

四川大學出版社



# 量子化学

4.12

分子的电子结构理论中从头算方法的进展

F·席费尔 著

唐作华 秦自明 译

# 量子化学

分子的电子结构理论中  
从头算方法的进展

Henry F. 席费尔 III 编  
唐作华 秦自明 译  
田安民 校

四川大学出版社

1988年·成都

## 内 容 简 介

本书是美国 Berkeley 加州大学著名量子学家 Schaefer 教授编写的一本评论性文摘汇编。书中列出量子化学从头算方法研究中有重大影响的 149 篇文献，并写出了评论性介绍。它对于从事量子化学理论和应用的教师、研究人员是一本很有学术价值的参考书，对于化学、物理及有关专业的研究生学习较高级量子化学理论课程也是一本有益的文献资料。

Henry F. Schaefer III

## Quantum Chemistry

The development of ab initio methods in molecular  
electronic structure theory

Clarendon Press, Oxford 1984

## 量 子 化 学

分子的电子结构理论中从头算方法的进展

Henry F. 席费尔 III 编

唐作华 秦自明 译

田安民 校

四川大学出版社出版 (四川大学内)

四川省新华书店发行 四川大学印刷厂印刷

开本: 787×1092毫米 1/32 1988年2月第一版

印张: 6.18 1988年2月第一次印刷

字数: 120千 印数: 0001—2000册

ISBN 7-5614-0088-8/O·20 定价: 1.04元

## 前 言

量子化学诞生60年来,在各方面均有突飞猛进的发展,对推动科学、特别是化学的前进作出了举世瞩目的贡献。这门学科的文献资料已经十分丰富,以分子的电子结构理论研究而言,就已积累了数以千计有价值的论文。八十年代的量子化学研究者要想一一细读这些论文自然是不可能的,而且也似无必要。因此从中选编一份优秀著作的文献目录并编写出有一定权威性的评论性介绍,是十分有益的。Schaefer教授正好在这方面做了很有意义的工作。他以量子化学从头计算方法的发展和线索,挑选了在分子的电子结构理论研究中具有重要推动作用的149篇文献,逐一写出了评论性摘要和注释,并将它们汇集成本书。它是一本高学术水平的科学著作,阅读此书将大大有助于对量子化学理论研究的发展和现状有扼要而系统的了解,这对量子化学的研究和教学是很有好处的。

去年我曾去美国 Berkeley 加州大学化学系 Schaefer 教授的实验室作过短暂访问。他和他所领导的研究集体在当代量子化学前沿所从事的卓有成效的高水平研究工作给我留下了很深刻的印象。在进行学术交流过程中 Schaefer 教授的博士后和研究生们不时向我提到、本书对他们的学习和研究有很大的启迪作用。

本书既可作为从事量子化学理论和应用研究学者的一本

很有价值的参考资料，又可作为化学、物理及相关专业研究生学习较高级量子化学课程的纲要。

本书中第70条文摘以前的内容由唐作华副教授翻译，第71条以后由秦自明老师翻译。

在翻译和出版本书的过程中得到了鄢国森教授的关怀和鼓励，四川大学化学系量子化学研究组的同事们和研究生们也给了很大支持和帮助，在此谨表衷心的感谢。

由于我们的水平有限，疏漏和讹错之处在所难免，敬请读者批评指正。

田安民 1987年9月10日

于四川大学华西新村

## 序 言

十一年前，作者写过一本专著，《原子和分子的电子结构：严格的量子力学计算结果的概述》。在1972年出版时，大多数实验化学家还未意识到，分子的电子结构理论的从头算方法能够给大量的化学问题提供可靠的预测。当各种各样的量子力学方法能应用于  $\text{XeF}_6$ 、甘菊环烃和鸟嘌呤——胞嘧啶碱基对、那样大的体系时，我的许多在 Berkeley 的同事们都表示惊讶。同样，当某些最简单的多原子分子（例如亚甲基）理论能成功地对最成熟的实验光谱研究提出挑战性的见解时，也产生了类似的震惊。

