

X_α 方法的 理论和应用

潘毓刚 李俊清
祝继康 李 笃

科学出版社

$X\alpha$ 方法的理论和应用

潘毓刚 李俊清
祝继康 李 筠

科学出版社

1987

内 容 简 介

本书是介绍 $X\alpha$ 近似方法的理论和应用的一本专著。

全书共九章。第一、二章简单介绍分子电子结构理论。第三章介绍 $X\alpha$ 方法的基本原理。第四至第六章介绍多重散射 $X\alpha$ 方法及其有关论题。第七章介绍分立变分 $X\alpha$ 方法和原子轨道线性组合 $X\alpha$ 方法。第八章扼要介绍多重散射 $X\alpha$ 方法在化学物理、固体物理、生物和材料科学等领域的应用。第九章是多重散射 $X\alpha$ 方法计算机程序的详细说明。书后附有多重散射 $X\alpha$ 方法的部分计算机程序。

本书可供化学、物理、生物和材料科学等专业的研究生、大学高年级学生、教师和科研人员参考。

$X\alpha$ 方法的理论和应用

潘毓刚 李俊清

祝继康 李 笃

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街62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

*

1987年7月第一版 开本: 850×1168 1/32

1987年7月第一次印刷 印张: 13

插 1—1,100 插页: 插 2

印数: 平 1—2,400 字数: 343,000

统一书号: 13031·3534

本社书号: 5215·13—4

定价: 布脊精装 4.80 元
平 装 3.70 元

前 言

$X\alpha$ 方法是主要于七十年代发展起来的一种新型量子化学分子轨道计算方法。这种理论方法与传统的 Hartree-Fock 自洽场分子轨道理论方法不同,与从头计算 (ab initio) 方法的主要区别在于: 用一个与电荷密度的立方根成正比的密度泛函近似替代了从头计算方法中计算最为困难的电子交换作用项,从而在保持较高理论严谨性和计算精确度的同时,大大减少了计算工作量。由于这个原因, $X\alpha$ 方法比较适合于对包含重金属原子的大分子体系,如多核金属络合物、金属原子簇等进行计算,从而成功地应用于无机化学、催化与表面科学、凝聚态物理学、材料科学等领域,取得了一系列富于理论价值和实际意义的成果,并逐步发展成在上述领域中研究物质电子结构的重要理论方法。

$X\alpha$ 方法在中国也引起了量子化学家们的关注。吉林大学理论化学研究所于七十年代末首先开始了这方面的研究,并在理论、程序编制和应用上取得了一系列成果。其它部门科学家们的研究活动也正在展开,并已渐具规模。鉴于该方法的重要性和研究工作的需要,作者于 1980 至 1983 年在美国波士顿学院共同从事 $X\alpha$ 方法研究工作期间,产生了结合研究工作的经验和体会撰写这本 $X\alpha$ 方法专著的设想,并经讨论和推敲已初步拟就了大纲,不想嗣后着手编写时,作者即天南地北,人各一方,因此及至脱稿时,已在 1985 年的夏初了。

本书以 $X\alpha$ 方法中的多重散射 $X\alpha(\text{MS-}X\alpha)$ 方法为主,讨论 $X\alpha$ 方法的基本原理、应用及一个计算机程序的使用。作者的意图是使本书兼具教科书和专著的性质,以使读者不仅能掌握 $X\alpha$ 方法的理论基础,同时也可获得实际应用的知识,并利用此书所提供的材料作为研究工作的起点。因此,在讨论中,理论推导力求详尽,物

