

吉林省科教兴国学术著作出版专项资金

# 大分子体系的 量子化学

(第二版)

杨忠志 叶元杰 唐敖庆 著

吉林大学出版社  
JILIN UNIVERSITY PRESS

图书在版编目 (CIP) 数据

大分子体系的量子化学/杨忠志著. —长春: 吉林大学出版社,  
2005.1

ISBN 7-5601-2197-7

I . 大… II . 杨… III . 量子化学 IV . 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 000572 号

大分子体系的量子化学

(第二版)

杨忠志 叶元杰 唐敖庆 著

|                             |                          |
|-----------------------------|--------------------------|
| 责任编辑、责任校对: 唐万新              | 封面设计: 孙 群                |
| 吉林大学出版社出版<br>(长春市明德路 421 号) | 吉林大学出版社发行<br>吉林农业大学印刷厂印刷 |
| 开本: 787×1092 毫米 1/16        | 2005 年 1 月第 2 版          |
| 印张: 20.25                   | 2005 年 1 月第 1 次印刷        |
| 字数: 512 千字                  | 印数: 1— 700 册             |
| ISBN 7-5601-2197-7/O · 238  | 定价: 80.00 元              |

## 再版前言

大分子体系性质的理论和计算化学研究，一直是人们关注的领域。本书自2000年初版以来，受到有关人员的关心，在教学和科研中参考引用，也收到一些指正和建议，在此作者深表感谢。期望本版同样得到读者的关心和批评指正。

本书在市场上早已脱销，有再版之必要。此外，本书第一版主要涉及作者多年来在大分子体系静态性质方面的研究工作，因而有必要增添动态性质研究方面的内容。

新版中的最后一章是新增写的，介绍把原子-键电负性均衡方法融合进分子力场，在分子动力学模拟中进行应用。分子力场是把分子体系的势能写成为体系原子核或原子坐标的函数，它对应于量子力学中的势能面。借助于分子力场，分子体系的动力学模拟采用经典力学方法进行研究，因此分子力场方法也称之为分子力学方法。现代分子力学方法能够在实验的误差范围内正确地预测分子体系的结构、能量和振动频率等性质，并可以在各种统计系综下对体系进行分子动力学模拟，解释和预测体系的热力学和动力学性质，因此有广泛的应用，已成为理论和计算化学研究的重要内容。虽然分子力学不属于传统量子化学范畴，但由于以下二点原因而被写入本书：在分子动力学模拟中，分子力学和量子力学(MM/QM)常常联合使用，特别是对大的体系；分子力场包含着许多描给力场的参数，通常由拟合量子化学从头计算结果或实验数据而得。

发展一种能够应用到各种热力学状态和非均相溶液体系的高精度的分子力场模型，仍然是众多科研工作者的不断追求的目标。本书最后一章介绍我们新近发展的原子-键电负性均衡融合进分子力学的方法(ABEEM/MM)，它的模型的建立和应用，并以水分子团簇和水溶液体系作为实例，实际上我们已推广应用到离子水溶液以及有机和生物分子构象等领域研究，取得了较满意的结果，正进一步发展和应用。

鉴于作者水平所限，特别最后一章介绍我们新近的研究成果，书中难免有错误和疏漏，恳请大家指正和讨论。作者衷心感谢国家自然科学基金委多年来对作者科研的资助。在本书写作过程中，得到赵东霞、宫利东、吴阳等诸位博士的热忱帮助，还有吉林大学出版社唐万新先生的仔细认真的编校，作者表示衷心的感谢。

楊忠志

2005年1月于辽宁师范大学·大连

## 前 言

量子化学是在电子和原子核水平上阐明和预测分子结构和性质的基本理论，在探讨大分子体系问题时将发挥愈来愈大的作用。

从简单到复杂、从小分子到大分子体系、从静态到动态过程是实验和理论所遵循的发展道路，并且人们都在追求定量地描述分子体系的结构和各种性质。1998年，从事量子化学从头计算方法研究的 Pople 和致力于密度泛函理论与应用研究的 Kohn 获得了诺贝尔化学奖。唐教庆教授一直十分重视大分子体系的理论研究工作。70年代以来，在他亲自倡导和参加下，我们开展了几个方面的大分子体系的量子化学研究工作，从共轭高分子体系到高碳原子簇体系，从密度泛函理论下的电负性均衡方法到生物大分子的从头计算，都取得了一定的令人感兴趣的成果。他带领和教导我们在这些领域的概念、方法和理论研究方面要努力钻研和创新。本书就是在此基础上总结有我们自己特色的成果并归纳整理而成。必须指出，本书虽然介绍了些一般的理论和方法，但只能包括有限的大分子体系量子化学研究内容。尽此薄力，仅为抛砖引玉。