十年之后，上述情况几乎颠倒过来了。在“第三代量子化学”[W. G. Richards, *Nature* 278, 507 (1979)] 的开头部份就提到了一些这方面的情况，其中之一是电子结构理论家已能成功地获得著名实验家在实验室才能得到的结果。在上述引文中 Richards 所提及的，用理论和实验密切配合以阐释三重乙炔光谱就是一例。在一定程度上说，孤立地从哪一个方面，都不能对三重态乙炔光谱作出解释。

从头算方法正在化学中引起变革的另一个标志是很多高级实验化学家或多少地放弃了实验室的究研计划，而倾向于量子力学的研究。或在多数情况下，这种由实验转向理论已是十分成功的，因为实验化学家了解他们实验设备的灵巧性，使得他们愿意用很多时间来深入研究从头算领域中所采

用的理论方法。

然而，大多数电子结构理论应用者并不是专职理论家，更确切地说是实验家，他们也绝不可能花一年或两年时间成为这个领域内的专家。不过正是这批人，在未来十年内将以最快的速度成长起来。这种现象对整个分子量子力学来说应视为最大的胜利，同时又是最大的威胁。理论工作的目标是显而易见的，因为自1930年以来，大多数电子结构理论家的主攻方向都是发展易适用于各类化学问题的方法。

不过，必须承认从头算方法应用于化学问题还有很大的困难。当一个实验家把他的最新化合物放入研究室的核磁共振仪时，至少他有理由断定产生的是核磁共振谱。他必须加以注意的是，核磁共振谱只适用单一化合物，而不是混合物，但是化学家已学会了如何处理这类疑难问题。相比之下，若采用标准的量子力学程序（例如Gauss 70）进行计算就是一件容易的事情，但是会把无意义的计算结果作为输出收集起来。事实上，已发表在化学文献上的计算工作中，有错误者数以百计，这样说也许并非夸张。对这种情况有一句讽刺性的挖苦话：“进行几个分子轨道的计算并不能成为一名电子结构理论家，正如有人想常在自己车库里睡觉就能把他（或她）变成一辆汽车一样”（无名氏，1981）。

依作者所见，遏制上述这种厄运的最好办法是，实施强有力的理论教育计划。本书是应我的研究生和博士后们的请求，按理论化学中从头算法的历史，在 Berkeley 大学所作的一次非正式讲演。我最初以为这个讲演在一小时内就能完成，但后来发现只能概括到1965年那样一段短的时期。当作完第一次讲演时，有几位同事就要求索取我所查阅过的原始

文献。无疑，追索开拓性证文（显然不完全）的顺序，对讨论分子量子力学中从头算方法的由来，可以说是一条有益的途径。

当实验化学家用电子结构理论以帮助解释实验室测定的大量光谱时，希望这本集子对他们有所裨益。为此，只用一天时间就能浏览全书，如果没有我的工作，读者会花很大力气反复研究书中所列的原始文献。实际上，原打算以翻印的形式出版全部编选的论文，然而罗列出部分开拓性论文就接近 150 篇，显然，这种做法会成为一册过分冗长而价昂的书。因此，最初分发给我的研究小组成员的手稿，只选印了原始文献的第一页（大体上是摘要和引言）。

本书除摘要之外，还给每篇论文以扼要的评注，其中一些对研究工作有重要价值的文章，我们还以一定的篇幅特别予以介绍。最后，未完善之处只有待本书再版时补遗了。细读这些评注会使读者明瞭，本书的重点是研究方法，而不是研究个别的化学问题。编选在此的论文，不是介绍新颖而重要的方法，就是说明已有方法在研讨各种化学现象时如何有效（或不足）。值得指出的是，有些论文是如此著名（例如，Hartree、Slater、Fock、Mulliken、Heitler、London、Brilouin 和 Koopmans 的论文），以致正确评价其内容似乎是画蛇添足。

最后，我恳求我的同事们——专职结构理论家们谅解。开拓性论文和优秀论文都是重要的论文，它们之间的差别难以区分和极不显明。因此，要从一千多篇对研究工作有很大助益的论文中选出 150 篇是一件非常困难的事。我已经征求了很多同事的意见，当我担负起主观地编选本书所介绍的

