属元素的 CNDO/M 程序	231
11.1	基本方程和程序说明	231
11.2	输入输出数据及举例	235
11.3	CNDO/M 程序全文	239
附录	基本物理常数和能量转换因子	267
参考文献		269

第 一 章

绪 论

现代化学既重视合成新化合物的传统任务，又极为注意研究化合物的电子结构与物理化学性质的联系。迄今从个别化合物确立的经验规律是相当多的，对此，化学工作者迫切希望总结和整理，并提高到应有的理论高度，这只有借助于新的物理学实验仪器与理论方法才有可能完成。许多研究化合物结构和性质的实验方法（X 射线衍射、可见光谱、红外光谱、光电子能谱、顺磁共振谱和核磁共振谱等），已成为化学研究中不可缺少的手段。与此同时，借助量子化学方法计算化合物的电子结构和反应能力等也已得到广泛应用。

除了直接研究形成化学键的相互作用和分子中的电子结构外，量子化学还能探讨化合物中各类相互作用和实验确定的分子电子结构特性间的关系。也就是说，现代量子化学的最重要特点是：（1）量子化学方法使人们能从实验数据与经验规律转向以微观水平描述相互作用；（2）从电子结构特性的一些理论与实验值的对比，人们可以判断量子化学对已知化合物的电子结构计算和描述的正确程度。化学工作者通常以实验资料肯定的概念结合量子化学计算的结果，来拟定合成具有预期性质的化合物的方案，它从另一方面推动着量子化学计算方法的发展。

量子化学研究的一些电子-原子核体系可用相应的 Schrödinger 方程解的波函数来描述。原则上，Schrödinger 方程的全部解保证了多电子体系中电子结构与相互作用的全面描述。然而，由于数学处理的复杂性，在实践中，总希望发展和运用量子力学的近似方法，从而无需进行很繁的计算就可以说明复杂原子体系的主

要特性,这就必须在原始量子化学方程中引进一些重要的简化,以便得到一定程度的近似解。

对于少数分子,在量子化学计算中只限于引入一些主要的近似(单电子近似、绝热近似等),而不再引入原子的任何实验资料,引用这些近似方法使分子的 Schrödinger 方程简化为可解的形式。但是,这类从头计算(ab initio)在实践上还是很困难的,它需要配备 1—3 台磁带机的高速电子计算机连续工作几小时,而且通常只适用于含有几个原子核和少于 100 个电子的分子。要将量子化学方法广泛应用于复杂化合物(10 个或更多个原子核组成的分子),不可避免地还要引入一些补充的近似假定(例如,零微分重叠近似等)。

引入这些补充的近似将大大简化一般的量子化学方程,使我们对于较复杂化合物也可以求解这些方程。通常用实验值确定参数代替一些计算的数值,就可大为简化方程的求解。忽略分子中电子间的某些相互作用也是经常采用的一类近似假定。由于采用了各种不同的近似去简化量子化学计算,所以目前已形成了庞大的半经验量子化学方法。

尽管在半经验方法中依据实验值对一些计算所进行的参数化补偿了计算方案的不足,但是,却不能苛求半经验方法面面俱到,使分子的各种电子性质的计算都有同样好的结果。因此,通常保证分子的某些电子结构性质好的计算方案对于另外一些电子结构性质有可能导出不适当的结果。于是,对于每种半经验方法,可以因各类具体参数化方案的不同而变得多样化。

在相当大程度上,每类参数化都是局限于分子的一些性质或一定种类分子的计算。因此,半经验方法不是以描述个别分子的全部特性为基本内容,而是着眼于比较同系物的某些性质。当足以正确地引入参数时,可以得到复杂化合物电子结构的定性或半定量的资料,同系物分子的某些特性的变化规律,以及建立它们同实验观测的物理与化学性质的联系,显然,这些问题都是现代化学关注的中心。

在量子化学的半经验方法中,分子轨道(MO)法得到了广泛的发展。Pariser-Parr-Pople 对 π 电子体系所建议的半经验近似分子轨道法是很著名的,在文献[1—5]中已详细叙述了这些方法;一些研究集体也已制订了适用于不同电子计算机的程序^[6,7]。但是,这类 π 电子分子轨道法只适用于有机共轭分子。

