

量子化学

唐敖庆等

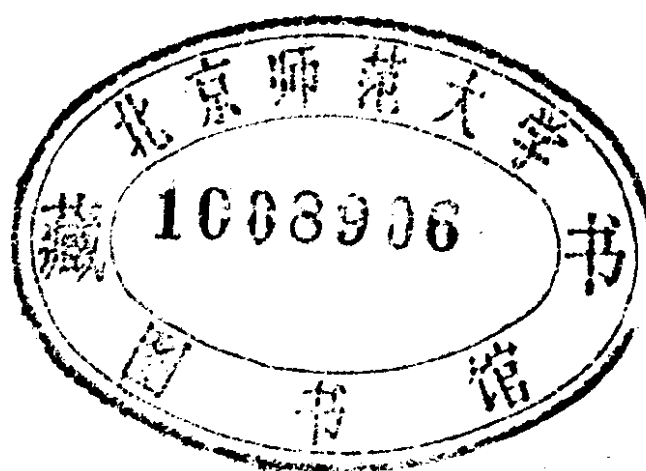
科学出版社

量子化学

唐敖庆

杨忠志 李前树

711147/04



科学出版社

1982

内 容 简 介

本书重点介绍量子化学的基本理论和方法,在有关部分也介绍了一些应用。

全书共分十章。第一至第四章介绍量子化学理论基础,第五至第八章介绍密度矩阵方法和化学键理论,第九至第十章介绍从头计算方法和 X_α 方法,书后有附录。

本书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

唐 敖 庆

杨忠志 李前树

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

*

1982 年 9 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1982 年 9 月第一次印刷 印张: 12 3/8

精 1—5,800

插页: 精 2

印数: 平 1—7,700

字数: 324,000

统一书号: 13031·1962

本社书号: 2668·13—4

定价: 布脊精装: 2.90 元
平 装: 2.30 元

前 言

1978—79 年教育部委托吉林大学举办一期全国性的量子化学研究生、进修生班。在这个班上,我先后讲授了“量子力学”和“量子化学”两门课程。本书就是在“量子化学”课程的讲稿基础上,由杨忠志、李前树二位同志参加整理编写而成。

量子化学在过去二十年中发展很快,为了反映这种情况,本书前四章叙述了量子化学理论基础,中间四章讲解密度矩阵方法和化学键理论,最后两章介绍了从头计算方法和 X_α 方法。

本书的着重点是介绍量子化学的基本理论和方法。同时,在有关部分也介绍了一些应用。我期望本书将能对量子化学专业工作者及有关科学工作者有些帮助。

由于时间仓促,加上作者水平的限制,书中难免有不妥甚至错误之处,敬望读者多加指正。

唐 敖 庆

1980 年 5 月 1 日于长春

目 录

第一章 基本定理	1
1.1 Born-Oppenheimer 定理(或近似)	2
1.1.1 双原子分子	4
1.1.2 平动	5
1.1.3 相对运动	7
1.1.4 转动	8
1.1.5 振动	8
1.1.6 Morse 势能函数	10
1.2 Hellmann-Feynman 定理	11
1.2.1 双原子分子	12
1.2.2 多原子分子	16
1.3 维里定理	17
1.3.1 维里定理的一般表达式	17
1.3.2 Born-Oppenheimer 近似下的维里定理	20
第二章 变分原理	24
2.1 变分原理	24
2.2 氢原子	26
2.2.1 幂指数含有变分参数的变分函数	27
2.2.2 单电子变分函数包含更多的项	32
2.2.3 包含 r_{12} 的变分函数	33
2.3 线性变分方法	34
2.3.1 久期方程	35
2.3.2 广义本征方程的性质	39
2.3.3 正交归一化基函数作线性变分函数	42
2.4 变分法与微扰法间的关系	42
2.5 变分法和维里定理	46