理图象的描述力求形象直观,文献的评述和程序的使用说明也力求详细全面,并附有算例。

本书共分九章。第一章非常简略地列述了分子量子力学的基本理论框架和重要概念,以及我们所要讨论的 $X\alpha$ 方法在其中的地位;第二章相当详细地介绍了自洽场分子轨道理论、从头计算方法和一些半经验方法,这主要是由于 $X\alpha$ 方法也是建立在 Hartree-Fock 自洽场方法的基础之上的,其次是为了说明多重散射 $X\alpha$ 方法与传统的分子轨道方法之间的差别;第三、四和五章展开对 $X\alpha$ 方法的讨论,重点介绍多重散射 $X\alpha$ 方法,分别讨论了 $X\alpha$ 近似、圆球分区 (muffin-tin) 近似、电荷分割法和单电子性质的计算;第六、七两章是提高了的论题,讨论了圆球分区近似的进一步改进和分立变分 $X\alpha$ (DV- $X\alpha$) 方法、原子轨道线性组合 $X\alpha$ (LCAO- $X\alpha$) 方法等其它 $X\alpha$ 方法;第八章讨论 $X\alpha$ 方法在化学、物理、材料科学等领域的应用,并对直到 1984 年底的研究工作作了选择评述;最后,在第九章中对一个多重散射 $X\alpha$ 方法的计算机程序及其使用作了详细说明,以便有兴趣的读者得以使用该程序进行实际计算和研究。

在编写此书的过程中,作者得到了各方面的热情帮助和支持。特别是美国哈佛大学化学系 M. Cook 博士、D. Case 博士和 M. Karplus 教授将转载在此书中的多重散射 $X\alpha$ 方法的计算机程序送给作者,并同作者进行过多次十分有益的讨论,谨在此表示深切的谢意。

当作者写下这篇前言时,此书即将付印,从而得以奉献于读者,作者除了感到如释重负的轻松外,也怀着热切的心情期待得到读者的批评和指正。而此书倘能对从事本领域工作的读者有所助益,甚而能对 $X\alpha$ 方法在中国的推广应用有所促进,则更是在作者的奢望之外了。

潘毓刚 (美国波士顿学院)

李俊清 (中国科学技术大学)

祝继康 (上海软件中心)

李 笃 (兰州大学)

目 录

第一章	绪论.....	1
1.1	分子状态的确定和描述	1
1.2	常用的近似计算方法	3
1.3	传统的分子轨道法和 $X\alpha$ 方法.....	4
第二章	自洽场分子轨道理论.....	7
2.1	分子的 Hamilton 算符.....	7
2.2	闭壳层 Hartree-Fock-Roothaan 方程.....	8
2.3	开壳层体系的非限制 Hartree-Fock-Roothaan 方程.....	13
2.4	开壳层体系的限制 Hartree-Fock-Roothaan 方程.....	16
2.5	电子相关能和相对论效应的校正	18
2.6	Koopmans 定理.....	21
2.7	基函数的选择	24
2.8	从头计算的几个例子	27
2.9	半经验分子轨道方法	31
	参考文献.....	33
第三章	交换势的 $X\alpha$ 近似	36
3.1	概述	36
3.2	Hartree-Fock 方程中的交换势.....	40
3.3	交换势的密度泛函和 $X\alpha$ 近似.....	43
3.4	总能量的密度泛函和 $X\alpha$ 方程.....	50
3.5	单电子能量和过渡态	53
3.6	维里定理和 Hellmann-Feynman 定理.....	59
3.7	参数的选择和原子的 $X\alpha$ 计算.....	62
	参考文献.....	69
第四章	自洽场多重散射 $X\alpha$ 方法.....	71
4.1	圆球分区近似	71
4.2	圆球分区近似下的 $X\alpha$ 方程的解.....	75

