

# 金属叠氮化物的 能带和电子结构 ——感度和导电性

肖鹤鸣 李永富 著

科学出版社

金属叠氮化物的  
能带和电子结构  
——感度和导电性

江苏工业学院图书馆  
藏书章

科学出版社

1996

(京)新登字 092 号

## 内 容 简 介

本书是有关量子炸药化学方面的一本专著。作者用从头计算法研究叠氮根及其正、负离子的电子结构;用 DV-X<sub>α</sub> 方法研究金属叠氮化物原子簇及其阳离子空位体系、叠氮化铅掺杂体系的电子结构;用 EH-CO 法研究金属叠氮化物的晶体能带结构。着重阐述爆炸性质(感度)的理论判别这一核心问题,建议的“最小键级”和“最易跃迁”原理,可分别适用于共价型和离子型叠氮化物。首次从电子微观层次上阐明了感度和导电性这两类宏观性质之间的本质联系。除第一章概述本书所用量子化学原理和方法外,其余四章都是作者研究工作的总结。附录中对计算模型和计算细节作了补充说明。

本书可供化学、炸药学、起爆药学以及固体物理、爆炸力学等有关专业的研究人员、大学高年级学生和研究生参考阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

金属叠氮化物的能带和电子结构:感度和导电性/肖鹤鸣,李永富著. —北京:科学出版社,1995.9

ISBN 7-03-004906-3

I. 金… II. ①肖…②李… III. 金属-叠氮化物-能带结构;电子结构-性能分析 IV. TQ560.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 12480 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

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

\*

1995年1月第一版 开本:787×1092 1/32

1995年1月第一次印刷 印张:6

印数:1—800 字数:132 000

定价:14.40 元

## 序

叠氮化物的化学结构简单,且具有爆燃性和爆炸性.有些叠氮化物可用作起爆药,也可用作研究快速反应的模型体系,故受到炸药、固体化学和固体物理工作者的广泛关注.用近代量子化学方法研究金属叠氮化物的结构-性能关系,对成键、起爆和导电机理的深刻揭示,以及对起爆药的设计、改性和安全使用,具有重要理论和实际意义.

对金属叠氮化物的晶体结构、物理和化学性质的实验研究及经验规律曾有详尽的总结,例如可见 H. D. Fair 和 R. F. Walker 所编《Energetic Materials》一书.通过量子化学计算研究叠氮化物虽有 30 多年历史,但仅限于计算  $N_3^-$  和某些简单的有机叠氮化物.对金属叠氮化物的“量化”计算,除我们研究室的工作以外,当开始撰写本书时,只检索到 M. F. Charlot 等人的一篇工作;但当本书搁笔时,我们发现俄国科学家开始发表金属叠氮化物能带结构的研究结果.

过去的十年,我们主要运用 DV-X $\alpha$  和 EH-CO 两种理论方法,较系统地计算研究了系列金属叠氮化物的基态和激发态电子结构、它们的具阳离子空位体系和叠氮化铅掺杂体系的电子结构,以及它们的若干晶体的能带结构,并着重探讨了结构与爆炸性能(感度)和导电性能之间的规律.本书就是我们的研究工作的总结.

全书共五章.第一章简介本书所借以运用的主要计算方法和原理,作为本书的一般理论背景.第二章在综述前人对叠氮根理论计算的基础上,报道  $N_3^-$  及其负、正离子的电子结构

和  $N_3$  的电负性、稳定性等研究结果. 第三章详细介绍用 DV-X $\alpha$  方法计算系列金属叠氮化物原子簇(基态和激发态)的模型及参数选择, 报道它们的电子结构; 基于计算结果和前人提出的分解机理, 我们建议了分别用于判别共价型和离子型金属叠氮化物感度大小的引发键“最小键级”和电子“最易跃迁”原理. 考虑到实际晶体结构的不完备性, 第四章详述了具阳离子空位和叠氮化铅“掺杂”体系的 DV-X $\alpha$  计算结果; 其中突出了对最常用起爆药叠氮化铅的研究和讨论. 第五章描述用 EH-CO 法计算若干碱金属和重金属叠氮化物的晶体能带结构, 尤其是前沿能带结构及其特征量. EH-CO 法对晶体能带结构的研究, 不仅再现了 DV-X $\alpha$  法研究原子簇结构时所导出的结论(如“最易跃迁”原理), 而且还自然地将感度和导电性两种宏观性能在微观本质上有机地联系起来. 最后, 在附录中, 对某些计算模型和计算细节作了补充说明.