限于作者的水平和能力，虽尽力写作，认真修校，不妥和错误之处仍在所难免，敬请专家和读者批评指正并不吝赐教。

楊忠志

2000.1.2 日于辽宁师范大学·大连

## 目 录

|                                               |    |
|-----------------------------------------------|----|
| 第一章 概论                                        | 1  |
| 第一节 引言                                        | 1  |
| 第二节 Hartree-Fock 自洽场分子轨道理论                    | 2  |
| 1.2.1 Slater 行列式多电子波函数和电子总能量                  | 2  |
| 1.2.2 分子轨道的 Hartree-Fock 方程                   | 4  |
| 第三节 密度泛函理论中的 Kohn-Sham 方程                     | 6  |
| 第四节 HMO 模型                                    | 7  |
| 第五节 大分子体系的电子结构                                | 11 |
| 参考文献                                          | 11 |
| 第二章 HMO 本征多项式的递推方法                            | 13 |
| 第一节 直链多烯烃                                     | 13 |
| 第二节 本征多项式的递推                                  | 15 |
| 第三节 直链单连共轭高分子的本征多项式                           | 17 |
| 第四节 几类本征多项式可分解的直链共轭高分子体系                      | 20 |
| 2.4.1 推理一                                     | 21 |
| 2.4.2 推理二                                     | 22 |
| 2.4.3 推理三                                     | 24 |
| 第五节 直链单连体系 $AP_N B$ 的本征多项式                    | 26 |
| 第六节 总结                                        | 28 |
| 参考文献                                          | 28 |
| 第三章 旋转轴对称的重复单元体系及其到直链体系的分解                    | 30 |
| 第一节 简单的环状体系                                   | 30 |
| 第二节 一般的环状体系                                   | 32 |
| 第三节 具有 $C_{Nv}$ 对称性的环状共轭分子体系                  | 35 |
| 第四节 直链式 $(QR)_{N-1}Q$ 和 $(QR)_N$ 共轭体系本征多项式的分解 | 37 |
| 第五节 总结                                        | 41 |
| 参考文献                                          | 41 |
| 第四章 一维直链重复单元体系本征方程的分解                         |    |
| ——差分方程方法的应用                                   | 42 |
| 第一节 一维直链共轭高分子的例子                              | 42 |
| 第二节 重复单元的表示                                   | 43 |
| 第三节 重复单元的对称性                                  | 44 |
| 第四节 重复单元等价性所构成的准对称群                           | 45 |
| 第五节 由差分方程描述的 HMO 本征方程                         | 46 |

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| 第六节 几类直链共轭高分子体系 .....                                 | 49 |
| 4.6.1 $(G)_N G'$ 类型 .....                             | 49 |
| 4.6.2 $(UI)_N U$ 类型 .....                             | 49 |
| 4.6.3 $(VJVI)_N V$ 类型 .....                           | 51 |
| 第七节 关于 $(G)_N G'$ 型的 HMO 本征方程的分解 .....                | 51 |
| 第八节 对称点的底向量分量间的关系 .....                               | 56 |
| 第九节 $(UI)_N U$ 和 $(VJVI)_N V$ 类型 .....                | 58 |
| 4.9.1 $(UI)_N U$ 和 $(VJVI)_N V$ 类型的 HMO 本征方程的分解 ..... | 58 |
| 4.9.2 示例 .....                                        | 61 |
| 第十节 图形的收缩 .....                                       | 64 |
| 第十一节 总结 .....                                         | 64 |
| 参考文献 .....                                            | 66 |
| <b>第五章 二维重复单元体系 HMO 本征方程的分解</b> .....                 | 67 |
| 第一节 二维重复单元共轭体系的分类 .....                               | 67 |
| 第二节 二维类型 II-II 共轭体系本征方程的分解 .....                      | 67 |
| 第三节 本征方程沿二个方向可分解的二维体系 .....                           | 69 |
| 5.3.1 二维方格点阵 .....                                    | 69 |
| 5.3.2 四元环和氧形成的二维共轭体系 .....                            | 71 |
| 第四节 总结 .....                                          | 74 |
| 参考文献 .....                                            | 74 |
| <b>第六章 体系的维度 导电性和边界态</b> .....                        | 76 |
| 第一节 简单的一维共轭体系 .....                                   | 76 |
| 6.1.1 直链共轭多烯 .....                                    | 76 |
| 6.1.2 $H-(N=CH-O)_N-N=CH_2$ 自由基体系 .....               | 78 |
| 第二节 二维石墨类分子(二度并苯) .....                               | 79 |
| 第三节 苯环-氧二维共轭体系 .....                                  | 82 |
| 参考文献 .....                                            | 86 |
| <b>第七章 同系物性质变化规律和端基效应</b> .....                       | 87 |
| 第一节 完整直链共轭多烯 $\pi$ 轨道的单频近似 .....                      | 87 |
| 第二节 共轭多烯的同系线性规律(光电子能谱数据分析) .....                      | 89 |
| 第三节 双连共轭体系的同系线性规律 .....                               | 91 |
| 第四节 关于相关系数的讨论 .....                                   | 92 |
| 第五节 饱和烷烃的电子结构与同系线性规律 .....                            | 93 |
| 7.5.1 完整重复单元共轭体系 $(G)_N$ 的 HMO 本征差分方程 .....           | 93 |
| 7.5.2 饱和烷烃的 $\pi$ 型基轨道 .....                          | 94 |
| 7.5.3 饱和烷烃的 $\pi$ 型电子结构和同系线性规律 .....                  | 96 |
| 参考文献 .....                                            | 99 |

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| 第八章 高碳原子簇电子结构 .....                                | 101 |
| 第一节 高碳原子簇电子结构的计算方法 .....                           | 101 |
| 8.1.1 碳原子分类与分区 .....                               | 101 |
| 8.1.2 单电子 Hamiltonian 和变分函数 .....                  | 102 |
| 8.1.3 久期方程的约化 .....                                | 102 |
| 第二节 $(I_h, I)$ 对称性高碳原子簇电子结构 .....                  | 104 |
| 8.2.1 拓扑结构 .....                                   | 104 |
| 8.2.2 $C_n(I_h, n = 60h^2)$ 的电子结构 .....            | 105 |
| 8.2.3 $C_n(I_h, n = 20h^2)$ 的电子结构 .....            | 110 |
| 8.2.4 $C_n(I, n = 20(h^2 + hk + k^2))$ 的电子结构 ..... | 119 |
| 8.2.5 稳定性规律 .....                                  | 119 |
| 参考文献 .....                                         | 123 |
| 第九章 电负性均衡方法 .....                                  | 124 |
| 第一节 引言 .....                                       | 124 |
| 第二节 能量泛函和化学势 .....                                 | 125 |
| 第三节 Kohn-Sham 方程 .....                             | 125 |
| 第四节 能量表达式和电负性 .....                                | 127 |
| 第五节 双原子分子的电负性均衡 .....                              | 128 |
| 第六节 多原子分子中的电负性均衡 .....                             | 129 |
| 第七节 原子电负性和硬度参数的标定 .....                            | 130 |
| 第八节 大分子中电荷分布的计算 .....                              | 132 |
| 第九节 基团电负性 .....                                    | 133 |
| 第十节 能量的计算 .....                                    | 138 |
| 第十一节 原子与键电负性均衡模型 .....                             | 142 |
| 9.11.1 能量表达式 .....                                 | 142 |
| 9.11.2 有效电负性及电负性均衡 .....                           | 145 |
| 9.11.3 价态电负性和硬度参数的标定 .....                         | 146 |
| 9.11.4 分子中电荷分布的直接计算 .....                          | 147 |
| 9.11.5 用 ABEEM 法计算分子的总能量 .....                     | 150 |
| 第十二节 总结 .....                                      | 155 |
| 参考文献 .....                                         | 155 |
| 第十章 生物大分子的整体电子结构和理论电导率的计算方法 .....                  | 157 |
| 第一节 概论 .....                                       | 157 |
| 第二节 数值计算方法 .....                                   | 157 |
| 第三节 ENFC 定理的数学证明 .....                             | 161 |
| 第四节 重叠二体近似与溶液环境模拟 .....                            | 171 |
| 第五节 跃迁电导率的计算方法 .....                               | 175 |
| 参考文献 .....                                         | 178 |

