高等院校选用教材系列

量子化学

基本原理和从头计算法

（中册）

徐光宪　黎乐民　王德民

科学出版社

量 子 化 学

基本原理和从头计算法

（中册）

徐光宪　黎乐民　王德民

科 学 出 版 社

2001

内 容 简 介

本书是《量子化学——基本原理和从头计算法》中册，内容共八章．第九、十两章讨论量子化学积分的计算方法，是以后各章的数学准备．第十一、十二两章讨论原子结构的多重态理论和自洽场计算方法．第十三、十四两章讨论分子的自洽场计算方法和电子相关问题．以上六章包括了量子化学从头计算法的主要内容．第十五、十六两章介绍近似计算法中的模型势方法和自洽场 X_α 方法．其它半经验的分子轨道理论，因已有专书，不再赘述．本书下册将进一步讨论量子化学的进展和某些专题．

本书上、中两册可作为研究生开设的中级量子化学的教材或参考书，也可供量子化学和其它有关专业的研究生、大学高年级学生、教师和科研技术人员参考．

量子化学

基本原理和从头计算法

（中册）

徐光宪　黎乐民　王德民

责任编辑　杨淑兰

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

北京双青印刷厂 印刷

科学出版社发行　各地新华书店经销

*

1985年5月第　一　版　开本：850×1168　1/32

2001年1月第三次印刷　印张：18 3/8

印数：9 701—12 700　字数：482 000

ISBN 7-03-007473-4/O·1116

定价：30.00元

（如有印装质量问题，我社负责调换〈环伟〉）

目　　录

第九章　量子化学积分(一)　Slater 函数

§9.1　引　言

在量子化学的变分法、微扰法和自洽场法处理中，在波函数的归一化过程中，以及在求物理量 G 的平均值 $\bar{G}$ 和矩阵元 G_{ij} 时，我们都要遇到许多特殊积分的求值问题。这些在量子化学中常见的积分叫做量子化学积分，也叫做分子积分。量子化学积分中最重要的是 Hamilton 算符的矩阵元 H_{ij}

$$H_{ij} \equiv \langle i|\hat{\mathbf{H}}|j\rangle \equiv \int \phi_i^* \hat{\mathbf{H}} \phi_j d\tau \qquad (9.1\text{-}1)$$

Hamilton 算符由动能算符、核和电子的吸引势能算符以及电子与电子的排斥势能算符组成，因此 H_{ij} 可分为三部分。

(1) 动能积分 T_{ij}

$$T_{ij} \equiv \langle i|\hat{\mathbf{T}}|j\rangle \equiv \left\langle i\left|-\frac{1}{2}\nabla^2\right|j\right\rangle$$

$$\equiv \int \phi_i^* \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right)\phi_j d\tau \qquad (9.1\text{-}2)$$

(2) 核吸引能积分 V_{ij}

$$V_{ij} \equiv \langle i|\hat{\mathbf{V}}|j\rangle \equiv \left\langle i\left|\frac{Z_A}{r_A}\right|j\right\rangle$$

$$\equiv \int \phi_i^* \frac{Z_A}{r_A}\phi_j d\tau \qquad (9.1\text{-}3)$$

(3) 电子排斥能积分 $(ij|kl)$

$$(ij|kl) \equiv \left\langle ik\left|\frac{1}{r_{12}}\right|jl\right\rangle$$

$$= \int \phi_i^*(1)\phi_k^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(1)\phi_l(2)d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.1\text{-}4)$$

动能积分和核吸引能积分是包含一个电子的积分，称为单电

子积分．电子排斥能积分是两个电子间的排斥能积分，叫做双电子积分．

根据波函数坐标中心的不同，量子化学积分还可分为单中心、双中心、三中心和四中心积分四类．

（1）单中心积分

$$T_{ij}=\int\phi_i^*(\mathbf{r}_A)\mathbf{T}\phi_j(\mathbf{r}_A)d\tau \tag{9.1-5}$$

$$V_{ij}=\int\phi_i^*(\mathbf{r}_A)\frac{Z_A}{r_A}\phi_j(\mathbf{r}_A)d\tau \tag{9.1-6}$$

$$(ij|kl)=\int\phi_i^*(\mathbf{r}_{A1})\phi_k^*(\mathbf{r}_{A2})\frac{1}{r_{12}}\phi_j(\mathbf{r}_{A1})\phi_l(\mathbf{r}_{A2})d\tau_1d\tau_2 \tag{9.1-7}$$

（2）双中心积分

$$T_{ij}=\int\phi_i^*(\mathbf{r}_A)\hat{\mathbf{T}}\phi_j(\mathbf{r}_B)d\tau \tag{9.1-8}$$

$$V_{ij}=\int\phi_i^*(\mathbf{r}_A)\frac{Z_A}{r_A}\phi_j(\mathbf{r}_B)d\tau \tag{9.1-9}$$

$$(ij|kl)=\int\phi_i^*(\mathbf{r}_{A1})\phi_k(\mathbf{r}_{B2})\frac{1}{r_{12}}\phi_j(\mathbf{r}_{A1})\phi_l(\mathbf{r}_{B2})d\tau_1d\tau_2 \tag{9.1-10}$$

（3）三中心积分

$$V_{ij}=\int\phi_i^*(\mathbf{r}_A)\frac{Z_A}{r_C}\phi_j(\mathbf{r}_B)d\tau \tag{9.1-11}$$

$$(ij|kl)=\int\phi_i^*(\mathbf{r}_{A1})\phi_k^*(\mathbf{r}_{B2})\frac{1}{r_{12}}\phi_j(\mathbf{r}_{A1})\phi_l(\mathbf{r}_{C2})d\tau_1d\tau_2 \tag{9.1-12}$$