论文的职责时，在此，仅以无记名方式感谢他们。即使本书第二版时，也需要认真考虑这些意见。

我对Carol Hacker 夫人为手稿打字，Douglas J. FOX 博士和 Russell M. Pitzer 教授仔细阅读手稿表示感谢。对我的研究小组内的其他成员的宝贵意见也一并致谢。

席费尔(H. F. Schaefer Ⅲ)

1983年6月于Berkeley

## 前 言

量子化学诞生60年来,在各方面均有突飞猛进的发展,对推动科学、特别是化学的前进作出了举世瞩目的贡献。这门学科的文献资料已经十分丰富,以分子的电子结构理论研究而言,就已积累了数以千计有价值的论文。八十年代的量子化学研究者要想一一细读这些论文自然是不可能的,而且也似无必要。因此从中选编一份优秀著作的文献目录并编写出有一定权威性的评论性介绍,是十分有益的。Schaefer教授正好在这方面做了很有意义的工作。他以量子化学从头计算方法的发展和建立为线索,挑选了在分子的电子结构理论研究中具有重要推动作用的149篇文献,逐一写出了评论性摘要和注释,并将它们汇集成本书。它是一本高学术水平的科学著作,阅读此书将大大有助于对量子化学理论研究的发展和现状有扼要而系统的了解,这对量子化学的研究和教学是很有好处的。

去年我曾去美国 Berkeley 加州大学化学系 Schaefer 教授的实验室作过短暂访问。他和他所领导的研究集体在当代量子化学前沿所从事的卓有成效的高水平研究工作给我留下了很深刻的印象。在进行学术交流过程中 Schaefer 教授的博士后和研究生们不时向我提到、本书对他们的学习和研究有很大的启迪作用。

本书既可作为从事量子化学理论和应用研究学者的一本

很有价值的参考资料，又可作为化学、物理及相关专业研究生学习较高级量子化学课程的纲要。

本书中第70条文摘以前的内容由唐作华副教授翻译，第71条以后由秦自明老师翻译。

在翻译和出版本书的过程中得到了鄢国森教授的关怀和鼓励，四川大学化学系量子化学研究组的同事们和研究生们也给了很大支持和帮助，在此谨表衷心的感谢。

由于我们的水平有限，疏漏和讹错之处在所难免，敬请读者批评指正。

田安民 1987年9月10日

于四川大学华西新村

## 序 言

十一年前，作者写过一本专著，《原子和分子的电子结构：严格的量子力学计算结果的概述》。在1972年出版时，大多数实验化学家还未意识到，分子的电子结构理论的从头算方法能够给大量的化学问题提供可靠的预测。当各种各样的量子力学方法能应用于  $\text{XeF}_6$ 、甘菊环烃和鸟嘌呤——胞嘧啶碱基对、那样大的体系时，我的许多在 Berkeley 的同事们都表示惊讶。同样，当某些最简单的多原子分子（例如亚甲基）理论能成功地对最成熟的实验光谱研究提出挑战性的见解时，也产生了类似的震惊。

十年之后，上述情况几乎颠倒过来了。在“第三代量子化学”[W. G. Richards, *Nature* 278, 507 (1979)] 的开头部份就提到了一些这方面的情况，其中之一是电子结构理论家已能成功地获得著名实验家在实验室才能得到的结果。在上述引文中 Richards 所提及的，用理论和实验密切配合以阐释三重乙炔光谱就是一例。在一定程度上说，孤立地从哪一个方面，都不能对三重态乙炔光谱作出解释。

从头算方法正在化学中引起变革的另一个标志是很多高级实验化学家或多少地放弃了实验室的究研计划，而倾向于量子力学的研究。或在多数情况下，这种由实验转向理论已是十分成功的，因为实验化学家了解他们实验设备的灵巧性，使得他们愿意用很多时间来深入研究从头算领域中所采

用的理论方法。

然而，大多数电子结构理论应用者并不是专职理论家，更确切地说是实验家，他们也绝不可能花一年或两年时间成为这个领域内的专家。不过正是这批人，在未来十年内将以最快的速度成长起来。这种现象对整个分子量子力学来说应视为最大的胜利，同时又是最大的威胁。理论工作的目标是显而易见的，因为自1930年以来，大多数电子结构理论家的主攻方向都是发展易适用于各类化学问题的方法。