|                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------|-----|
| <b>第十一章 蛋白质分子的整体电子结构与理论电导率的生物学意义</b>                           | 179 |
| 第一节 概述                                                         | 179 |
| 第二节 胰岛素的整体电子结构与生物活力的关系                                         | 180 |
| 第三节 胰岛素的电导率                                                    | 187 |
| 第四节 膜上电子通道假说                                                   | 196 |
| 第五节 酶活力位置的柔软性对它们的电导率的影响                                        | 198 |
| 参考文献                                                           | 200 |
| <b>第十二章 DNA 的整体电子结构与电导率的生物学意义</b>                              | 202 |
| 第一节 概述                                                         | 202 |
| 第二节 DNA 分子传输电子的跃迁机理                                            | 203 |
| 第三节 对偶链和磷酸-戊糖骨架对 DNA 分子电导率的影响                                  | 208 |
| 第四节 基函数和相关能对 DNA 双螺旋的电导率理论计算的影响                                | 212 |
| 参考文献                                                           | 213 |
| <b>第十三章 原子-键电负性均衡融合进分子力学</b>                                   | 215 |
| 第一节 引言                                                         | 215 |
| 13.1.1 密度泛函理论与电负性均衡方法                                          | 216 |
| 13.1.2 分子力学                                                    | 219 |
| 13.1.3 密度泛函理论与分子力场的结合                                          | 226 |
| 13.1.4 模拟液态水的分子力场模型                                            | 228 |
| 第二节 ABEEM-7P 水分子模型的建立                                          | 234 |
| 13.2.1 ABEEM 单电子密度分割、分子总能量及化学势                                 | 235 |
| 13.2.2 ABEEM 模型向水分子体系推广                                        | 236 |
| 13.2.3 用 ABEEM/MM 方法建立 ABEEM-7P 水分子模型                          | 239 |
| 13.2.4 ABEEM-7P 模型参数的确定                                        | 242 |
| 第三节 ABEEM-7P 水分子力场模拟气态水分子团簇性质                                  | 244 |
| 13.3.1 单体水和二聚体水分子性质                                            | 245 |
| 13.3.2 环状水分子团簇 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ( $n = 3 \sim 6$ ) 的性质 | 250 |
| 13.3.3 六聚水低能构象的研究                                              | 256 |
| 第四节 分子动力学(MD)模拟液态水分子体系                                         | 261 |
| 13.4.1 分子动力学模拟概述                                               | 261 |
| 13.4.2 ABEEM-7P 模型的分子动力学模拟细节                                   | 270 |
| 13.4.3 298 K, 1 atm ABEEM-7P 力场模拟液态水分子体系性质                     | 271 |
| 13.4.4 ABEEM-7P 方法模拟液态水体系性质和温度的关系                              | 279 |
| 参考文献                                                           | 286 |
| <b>附录 A 泛函</b>                                                 | 295 |
| <b>附录 B 差分方程及 HMO 方程的求解</b>                                    | 297 |
| 1. 差分方程                                                        | 297 |
| 2. 用差分方程法求解 HMO 方程                                             | 298 |
| 参考文献                                                           | 304 |
| <b>附录 C <math>g_n(x)</math> 的性质</b>                            | 305 |



---

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 附录 D 关系式(2.3.9)的论证 ..... | 307 |
| 1. 符号 .....              | 307 |
| 2. 几条推理 .....            | 307 |
| 3. 应用示例 .....            | 309 |
| 参考文献 .....               | 309 |
| 附录 E 分子图形的拓扑性和收缩 .....   | 310 |
| 1. 分子图形的拓扑性 .....        | 310 |
| 2. 矩阵的分割 .....           | 310 |
| 3. 图形的收缩 .....           | 311 |
| 4. 示例 .....              | 312 |
| 参考文献 .....               | 313 |

# 第一章 概 论

## 第一节 引 言

对于一个分子,量子化学研究从微观的角度出发,考虑组成它的电子和原子核的运动状态,可以阐明和预测有关分子的静态和动态性质.这些性质包括:分子的总能量和能级,分子中的电荷分布和化学成键,电子电离势和亲合势,键能和离解能,分子光谱,分子内与分子间相互作用及反应位置与活性等等<sup>[1~7]</sup>.虽然量子化学原理和方法适用于处理任何一个分子体系,但是,在电子计算机技术如此发达的今天,要想得到精确的量子化学计算结果却只限于包含几个原子甚至几个电子的体系.因此,各种各样的经验和半经验量子化学计算方法,以及较低等级的从头计算方法或近似处理,就应运而生,并且在处理较大分子体系时仍然占有非常重要的位置<sup>[4~6, 8~10]</sup>.