4.3 散射波久期方程	79
4.4 圆球分区势的计算	88
4.5 MS- $X\alpha$ 计算中的几个问题	94
4.6 MS- $X\alpha$ 计算结果示例	99
参考文献.....	109
第五章 单电子性质的计算.....	112
5.1 单电子性质计算的困难	112
5.2 CK 电荷分配法.....	112
5.3 单电子算符矩阵元	115
5.4 单电子算符展开式	120
5.5 LiH 分子的单电子性质计算	125
5.6 CK 电荷分配法的精确度.....	127
5.7 参数变化的影响	133
5.8 吡啶分子的单电子性质	135
5.9 小结	140
参考文献.....	141
第六章 圆球分区近似的改进.....	143
6.1 圆球分区模型的缺陷	143
6.2 关于圆球分区模型的进一步讨论	145
6.3 分子的分割理论	150
6.4 近似偶合方法	156
参考文献.....	160
第七章 其它 $X\alpha$ 方法.....	162
7.1 DV- $X\alpha$ 方法	162
7.2 DV- $X\alpha$ 方法的改进	168
7.3 LCAO- $X\alpha$ 方法	171
7.4 LCAO- $X\alpha$ 方法的改进	174
7.5 统计总能量的计算精确度	177
参考文献.....	179
第八章 应用.....	181
8.1 概述	181
8.2 分子光谱、能谱等谱学性质的计算.....	188

8.3	分子电子结构和化学键的研究	201
8.4	在催化学科中的应用	211
8.5	在分子生物学中的应用	227
8.6	在固体物理和材料科学中的应用	233
8.7	分子总能量和激发能的计算	241
	参考文献.....	245
第九章	MS- $X\alpha$ 计算机程序的说明	251
9.1	引言	251
9.2	原子的 $X\alpha$ 计算机程序.....	253
9.3	对称性匹配轨道计算机程序	258
9.4	分子起始势的计算机程序	266
9.5	自洽场的计算机程序	272
9.6	单电子性质的计算机程序	279
9.7	原子的电荷密度数据库	281
9.8	输入数据实例	282
	参考文献.....	304
附录 1	原子的 $X\alpha$ 计算机程序	305
附录 2	对称性匹配轨道计算机程序	322
附录 3	单电子性质的计算机程序	375

第一章 绪 论

物质是由分子构成的，分子的结构在很大程度上决定了物质的性质，因此确定分子结构无疑是十分重要的。确定分子结构可以从实验和理论两个方面进行，本书的主要内容是讨论确定分子的电子结构的一种理论方法—— $X\alpha$ 方法。

在这一章中，我们仅扼要地阐述分子轨道理论及其有关内容，熟悉本领域的读者可不必阅读本章。

1.1 分子状态的确定和描述

决定分子中原子核和电子的运动规律的基本方程是 Schrödinger 方程

$$\mathbf{H}\psi = E\psi \quad (1.1.1)$$

式中 $\mathbf{H}$ 是分子的全 Hamilton 算符， ψ 是描述分子状态的波函数， E 是分子的能量。对于任何一个分子体系，原则上都可以通过求解其 Schrödinger 方程(1.1.1)来确定 ψ 。 ψ 一经确定，则分子的任一力学量 F 的平均值 $\langle F \rangle$ 都可由下式计算

$$\langle F \rangle = \frac{\int \psi^* F \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (1.1.2)$$

这就在统计的意义上完全地描述了分子的状态，由此可见，解 Schrödinger 方程以得到 ψ 是在理论上确定分子结构的关键问题。

然而，对于一般的分子体系，其 Schrödinger 方程是如此复杂以致无法精确求解，因而不得不采用一系列近似：非相对论近似、Born-Oppenheimer 近似和轨道近似。

在化学问题中，电子的相对论效应并不发生明显变化，因而忽

略相对论效应并不显著影响计算的结果。

Born-Oppenheimer 近似就是固定核近似。考虑到电子的运动比核的运动快得多,核的微小位移所引起的势场变化,迅速运动的电子总可以跟得上这种变化而建立起新的运动状态。这就是说,在电子运动的任一瞬间,总可以把核看成是近似不动的。因此在 Born-Oppenheimer 近似下,方程(1.1.1)可分解成两个方程:核运动方程和电子运动方程。化学上最感兴趣的是电子状态,以后我们所讨论的都是电子的 Schrödinger 方程和电子的状态 Ψ 。