不过，必须承认从头算方法应用于化学问题还有很大的困难。当一个实验家把他的最新化合物放入研究室的核磁共振仪时，至少他有理由断定产生的是核磁共振谱。他必须加以注意的是，核磁共振谱只适用单一化合物，而不是混合物，但是化学家已学会了如何处理这类疑难问题。相比之下，若采用标准的量子力学程序（例如Gauss 70）进行计算就是一件容易的事情，但是会把无意义的计算结果作为输出收集起来。事实上，已发表在化学文献上的计算工作中，有错误者数以百计，这样说也许并非夸张。对这种情况有一句讽刺性的挖苦话：“进行几个分子轨道的计算并不能成为一名电子结构理论家，正如有人想常在自己车库里睡觉就能把他（或她）变成一辆汽车一样”（无名氏，1981）。

依作者所见，遏制上述这种厄运的最好办法是，实施强有力的理论教育计划。本书是应我的研究生和博士后们的请求，按理论化学中从头算法的历史，在 Berkeley 大学所作的一次非正式讲演。我最初以为这个讲演在一小时内就能完成，但后来发现只能概括到1965年那样一段短的时期。当做完第一次讲演时，有几位同事就要求索取我所查阅过的原始

文献。无疑，追索开拓性证文（显然不完全）的顺序，对讨论分子量子力学中从头算方法的由来，可以说是一条有益的途径。

当实验化学家用电子结构理论以帮助解释实验室测定的大量光谱时，希望这本集子对他们有所裨益。为此，只用一天时间就能浏览全书，如果没有我的工作，读者会花很大力气反复研究书中所列的原始文献。实际上，原打算以翻印的形式出版全部编选的论文，然而罗列出部分开拓性论文就接近 150 篇，显然，这种做法会成为一册过分冗长而价昂的书。因此，最初分发给我的研究小组成员的手稿，只选印了原始文献的第一页（大体上是摘要和引言）。

本书除摘要之外，还给每篇论文以扼要的评注，其中一些对研究工作有重要价值的文章，我们还以一定的篇幅特别予以介绍。最后，未完善之处只有待本书再版时补遗了。细读这些评注会使读者明瞭，本书的重点是研究方法，而不是研究个别的化学问题。编选在此的论文，不是介绍新颖而重要的方法，就是说明已有方法在研讨各种化学现象时如何有效（或不足）。值得指出的是，有些论文是如此著名（例如，Hartree、Slater、Fock、Mulliken、Heitler、London、Brillouin 和 Koopmans 的论文），以致正确评价其内容似乎是画蛇添足。

最后，我恳求我的同事们——专职结构理论家们谅解。开拓性论文和优秀论文都是重要的论文，它们之间的差别难以区分和极不显明。因此，要从一千多篇对研究工作有很大助益的论文中选出 150 篇是一件非常困难的事。我已经征求了很多同事的意见，当我担负起主观地编选本书所介绍的

论文的职资时，在此，仅以无记名方式感谢他们。即使本书第二版时，也需要认真考虑这些意见。

我对Carol Hacker 夫人为手稿打字，Douglas J. FOX 博士和 Russell M. Pitzer 教授仔细阅读手稿表示感谢。对我的研究小组内的其他成员的宝贵意见也一并致谢。

席费尔(H. F. Schaefer Ⅲ)

1983年6月于Berkeley

## 从头算分子的电子结构方法中 部份开拓性论文目录

排列顺序首先是按年代，然后按期刊（期刊以字母顺序列出），最后，在每一期刊年代内列出刊载的页码。请注意，这种排列方式，可能与原论文的收稿日期不一致。

### 1928年

- 1、E. A. Hylleraas, 基态氦原子, *Z. Physik*, **48**, 469.

### 1933年

- 2、H. M. James 和 A. S. Coolidge, 氢分子的基态, *J. Chem. Phys.* **1**, 825.

### 1934年

- 3、C. Møller 和 M. S. Plesset, 多电子体系近似处理的注释, *Phys. Rev.* **46**, 618.