本书所指的大分子体系包括:(1)有机大分子;(2)有机或无机高分子体系;(3)蛋白质分子体系.由于这些大分子体系包含众多的原子核以及为数更多的电子,不言而喻,通常的量子化学方法一般是难于应用的.本书的主要目的,就是介绍已经有所发展的针对某些大分子体系行之有效的特殊的量子化学方法,使问题的解决可以简化或适当近似,在目前的条件下比较容易实施.还要特别指出的是,某些问题的处理和解决方法还具有普遍的意义.

本书的第一章为概论,简要介绍与本书内容有关的最重要的量子化学基础,如 Hartree-Fock 自洽场分子轨道方法,密度泛函理论中的 Kohn-Sham 方程, Hückel 分子轨道(HMO)模型及某些特性指标等.

第二章讨论共轭高分子体系 HMO 本征多项式的递推表达式,从中可以找到一些本征多项式可以分解的类型.

第三章考察具有旋转轴对称的重复单元高分子体系,由于它的本征多项式可以分解,在一定条件下可以推导出某些直链体系本征多项式的分解表达式.

第四章运用差分方程方法处理一维重复单元构成的共轭高分子体系,发现和定义了其 HMO 本征方程可以分解的几大类型,给出了它们分子轨道和能级的完全分解表达式,探讨了其分解的物理背景.这种处理使用的是真实的边界条件,而不是周期性边界条件近似.第五章把第四章的结果推广应用于二维重复单元体系.

第六章把前两章的结果应用于讨论体系的维度和大小对体系导电性等性质的影响,并阐明了边界态的概念.

第七章以前面的讨论为依据,探讨有机化学中广泛存在的同系线性规律和端基效应,将其纳入较严密的量子化学基础之上.

第八章介绍高碳原子簇的电子结构研究.按分子所属点群的性质,利用其所有的群元素引入代表区和不可约表示矩阵投影算符方法,将体系的 Hamilton 进行彻底约化,建立统一的简化计算方法,并对 12 面体、8 面体、4 面体和 20 面体对称性的碳笼分子进行了系统的计

算; 在分析这些计算结果的基础上, 总结了它们的稳定性和化学活性规律. 这是在这一活跃领域新近的研究成果.

第九章在密度泛函理论基础上, 介绍电负性的精密量子力学定义, 建立修正的电负性均衡方法(MEEM)和原子与键电负性均衡方法(ABEEM), 其特点是简捷快速, 可用于讨论大分子体系电荷分布、总能量和化学反应性等问题.

第十章探讨生物大分子的整体电子结构的理论计算, 研究如何求解这个庞大而精巧的分子体系所形成的大型本征值方程. 为此, 证明了推广的负本征值定理; 应用这个定理可以从生物大分子体系导出的大型本征值方程进行数值求解.

第十一章采用第十章所建立的计算方法, 对数个天然蛋白质分子作了整体电子结构和理论电导率的计算, 从其结果概括出了蛋白质电子结构和电导率的基本特性.

第十二章用第十章所建立的计算方法对 DNA 分子片段的整体电子结构作了不同等级的量子化学从头计算, 得到了几点关于其电子结构和性质关联的重要结论.

## 第二节 Hartree-Fock 自洽场分子轨道理论

量子化学的基本问题是求解分子体系的 Schrödinger 运动方程. 在求解分子的多电子定态 Schrödinger 运动方程的诸方法中, 分子轨道理论是最简明有效的, 成为发展各种精密和近似方法的基础. 在许多方法中, Hartree-Fock 自洽场分子轨道理论占有核心的地位, 它的模型和图象清晰, 得到广泛的应用<sup>[1~11]</sup>.

### 1.2.1 Slater 行列式多电子波函数和电子总能量

一个分子, 由若干个原子核和多个电子组成, 描写其状态的波函数既是原子核坐标的函数, 也是电子坐标的函数, 求解其满足的 Schrödinger 运动方程是非常复杂和困难的, 甚至具有在目前不能完成的工作量. 幸好, 电子的质量比原子核的质量小得多, 因而相对说来, 电子的运动速度可以说比原子核快得多, 也就是说若原子核位置稍有变化, 则电子将会迅速调整位置加以适应, 从而可以认为在原子核的某一构型, 电子都有一个确定的运动状态, 这就是 Born-Oppenheimer 近似的物理基础. 在这个近似下, 把分子中电子的运动与原子核的运动分离, 在描写电子运动的波函数中原子核的坐标只以参数的形式出现, 在通常考虑分子电子运动基态时, 原子核的位置取分子的平衡几何构型.

在 Born-Oppenheimer 近似下, 设一个分子含有  $N$  个电子, 描写其运动状态的定态波函数写作为  $\Psi(1, 2, \dots, N)$ , 其中  $1, 2, \dots, N$  等, 表示  $N$  个电子的空间自旋坐标, 它所满足的定态 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\Psi(1, 2, \dots, N) = E\Psi(1, 2, \dots, N) \quad (1.2.1)$$

在上式中,  $E$  代表分子的电子总能量,  $H$  为电子运动的 Hamilton 算子, 它可以写为单电子算子  $H_1$  和双电子算子  $\hat{H}_2$  之和,

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + H_2 \quad (1.2.2)$$

其中,  $\hat{H}_1$  包括电子的动能和电子与诸原子核间吸引作用能,

$$\hat{H}_1 = \sum \left[ -\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ka}} \right] = \sum \hat{h}(k) \quad (1.2.3)$$

这里  $\hat{h}(k)$  代表关于第  $k$  个电子的算子, 包括它的动能及与诸原子核的作用, 求和  $k$  遍及所有

电子, 求和  $a$  遍及所有原子,  $Z_a$  为第  $a$  个原子核的核电荷,  $r_{ka}$  为第  $k$  个电子到第  $a$  个原子核的距离. 双电子算子  $\hat{H}_2$  代表电子间的排斥作用能,

$$\hat{H}_2 = \sum_k \sum_{l < k} \frac{1}{r_{kl}} = \sum_k \sum_{l < k} \hat{g}(k, l) \quad (1.2.4)$$

其中  $r_{kl}$  为第  $k$  个电子和第  $l$  个电子间的距离, 其间的排斥作用能用  $\hat{g}(k, l)$  表示. 如果没有特别指出, 都采用原子单位.