含有 N 个电子的分子体系,在 Born-Oppenheimer 近似下,其电子的 Schrödinger 方程(1.1.1)是一个含有 $3N$ 个变量的偏微分方程,由于其求解仍然困难,故通常进一步采用轨道近似:把每个电子都近似地看成是在原子核和其余 $N-1$ 个电子的平均势场中运动,即每个电子都满足一个单电子 Schrödinger 方程

$$\mathbf{h}\psi = \varepsilon\psi \quad (1.1.3)$$

式中 $\mathbf{h}$ 为单电子能量算符, ε 为单电子能量, ψ 为分子中的单电子波函数——分子轨道。可见在轨道近似下,虽然忽略了电子的瞬时相关作用,但却把 $3N$ 个变量的分子中所有电子的 Schrödinger 方程变成了 N 个只含有 3 个变量的单电子 Schrödinger 方程,从而大大地减少了计算困难并使对分子体系的计算成为可能。

理论和实验都已证明电子具有自旋,必须用自旋波函数 η 来描述电子的自旋状态。于是在轨道近似下,一个电子的完全状态应该用自旋轨道 $\phi\eta$ 来描述;电子是费米子,其总的波函数对于交换任意两个电子的坐标应该是反对称的,因此 n 个电子的总波函数应该用 Slater 行列式

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

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\eta_1(1) & \phi_1(2)\eta_1(2) & \cdots & \phi_1(n)\eta_1(n) \\ \phi_2(1)\eta_2(1) & \phi_2(2)\eta_2(2) & \cdots & \phi_2(n)\eta_2(n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_n(1)\eta_n(1) & \phi_n(2)\eta_n(2) & \cdots & \phi_n(n)\eta_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.1.4)$$

或其线性组合来表示。

1.2 常用的近似计算方法

1. 变分原理

显然采用上述的一系列近似之后, 所得到的 Ψ 只是一个近似的波函数. 由基态的 Ψ 并利用(1.1.2)式可得到分子的近似基态总能量 E , 即

$$E = \frac{\int \Psi^* \mathbf{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (1.2.1)$$

如果 E_0 是分子基态的真实总能量, 则容易证明

$$E \geq E_0 \quad (1.2.2)$$

上式表明, 近似的基态总能量总是高于(至少是等于)真实的基态能量, 这就是变分原理.

在量子化学中, 常采用变分法来计算近似的波函数 Ψ , 其作法是将 Ψ 写成一系列参数 α_i 的函数 $\Psi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$, 于是由(1.2.1)式可得到相应的能量泛函 $E(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$, 根据变分原理, 能量泛函的极小值将最接近真实的能量值, 故应有

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (1.2.3)$$

由这一方程组可解出 α_i , 由此可确定满足 E 最低条件的近似波函数 $\Psi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$.

2. 自洽场方法

在轨道近似下, 电子的总能量显然是诸轨道 ϕ_i 的泛函. 根据变分原理, E 对 ϕ_i 的变分应该等于零, 再加上 ϕ_i 须满足的正交归一化条件, 可得到如(1.1.3)式的单电子 Schrödinger 方程, 即

$$\mathbf{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.2.4)$$

上式称为 Hartree-Fock 方程, 式中 $\mathbf{F}$ 为 Hartree-Fock 算符, 且 $\mathbf{F}$ 本身也是 ϕ_i 的函数 $\mathbf{F}(\phi_i)$. 于是, 对 Hartree-Fock 方程的求解须采用迭代的方法, 先假定一组初始轨道 $\phi_i^{(0)}$, 由此写出 $\mathbf{F}(\phi_i^{(0)})$, 解

Hartree-Fock 方程 (1.2.4) 可得一组新轨道 $\psi_i^{(1)}$, 再由此写出新的 $\mathbf{F}(\psi_i^{(1)})$, $\dots$. 这种迭代过程可反复进行, 直到两次相邻迭代的势场变化在给定的阈值范围之内为止, 这时就称为轨道与它们所产生的势场自洽了. 使轨道与其势场自洽的方法统称为自洽场方法.