第三章 氢分子离子	48
3.1 椭球坐标	49
3.2 氢分子离子的精确解法	52
3.2.1 方程的解	53
3.2.2 态的分类	60
3.2.3 能级和波函数	62
3.3 氢分子离子的近似解法	67
3.3.1 线性变分法	67
3.3.2 指数变分法	72
第四章 氢分子	79
4.1 $\frac{1}{r_{12}}$ 的展开	79
4.1.1 用生成函数法进行 $\frac{1}{r_{12}}$ 的单中心展开	80
4.1.2 $\frac{1}{r_{12}}$ 进行单中心展开的一般方法	83
4.1.3 椭球坐标下的 Laplace 方程的解	85
4.1.4 $\frac{1}{r_{12}}$ 的双中心展开	90
4.2 双中心积分	96
4.2.1 Coulomb 积分和混合积分的计算	96
4.2.2 交换积分的计算	99
4.3 氢分子的近似解法	103
4.3.1 Heitler-London 方法	104
4.3.2 变分法	110
第五章 多电子波函数	116
5.1 反对称波函数	117
5.1.1 反对称波函数的 Slater 行列式形式	117
5.1.2 氮原子的电子波函数	121
5.2 行列式矩阵元的计算	127
5.2.1 正交归一化基函数下的计算	127
5.2.2 非正交基函数下的计算	132
5.3 自旋本征函数	137

5.3.1	波函数的分类	137
5.3.2	多电子体系的自旋	140
5.3.3	用 Young 图法求自旋本征函数 Θ_{SM}	143
5.3.4	用投影算符法求自旋本征函数 Θ_{SM}	151
5.3.5	例子	155
5.4	氢分子的电子波函数	158
5.4.1	价键法	158
5.4.2	分子轨道法	159
第六章	密度矩阵方法	163
6.1	密度函数和密度矩阵	163
6.1.1	密度函数	163
6.1.2	密度矩阵	166
6.1.3	约化密度矩阵	170
6.2	单 Slater 行列式波函数的密度矩阵	173
6.2.1	正交归一化基函数	173
6.2.2	非正交基函数	174
6.2.3	例子	176
6.3	约化密度矩阵的性质	179
6.3.1	约化密度矩阵 ρ_1 的本征值和本征函数	179
6.3.2	约化密度矩阵 ρ_1 的自然展开	180
6.3.3	波函数 Ψ 的自然展开	183
6.3.4	波函数 Ψ 进行自然展开的方法	186
6.3.5	自然轨道	188
6.4	一阶约化密度矩阵	195
6.4.1	多 Slater 行列式波函数的一阶约化密度矩阵	196
6.4.2	一阶约化密度矩阵的自旋结构	197
6.4.3	布居数分析	202
6.5	二阶约化密度矩阵	207
第七章	分子轨道理论	211
7.1	闭壳层分子的 HFR 方程	211
7.1.1	能量表达式	213
7.1.2	R 算符	217

7.1.3	HFR 方程	219
7.1.4	非正交基函数下的 HFR 方程	224
7.2	开壳层分子的 HFR 方程	228
7.2.1	能量表达式	228
7.2.2	R_1 算符和 R_2 算符	232
7.2.3	HFR 方程	234
7.2.4	非正交基函数下的 HFR 方程	238
7.2.5	Slater 平均化方法	238
7.3	分子轨道的性质	242
7.3.1	Koopmans 定理	242
7.3.2	激发能	245
7.3.3	Brillouin 定理	247
7.3.4	定域和离域	249
7.4	多 Slater 行列式波函数的分子轨道理论	251
7.4.1	能量表达式	252
7.4.2	方程	253
7.5	有关 HFR 方程的一些讨论	255
7.5.1	Hartree 方程, Hartree-Fock 方程和 HFR 方程	255
7.5.2	RHF 方程和 UHF 方程	256
第八章	价键理论	259
8.1	Heitler-London 方法	259
8.1.1	Heitler-London 的工作	259
8.1.2	等价 Hamilton 算符	261
8.2	单组态的价键理论	262
8.2.1	概述	262
8.2.2	矩阵元计算的讨论	264
8.2.3	矩阵元 $\langle \Theta_k \Theta_l \rangle$ 的计算	268
8.2.4	矩阵元 $\langle \Theta_k P_i \Theta_l \rangle$ 的计算	273
8.2.5	矩阵元 H_{kl} 的计算公式	278
8.2.6	苯的 π 电子基态	279
8.3	多组态的价键理论	284
8.3.1	矩阵元的计算	284