### 1939年

- 4、D. R. Hartree, W. Hartree 和 B. Swirles, 包含组态交换和叠加的自洽场, 关于氧的一些计算结果, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **A238**, 229.

### 1940—1950年

- 5、M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro 和 T. Kimura,

分子积分表, Maruzen, Tokyo, 1955.

- 6、S. F. Boys, 电子波函数。I、计算任何分子体系稳定态的一般方法, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A200**, 542.
- 7、S. F. Boys, 电子波函数。II、铍原子基态的计算, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A201**, 125.

#### 1951年

- 8、K. Ruedenberg, 有益于计算分子结构的双中心积分之研究: II、双中心交换积分, *J. Chem. Phys.* **19**, 1459.
- 9、C. C. J. Roothaan, 分子轨道理论的新进展, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69.

#### 1952年

- 10、G. R. Taylor 和 R. G. Parr, 组态叠加: 氢原子, *Proc. U. S. Natl. Acad. Sci.* **38**, 154.
- 11、R. G. Parr 和 B. L. Crawford, 价键理论中量子力学方法的全美科学院会议, *Proc. U. S. Natl. Acad. Sci.* **38**, 547 (Shelter Island).

#### 1954年

- 12、J. A. Pople 和 R. K. Nesbet, 自由基的自洽场轨道, *J. Chem. Phys.* **22**, 571.

#### 1955年

- 13、H. Shull 和 P. O. Löwdin, 氢的自然旋轨道, *J.*

*Chem. Phys.* **23**, 1565。

- 14、P. O. Löwdin, 多粒子体系的量子理论。I、用密度矩阵作物理解释, 自然自旋轨道和组态相互作用法中的收敛问题, *Phys. Rev.* **97**, 1474。
- 15、R. K. Nesbet, 轨道理论中的组态相互作用, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A230**, 312。

#### 1956年

- 16、S. F. Boys, G. B. Cook, C. M. Reeves 和 I. Shavitt, 分子结构的自动化基本计算, *Nature (Lond.)* **178**, 1207。

#### 1957年

- 17、J. Miller, R. H. Friedman, R. P. Hurst 和 F. A. Matsen,  $\text{LiH}$  和  $\text{BeH}^+$  的电子能量, *J. Chem. Phys.* **27**, 1385。

#### 1958年

- 18、C. L. Pekeris, 二电子原子的基态, *Phys. Rev.* **112**, 1649。

#### 1959年

- 19、P. O. Löwdin, 多电子量子力学中的相关问题。I、各种近似方法的评论和某些流行概念的讨论, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207。
- 20、R. S. Mulliken 和 C. C. J. Poothaan, 分子量子力学的突破口和前景, *Proc. U.S. Natl. Acad. Sci.* **45**, 394。

### 1960年

21. A. P. Mclean,  $C_2H_2$  和  $CO_2$  的 LCAO—MO—SCF 基态计算, *J. Chem. Phys.* **32**, 1595.
22. E. R. Davidson,  $H_2$  的第一激发态  $^1\Sigma_g^+$ . 双重极小问题, *J. Chem. Phys.* **33**, 1777.
23. R. E. Watson, 铍原子的近似波函数, *Phys. Rev.* **119**, 170.
24. C. C. J. Roothaan, 开壳层电子体系的自洽场理论, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179.
25. B. J. Ransil, 分子结构研究。I、双原子分子的计算概况, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 239.
26. R. K. Nesbet, 在 RIAS 和 Boston 大学的双原子分子研究项目, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 272.
27. S. F. Boys 和 G. B. Cook, 纯量子论预测化学现象中的数学问题, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 285.
28. J. M. Foster 和 S. F. Boys,  $CH_2$  构型大小的量子变分计算, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 305.

