

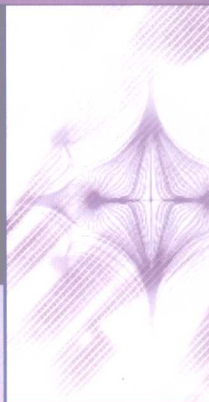
徐光宪 黎乐民 王德民 编著

量子化学

(第二版)

——基本原理和从头计算法

(中册)



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

量子化学

——基本原理和从头计算法

(中册)

(第二版)

徐光宪 黎乐民 王德民 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

《量子化学——基本原理和从头计算法》(第二版)分为上、中、下三册。上册讲述量子力学的基本原理、处理问题的基本方法和数学工具以及最重要的普遍性结论,中册介绍重要的量子化学计算方法,下册介绍量子化学研究的高级理论方法。本书是中册,共有8章,第9章介绍量子化学积分(一)Slater函数,第10章介绍量子化学积分(二)Gauss函数,第11、12章分别介绍原子结构的多重态理论和原子结构的自洽场计算,第13章介绍分子的自洽场计算,第14章介绍电子相关问题,第15章介绍密度泛函理论方法,第16章介绍有效芯势方法。

本书可作为量子化学专业研究生教材或者教学参考书,也可供对量子化学基础知识要求比较高的大学高年级学生以及相关专业的教师和科研人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

量子化学:基本原理和从头计算法. 中/徐光宪,黎乐民,王德民编著.
—2版.—北京:科学出版社,2009

21世纪高等院校教材

ISBN 978-7-03-022039-4

I. 量… II. ①徐… ②黎… ③王… III. 量子化学—高等学校—教材
IV. O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第138589号

责任编辑:杨淑兰 丁里/责任校对:张琪

责任印制:张克忠/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1985年5月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2009年6月第 二 版 印张:37 1/2

2009年6月第四次印刷 字数:755 000

印数:12 701—15 700

定价:68.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

第二版序

《量子化学——基本原理和从头计算法》第一版是在我们为北京大学化学系和中国科学院化学研究所的研究生开设量子化学课程编写的讲义的基础上写成的,从1980年开始分上、中、下三册陆续出版。上册主要讲述量子力学的基本原理、量子力学处理化学问题的基本方法和得到的普遍性重要结论,同时介绍用量子化学方法处理问题必须掌握的数学基础知识,如矩阵运算、线性常微分方程的解法和特殊函数、群论基础知识等。中册讲述重要的量子化学计算方法,比较详尽地介绍其理论基础、计算公式、计算过程和具体计算中涉及的问题,并注意介绍量子化学计算方法的新进展,尽量接近学科发展前沿。下册介绍重要的高级理论方法,为读者深入开展量子化学研究打基础。该书自出版发行以来,得到读者较好的评价。有较多学校采用为教材,也成为很多出国留学人员携带的参考书。读者对该书全面系统介绍量子化学内容和论述详尽、容易读懂的特色表示肯定。也有读者来信指出该书存在的一些问题,如一些印刷错误和表述不够严谨之处。我们衷心感谢读者对我们的鼓励和批评指教。

近三十年来,得益于计算技术进步提供的有力支持,量子化学得到迅速的发展。量子化学计算在化学和相邻学科中发挥的作用越来越大,有越来越多的人在自己的工作中采用量子化学方法。很多人有深入学习量子化学知识的要求,需要比较全面系统的教材。另一方面,由于量子化学的蓬勃发展,近年来有很多新的重要研究成果,在量子化学教材中显然应该增添相关的内容。因此我们觉得有必要将《量子化学——基本原理和从头计算法》一书修订再版。第二版除了保持第一版的特色和订正个别印刷错误以及叙述不够清楚或者不够严格之处以外,还补充了近年来量子化学进展的新成果,特别是以下内容:

(1) 第一版中册有“自洽场 X_α 方法”一章,详细介绍多重散射 X_α 方法。该方法由于精度不够高,近年来很少有人使用。另一方面,密度泛函理论及其高精度计算方法进展很大,应用范围甚至超过了传统的从头计算法。因此在第二版中删去了“自洽场 X_α 方法”一章,补充了“密度泛函理论方法”一章。

(2) 第一版中册有“模型势方法”一章。有效势方法近年来得到广泛应用,特别是对含重元素体系的计算用得更多。原有这一章的内容显得太简单,因此也进行了改写。

(3) 增加了第25章,介绍光与物质相互作用基元过程的理论处理方法和得到的结果。

本套书的修订再版工作由徐光宪和黎乐民总负责, 王德民协助徐光宪修订第 1~5 章、第 9、10 章和附录 1, 黎乐民负责修订第 6~8 章、第 11~16 章、第 20~22 章和附录 2, 王德民负责修订第 17~19 章, 陈敏伯负责修订第 23、24 章, 并撰写第 25 章.