广义的“炸药”(explosives)包括火药、炸药和起爆药, 属于“高(含)能材料(energetic materials)”. 其中最重要的有四大类化合物: 三类硝基化合物( $C-NO_2$ ,  $N-NO_2$ ,  $O-NO_2$ )和叠氮( $-N_3$ )化合物. 我们曾把量子化学对火炸药学和起爆药学的应用统称为“量子炸药化学”, 我们所著的《硝基化合物的分子轨道理论》一书首次概括地介绍了用分子轨道理论方法计算研究三大类硝基化合物的结果. 本书的问世, 进一步拓宽了量子炸药化学的研究领域, 使之覆盖到四大类主要爆炸物.

中国科学院院士、我的老师唐敖庆教授和江元生教授倡导对量子炸药化学的研究, 我们衷心地感激他们热心推荐本书出版. 我们还衷心地感谢中国工程院院士、南京理工大学校长李鸿志教授、前系主任肖学忠教授、汤明钧教授、李伟民教授和徐振湘教授等对量子炸药化学研究方向所给予的关心和

支持. 我们所取得的每一进步, 都离不开上级领导和“量化”界、“兵工”界许多专家学者的帮助和真诚合作, 借此也向他们表示衷心的感谢!

将量子化学对高(含)能材料的研究结果撰写成专著, 前人尚未做过. 本书和《硝基化合物的分子轨道理论》, 将接受实践的检验, 并不断修正、充实和提高. 恳请读者多加指正.

肖鹤鸣

南京理工大学应用量子化学研究室

1993 年于南京

4-233  
7

## 目 录

|                                            |     |
|--------------------------------------------|-----|
| 序 .....                                    | iii |
| <b>第一章 量子化学中的一些计算方法</b> .....              | 1   |
| 1.1 Schrödinger 方程和 Hartree-Fock 方程 .....  | 1   |
| 1.2 从头计算法 .....                            | 6   |
| 1.3 $X_\alpha$ 方程和 DV- $X_\alpha$ 方法 ..... | 12  |
| 1.4 能带理论和 EH-CO 方法 .....                   | 20  |
| 参考文献 .....                                 | 27  |
| <b>第二章 叠氮根及其正、负离子的理论研究</b> .....           | 29  |
| 2.1 $N_3^-$ 的键长、总能量和轨道能级 .....             | 29  |
| 2.2 $N_3$ 的电负性 .....                       | 31  |
| 2.3 $N_3^-$ 及其等电子体系的电子结构和稳定性 .....         | 41  |
| 2.4 $N_3^+$ 的四个低电子态 .....                  | 47  |
| 参考文献 .....                                 | 53  |
| <b>第三章 金属叠氮化物的电子结构和感度</b> .....            | 56  |
| 3.1 计算方法和模型 .....                          | 56  |
| 3.2 碱金属叠氮化物 .....                          | 62  |
| 3.3 叠氮化铷和叠氮化钡 .....                        | 68  |
| 3.4 重金属叠氮化物 .....                          | 74  |
| 3.5 金属叠氮化物感度的理论研究——(I)最小键级原理 .....         | 88  |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 3.6 金属叠氮化物感度的理论研究——(Ⅱ)最易跃迁原理 | 94  |
| 参考文献                         | 117 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 第四章 具阳离子空位金属叠氮化物和掺杂叠氮化铅的电子结构 | 119 |
| 4.1 计算模型和参数                  | 119 |
| 4.2 具阳离子空位体系的电子结构            | 125 |
| 4.3 阳离子空位体系感度的影响             | 126 |
| 4.4 叠氮化铅掺杂体系的电子结构            | 133 |
| 4.5 掺杂对叠氮化铅热感度的影响            | 140 |
| 参考文献                         | 153 |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 第五章 金属叠氮化物的能带结构、感度和导电性 | 154 |
| 5.1 计算模型和参数            | 154 |
| 5.2 碱金属叠氮化物            | 158 |
| 5.3 重金属叠氮化物            | 162 |
| 5.4 感度和导电性             | 165 |
| 参考文献                   | 169 |