（4）四中心积分

$$(ij|kl)=\int\phi_i^*(\mathbf{r}_{A1})\phi_k^*(\mathbf{r}_{B2})\frac{1}{r_{12}}\phi_j(\mathbf{r}_{C1})\phi_l(\mathbf{r}_{D2})d\tau_1d\tau_2 \tag{9.1-13}$$

对上述积分求值时，首先要选择坐标系．对于单中心积分，通常采用球坐标系．对于双中心积分通常采用椭圆坐标系或双中心坐标系．因此在本章的§9.2中先讨论正交曲线坐标系．

在计算电子排斥能积分时，要遇到 $\frac{1}{r_{12}}$ 的展开问题，因此在

§ 9.3 中介绍 $\frac{1}{r_{12}}$ 的展开. 在 §9.4 中我们总结了某些在量子化学中有用的定积分. 在 §9.5 和 §9.6 中分别讨论以 Slater 函数为基组的单中心和双中心积分. 至于多中心积分通常用 Gauss 函数来求值,见第十章.

§ 9.2 正交曲线坐标系

1. 矢量微分算符

定义矢量微分算符 ∇ 为

$$\nabla \equiv \mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z} \tag{9.2-1}$$

当 ∇ 作用于某一标量函数 ϕ 时,得到下列矢量:

$$\nabla\phi \equiv \mathrm{grad}\phi = \mathbf{i}\frac{\partial\phi}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial\phi}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial\phi}{\partial z} \tag{9.2-2}$$

$\nabla\phi$ 称为 ϕ 的梯度.

矢量微分算符 ∇ 和矢量 $\mathbf{A}$ 的标量积称为 $\mathbf{A}$ 的散度,以 $\mathrm{div}\mathbf{A}$ 表示之,即

$$\mathrm{div}\mathbf{A} \equiv \nabla\cdot\mathbf{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \tag{9.2-3}$$

矢量微分算符 ∇ 和矢量 $\mathbf{A}$ 的矢量积称为 $\mathbf{A}$ 的旋度,以 $\mathrm{curl}\mathbf{A}$ 表示之,即

$$\mathrm{curl}\mathbf{A} \equiv \nabla\times\mathbf{A} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix} \tag{9.2-4}$$

ϕ 的梯度的散度为

$$\begin{aligned} \mathrm{div}(\mathrm{grad}\phi) &\equiv \nabla\cdot\nabla\phi \equiv \nabla^2\phi \\ &= \left(\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}\right)\left(\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}\right) \\ &= \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2} \end{aligned} \tag{9.2-5}$$

式中 ∇^2 也称为 Laplace 算符，它等于

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{9.2-6}$$

2. Laplace 算符∇^2在球坐标系的表达式

在直角坐标系中

$$\nabla^2\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \tag{9.2-7}$$

变换为球坐标系

$$\left.\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\phi \\ y &= r\sin\theta\sin\phi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned}\right\} \tag{9.2-8}$$

逆变换为

$$\left.\begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \\ \tan\theta &= \sqrt{x^2 + y^2}/z \\ \tan\phi &= y/x \end{aligned}\right\} \tag{9.2-9}$$

偏导数的运算规则为

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \frac{\partial\psi}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial\phi}\frac{\partial\phi}{\partial x} \tag{9.2-10}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial\phi}\frac{\partial\phi}{\partial x}\right) \\
&= \frac{\partial\psi}{\partial r}\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} + \frac{\partial r}{\partial x}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial^2\psi}{\partial r\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial x}\right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial^2\psi}{\partial r\partial\phi}\frac{\partial\phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial\psi}{\partial\theta}\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} + \frac{\partial\theta}{\partial x}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}\frac{\partial\theta}{\partial x}\right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial^2\psi}{\partial\theta\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial^2\psi}{\partial\theta\partial\phi}\frac{\partial\phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial\psi}{\partial\phi}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial\phi}{\partial x} \\
&\quad \times\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\frac{\partial\phi}{\partial x} + \frac{\partial^2\psi}{\partial\phi\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial^2\psi}{\partial\phi\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)
\end{aligned} \tag{9.2-11}$$

同样可得 $\frac{\partial\psi}{\partial y}$, $\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}$; $\frac{\partial\psi}{\partial z}$, $\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}$ 的类似关系式。

利用上述公式，可得

$$
\begin{aligned}
\nabla^2\psi = & \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \\
= & \left[\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)^2\right]\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} \\
& +\left[\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 r}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 r}{\partial z^2}\right]\frac{\partial\psi}{\partial r} \\
& +\left[\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)^2\right]\frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta^2} \\
& +\left[\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2}\right]\frac{\partial\psi}{\partial\theta} \\
& +\left[\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)^2\right]\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2} \\
& +\left[\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\phi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\phi}{\partial z^2}\right]\frac{\partial\psi}{\partial\phi} \\
& +2\left(\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial\theta}{\partial x}+\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial\theta}{\partial y}+\frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial r\partial\theta} \\
& +2\left(\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial\phi}{\partial x}+\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial\phi}{\partial y}+\frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial r\partial\phi} \\
& +2\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial\phi}{\partial x}+\frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial\phi}{\partial y}+\frac{\partial\theta}{\partial z}\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta\partial\phi}
\end{aligned}
\tag{9.2-12}
$$

(9.2-12)式中交错项均为零，即

$$\left(\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial\theta}{\partial x}+\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial\theta}{\partial y}+\frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)=0$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial\phi}{\partial x}+\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial\phi}{\partial y}+\frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)=0$$

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial\phi}{\partial x}+\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\frac{\partial\phi}{\partial y}+\frac{\partial\theta}{\partial z}\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)=0$$

微分 (9.2-9) 式的第一式，可得