人们可以借助于全价电子半经验分子轨道法实现饱和有机分子与无机化合物(包括过渡元素的化合物)的电子结构的量子化学计算。近十多年中,国际上努力拟定这类方法。目前,这些方法已成功地用于研究化合物的电子结构、几何构型、反应能力以及解释光谱、NMR 和 ESR 谱,等等。除了 Pople-Beveridge 的专著^[9]外,文献中很少系统地阐述全价电子半经验分子轨道法的已制订的各种方案,尤其是,更少发表能对具体化合物进行量子化学计算的电子计算机程序。正如我们在序言中已经指出的,本书既总结了已有的半经验分子轨道理论方法,又提供了便于在国产电子计算机上应用的计算机程序。

第二章

分子轨道法的基本原理

众所周知,参与成键原子的电子壳层重新组合是导致生成稳定多原子分子化学键的明显特征。因此,阐述化学键的理论应当描述电子壳层的相互作用与重排。借助求解满足适当 Schrödinger 方程的波函数描写分子中电子分布的量子力学,为解决这一问题提供了一般方法。然而,对于一些实际上重要的情况,不引入一些近似,不可能求解其 Schrödinger 方程。这些近似使一般量子力学方程化简为现代电子计算机可以求解的方程。这些近似和关于分子波函数的方程形成量子化学的数学基础,这里首先建立化学键的半经验方法和理论。

在这章中,我们首先阐述用于量子化学的一些最重要的基本近似,并且指明它们用于计算分子的电子结构导致一些什么样的特征。因为,在一些文献中已相当详细地介绍了这些问题^[10-12],所以在这里我们只给出半经验分子轨道法直接运用的一些结论和方程。

2.1 Schrödinger 方程和绝热近似

确定任何一个分子的可能稳定状态的电子结构和性质,必须求解稳定态的 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\Psi' = E\Psi' \quad (2.1)$$

其中分子波函数 Ψ' 依赖于电子和原子核的坐标。Hamilton 算符包含电子 p 的动能和电子 p 及 q 的静电排斥算符

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_p \nabla^2(p) + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q} \frac{1}{r_{pq}} \quad (2.2)$$

以及原子核的动能

$$\hat{H}^N = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla^2(A) \quad (2.3)$$

和电子与核相互作用及核的排斥能

$$\hat{H}^{eN} = - \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{pA}} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.4)$$

式中 Z_A 和 M_A 是原子核 A 的电荷和质量, r_{pq} , r_{pA} , R_{AB} 分别是电子 p 和 q , 核 A 和电子 p 及核 A 与 B 间的距离 (均采用原子单位)。

众所周知, 原子核质量近于电子质量的千倍, 核运动的平均速度比电子的小千倍。从而, 允许把电子运动看成独立于核运动, 即求解电子问题时可以认为原子核是固定于给定的相互距离上。这就是求解方程 (2.1) 的第一个近似, 这就是所谓绝热近似或 Born-Oppenheimer 近似。下面说明其适用条件^[13-15]。

从 (2.2)–(2.4) 式看出, (2.1) 式中 Hamilton 量由 $\hat{H}^e$, $\hat{H}^N$, $\hat{H}^{eN}$ 三项组成, 各自仅含电子坐标 r , 核坐标 R , 以及电子与核坐标 r, R 。方程 (2.1) 的解应是

$$\Psi'(r, R) = \sum_k \chi_k(R) \Psi_k(r, R) \quad (2.5)$$

其中 $\Psi_k(r, R)$ 是电子 Schrödinger 方程的解

$$(\hat{H}^e + \hat{H}^{eN}) \Psi(r, R) = E(R) \Psi(r, R) \quad (2.6)$$

对应于固定核坐标 R [作为参量引入 (2.6) 式中], 求出本征值 E_k 。易于确定 (2.5) 式中系数 $\chi_k(R)$, 将 (2.5) 式代入 (2.1) 式得到一个方程, 并用 $\Psi_m(r, R)$ 左乘 (2.1) 式两边, 且对电子坐标 r 积分, 就得到方程