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 附录1 叠氮化锂原子簇的加氢饱和模型                | 170 |
| 附录2 正、负离子电荷自洽计算的经验公式              | 172 |
| 附录3 DV-X $\alpha$ 计算基函数电荷快速自洽经验公式 | 175 |
| 附录4 叠氮化铜的计算模型讨论                   | 180 |

# 第一章 量子化学中的一些计算方法

在后面的章节涉及许多量子化学中的计算方法. 主要有计算  $N_2$  及其负离子、正离子的高精度从头计算(ab initio) 法, 适用于原子簇计算的离散变分(discrete variational)  $X_\alpha$  方法, 以及用于计算晶体的推广 Huckel(EH)晶体轨道(CO)法. 由于这些方法及其理论基础、计算程序, 在国内外已有不少专著(例如文献[1-8])可供查考, 故本章只作扼要介绍.

## 1.1 Schrödinger 方程和 Hartree-Fock 方程

支配微观粒子运动的定态 Schrödinger 方程为本征值方程:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \quad (1.1-1)$$

式中  $\hat{\mathcal{H}}$ ——体系的 Hamilton 算符;  $\Psi$ ——本征函数, 即描述体系状态的波函数;  $E$ ——本征值, 即体系的总能量.

对于分子体系, Born-Oppenheimer 近似将核与电子的运动分别加以处理, 通过分离变量, 得到描述核固定时电子运动的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\psi = \epsilon\psi \quad (1.1-2)$$

式中  $\hat{H}$ ,  $\psi$  和  $\epsilon$  分别为电子体系的 Hamilton 算符、波函数和总能量.

在原子单位下,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_p \nabla_p^2 + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q} \frac{1}{r_{pq}} - \sum_{A,p} \frac{Z_A}{r_{Ap}} \quad (1.1-3)$$

式中各项依次为电子的动能算符、电子间的排斥能算符和核与电子间的吸引能算符,其中, $Z_A$ ——原子核 A 的电荷; $r_{pq}$ ——电子 p 和 q 之间的距离; $r_{Ap}$ ——核 A 和电子 p 之间的距离。

由于电子运动的 Schrödinger 方程中含  $r_{pq}^{-1}$ , 故体系中多于两个电子便不能分离变量、严格求解。通过引进 Hartree (即轨道或独立电子) 近似, 把多电子波函数写成单电子波函数的乘积, 可将多电子 Schrödinger 方程分离为只含单个电子坐标的方程组, 用以描述单个电子在核和其它电子形成的有效势场中的运动。

以上考虑电子的空间运动, 用轨道 [亦即单电子波函数  $\phi(x, y, z)$ ] 加以描述。电子还有自旋运动, 在无外磁场作用时, 电子的空间运动与自旋运动无关, 故可定义自旋-轨道为

$$u(x, y, z, \sigma) = \phi(x, y, z) \cdot \eta(\sigma) \quad (1.1-4)$$

式中  $\eta(\sigma)$  为电子的自旋波函数; 对应于自旋磁量子数  $m_s = 1/2$  和  $m_s = -1/2$ , 电子有  $\alpha(\sigma)$  和  $\beta(\sigma)$  两种自旋运动状态。

按照全同粒子的不可辨认性和 Pauli 不相容原理 (没有两个电子能同时占据一个自旋轨道), 多电子体系的完全波函数应写成自旋-轨道乘积的 (相对于交换任意两个电子满足反对称性的) 线性组合, 亦即用久期行列式表示; 对于  $n$  个电子体系, 久期行列式为

$$\psi(1, 2, \dots, n)$$

$$\begin{aligned}
&= (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \cdots & \psi_m(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \cdots & \psi_m(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \psi_2(n)\alpha(n) & \cdots & \psi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix} \\
&= (n!)^{-1/2} D |\psi_1(1)\alpha(1) \psi_1(2)\beta(2) \psi_2(3)\alpha(3) \cdots \psi_m(n)\beta(n)| \\
&= |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \cdots \bar{\psi}_m| \quad (1.1-5)
\end{aligned}$$