由于本书涉及面很广, 我们的知识水平有限, 不妥乃至错误之处在所难免, 敬请读者不吝赐教, 继续提出批评指正意见.

编者

2007 年 6 月 28 日

第一版序

量子化学是用量子力学原理研究原子、分子和晶体的电子层结构、化学键理论、分子间作用力、化学反应理论、各种光谱、波谱和电子能谱的理论,以及无机和有机化合物、生物大分子和各种功能材料的结构和性能关系的科学。

量子化学是从 1927 年 Heitler 和 London 研究氢分子结构开始的,五十年来已发展成为一门独立的,同时也与化学各分支学科,以及物理、生物、计算数学等互相渗透的学科。自从六十年代以来,由于量子化学从头算法的发展和大型电子计算机的应用,使原子、分子和晶体的电子能级和电荷分布的计算,已经从量子化学专家们的研究对象,扩大到为其他有关的科研工作者提供必要的信息数据的手段。

本书是我们为北京大学化学系和中国科学院化学研究所的量子化学研究生开设的第一门量子化学课程的教材。学习量子化学需要比较广泛的数学和物理学基础,例如线性代数、群论、复变函数、数学物理方程以及理论力学、电动力学、量子力学等。这些课程一般大学化学系毕业的学生没有学过。如要一一补起来,则时间不够。因此本书在写法上力求深入浅出,只要具备大学化学系毕业的基础,熟悉微积分、常微分方程和物质结构课程的内容就能看懂。其他必要的数学基础如线性代数、群论等在本书中作详细介绍。从头算法必需的量子化学积分算法在国外的量子化学书上也很少讨论,我们特别写了专章介绍,免得读者去查阅许多分散的文献资料。每章后面附有习题和参考文献,以便读者确实能掌握量子化学的计算方法。另一方面,为了压缩本书和篇幅,有些定理的严格数学证明,不得不省略,在数学严谨性上有时也不得不有所牺牲。这些省略希望并不影响对量子化学原理的正确理解和实际运算能力。

本书编写时间十分匆促,且限于我们的水平,难免有错误不当之处,请读者批评指正,以便重版时改正。

目 录

第二版序

第一版序

第 9 章 量子化学积分 (一) Slater 函数	1
9.1 引言	3
9.2 正交曲线坐标系	4
9.2.1 矢量微分算符	4
9.2.2 Laplace 算符 ∇^2 在球坐标系的表达式	5
9.2.3 广义坐标系	9
9.2.4 Laplace 算符在正交广义坐标系的表达式	12
9.2.5 椭圆坐标系	13
9.2.6 圆柱坐标系中的 ∇^2	16
9.3 $\frac{1}{r_{12}}$ 的展开式	16
9.3.1 $\frac{1}{r_{12}}$ 在球坐标系的展开式	16
9.3.2 $\frac{1}{r_{12}}$ 在椭圆坐标系中的展开式 (Neumann 展开)	21
9.4 某些有用的定积分	22
9.4.1 A_n 和 B_n 积分	22
9.4.2 C_n 、 D_n 、 F_n 和 G_n 积分	23
9.4.3 $S_\alpha^\beta(p, q, n)$ 函数	24
9.5 单中心积分	25
9.5.1 动能积分	25
9.5.2 电子-核吸引能积分	28
9.5.3 单中心电子-电子相互作用能积分	28
9.6 双中心积分	36
9.6.1 重叠积分	36
9.6.2 动能积分	40
9.6.3 电子-核吸引能积分	41
9.6.4 电子-电子相互作用能积分	41
参考文献	43
习题	43
第 10 章 量子化学积分 (二) Gauss 函数	47
10.1 Gauss 函数	49