求解多电子体系的定态 Schrödinger 运动方程(1.2.1)式仍然是很艰巨的任务. 让我们用变分法讨论求解(1.2.1)式, 以得到电子运动的基态波函数及其能量. 简单而又有一定精确度的方法是 Hartree-Fock 自洽场分子轨道方法, 下面介绍其主要步骤和结果.

为简单清楚起见, 以一个闭壳层分子为例, 即其总电子数  $N$  为偶数,  $N=2n$ ,  $n$  为一个正整数. 如果有  $n$  个单电子空间波函数  $\varphi_i(\mathbf{r})$ ,  $i=1, 2, \dots, n$ , 称为  $n$  个分子轨道; 由每个分子轨道  $\varphi_i(\mathbf{r})$  可以构成两个自旋分子轨道  $\varphi_i(\mathbf{r})\alpha(s)$  和  $\varphi_i(\mathbf{r})\beta(s)$ , 其中  $\alpha(s)$  和  $\beta(s)$  为单电子自旋函数, 在某坐标轴上单电子自旋分别取  $\frac{1}{2}$  和  $-\frac{1}{2}$ , 所以由  $n$  个分子轨道总共可以构成  $2n=N$  个自旋分子轨道. 假设每个自旋分子轨道描写一个电子的运动, 用这  $N$  个轨道的连乘积经反对称化后描写体系的波函数, 这就是 Slater 行列式形式的多电子波函数, 具体地表达如下:

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2, \dots, N) = & \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P [\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\dots\varphi_n(N)\beta(N)] = \\ & \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) & \dots & \varphi_1(N)\alpha(N) \\ \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) & \dots & \varphi_1(N)\beta(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(1)\beta(1) & \varphi_n(2)\beta(2) & \dots & \varphi_n(N)\beta(N) \end{vmatrix} = \\ & \frac{1}{\sqrt{N!}} D |\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\dots\varphi_n(N)\beta(N)| \end{aligned} \quad (1.2.5)$$

在上式中, 第一个是用置换群元素求和的形式表达的,  $P$  代表  $N$  个字母置换群的某一个元素,  $(-1)^P$  代表元素  $P$  的字称或奇偶性, 对偶置换  $(-1)^P=1$ , 对奇置换  $(-1)^P=-1$ ; 第二个为行列式形式, 它的  $N$  行以  $N$  个自旋分子轨道为标记, 而  $N$  列用  $N$  个电子的坐标为标记; 最后一个为 Slater 行列式的简写表达式, 只写出了第二个表达式的对角线元素的乘积.

我们假设或要求在(1.2.5)式中出现的分子轨道是正交归一化的,

$$S_{ij} = \int \varphi_i^*(1)\varphi_j(1)d\tau_1 = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (1.2.6)$$

其中, 左矢和右矢为 Dirac 符号,  $\delta_{ij}$  为 Kronecker 符号. 可以容易证明, 在满足(1.2.6)式的条件下, (1.2.5)式所定义的 Slater 行列式多电子波函数是归一化的, 即

$$1 = \int \Psi^*(1, 2, \dots, N)\Psi(1, 2, \dots, N)d\tau_1 ds_1 d\tau_2 ds_2 \dots d\tau_N ds_N = \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (1.2.7)$$

其中对  $\tau_i$  和  $s_i$  的积分代表对第一个电子空间坐标和自旋坐标的积分, 余类推.

按照变分方法, 我们求解 Schrödinger 方程(1.2.1). 目前的问题是: 在满足正交归一化(1.2.6)式的条件下, 选择什么样的分子轨道  $\varphi_i$ , 以使得用其构造的 Slater 行列式波函数(1.2.5)式所对应的能量  $E$  最小. 将要看到, 这一点要求分子轨道满足 Hartree-Fock 方程.

为此,要先求出能量  $E$  用分子轨道的表达式.

由(1.2.1)式,设电子波函数采取 Slater 行列式波函数的形式,可以推出电子总能量  $E$  用下式表达(这里略去具体推导过程,如有兴趣可参阅其它参考书),

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi(1, 2, \dots, N) | H | \Psi(1, 2, \dots, N) \rangle = \\ &= \langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle = \\ &= 2 \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{i=1}^n J_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n (2J_{ij} - K_{ij}) = \\ &= 2 \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned} \quad (1.2.8)$$

应注意到,这里考虑的是一个闭壳层分子的电子基态,  $N=2n$ , 一个分子轨道有两个自旋反平行的电子占据. 上式中的符号定义如下:  $h_{ii}$  为(1.2.3)式中定义的单电子算子  $\hat{h}$  在分子轨道  $\varphi_i$  上的期望值,

$$h_{ii} = \int \varphi_i^*(1) \hat{h}(1) \varphi_i(1) d\tau_1 = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle \quad (1.2.9)$$

$J_{ij}$  和  $K_{ij}$  分别称为在分子轨道  $\varphi_i$  和  $\varphi_j$  上两个电子的 Coulomb 作用积分和交换作用积分, 简称 Coulomb 积分和交换积分,

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle \quad (1.2.10)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \quad (1.2.11)$$

有了用分子轨道表达的电子能量(1.2.8)式, 下一步就可以用变分原理推求出分子轨道所满足的方程.

### 1.2.2 分子轨道的 Hartree-Fock 方程

再回想一下我们所面临的问题: 对于一个闭壳层分子的电子基态, 用反对称化的 Slater 行列式形式的多电子波函数作变分函数, 要求构成它的分子轨道是正交归一化的, 寻求分子轨道所满足的方程(关于变分学中泛函的介绍可参见附录 A).