8.3.2 丁二烯的 π 电子激发态	289
第九章 从头计算方法	295
9.1 Gauss 函数	295
9.1.1 定义和性质	295
9.1.2 几个数学公式	298
9.2 多中心积分的计算	300
9.2.1 重叠积分	300
9.2.2 动能积分	301
9.2.3 核吸引能积分	302
9.2.4 电子排斥能积分	306
9.3 基函数集合的选择	310
9.3.1 概述	310
9.3.2 Gauss 型轨道基函数集合	311
9.3.3 收缩的 Gauss 函数集合	312
9.3.4 Slater 函数向 Gauss 函数集合的展开	313
9.3.5 组合瓣型 Gauss 轨道	316
9.3.6 浮动球 Gauss 轨道	317
9.4 应用	321
9.4.1 平衡几何构型: 键长和键角	321
9.4.2 关于某些反应能量的计算	323
9.4.3 势能面	324
第十章 X_α 方法	327
10.1 X_α 方程	327
10.1.1 能量表达式	327
10.1.2 X_α 方程	330
10.2 X_α 方程的性质	333
10.2.1 分子轨道能量	333
10.2.2 过渡态	334
10.2.3 维里定理	335
10.2.4 参数 α 值的确定	336
10.3 多重散射 X_α 方法	337
10.3.1 数学准备	337

10.3.2	区域的划分和势能近似	342
10.3.3	I 区和 III 区的解	343
10.3.4	II 区的解	344
10.3.5	久期方程	346
10.3.6	分子轨道	348
10.4	应用	349
10.4.1	计算结果	349
10.4.2	原子簇的计算	352
10.4.3	轨道电负性和化学活性	357
附录 I	Hermite 多项式	366
附录 II	类氢离子的波函数	367
附录 III	交换积分的计算	369
附录 IV	置换群	376
	主要参考书目	386

第一章 基本定理

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, 分子体系的定态 Schrödinger 方程为

$$\left\{ -\sum_p \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q e^2}{R_{pq}} + \sum_{i < k} \frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{p,i} \frac{Z_p e^2}{r_{pi}} \right\} \Psi = E \Psi \quad (1.1)$$

在上式中, p 标记原子核, i 标记电子, R_{pq} 为核 p 和核 q 间的距离, r_{ik} 为电子 i 和电子 k 间的距离, r_{pi} 为核 p 和电子 i 间的距离, m_p 和 m 分别为核 p 和电子的质量, $Z_p e$ 和 $-e$ 分别为核 p 和电子所带的电荷, E 为分子定态的能量.

如果我们采用原子单位, 即长度用 Bohr 半径 a_0 为单位, 能量用 hartree 为单位, 质量用电子质量为单位, 由于

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} = 5.292 \times 10^{-9} \text{cm} = 0.5292 \text{Å}$$

$$1 \text{ hartree} = \frac{m e^4}{\hbar^2} = 27.21 \text{eV}$$

在 (1.1) 式中, 作如下变换时

$$\mathbf{R}_p = \frac{\hbar^2}{m e^2} \mathbf{R}'_p$$

$$\mathbf{r}_i = \frac{\hbar^2}{m e^2} \mathbf{r}'_i$$

$$E = \frac{m e^4}{\hbar^2} E'$$

$$m_p = m m'_p$$

则 (1.1) 式变为

$$\left\{ -\sum_p \frac{\hbar^2}{2mm'_p} \frac{1}{\left(\frac{\hbar^2}{me^2}\right)^2} \nabla_p'^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\left(\frac{\hbar^2}{me^2}\right)^2} \nabla_i'^2 \right. \\ \left. + \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q e^2}{\frac{\hbar^2}{me^2} R_{pq}'} + \sum_{i < k} \frac{e^2}{\frac{\hbar^2}{me^2} r_{ik}'} - \sum_{i,p} \frac{Z_p e^2}{\frac{\hbar^2}{me^2} r_{pi}'} \right\} \Psi \\ = \frac{me^4}{\hbar^2} E' \Psi$$