10.1.1	未归一化的 Gauss 函数 (GTO)	49
10.1.2	归一化 GTO	50
10.2	用 GTO 拟合 STO	50
10.2.1	STO 指数标准化	51
10.2.2	用 GTO 拟合标准化 STO	51
10.2.3	用 GTO 拟合非标准化 STO	52
10.3	Γ 函数及有关定积分	54
10.3.1	Γ 函数	54
10.3.2	半整数 Γ 函数 —— 包含 $\exp(-ax^2)$ 的积分	55
10.3.3	包含 $\exp(-ax^2 - bx)$ 的积分	57
10.4	GTO 乘积定理	58
10.4.1	1s 型乘积定理	58
10.4.2	广义 GTO 乘积定理	60
10.5	GTO 的归一化	60
10.6	重叠积分	61
10.6.1	1s 型重叠积分 $\langle ar_A br_B \rangle$ 的求值	61
10.6.2	重叠积分的一般公式	62
10.6.3	归一化 GTO 的重叠积分	64
10.7	动能积分	65
10.7.1	GTO 的微商	65
10.7.2	动能积分公式	65
10.7.3	动能积分特例	66
10.8	不完全 Γ 函数 $F_m(w)$	67
10.8.1	定义	67
10.8.2	递推关系	67
10.8.3	$F_m(w)$ 的幂级数形式	68
10.8.4	$F_m(w)$ 的 Padé 近似表示式	69
10.8.5	$F_m(w)$ 的微商公式	70
10.9	1s 型电子-核吸引能积分	71
10.10	1s 型电子排斥能积分	73
10.11	广义 GTO 的势能积分	77
10.11.1	广义 GTO 的递推公式	77
10.11.2	电子-核吸引能积分	78
10.11.3	电子排斥能积分	79
	参考文献	80

习题	80
第 11 章 原子结构的多重态理论	83
11.1 全同粒子体系的交换对称性和 Pauli 原理	85
11.1.1 量子力学的多体问题	85
11.1.2 全同粒子的交换对称性	85
11.1.3 体系状态的对称性守恒, Pauli 原理	86
11.1.4 轨道近似, Slater 行列式	87
11.2 多电子原子的结构	89
11.2.1 Schrödinger 方程	89
11.2.2 无微扰态、中心场近似和自旋轨道	90
11.2.3 零级近似波函数	91
11.2.4 电子组态	92
11.2.5 一级近似波函数	93
11.2.6 L - S 耦合	94
11.3 谱项及属于谱项的波函数	98
11.3.1 谱项的推算	98
11.3.2 各种组态的谱项	100
11.3.3 属于谱项的波函数 $\Psi(LM_LSM_S)$	101
11.3.4 阶梯算符公式的推导	102
11.3.5 d^2 组态各谱项的 $\Psi(LM_LSM_S)$ 的推导	104
11.3.6 投影算符法推导 $\Psi(LM_LSM_S)$	107
11.4 谱项的能量	110
11.4.1 Slater 行列式和波函数的矩阵元	110
11.4.2 原子的能量矩阵元	114
11.4.3 谱项的能量	115
11.4.4 已充满壳层的作用和互补组态的能量	118
11.4.5 组态平均能量	122
11.4.6 Slater 积分的实验拟合	130
11.5 磁相互作用	131
11.5.1 考虑旋-轨耦合的氢原子	131
11.5.2 多电子原子中的磁相互作用	135
11.5.3 j - j 耦合	138
11.5.4 Zeeman 效应	141
11.5.5 原子光谱的指认	144