从变分学的角度来看, 这是一个限制或条件变分问题, 数学上用 Lagrange 不定乘因子的方法处理. 分子轨道  $\varphi_i$  是空间的函数, 电子总能量  $E$  经(1.2.8)式由包含分子轨道的某些积分表达, 这种函数的函数称之为泛函. 首先, 从能量  $E$  和分子轨道正交归一化的限制性条件(1.2.6)式做出一个辅助泛函  $G$ ,

$$G = E - 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} S_{ij} \quad (1.2.12)$$

对于每个正交归一化条件(1.2.6)式  $S_{ij} = \delta_{ij}$ , 引入一个 Lagrange 待定常数  $\epsilon_{ij}$ , 共有  $n^2$  个, 上式左端的因子 2 是为了后面方程表达得简便而选择引入的. 把  $E$  的表达式代入上式就得

$$G = 2 \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) - 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} S_{ij} \quad (1.2.13)$$

其中, 所有求和指标都是对  $n=N/2$  个分子轨道进行的.

变分学严格证明, 能量泛函  $E$  在限制性条件(1.2.6)下的极值点, 恰好等于辅助泛函  $G$  的极值点. 在极值点, 要求辅助泛函  $G$  的变分  $\delta G$  在一级近似下为零,

$$\delta G = 0 \quad (1.2.14)$$

考虑所有分子轨道  $\varphi_i$  改变一个无穷小量  $\delta\varphi_i$ , 由此导致的辅助泛函  $G$  的相应变化为

$$\delta G = 2 \sum \delta h_{ii} + \sum \sum (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij} - 2\varepsilon_{ij}\delta S_{ij}) \quad (1.2.15)$$

其中

$$\begin{aligned} \delta h_{ii} &= \int \delta\varphi_i^*(1)\hat{h}(1)\varphi_i(1)d\tau_1 + \int \varphi_i^*(1)\hat{h}(1)\delta\varphi_i(1)d\tau_1 \\ \delta J_{ij} &= \int \delta\varphi_i^*(1)\hat{J}_j(1)\varphi_j(1)d\tau_1 + \int \delta\varphi_j^*(1)\hat{J}_i(1)\varphi_i(1)d\tau_1 + \\ &\quad \int \varphi_i^*(1)\hat{J}_j(1)\delta\varphi_i(1)d\tau_1 + \int \varphi_j^*(1)\hat{J}_i(1)\delta\varphi_j(1)d\tau_1 \\ \delta K_{ij} &= \int \delta\varphi_i^*(1)\hat{K}_j(1)\varphi_j(1)d\tau_1 + \int \delta\varphi_j^*(1)\hat{K}_i(1)\varphi_i(1)d\tau_1 + \\ &\quad \int \varphi_i^*(1)\hat{K}_j(1)\delta\varphi_i(1)d\tau_1 + \int \varphi_j^*(1)\hat{K}_i(1)\delta\varphi_j(1)d\tau_1 \\ \delta S_{ij} &= \int \delta\varphi_i^*(1)\varphi_j(1)d\tau_1 + \int \varphi_i^*(1)\delta\varphi_j(1)d\tau_1 \end{aligned}$$

其中的 Coulomb 算子  $J_j$  和交换算子  $\hat{K}_j$  分别定义为

$$J_j(1) = \int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) d\tau_2 \quad (1.2.16)$$

$$\hat{K}_j(1)\varphi_i(1) = \left[ \int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) d\tau_2 \right] \varphi_j(1) \quad (1.2.17)$$

注意到算子  $\hat{K}_j(1)$  不能像  $\hat{J}_j(1)$  那样简单地定义, 必须作用到一个轨道  $\varphi_i(1)$  上, 才能表现出它的交换作用的本质.

把  $\delta h_{ii}$  诸式代入 (1.2.15) 式, 变分  $\delta G$  就表达为与  $\delta\varphi^*$  有关的部分及与  $\delta\varphi$  有关的部分之和, 这两部分是互为共轭的, 可以简捷表达为

$$\delta G = 2 \sum_i \int \delta\varphi_i^* \left[ \hat{h} + \sum (2\hat{J}_i - \hat{K}_i - \varepsilon_{ii}) \right] \varphi_i d\tau + \text{复共轭部分} \quad (1.2.18)$$

由于  $\delta\varphi^*$  和  $\delta\varphi$  贡献的部分是可以分别独立变分的, 令  $\delta G=0$  时, 相当于要求这两部分的贡献分别都等于零 (这类似于一个复数等于零时其实部和虚部皆为零). 实质上, 容易验证 (1.2.18) 式中右端两部分为零所要求的条件恰好是等价的. 于是, 辅助泛函  $G$  或能量  $E$  在限制条件下有极值点的要求为

$$\sum_i \int \delta\varphi_i^* \left\{ \left[ \hat{h} + \sum (2\hat{J}_i - \hat{K}_i - \varepsilon_{ii}) \right] \varphi_i \right\} d\tau = 0 \quad (1.2.19)$$

由于  $\delta\varphi^*$  是可以任意变化和取值的, 所以在上述求和中每一个  $\{ \}$  括号中的物理量必须为零才使上式得以满足, 即有

$$\left[ \hat{h} + \sum (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \right] \varphi_i = \sum \varepsilon_{ii} \varphi_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.2.20)$$

这就是  $n$  个分子轨道  $\varphi_i$  满足的  $n$  个单电子微分方程, 它们是耦合在一起的, 方括号中的量称为 Hartree-Fock Hamilton 算子, 用  $\hat{h}^F$  表示,

$$\hat{h}^F = \hat{h} + \sum (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (1.2.21)$$