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

$$\left\{ -\sum_p \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \right. \\ \left. + \sum_{i < k} \frac{1}{r_{ik}} - \sum_{p,i} \frac{Z_p}{r_{pi}} \right\} \Psi = E \Psi \quad (1.2)$$

有时, 也使用 rydberg 为能量单位, 即

$$1 \text{ rydberg} = \frac{1}{2} \text{ hartree}$$

这时, Schrödinger 方程有如下形式:

$$\left\{ -\sum_p \frac{1}{m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{p < q} \frac{2Z_p Z_q}{R_{pq}} + \sum_{i < k} \frac{2}{r_{ik}} \right. \\ \left. - \sum_{p,i} \frac{2Z_p}{r_{pi}} \right\} \Psi = E \Psi \quad (1.3)$$

下面我们将从分子体系的定态 Schrödinger 方程 (1.2) 出发, 来分别论述 Born-Oppenheimer 定理(或近似), Hellmann-Feynman 定理和维里定理。第一条定理常是讨论分子问题的基础, 后两条定理也有一定的应用。

1.1 Born-Oppenheimer 定理(或近似)

由于组成分子体系的原子核的质量比电子大 10^3-10^5 倍, 因而在分子中的电子运动速度将比原子核快得多, 这就使当核间进行任一微小运动时, 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。正是依据这种物理思想，Born 和 Oppenheimer 处理了分子体系的定态 Schrödinger 方程 (1.2)，使分子中核的运动和电子运动分离开来，这常称为 Born-Oppenheimer 定理(或近似)。

用 $V(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 代表方程 (1.2) 中的势能项

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

方程 (1.2) 成为

$$\left\{ -\sum_p \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right\} \Psi = E\Psi \quad (1.4)$$

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

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = u(\mathbf{R}, \mathbf{r})v(\mathbf{R}) \quad (1.5)$$

其中函数 $v(\mathbf{R})$ 仅与核的坐标有关。代入方程 (1.4)，得到

$$\begin{aligned} & -\sum_p \frac{1}{2m_p} u \nabla_p^2 v - \sum_p \frac{1}{m_p} \nabla_p u \cdot \nabla_p v \\ & - \sum_p \frac{1}{2m_p} v \nabla_p^2 u - \sum_i \frac{1}{2} v \nabla_i^2 u + V(\mathbf{R}, \mathbf{r})uv \\ & = Eu v \end{aligned}$$

显然，若方程左边的第二和第三项不存在，即

$$\sum_p \frac{1}{m_p} \nabla_p u \cdot \nabla_p v + \sum_p \frac{1}{2m_p} v \nabla_p^2 u = 0$$

就可以进行简化。由于对通常的分子，

$$m_p \approx 10^3 - 10^5$$

$$\nabla_p u \cdot \nabla_p v \approx v \nabla_i^2 u$$

$$\nabla_p^2 u \approx \nabla_i^2 u$$

这样，前面方程中的第二和第三项一般可以略去，从而得到

$$-\sum_p \frac{1}{2m_p} u \nabla_p^2 v - \sum_i \frac{1}{2} v \nabla_i^2 u + V(\mathbf{R}, \mathbf{r})uv = Eu v$$

易知,这个方程可以分离变量化为以下两个方程

$$-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 u + \mathbf{V}(\mathbf{R}, \mathbf{r})u = E(\mathbf{R})u \quad (1.6)$$

$$-\sum_p \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 v + E(\mathbf{R})v = \varepsilon v \quad (1.7)$$

方程(1.6)为在某种固定核的位置时体系的电子运动方程,方程(1.7)为核的运动方程. 在电子运动方程中,用 $E(\mathbf{R})$ 代表在固定核时体系的电子能量,但它在核运动方程中却成为核运动的势能,故也可记为 $E(\mathbf{R})$. 为了避免混淆,总能量 E 改换成用 ε 表示.