参考文献	146
习题	146
第 12 章 原子结构的自洽场计算	151
12.1 闭壳层组态的 Hartree-Fock 方程	153
12.1.1 自洽场近似和 Hartree 方程	153
12.1.2 闭壳层组态的 Hartree-Fock 方程的变分推导	155
12.1.3 Hartree-Fock 方程的一些性质	160
12.1.4 Koopmans 定理	164
12.1.5 Brillouin 定理	168
12.2 开壳层组态的 Hartree-Fock 方法	170
12.2.1 自旋非限制的 Hartree-Fock 方法	170
12.2.2 限制的 Hartree-Fock 方法	171
12.3 径向 Hartree-Fock 方程	177
12.3.1 原子的 Hartree-Fock 计算	177
12.3.2 超 Hartree-Fock 方法	180
12.4 径向 Hartree-Fock 方程的求解	184
12.4.1 径向 Hartree-Fock 方程的性态	184
12.4.2 齐次方程的数值解法	188
12.4.3 径向 Hartree-Fock 方程的数值解法	202
12.4.4 径向 Hartree-Fock 方程的分析解法	207
参考文献	208
习题	209
第 13 章 分子的自洽场计算	213
13.1 分子电子结构概述	215
13.1.1 Born-Oppenheimer 近似与单粒子近似	215
13.1.2 分子的电子多重态结构和谱项	217
13.1.3 分子谱项的能量和波函数	222
13.2 分子轨道的自洽场方程	224
13.2.1 LCAO-MO 近似	224
13.2.2 闭壳层组态的 Hartree-Fock-Roothaan 方程	225
13.2.3 开壳层组态的限制性 Hartree-Fock-Roothaan 方程	230
13.2.4 非限制性 Hartree-Fock-Roothaan 方程	233
13.2.5 自旋态的纯化	235
13.3 分子轨道的自洽场计算	237
13.3.1 自洽场计算过程	237

13.3.2	一个具体的例子 —— 氮分子的自洽场计算	239
13.3.3	基函数的选择	245
13.3.4	分子积分的存储和使用	259
13.3.5	本征值方程的求解	265
13.3.6	迭代收敛问题	272
13.3.7	直接自洽场计算方法	278
13.4	分子对称性的利用	280
13.4.1	简化分子积分的计算	280
13.4.2	节省内存	285
13.4.3	简化本征值方程的求解	287
13.5	物理量的计算	290
13.5.1	体系总能量与分子几何构型优化	290
13.5.2	分子振动频率	293
13.5.3	电离能和激发能	296
13.5.4	电荷密度分布与其形貌学分析	299
13.5.5	电子布居分析	305
13.6	定域分子轨道	315
13.6.1	正则 (离域) 分子轨道与定域分子轨道的等价性	315
13.6.2	定域准则, 正交定域轨道	317
13.6.3	紧缩的非正交定域轨道	324
13.6.4	直接计算自洽场定域轨道的方法	332
	参考文献	334
	习题	336
第 14 章	电子相关问题	339
14.1	电子相关作用	341
14.1.1	物理图像	341
14.1.2	电子相关能	342
14.2	组态相互作用	344
14.2.1	波函数的组态展开	344
14.2.2	波函数的歧点条件	347
14.2.3	动态相关能的计算	349
14.2.4	非动态相关能的计算, 多组态自洽场方法	352
14.3	组态相互作用计算中的一些具体问题	357
14.3.1	概述	357
14.3.2	基组选择	358

14.3.3	分子轨道基组的选择	359
14.3.4	组态函数的选择	360
14.3.5	分子积分的计算和变换	363
14.3.6	构成有正确对称性的组态函数	364
14.3.7	Hamilton 矩阵元的计算	369
14.3.8	Hamilton 矩阵的对角化	373
14.3.9	大小一致性和大小广延性	375
14.4	约化密度矩阵和自然轨道	377
14.4.1	约化密度矩阵	377
14.4.2	CI 波函数的密度矩阵	381
14.4.3	自然轨道	387
14.4.4	近似自然轨道	394
14.5	微扰理论方法	398
14.5.1	多体微扰理论	398
14.5.2	图解方法	403
14.5.3	Brueckner-Goldstone 定理	407
14.5.4	对部分高级项求和与微扰-变分方法	413
14.6	耦合簇理论	417
14.6.1	波函数的耦合簇展开	417
14.6.2	耦合电子对近似	419
14.6.3	耦合簇理论	423
14.6.4	几种理论方法的比较	425
14.7	量子蒙特卡罗方法	428
14.7.1	随机变量的概率分布函数和概率分布密度函数	429
14.7.2	实现随机变量按指定概率分布密度函数取值的方法	431
14.7.3	变分 Monte Carlo 方法	434
14.7.4	扩散 Monte Carlo 方法	438
14.7.5	试用波函数	447
14.7.6	与其他方法的比较	451
14.8	显含电子间距离坐标的相关能计算方法	452
14.8.1	波函数显含电子间距离坐标的必要性	452
14.8.2	超相关方法	453
14.8.3	相关穴方法	460
	参考文献	463
	习题	464