从而, 方程 (1.2.20) 简化写作

$$\hat{h}^F \varphi_i = \sum \varepsilon_{ii} \varphi_i \quad (1.2.22)$$

可以证明, 由 Lagrange 待定因子  $\varepsilon_{ii}$  组成的矩阵是厄米矩阵, 对分子轨道  $\varphi_i$  作一个酉变

换时体系的能量  $E$  (1.2.8) 式保持不变,酉变换后的分子轨道仍是满足要求的解,也就是说分子轨道的选择不是惟一的. 我们选择一个这样的酉变换,它恰好使  $\epsilon_{ij}$  构成的厄米矩阵对角化,即变换后  $\epsilon_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}$ , 这使方程组 (1.2.22) 式成为

$$\hat{h}^F \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.2.23)$$

这组方程通称为 Hartree-Fock 方程,其中的  $\varphi_i$  称为正则分子轨道,通常简称为分子轨道. 虽然 Hartree-Fock 方程形式上像一个简单的本征值方程,但由于算子  $\hat{h}^F$  中隐含着依赖于分子轨道  $\varphi_i$  (见 (1.2.21), (1.2.16) 和 (1.2.17) 式), 从而一般只能采用自洽的方法求解. 这个方法本质上是一个尝试和逼近的过程: 先取一组近似的分子轨道  $\varphi_i'$  (一般由其它半经验近似方法求得), 代入算子  $\hat{J}_j$  和  $\hat{K}_j$  的表达式 (1.2.16) 和 (1.2.17), 再从 (1.2.21) 式确定出第一轮近似的 Hartree-Fock 算子, 应用于求解 Hartree-Fock 方程 (1.2.23); 从这个求解中得到新的分子轨道  $\varphi_i''$ , 一般说来它们不同于原来出发时的  $\varphi_i'$ , 把  $\varphi_i''$  作为新的近似分子轨道, 用于第二轮的近似计算; 如此循环往复, 直至进一步迭代时, 分子轨道或分子轨道能量不再变化时为止 (实际上, 只收敛到满足一定的要求时为止), 于是就说, 这些分子轨道与它们所产生的势场自洽, 而全部过程称为自洽场方法.

Hartree-Fock 自洽场分子轨道理论, 是研究分子电子结构的最重要的基本方法, 是现代化学键理论的基本出发点; 许多更精密的量子化学计算方法, 如包含组态相互作用的计算, 包含多体微扰理论的计算等, 都是建立在先进行 Hartree-Fock 自洽场分子轨道计算基础之上的, 可统称为 Hartree-Fock 后的计算方法. 自然, 也有许多半经验量子化学方法, 是从 Hartree-Fock 方法的近似处理而演化出来的. 这些内容, 未列入本书范围.

### 第三节 密度泛函理论中的 Kohn-Sham 方程

近些年来, 密度泛函理论 (Density Functional Theory) 的研究, 不仅使其在概念和理论表述上更加精确和严谨, 而且已应用到某些具体的领域, 受到人们的重视<sup>[12]</sup>. 密度泛函理论的原始模型是原子中电子密度分布的 Thomas-Fermi 统计模型, 它的理论基石是 Hohenberg-Kohn 定理<sup>[13]</sup>. 在密度泛函理论中, 对于电子体系的描写, 使用电子密度作为基本变量, 而不像通常理论那样使用电子数目和外势场做基本变量. 按照这个理论, 电子密度决定着体系基态的波函数和体系的所有其它电子性质. 直接求解密度泛函理论的方程是困难的, 且结果也不理想, 通常对理论中的各种泛函做近似处理. 对于分子体系的研究和应用, 把单电子轨道引进密度泛函理论是关键性的一步, 建立了 Kohn-Sham 方程, 为其实际运算和应用打开了大门<sup>[14]</sup>.

按照密度泛函理论, 一个分子的电子基态的能量可以由求密度泛函  $E[\rho]$  的极小而获得, 其中  $\rho(\mathbf{r})$  是体系的单电子密度. 借助于电子密度  $\rho(\mathbf{r})$ , 体系的能量可以写为<sup>[12,13]</sup>

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (1.3.1)$$

其中  $T_s[\rho]$  为具有密度  $\rho(\mathbf{r})$  的基态的无相互作用电子气的动能,  $E_{xc}[\rho]$  为体系的交换-相关能,  $V(\mathbf{r})$  为电子体系所受的外势场, 如分子中原子核体系所形成的势场, 公式 (1.3.1) 中的第四项为电子间的 Coulomb 排斥能, 最后一项为原子核间的排斥能. Kohn 和 Sham 证明,  $E[\rho]$  对于密度  $\rho(\mathbf{r})$  的求极小, 可由以下过程完成: 引入的单电子轨道满足以下的 KS 方程,

$$\hat{H}\psi_i(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.3.2)$$

且体系(设电子数  $N$  为偶数)的单电子密度表示为

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.3.3)$$

其中要求轨道间是正交归一化的, 即

$$\langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle = \delta \quad (1.3.4)$$

$V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  是 KS 有效定域势场,

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (1.3.5)$$

这里  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \delta E_{\text{xc}}[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r})$ , 即  $E_{\text{xc}}[\rho]$  对  $\rho(\mathbf{r})$  的泛函微商,  $V(\mathbf{r})$  是所有原子核提供的势场.

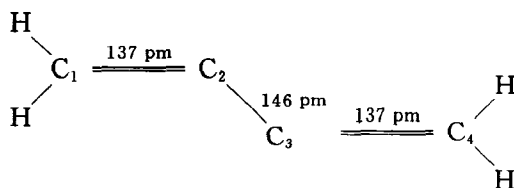
必须指出, 由密度泛函理论得到的 KS 方程(1.3.2), 论述过程是严格的. 方程(1.3.2)容纳了  $N$  个电子体系的交换作用能和电子相关作用能, 虽然它表面上类似于众所熟知的分子轨道理论中的 Hartree-Fock 方程, Kohn-Sham 方程(1.3.1~5)也只能用自洽的方法求解, 这是由于在方程(1.3.2)的有效势  $V_{\text{eff}}$  也依赖于单电子密度  $\rho(\mathbf{r})$ . 首先, 寻找一个近似的或猜想的单电子密度  $\rho(\mathbf{r})$ , 用以由公式(1.3.5)建造  $V_{\text{eff}}$ , 然后将其代入方程(1.3.2)求解可以得到一组 Kohn-Sham 轨道  $\psi_i$ , 用这组轨道由公式(1.3.3)构造一个新的单电子密度  $\rho(\mathbf{r})$ , 再开始新一轮的上述过程; 如此迭代下去, 直至达到两次邻近的迭代结果满足所要求的接近度为止. 原则上说, Kohn-Sham 方程求解得到的是精确的单电子密度, 而由其轨道  $\psi_i$  构造的单 Slater 行列式波函数不能描写体系的电子状态. 这一点与 Hartree-Fock 方法不同, 应该特别加以注意. 也就是说, 密度泛函理论的 Kohn-Sham 方程以单电子密度为出发点或基本变量, 而 Hartree-Fock 方程则以单电子分子轨道或波函数为基础, 求解的是通常的定态 Schrödinger 方程.