因此,在 Born-Oppenheimer 近似下,分子体系的波函数取(1.5)式的形式,而 $u(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 和 $v(\mathbf{R})$ 依次由方程(1.6)和(1.7)确定.

$E(\mathbf{R})$ 为分子体系所含的核的坐标函数,从方程(1.7)来看,它是与核运动有关的势能. 在空间中,画出 $E(\mathbf{R})$ 与 $\mathbf{R}$ 的变化关系,通常称为势能面. 研究势能面对了解分子的微观性质和化学反应的微观途径是十分重要的,然而,这一工作常常是繁重的.

1.1.1 双原子分子

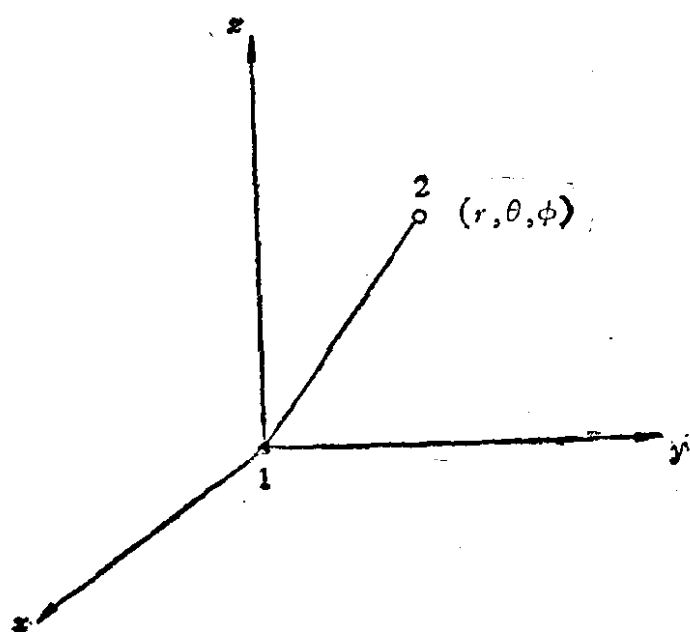
这是最简单的一类分子,我们用上节的结果来进行处理,作为 Born-Oppenheimer 定理的一个应用例子.

选择第一个原子核作为坐标原点,第2个原子核用球坐标 (r, θ, ϕ) 表达,如下页的上图所示.

显然,势能 $E(\mathbf{R})$ 只与两个原子核间的距离 r 有关,而与方向 θ 和 ϕ 无关,因此方程(1.6)和(1.7)在此种情况下为

$$\left\{ -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \mathbf{V}(r, \mathbf{r}_i) \right\} u = E(r)u \quad (1.8)$$

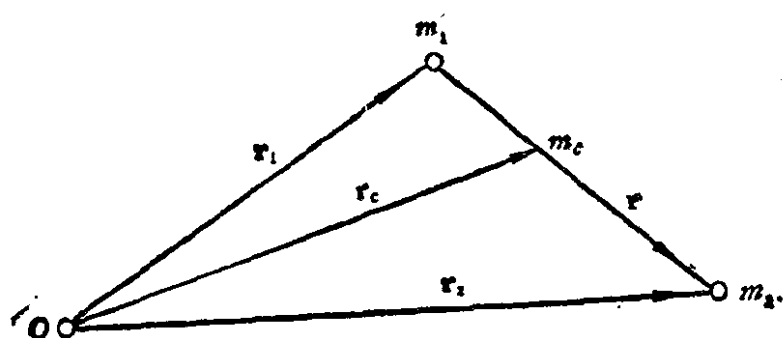
$$\left\{ -\frac{1}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{1}{2m_2} \nabla_2^2 + E(r) \right\} v = \varepsilon v \quad (1.9)$$