$m=n/2$  是占有电子的轨道数. 量子化学中要求轨道是正交归一化的, 即满足下列条件:

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (1.1-6)$$

这里  $\delta_{ij}$  为 Kronecker  $\delta$  符号:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

根据变分原理, 运用 Lagrange 不定乘子求条件极值[即满足式(1.1-6)]的方法求解式(1.1-2); 需使以下  $G$  函数的变分为零:

$$\begin{aligned}
\delta G &= 0 \\
G &= \epsilon - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} S_{ij} \quad (1.1-7)
\end{aligned}$$

式中  $\epsilon_{ij}$  为待定常数. 为方便地导出电子总能量  $\epsilon$  的表达式, 可将式(1.1-2)的  $\hat{H}$  分为单电子和双电子两部分:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (1.1-8)$$

$$\begin{aligned}
\hat{H}_1 &= -\frac{1}{2} \sum_p \nabla_p^2 - \sum_{A,p} \frac{Z_A}{r_{Ap}} \\
&= \sum_p \left( -\frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ap}} \right) \\
&= \sum_p \hat{H}^{\text{实}}(p)
\end{aligned} \tag{1.1-9}$$

式中  $\hat{H}^{\text{实}}$  是单电子的实 Hamilton 算符。

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{p \neq q} \frac{1}{r_{pq}} \tag{1.1-10}$$

相应地电子总能量也被分离为单电子和双电子两部分：

$$\epsilon = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \psi^* \hat{H}_1 \psi d\tau + \int \psi^* \hat{H}_2 \psi d\tau \tag{1.1-11}$$

将式(1.1-5)代入,求得电子总能量表示式为

$$\epsilon = 2 \sum_i H_{ii} + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{1.1-12}$$

式中  $H_{ii}$ ,  $J_{ij}$  和  $K_{ij}$  依次为单电子的实 Hamilton 矩阵元、库仑积分和交换积分：

$$H_{ii} = \int \psi_i^*(1) \hat{H}^{\text{实}} \psi_i(1) d\tau_1 \tag{1.1-13}$$

$$J_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \tag{1.1-14}$$

$$K_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \tag{1.1-15}$$

将式(1.1-12)代入式(1.1-7),由变化所有轨道  $\psi_i$  一个无穷小量(至  $\psi_i + \delta\psi_i$ )所产生的  $G$  变分为

$$\begin{aligned}
\delta G &= 2 \sum_i \delta H_{ii} + \sum_i \sum_j (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \delta S_{ij} \\
&\tag{1.1-16}
\end{aligned}$$

从满足定态点条件的讨论,可直接推导出下列微分方程组:

$$\left[ \hat{H}^{\text{ex}} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j \quad (1.1-17)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, n/2$$

这就是 Hartree-Fock (简称为 HF) 方程, 是对轨道  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$  的  $n/2$  个单电子波动方程. 写成类似于标准本征值方程的形式, 由  $\epsilon_{ij} = \delta_{ij} \epsilon_i$  得:

$$\hat{F} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad i = 1, 2, \dots, n/2 \quad (1.1-18)$$

$\hat{F}$  称为 Hartree-Fock Hamilton 算符, 简称 Fock 算符:

$$\hat{F} = \hat{H}^{\text{ex}} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (1.1-19)$$

式中  $\hat{J}_j$  和  $\hat{K}_j$  分别称为库仑算符和交换算符, 它们具有如下性质:

$$\hat{J}_j(1) \phi_i(1) = \left[ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1) \quad (1.1-20)$$

$$\hat{K}_j(1) \phi_i(1) = \left[ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \right] \phi_j(1) \quad (1.1-21)$$

$\hat{F}$  的本征值(轨道能量)的通式为

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.1-22)$$

联系总能量表达式(1.1-12), 得到

$$\epsilon = \sum_j (\epsilon_i + H_{ii}) \quad (1.1-23)$$

亦即总电子能量  $\epsilon$  不等于单电子能量  $\epsilon_i$  之和.