#### 第四节 HMO 模型

前两节介绍的 Hartree-Fock 和 Kohn-Sham 方法, 是关于分子电子结构比较精密的处理. 在讨论大分子体系时, 这两种方法不仅需要花费大量的计算时间(甚至很难或无法进行), 而且为获得定性或半定量的电子结构图象时也没有必要. 为此, 发展了一系列经验和半经验的量子化学方法, 以讨论某些体系的电子结构问题. 在这些方法中, HMO 模型占有重要的地位, 主要是由于它被提出得早和发展较快, 模型又简单直观, 便于阐述基本概念和原理, 又有相当广泛的应用<sup>[15~19]</sup>.

HMO (Hückel Molecular Orbital) 分子轨道理论主要考虑处理共轭分子的  $\pi$  电子体系. 这里以丁二烯为例, 简述 HMO 模型的基本概念和原理.

反式丁二烯是一个平面型分子, 其分子结构式写为





其中,  $C_1$  和  $C_2$  间以及  $C_3$  和  $C_4$  间的键长均为 137 pm, 而  $C_2$  和  $C_3$  间的键长为 146 pm, 但它仍小于烷烃中 C—C 单键的键长 156 pm. 通常人们说,  $C_1$  和  $C_2$  间以及  $C_3$  和  $C_4$  间各有一个  $\sigma$  键和一个  $\pi$  键, 两个  $\pi$  键之间有共轭作用, 所以  $C_2$  和  $C_3$  间的距离也比标准的 C—C 单键短些. 从理论上说, 丁二烯的  $\sigma$  电子轨道关于分子平面对称的, 而  $\pi$  电子轨道关于此平面是反对称的, 描写两种轨道的波函数是正交的, 可以分离的. 并且,  $\pi$  轨道上的电子能量较高, 处于某种价电子的位置, 从而可以把内层电子和  $\sigma$  电子同原子核一起看成为  $\pi$  电子运动的原子实或分子骨架. 简单的 HMO 理论就是以处理  $\pi$  电子体系为出发点的. 具体地说, 每一个 C 原子用 3 个价电子形成分子平面上的三个  $\sigma$  键轨道, 所用的轨道为通常所说的  $sp^2$  杂化轨道 ( $2s$ ,  $2p_x$  和  $2p_y$  轨道); 这样每个碳原子只剩下一个电子在  $2p_z$  轨道参加所谓的  $\pi$  成键作用. 当形成分子时, 如同简单的 Slater 原子轨道理论一样, 设每个  $\pi$  电子的运动可以用一个分子轨道  $\psi$  来描写, 而单电子 Hamilton 算子包含着单电子的动能, 原子实或分子骨架提供的势场以及其它  $\pi$  电子给予的平均势场的作用. 如此, 描写  $\pi$  电子在分子骨架上运动的单电子 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.4.1)$$

其中  $\hat{H}$  为单电子 Hamilton 算子,  $\psi_i$  为第  $i$  个分子轨道波函数,  $\epsilon_i$  为其对应的分子轨道能量. 在 Hückel 分子轨道(HMO)理论中, 单电子 Hamilton 算子只是一个抽象的形式, 没有具体的表达式, 从它引出的积分或矩阵元只是以参数的形式存在.

通常, 为求解方程(1.4.1), 把分子轨道写成为原子轨道的线性组合, 每个参与共轭的原子提供一个原子轨道(对 C, N, O 等原子), 此即为 LCAO 近似:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{\mu i} \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (1.4.2)$$

其中  $\varphi_{\mu}$  为座落在第  $\mu$  个原子上参与共轭的轨道, 约定为垂直分子平面的  $p_z$  轨道. 把(1.4.2)式代入(1.4.1)式, 右乘以  $\varphi_{\mu}^*$ , 然后对整个单电子空间积分, 得到本征方程

$$\sum (H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N; \mu = 1, 2, \dots, N \quad (1.4.3)$$

也就是说, 对每个分子轨道  $i$ , 有  $N$  个关于系数  $C_{\nu i}$  的方程,  $N$  为参与共轭的原子轨道的数目, 对丁二烯  $N=4$ . 一旦知道了分子轨道能量  $\epsilon_i$ , 就可以求解这  $N$  个联立方程, 从而得到相应的组合系数  $C_{\nu i}$ , 分子轨道  $\psi_i$  由公式(1.4.2)也就确定了. 在方程(1.4.3)中, 其中的  $S_{\mu\nu}$  和  $H_{\mu\nu}$  分别代表重叠积分和 Hamilton 算子  $H$  的矩阵元,

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle \quad (1.4.4)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) H \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle \varphi_{\mu} | H | \varphi_{\nu} \rangle \quad (1.4.5)$$

为了表达更为简洁, 采用向量与矩阵的形式, 称所选的一组原子轨道  $\varphi_{\mu}$  为基函数, 并用一个行向量  $\Phi$  表示, 则(1.4.2)的分子轨道可表示为

$$\psi_i = (\varphi_1 \quad \varphi_2 \quad \dots \quad \varphi_N) \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{Ni} \end{pmatrix} = \Phi C_i \quad (1.4.6)$$

其中  $C_i$  代表由组合系数  $C_{\nu i}$  所组成的列向量. 因而可以等价地说, 选定了基向量  $\Phi$ , 分子轨道则用列向量  $C_i$  表示. (1.4.6)式对每个分子轨道都适用, 把所有分子轨道合并写在一起可有