$$[\hat{H}^N + E_m(R) - E] \chi_m(R) - \sum_k A_{mk} \chi_k(R) = 0 \quad (2.7)$$

这里 A_{mk} 是非绝热算符 $\hat{A}$ 的矩阵元, 它包含 $\Psi_k(r, R)$ 对核坐标 R 的微分。

下面我们把 $\hat{H}^{eN}$ 展开成核坐标对平衡位置 R_0 微小位移的级数

$$\begin{aligned}\hat{H}^{eN} &= \hat{H}^{eN}(r, R_0) + \sum_n \left(\frac{\partial \hat{H}^{eN}}{\partial R_n} \right)_{R'_n=0} R'_n \\ &= \hat{H}^{eN}(r, R_0) + \hat{W}\end{aligned}\quad (2.8)$$

其中

$$\hat{W} = \sum_n \left(\frac{\partial \hat{H}^{eN}}{\partial R_n} \right)_{R'_n=0} R'_n$$

当核坐标相对平衡位置做微小位移时, $\hat{W}$ 可看成小的微扰。于是, 按照一级微扰理论, 不难得到解 (2.6) 式的电子波函数表达式

$$\Psi(r, R) = \Psi_k(r, R_0) + \sum_{j \neq k} \frac{W_{jk}}{E_k - E_j} \Psi_j(r, R_0) \quad (2.9)$$

其中 $W_{jk} = \langle \Psi_j(r, R_0) | \hat{W} | \Psi_k(r, R_0) \rangle$ 是算符 $\hat{W}$ 的矩阵元。

从 (2.9) 式看出, (2.7) 式中非绝热算符 $\hat{A}$ 既然包含对 R 的微分, 那么, 只是当考虑 (2.9) 式中小的加和项时, 其矩阵元才能异于零。显然, 若电子基态与激发态能量差 $E_k - E_j$ 很大时, 那么, (2.7) 式中 A_{mk} 就可以忽略, 从而, $\chi_m(R)$ 的方程变为

$$[\hat{H}^N + \xi(R) - E] \chi_m(R) = 0 \quad (2.10)$$

方程 (2.10) 是在绝热势阱 $\xi(R)$ 中核运动方程, 这个 $\xi(R)$ 是由求解不含变量核坐标的方程 (2.6) 定出的。

于是, 运用上述近似求解 Schrödinger 方程 (2.1) 归结为求解两个方程: (1) 求解固定核坐标的方程 (2.6), (2) 求解由方程 (2.6) 定出的绝热势阱 $\xi(R)$ 决定的方程 (2.10)。从而, 分子波函数 Ψ 确定为电子与核波函数的乘积

$$\Psi' = \Psi(r, R) \chi(R) \quad (2.11)$$

上面对 Born-Oppenheimer 近似的简单分析表明, 可以分离核和电子运动(也即对应的波函数)的条件是, 振动问题能级差应当充分小于电子能级差 $E_k - E_j$, 也就是说电子波函数应是核坐标 R 的缓慢变化函数。若电子能级简并 $E_k = E_j$ 或靠近(简并的), 那么该条件就不满足。对于分子体系不常遇到这种情况, 但是, 过渡金属化合物中(络合物或固体原子簇)电子-振动相互作用通常是极重要的, 对于说明它们的电子结构和性质是有重要意义

的。文献 [16] 详细研究了过渡金属化合物中电子-振动相互作用。

2.2 单电子近似和变分原理

体系的电子和核运动分离后, 计算分子的电子波函数 Ψ 归结为求解下面的方程

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_p \nabla_p^2 + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q} \frac{1}{r_{pq}} + \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{pA}} \right] \Psi = E \Psi \quad (2.12)$$

方程 (2.12) 是量子化学的基本方程。现已有多种求解这个方程的不同方法。这些方法的区别首先是构成 Ψ 的方式及其相应的近似。

最常用的近似是 Hartree 建议的单电子近似^[17]。在多电子体系中, 所有电子是相互作用的, 其中任一电子运动依赖于其余电子的运动。Hartree 建议把所有电子对每个个别电子运动的影响代换成某个有效场的作用。从而, 每个电子在核电荷及其余电子有效场产生的势场中运动仅依赖于电子坐标。