自洽场方法自从在三十年代由 Hartree 提出来之后, 一直广泛地应用在分子轨道的计算中, 无论是传统的分子轨道方法还是 $X\alpha$ 方法都是从求解 Hartree-Fock 方程 (1.2.4) 开始. 五十年来的实践证明, 自洽场方法是一种较精确的计算方法, 随着计算机运算速度的提高, 自洽场方法的应用将越来越广泛.

1.3 传统的分子轨道法和 $X\alpha$ 方法

传统的分子轨道法常把分子轨道表示成原子轨道(或基函数)的线性组合 (LCAO)

$$\psi_i = \sum_n c_{in} \phi_n \quad (1.3.1)$$

式中 ϕ_n 为原子轨道或其它基函数, c_{in} 为待求的组合系数. 经 LCAO 近似之后, 解 Hartree-Fock 方程的问题演变成解 Roothaan 方程的问题, Roothaan 方程的形式是

$$\sum_n c_{in} (F_{mn} - \epsilon_i S_{mn}) = 0 \quad (1.3.2)$$

式中

$$F_{mn} = \int \phi_m \mathbf{F} \phi_n d\tau \quad (1.3.3)$$

$$S_{mn} = \int \phi_m \phi_n d\tau \quad (1.3.4)$$

由于 $\mathbf{F}$ 中含有分子轨道 ψ_i , 于是 F_{mn} 中含有待求的组合系数 c_{in} , 因此 Roothaan 也须用自洽场方法求解.

如果不再作任何近似而直接精确计算矩阵元 F_{mn} 和 S_{mn} , 则通常称为从头计算 (ab initio) 法.

在多原子分子体系中, F_{mn} 往往包含许多中心积分, 这些积

分数目如此之大以致限制了从头计算法的应用范围。目前从头计算法还多用于计算由较轻原子组成的较小分子，但是随着计算机的发展，精确的从头计算法将发挥更大的威力。

为了计算由较重的原子组成的较大的分子体系，常采用半经验的分子轨道计算方法。半经验计算方法是用经验参数代替大部分多中心积分，虽然其计算量大为减少而可以适用于对较大分子的计算，但对于精确度较高的研究，半经验的计算方法却很难胜任。

另一种计算由较重原子组成的较大的多原子体系的方法是本书所要讨论的 $X\alpha$ 方法。X 代表电子间的交换能(exchange energy)，而 α 则代表近似交换能泛函中的一个参数。

$X\alpha$ 方法是对电子间非定域的交换能采用了统计平均近似，并用自由电子的波函数推导出交换能的近似定域密度泛函的形式

$$V_{ex} = -3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (1.3.5)$$

式中 V_{ex} 为电子间的交换能， α 为交换参数， ρ 为电子的电荷密度。在这种近似下，Hartree-Fock 方程演变成 $X\alpha$ 方程

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_c + V_{ex} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (1.3.6)$$

式中 $-\frac{1}{2} \nabla^2$ 为电子的动能算符， V_c 为 Coulomb 势能算符， V_{ex} 为交换能算符。

由于在 $X\alpha$ 方法中采用了交换能的密度泛函近似，因而不必计算大量的多中心积分，其计算量约为从头计算的百分之一。 $X\alpha$ 方法一般采用数值计算，计算精确度并不象 LCAO 方法那样依赖于基函数的选取，因而比 LCAO 方法具有更大的灵活性， $X\alpha$ 方法的计算精确度有时可与从头计算法相比拟。在五十和六十年代，曾用 $X\alpha$ 方法成功地计算过大量的原子和晶体体系，但由于分子或原子簇体系的对称性较低，为了减少计算量，又在 $X\alpha$ 方法的基础上引进了圆球分区(muffin-tin)近似，从而在六十年代末期形成了多

重散射 $X\alpha$ 或散射波 $X\alpha$ (记为 MS- $X\alpha$ 或 SCF- $X\alpha$ -SW) 方法. 后来为了避免圆球分区近似所引起的误差, 在七十年代中期又建立了分立变分 $X\alpha$ (DV- $X\alpha$) 方法和原子轨道线性组合 $X\alpha$ (LCAO- $X\alpha$) 方法. 这后两种 $X\alpha$ 方法虽然提高了精确度, 但却增加了计算量, 因此都不如多重散射 $X\alpha$ 方法应用得广泛.