为得到轨道  $\phi_i$ , 需求解 HF 方程; 而  $\hat{F}$  算符中包括  $\hat{J}_j$  和  $\hat{K}_j$ , 要由待定的  $\phi_i$  加以确定. 故求解 HF 方程是一个试探和迭代的过程. 即先设一组试探解写出  $\hat{J}_j$  和  $\hat{K}_j$ , 进而实现式(1.1-18)  $\hat{F}$  算符的第一轮计算; 此  $\hat{F}$  算符的本征函数组成第二轮试探解, 再去构成新  $\hat{J}_j$  和  $\hat{K}_j$  并完成新  $\hat{F}$  的第二轮计算. 全部计算进行到下一步迭代时轨道(或总能量)的改变小于某

阈值为止. 这时就称这些轨道与它们所产生的势场自洽. 整个方法称为自洽场(self-consistent field, 简称为 SCF) 方法. 除  $n/2$  个占据轨道外,  $\hat{F}$  还有对应更高本征值  $\epsilon_i$  的本征函数  $\psi_i$ , 亦即可获得非占有轨道.

HF 微分方程只有变为代数方程才便于运用计算机求算. Roothaan 的贡献在于首次以 LCAO-MO 模式[即以原子轨道(AO)的线性组合去逼近 Hartree-Fock 分子轨道(MO)]解决了这一问题; 严格求解 HFR (Hartree-Fock-Roothaan) 方程就是从头计算法(ab initio). 各种半经验分子轨道计算可归结为在求解 HFR 方程时的近似(忽略一些积分或以实验参量取代某些积分的计算). Slater<sup>[9]</sup>首次对 HFR 方程中的交换作用能采用统计平均近似, 将 HF 方程简化为 X<sub>α</sub> 方程; 这就克服了求解 HF 方程时需计算大量交换积分的困难, 建立起一种新型的量子化学计算方法——X<sub>α</sub> 方法. 本章以下各节依次简介这些方法.

## 1.2 从头计算法

分子由原子组成, 把分子轨道表示为原子轨道基函数的线性组合:

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (1.2-1)$$

是很自然有效的近似, 且利于阐明化学问题.

在 LCAO 近似下, 由分子轨道正交归一的要求:

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (1.2-2)$$

导致

$$\sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (1.2-3)$$

式中  $\delta_{ij}$ ——Kronecker  $\delta$  符号;  $S_{\mu\nu}$ ——原子轨道重叠积分:

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (1.2-4)$$

在 LCAO 近似下, 在坐标为  $R$  的空间某点找到任一电子的概率密度(亦即电荷密度)表示为

$$\begin{aligned} \rho(R) &= 2 \sum_{i=1}^m \psi_i^*(R) \psi_i(R) \\ &= 2 \sum_{i=1}^m \left[ \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \varphi_{\mu}^*(R) \varphi_{\nu}(R) \right] \\ &= \sum_{\mu\nu} [P_{\mu\nu} \varphi_{\mu}^*(R) \varphi_{\nu}(R)] \end{aligned} \quad (1.2-5)$$

式中  $m=n/2$  为占有电子轨道数,  $P_{\mu\nu}$  为密度矩阵元:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^m C_{\mu i}^* C_{\nu i} \quad (1.2-6)$$

通常运用密度矩阵元定义分子中原子 A 和 B 之间的键级, 藉以表征 A 和 B 之间的成键强度. 如 Mulliken 键级定义为

$$M_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (1.2-7)$$

Wiberg 键级定义为

$$W_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu}^2 \quad (1.2-8)$$

式中  $\sum_{\mu}^A$  为对 A 原子的所有(作为基函数的)原子轨道求和.