其中标号 i 表示与第 i 个电子有关的物理量，下标 1 和 2 指示第 1 和第 2 两个原子核。下面将对这两个方程分别加以处理和讨论。

1.1.2 平动

先看方程 (1.9)，这是一个二体问题，总可以把质心的运动分离出来，也就是把整个体系的平动分离出来。如图，



在一个以 O 为原点的坐标系中，质量为 m_1 和 m_2 的原子核的坐标分别为 $\mathbf{r}_1$ 和 $\mathbf{r}_2$ 。定义质心坐标 $\mathbf{r}_c$ 和相对坐标 $\mathbf{r}$ 分别为

$$\mathbf{r}_c = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (1.10)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$$

则有

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_c - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r}$$

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_c + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{r}$$

速度之间的关系相应地为

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_c - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{v}$$

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_c + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{v}$$

其中 $\mathbf{v}_1$ 和 $\mathbf{v}_2$ 分别为原子核 1 和 2 的运动速度, $\mathbf{v}_c$ 和 $\mathbf{v}$ 分别为质心运动速度和相对运动速度.

易知, 动能 T 可以表达为

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} m_1 \mathbf{v}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \mathbf{v}_2^2 \\ &= \frac{1}{2} m_c \mathbf{v}_c^2 + \frac{1}{2} \mu \mathbf{v}^2 \end{aligned} \quad (1.11)$$

即可表达为质心运动的动能和相对运动的动能之和, 其中

$$m_c = m_1 + m_2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

m_c 为总质量, μ 称为约化质量或折合质量.

这样, 方程 (1.9) 可表达成

$$\left\{ -\frac{1}{2m_c} \nabla_c^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla^2 + E(r) \right\} v = \varepsilon v \quad (1.12)$$

令

$$v = v_i(\mathbf{r}_c) v_R(\mathbf{r})$$

方程 (1.12) 分离变量而等价于下面两个方程:

$$-\frac{1}{2m_c} \nabla_c^2 v_i(\mathbf{r}_c) = \varepsilon_i v_i(\mathbf{r}_c) \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} \left\{ -\frac{1}{2\mu} \nabla^2 + E(r) \right\} v_R(\mathbf{r}) \\ = (\varepsilon - \varepsilon_i) v_R(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.14)$$

方程(1.14)是相对运动的方程。方程(1.13)是质心平动的方程，在无界运动中， ε_i 有连续谱，在有界运动中， ε_i 有分立谱。质心运动完全可以分离出来而独立地加以处理。

1.1.3 相对运动

现在讨论两个核之间相对运动的方程(1.14)，其中 r 是两核之间的距离， $\mathbf{r}$ 为两核间的相对坐标，它描写质量为 μ 的一个粒子的运动，其势场为中心力场 $E(r)$ 。采用球坐标，方程变为

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} + E(r) \right\} \nu_R = (\varepsilon - \varepsilon_i) \nu_R \quad (1.15)$$

其中 $\mathbf{L}^2$ 为角动量平方算符，而

$$\mathbf{L}^2 = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

分离变量，令

$$\nu_R(\mathbf{r}) = R'(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

就得到

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right] + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} + E(r) \right\} R' = (\varepsilon - \varepsilon_i) R' \quad (1.16)$$

且已知

$$\mathbf{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$Y_{lm}(\theta, \phi)$ 为球谐函数，角动量采用原子单位，即 $\hbar = 1$ 。

定义一个新的函数

$$R(r) = r R'(r)$$

由方程(1.16)，易知它所满足的方程为

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 R}{dr^2} + \left[E(r) + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} \right] R = (\varepsilon - \varepsilon_i) R \quad (1.17)$$

这是径向运动所满足的方程，势能中的第二项