本书将从下一章开始, 在简单讨论传统的分子轨道计算方法的基础上, 逐渐展开对 $X\alpha$ 方法、多重散射 $X\alpha$ 方法、分立变分 $X\alpha$ 方法、原子轨道线性组合 $X\alpha$ 方法及其应用的讨论. 特别是对于多重散射 $X\alpha$ 方法, 除了介绍其原理和应用外, 还详细叙述了单电子性质的计算、圆球分区近似的改进和计算机程序的使用方法.

鉴于本书的作者之一李俊清已在他所著的《量子化学中的 $X\alpha$ 方法及其应用》(安徽科学技术出版社, 1984) 一书的附录中发表了自洽场和分子的起始势的计算机程序, 故在本书的附录中只发表原子的 $X\alpha$ 方法、对称性匹配轨道和单电子性质的计算机程序. 这五个程序合起来是一整套多重散射 $X\alpha$ 方法的计算机程序. 有兴趣的读者可以利用这套程序计算不同领域中的体系, 并不断改进这套程序而使其更加完善.

第二章 自洽场分子轨道理论

Hartree-Fock 自洽场分子轨道理论是分子轨道计算的核心, 目前各种分子轨道计算方法, 包括 MS-X α 方法都是在这一理论的基础上发展起来的. 因此, 在讨论 MS-X α 方法之前, 我们先讨论 Hartree-Fock 自洽场理论是必要的. 本章分别导出闭壳层和开壳层的 Hartree-Fock-Roothaan 方程, 然后简单介绍从头计算及几种半经验计算方法. 由于本书的主要目的并不是介绍 Hartree-Fock 方法, 因而本章并不追求数学推导的细节.

2.1 分子的 Hamilton 算符

一个完整的分子 Hamilton 算符必须包含核和电子的动能, 电子-电子、电子-核及核-核之间的静电作用能, 电子自旋和自身轨道运动之间的相互作用能. 而且, 当电子运动速度比较高时, 还得考虑相对论效应. 由这种完整的分子 Hamilton 算符所构成的 Schrödinger 方程显然是太复杂了, 以致于现代大型电子计算机也难以实现对较大分子的计算.

为了简化这个 Hamilton 算符, 人们把电子和核的运动分离 (Born-Oppenheimer 近似), 忽略核和电子间的磁相互作用能及质量随速度变化的相对论效应 (非相对论近似). 这时, 分子的电子波函数 Ψ 是下列 Schrödinger 方程的解

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1.1)$$

其中

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^m \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z_{\mu}}{r_{\mu i}} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.1.2)$$

式中 n 为分子所包含的电子数, m 为分子所包含的原子核数. 如果不对方程 (2.1.1) 作进一步的近似, 那么它的求解仍将极为困难.

最常见的是 Hartree 所建议的单电子近似^[1]。在多电子体系中,任一电子的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的作用替换成某个有效场的作用。这样,每个电子在核电荷和其它电子产生的有效场中的运动仅依赖于该电子的坐标。从而,方程(2.1.1)的解波函数 Ψ 可以表示为单电子波函数的乘积或其线性组合,这就是单电子近似,也叫做轨道近似。