将式(1.2-1)代入式(1.1-13)、(1.1-14)和(1.1-15), 得到在 LCAO 模式下的单电子实 Hamilton 量、库仑积分和交换积分依次为

$$H_{ii} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} H_{\mu\nu} \quad (1.2-9)$$

上式中,  $H_{\mu\nu}$  是实 Hamilton 量相对于原子轨道的矩阵元, 即

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^* \hat{H}^{\text{实}} \varphi_{\nu} d\tau \quad (1.2-10)$$

$$J_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} C_{\mu i}^* C_{\lambda j}^* C_{\nu} C_{\sigma j} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (1.2-11)$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} C_{\mu i}^* C_{\lambda j}^* C_{\nu} C_{\sigma i} (\mu\lambda | \nu\sigma) \quad (1.2-12)$$

式中,

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \iint \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\lambda}^*(2) \varphi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (1.2-13)$$

将式(1.2-9)、(1.2-11)和(1.2-12)代入式(1.1-12),求得在 LCAO 模式下的电子总能量:

$$\epsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \nu\sigma)] \quad (1.2-14)$$

通常取确定不变的原子轨道基函数  $\varphi_{\mu}$ 、对式(1.2-1)中的线性组合系数  $C_{\mu i}$  变分,在满足式(1.2-2)条件下,使能量  $\epsilon$  达到极小,于是可导出代数方程组:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad (1.2-15)$$

这就是 HFR 方程,简称 Roothaan 方程.

HFR 方程有非零解的必要条件是久期行列式为零,即

$$|F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}| = 0 \quad (1.2-16)$$

式中  $F_{\mu\nu}$  是 Fock 算符矩阵元:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \nu\sigma)] \quad (1.2-17)$$

若矩阵元  $F_{\mu\nu}$  和  $S_{\mu\nu}$  可直接算出,则解式(1.2-16)可得分子轨道能量  $\epsilon_i$ ,将  $\epsilon_i$  代入式(1.2-15)可得  $C_{\mu i}$ ,亦即可得分子

轨道  $\psi_i$ 。然而  $F_{\mu\nu}$  中含有密度矩阵元(即含有系数  $C_{\lambda j}$ )，故求解 Roothaan 方程亦需 SCF 迭代计算。兹将该迭代流程示如图 1.2-1。

在求解 HFR 方程时，严格地计算全部分子积分(即矩阵元)，不再引进新的简化和近似，就是从头计算法。自 1966 年借助电子计算机实现 HFR 方程的求解后，从头计算法发展迅速，现已成为国际量子化学计算的主流。

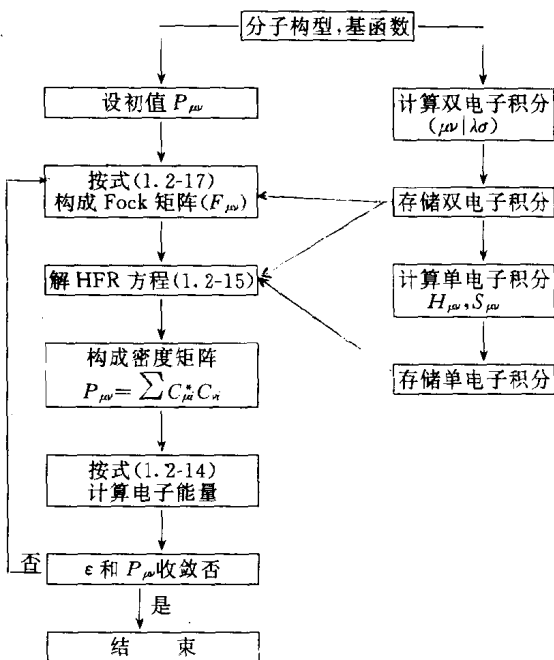


图 1.2-1 从头计算法 SCF 迭代计算过程示意图

以上讨论的是闭壳层体系，所有电子均成对、自旋反平行地占据分子轨道[如式(1.1-5)所示]，这样导出的 HFR 方程称为自旋限制的 HF 方程(记为 RHF 方程)。对于开壳层体系(如含奇数个自由基的电子或激发态的情况)，处理方法则有