从而, 电子运动分开, 对于多电子体系中每个电子可以引入单电子波函数。这种单电子波函数是 (2.12) 型单电子 Schrödinger 方程的解, 其中含有算符 $\frac{1}{r_{pq}}$ 项, 用只依赖于所研究电子坐标的有效场代替。整个多电子体系的波函数等于单电子波函数(轨道)的乘积。

显然, 在 Hartree 近似下, 方程 (2.12) 只含电子的空间坐标及其相应的电子轨道角动量。电子也具有自旋角动量 $\hat{s}$, 分量 $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$ 满足普通角动量算符的对易关系。算符 $\hat{s}^2$ 和 $\hat{s}_z$ 完全给定了电子的自旋, 电子自旋波函数 $\eta(\xi)$ 满足方程

$$\begin{aligned} \hat{s}^2 \eta(\xi) &= s(s+1) \eta(\xi) \\ \hat{s}_z \eta(\xi) &= m_s \eta(\xi) \end{aligned} \quad (2.13)$$

其中 ξ 是自旋坐标。通常把对应于 $m_s = \frac{1}{2}$ 的波函数记为 $\alpha(\xi)$,

而 $m_s = -\frac{1}{2}$ 的波函数记为 $\beta(\xi)$.

在非相对论近似下和不存在外磁场时, 电子的自旋与空间坐标无关. 因此, 自旋轨道取成

$$\psi'(x, y, z, \xi) = \phi(x, y, z)\eta(\xi) \quad (2.14)$$

考虑自旋变量的多电子波函数由自旋轨道组成; 它应当是体系总自旋 $\hat{S}^2$ 及其 z 轴投影算符 $\hat{S}_z$ 的本征函数

$$\hat{S}^2\psi = S(S+1)\psi \quad (2.15a)$$

$$\hat{S}_z\psi = M_s\psi \quad (2.15b)$$

构成多电子函数必须考虑 ψ 相对于任一对电子交换的反对称要求, 此谓 Pauli 原理^[18]. 因此, 一般不是求出 Hartree 方法中的简单乘积 ψ , 而是求出对应于按自旋轨道电子的所有可能置换方式的 Slater 行列式形式函数, 此谓 Hartree-Fock 方法^[19,20]. 对置于 $n = \frac{N}{2}$ 个轨道 ψ 上的 N 电子体系, 单电子近似下波函数 ψ 写为

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \cdots & \phi_n(1)\alpha(1) & \phi_n(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \cdots & \phi_n(2)\alpha(2) & \phi_n(2)\beta(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_1(N)\alpha(N) & \phi_1(N)\beta(N) & \cdots & \phi_n(N)\alpha(N) & \phi_n(N)\beta(N) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

容易证明, (2.16) 型 Slater 行列式是保证反对称性要求的唯一的这类函数.

引入单电子近似便确定了波函数 ψ 的形式, 用它可求解方程 (2.12). 显然, 在一般情况下, ψ 应当包含 (2.16) 型行列式的线性组合, 并满足 (2.15) 式的限制. 若 (2.14) 式中自旋部分是单电子自旋投影算符 $\hat{S}_z$ 的本征值, 则 (2.15b) 式就满足. 当分子的 n 个轨道的每个轨道均为两个自旋反平行电子占据时 (闭电子壳层), 一个行列式波函数 [(2.16) 式] 就已满足 (2.15a) 和 (2.15b) 条件, 此时 (2.12) 式的解应当是一个 Slater 行列式. 对于含有未配对电子体系, 这是做不到的, 此时, 体系的波函数是对应于各种轨