2.2 闭壳层 Hartree-Fock-Roothaan 方程

电子不仅具有空间坐标 x, y, z , 还具有自旋坐标。电子是费米子,多电子波函数对于电子坐标的置换必须是反对称的。单电子波函数的简单乘积不能满足反对称的要求。为了满足这个要求,必须对这种波函数作进一步修改。为了方便起见,我们把多电子体系分为闭壳层和开壳层两种情况加以讨论。闭壳层体系是指所有的电子都按自旋相反的方式进行配对。换言之,每两个自旋相反的电子占据同一个单电子空间轨道。如果有一部分单电子空间轨道只被一个电子占据,这种体系称为开壳层体系。这一节只讨论闭壳层体系。

量子化学专著^[2,3]证明了满足反对称要求的 $2n$ 个电子组成的闭壳层体系波函数是单电子波函数,即分子的自旋轨道 (spin-orbitals) 的 Slater 行列式

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \cdots & \phi_n(1)\alpha(1) & \phi_n(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \cdots & \phi_n(2)\alpha(2) & \phi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \phi_1(2n)\alpha(2n) & \phi_1(2n)\beta(2n) & \cdots & \phi_n(2n)\alpha(2n) & \phi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix}$$

或写成简缩形式

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} |\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2)\cdots\phi_n(2n)\beta(2n)| \quad (2.2.1)$$

由于自旋算符 $\mathbf{S}^2$ 和 $\mathbf{S}_z$ 可以与 Hamilton 算符[(2.1.2)式]对易,因

而, (2.1.1) 式的本征函数可以用算符 $\mathbf{S}^2$ 和 $\mathbf{S}_z$ 的本征值分类。文献[2]证明了单行列式波函数 [(2.2.1) 式] 的确是 $\mathbf{S}^2$ 和 $\mathbf{S}_z$ 的本征函数, 且本征值均为零。在下一节中我们将看到, 用类似的行列式表达的开壳层体系波函数不一定是算符 $\mathbf{S}^2$ 的本征函数。

我们已经得到了分子的 Hamilton 算符 [(2.1.2) 式] 和合理的试验波函数 [(2.2.1) 式], 这样, 就可以利用变分原理推导 Hartree-Fock 方程。下面, 先讨论电子能量的表达式

$$E = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle \quad (2.2.2)$$

行列式波函数 Ψ 可借置换算符 $\mathbf{P}$ 表示为

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \sum_{\mathbf{P}} (-1)^{\mathbf{P}} \mathbf{P} \{ \phi_{1\alpha}(1) \phi_{1\beta}(2) \cdots \phi_{n\alpha}(2n-1) \phi_{n\beta}(2n) \} \quad (2.2.3)$$

其中

$$\begin{aligned} \phi_{i\alpha}(2i-1) &= \phi_i(2i-1)\alpha(2i-1) \\ \phi_{i\beta}(2i) &= \phi_i(2i)\beta(2i) \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

分别表示自旋部分不同而空间轨道部分 ϕ_i (即分子轨道) 相同的两个自旋轨道。把 Ψ 的表达式 (2.2.3) 代入 (2.2.2) 式, 容易证明

$$\begin{aligned} E &= \int \phi_{1\alpha}^*(1) \phi_{1\beta}^*(2) \cdots \phi_{n\alpha}^*(2n-1) \phi_{n\beta}^*(2n) \mathbf{H} \sum_{\mathbf{P}} (-1)^{\mathbf{P}} \\ &\quad \cdot \mathbf{P} [\phi_{1\alpha}(1) \phi_{1\beta}(2) \cdots \phi_{n\alpha}(2n-1) \phi_{n\beta}(2n)] \\ &\quad \cdot d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_{2n} \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

我们把 Hamilton 算符 [(2.1.2) 式] 写成单电子算符和双电子算符之和

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^{2n} \mathbf{H}_i^{\text{core}} + \sum_{i=1}^{2n-1} \sum_{j=i+1}^{2n} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2.6)$$

其中

$$\mathbf{H}_i^{\text{core}} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^m \frac{Z_{\mu}}{r_{\mu i}}$$

把 (2.2.6) 式代入 (2.2.5) 式, 利用不同单电子自旋轨道的正交性容易得到单电子算符的积分