第 15 章 密度泛函理论方法	467
15.1 基态密度泛函理论	469
15.1.1 历史回顾	469
15.1.2 Hohenberg-Kohn 定理	475
15.1.3 约束搜索方法定义的能量密度泛函	477
15.1.4 Kohn-Sham 方程	478
15.1.5 Janak 定理 —— 过渡态方法	479
15.1.6 一些化学概念的明确定义	481
15.1.7 自旋密度泛函理论	485
15.1.8 相对论性密度泛函理论	487
15.2 近似密度泛函的显表达式	490
15.2.1 局域密度近似 (LDA 泛函)	490
15.2.2 含密度梯度校正的泛函 (GGA 类泛函)	494
15.2.3 含密度梯度和动能密度的交换-相关能泛函 (meta-GGA 类泛函)	497
15.2.4 绝热关联、杂化型泛函	500
15.2.5 优化有效势方法	502
15.2.6 交换-相关能密度泛函应该满足的一般性条件	505
15.2.7 近似能量密度泛函的质量评估	508
15.2.8 目前存在的主要问题和前景展望	513
15.3 密度泛函计算方法	515
15.3.1 求解 Kohn-Sham(K-S) 方程的计算过程	515
15.3.2 库仑势的计算	516
15.3.3 矩阵元的数值计算方法	520
15.3.4 能量差值的直接计算	522
15.3.5 含重元素体系的密度泛函计算	524
15.4 激发态与电子多重态结构的能级	530
15.4.1 系综密度泛函理论与过渡态方法	530
15.4.2 多重态结构能级的计算	535
15.4.3 绝热关联-微扰理论方法	540
15.4.4 MRCI-DFT 方法	543
15.4.5 含时密度泛函理论方法	546
参考文献	551
第 16 章 有效芯势方法	555
16.1 原子模型势	558
16.1.1 非相对论模型势	558

16.1.2	相对论模型势	562
16.2	原子赝势和赝波函数	568
16.2.1	原子赝势和赝波函数	568
16.2.2	形状一致赝势 (模守恒势)	572
16.2.3	可分离赝势、超软赝势	576
16.2.4	能量一致赝势	580
16.3	分子和固体的有效芯势计算	581
16.3.1	分子和固体的有效芯势方程	581
16.3.2	芯极化赝势	583
	参考文献	585

第 9 章

量子化学积分(一) Slater 函数

- 9.1 引言
- 9.2 正交曲线坐标系
- 9.3 $\frac{1}{r_{12}}$ 的展开式
- 9.4 某些有用的定积分
- 9.5 单中心积分
- 9.6 双中心积分

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称为量子化学积分, 也称为分子积分. 量子化学积分中最重要的是 Hamilton 算符的矩阵元 H_{ij}

$$H_{ij} \equiv \langle i | \hat{H} | j \rangle \equiv \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau \quad (9.1.1)$$

Hamilton 算符由动能算符、核与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}

$$\begin{aligned} T_{ij} &\equiv \langle i | \hat{T} | j \rangle \equiv \left\langle i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| j \right\rangle \\ &\equiv \int \psi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_j d\tau \end{aligned} \quad (9.1.2)$$

(2) 核吸引能积分 V_{ij}

$$\begin{aligned} V_{ij} &\equiv \langle i | \hat{V} | j \rangle \equiv \left\langle i \left| \frac{Z_A}{r_A} \right| j \right\rangle \\ &\equiv \int \psi_i^* \frac{Z_A}{r_A} \psi_j d\tau \end{aligned} \quad (9.1.3)$$

(3) 电子排斥能积分 $(ij|kl)$

$$\begin{aligned} (ij|kl) &\equiv \left\langle ik \left| \frac{1}{r_{12}} \right| jl \right\rangle \\ &= \int \psi_i^*(1) \psi_k^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_l(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (9.1.4)$$

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, 称为双电子积分.

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

$$T_{ij} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}_A) \mathbf{T} \psi_j(\mathbf{r}_A) d\tau \quad (9.1.5)$$

$$V_{ij} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}_A) \frac{Z_A}{r_A} \psi_j(\mathbf{r}_A) d\tau \quad (9.1.6)$$