道填充方式(不同组态)的 Slater 行列式 Ψ_i 的线性组合

$$\Psi = \sum_i a_i \Psi_i \quad (2.17)$$

当正确选择行列式前系数 a_i 时, 条件 (2.15a) 和波函数的反对称性要求均可满足。

正如任一种近似一样, Hartree-Fock 单电子近似使波函数计算产生误差。由于带同号电荷的电子应当相互排斥, 并且趋向使其运动达到它们的相互间距离尽可能的大, 换句话说, 应当存在着电子运动的相关。不明显处理 (2.12) 式中 $\frac{1}{r_{pq}}$ 项的单电子近似, 完全忽略了相关效应。考虑这种效应必须更准确地研究个别电子间的相互作用, 这是另外一个不简单的课题, 已拟定一系列不同方法去解决它^[21-24]。

上述单电子近似只是给出了所求解体系的多电子波函数的一种形式, 变分法提供解方程 (2.12) 的一种方法^[12, 20]。

Schrödinger 方程 (2.12) 的解应对应于稳定态能量值。因此, 若 Ψ 是 (2.12) 的解, 那么, 对于任意微小变化 $\delta\Psi$, 取能量平均值

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \quad (2.18)$$

的变分应等于零

$$\delta E = \delta \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 0 \quad (2.19)$$

(2.18) 式中积分是对 Ψ 的所有变量进行, 并且已假定 Ψ 为归一化的

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (2.20)$$

由于我们寻找对应于体系基态的波函数, 总能量 [(2.18) 式] 应当是极小值。因此, 对单电子轨道施行变分就给出这种形式波函数, 能量是极小值并满足 (2.19) 式; 从而求得的波函数 Ψ 就是多电子体系基态的 Schrödinger 方程所欲求的解。

显然, 为了施行变分, 波函数 Ψ 的形式应当是充分好的。两种途径可保证这点: (a) 取展开式 (2.17) 中的充分多项, 并且固定轨道 ϕ 只对系数 a_i 变分; (b) 局限于尽可能少的行列式 Ψ_i , 若可

能做到就只取一个, 但此时把每个轨道 ϕ 表成允许的简单形式。鉴于这种选择, 区分出两类最广泛应用的量子化学方法, 价键 (VB) 法和分子轨道法。

在价键法中, 构成 Slater 行列式 Ψ_i 时, 用孤立原子的原子轨道 (AO) 作为单电子波函数 ϕ 。原子轨道的不同选择对应于不同行列式 Ψ_i 。对于 (2.17) 式进行变分, 得到确定 a_i 的方程。为了充分靠近体系基态的能量, 必须在 (2.17) 式中选取足够多项, 即用多个行列式波函数。原子轨道线性组合分子轨道 (LCAO MO) 法提供了另外一种选择相应于体系能量极小的多电子波函数方法, 此时, 对应于分子中单电子态的分子轨道 ϕ_i 写成原子轨道 ϕ_μ (基函数 AO) 的线性组合

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.21)$$

n 个分子轨道 ϕ_i 和 m 个原子轨道 ϕ_μ 记成行向量, 系数 $c_{\mu i}$ 写为矩阵, 则展开式 (2.21) 简写为

$$\phi = \phi C \quad (2.22)$$

这种展开式有完全合理的基础。事实上, 靠近某个原子的电子所受的作用基本上是由该原子产生的场引起的, 因此, 这个区域内电子波函数应当近于原子轨道。展开式 (2.21) 对于求解变分问题的优点是明显的。

如果在展开式 (2.17) 中选取极大数目的项, 那么, VB 法和 MO 法均给出同样的能量 E 及波函数 Ψ 。例如, 研究 5 个电子和 10 个原子轨道为基函数的分子。用自旋函数 $\alpha(\xi)$ 和 $\beta(\xi)$ 乘每个原子轨道可做成 20 个自旋轨道, 从这些自旋轨道中选 5 个的所有可能方式就组成用于展开式 (2.17) 中的行列式 10704 个, 即行列式的完全集合。另一方面, 从 10 个原子轨道可以形成 10 个线性无关的分子轨道, 20 个分子自旋轨道, 类似地, 从它们也可形成 10704 个行列式。于是, 若用 MO 法和 VB 法求解方程 (2.12), 则两种方法得到同样的 E 和 Ψ , 当然, 表达形式不同。这种唯一性的原因很简单, 使用 LCAO MO 的每个行列式可以展开为 AO 组

成的一些行列式。在一般情况下,每个由 MO 组成的行列式展开成 AO 组成的所有行列式。因为波函数 Ψ 应通过 AO 组成的行列式完全集合来表达,从而,当使用完全集合时,MO 法和 VB 法所描写的 Ψ 就等价。当然,不运用完全集合表达,两种方法的等价性也就破坏了。在极端情况下,在某种方法中可以取一个行列式,此时,可以直接看到 MO 法的优越性。

事实上,既然每个 MO 行列式都分解成 VB 法中所有行列式,那么,在 MO 法中单行列式波函数也就近似地考虑了分子所有价键结构存在的可能性。在 VB 法中,一个行列式只对应于一个价键结构(电子在原子轨道上一种排列方式)。当然,这对于计算不是太方便的。恰如上面指出的,VB 法只能用多行列式波函数做运算。因此,即使对于不太大的行列式集合,这也是复杂而又困难的。由于组成 VB 法行列式的 AO 不正交,从而该方法中异于零的积分数目太大。

对于 MO 法,允许采用单行列式表达 Ψ (至少对于闭壳层体系)。进而,这个行列式是由正交分子轨道组成

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (2.23)$$

其中 δ_{ij} 是 Kronecker 符号。这就使计算大大化简,并能得出比 VB 法更简单的确定系数[(2.21)式]的方程。同时,MO 法的基本方程很好地适应于现代电子计算机的能力。由于这些原因,现代 MO 法已成为常用的计算多电子分子电子结构的基本方法。

下面将对一些具体电子体系研究 LCAO MO 方程的一般形式。

2.3 闭壳层体系的 Hartree-Fock-Roothaan 方程

在分子轨道法范围内,对于闭壳层体系,在单电子近似下,用两个自旋反平行电子填充每个分子轨道 ϕ ,可以构成一个 Slater 行列式[(2.16)型]的波函数 Ψ 。选择自旋轨道[(2.14)式]的自旋部分满足(2.13)式,则保证了(2.15b)条件。实际上,对于表征自

旋 $S=0$ 的单态的(2.16)型 Ψ , 条件(2.15a)也满足, 使用 $\hat{S}^2$ 的 Fock-Dirac 算符就可以证明

$$\hat{S}^2 = N - \frac{N^2}{4} + \sum_{l>k=1}^N \hat{P}_{kl}^{\uparrow\downarrow} \quad (2.24)$$

其中 $\hat{P}_{kl}^{\uparrow\downarrow}$ 是电子 k 与 l 自旋坐标置换算符。

按照变分原理, 如果轨道 ϕ 选择得使分子能量(2.18)取极小, 就求出所研究多电子体系的方程(2.12)的解。将波函数(2.16)代入(2.18)式, 并完成不太复杂的推演(例如, 见文献[9,11]), 就不难得到闭壳层分子的电子能量表达式

$$E = 2 \sum_i H_{ii} + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.25)$$

这里 H_{ii} 是相应于分子轨道 ϕ_i 的核实 Hamilton 量 $\hat{H}^*(1)$ 的单电子矩阵元

$$H_{ii} = \int \phi_i^*(1) \hat{H}^* \phi_i(1) d\tau_1 \quad (2.26)$$

$\hat{H}^*(1)$ 包含电子动能算符和分子中原子核对电子吸引势能算符

$$\hat{H}^*(1) = -\frac{1}{2} \nabla^2(1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.27)$$

下面二式分别表示库仑积分和交换积分 J_{ij} 和 K_{ij}

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.28)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.29)$$

积分遍取电子 1 和 2 的全部空间坐标。

从(2.26)至(2.29)式可以看出(2.25)式中各项的物理意义。显然, 单电子积分 H_{ii} 表示分子轨道中电子在核势场中的能量, 因为每个 ϕ_i 占据两个电子, 所以乘 2。双电子 Coulomb 积分 J_{ij} 表示 ϕ_i 和 ϕ_j 轨道上两个电子间平均 Coulomb 排斥。由于波函数的反对称性要求出现了交换积分 K_{ij} (请注意, Hartree 方法不考虑它)减小不同轨道 ϕ_i 和 ϕ_j 上平行自旋电子间相互作用, 也