### 1961年

29. O. Sinanoglu, 原子和分子的多电子理论, *Proc. U. S. Natl. Acad. Sci.* **47**, 1217.

### 1962年

30. I. Shavitt 和 M. Karplus, 分子量子力学中的多中心积分, *J. Chem. Phys.* **36**, 550,

### 1963年

- 31、E. Clementi, 原子体系的相关能, *J. Chem. Phys.* **38**, 2248.
- 32、R. M. Pitzer 和 W. N. Lipscomb, 乙烷内旋转势垒的计算, *J. Chem. Phys.* **39**, 1955.
- 33、C. C. J. Roothaan 和 P. S. Bagus, 用展开法作原子自洽场计算, 《*Methods. in. Comp. Phys.*》**2**, 47.
- 34、H. P. Kelly, 原子内的相关效应, *Phys. Rev.* **131**, 684.
- 35、C. Edmiston 和 K. Ruedenberg, 定域化原子和分子轨道, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 457.
- 36、R. K. Nesbet, 计算电子波函数的计算机程序, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 552.
- 37、M. P. Barnett, 计算机化的分子计算——POLYATOM 程序系统, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 571.
- 38、S. Hagstrom 和 H. Shull, 双电子化学键的本质、III、 $H_2$  的自然轨道, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 624.

### 1964年

- 39、A. C. Wahl, 同核双原子分子的解析自洽场波函数和计算特性, *J. Chem. Phys.* **41**, 2600.
- 40、M. Krauss, 某些  $AH_n$  分子的几何结构计算, *J. Res. Nat. Bur. Stand., Sec. A* **68**, 635.

### 1965年

- 41、E. Clementi, 原子函数表, Supplement to IBM *J. Res. Develop.* **9**, 2.
- 42、S. Huzinaga, 多原子体系的 Gauss 型函数。I; *J. Chem. Phys.* **42**, 1293.
- 43、R. K. Nesbet, 高阶矩阵对角化算法; *J. Chem. Phys.* **43**, 311.
- 44、J. M. Schalm 和 J. W. Moskowitz, 苯分子自治场研究的初步结果; *J. Chem. Phys.* **43**, 3287.
- 45、P. S. Bagus, 一些类 Ne 和类 Ar 离子空穴态的自治场波函数, *Phys. Rev.* **139**, A619.

### 1966年

- 46、G. Das 和 A. C. Wahl, 扩展的 Hartree—FOCK 波函数:  $H_2$  和  $Li_2$  的最优化价组态,  $F_2$  最优化双重组态, *J. Chem. Phys.* **44**, 87.
- 47、P. F. Fougere 和 R. K. Nesbet,  $C_2$  的电子结构, *J. Chem. Phys.* **44**, 285.
- 48、J. L. Whitten, Hartree—FOCK 解第一行\* 原子和乙烯的 Gauss 瓣函数展开式, *J. Chem. Phys.* **44**, 359.
- 49、H. J. Silverstone 和 O. Sinanoglu, 非闭壳层原子和分子的多电子理论。I、轨道波函数和微扰理论, *J. Chem. Phys.* **44**, 1899.
- 50、P. E. Cade, K. D. Sales 和 A. C. Wahl, 双原子

---

\* 书中第一行系指周期表的第一、二周期, 第二行系第三周期, 余类推。译者

- 分子的电子结构。Ⅲ、 $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  和  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ ,  $A^2\Pi_g$ ,  $B^2\Sigma_g^+$  分子离子的 Hartree—EOCK 波函数及能量值, *J. Chem. Phys.* **44**, 1973。
- 51、S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker和L. C. Allen, 分子的几何结构。I、一些六个和八个电子多氢化物的波函数, *J. Chem. Phys.* **45**, 734。
- 52、C. Edmiston和M. Krauss, 假自然轨道作为组态叠加的基。I、 $He_2^+$ , *J. Chem. Phys.* **45**, 1833。
- 53、J. Cizek 论原子和分子体系中的相关问题。用量子场理论方法计算 Ursell 型展开中的波函数组分, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256。
- 54、C. F. Bender 和E. R. Davidson, 根据能量计算氮氢化物和锂氢化物的自然轨道, *J. Chem. Phys.* **70**, 2675。

#### 1967年

- 55、A. D. Mclean和M. Yoshimine, 线性分子波函数表, Supplement to IBM *J. Res. Develop.* **12**, 206。
- 56、F. Grimaldi, A. Lecourt 和 C. Moser, CO 电偶极矩的计算, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1**, 153。
- 57、M. Yoshimine 和 A. D. Mclean, 线性分子的基态: Hartree—EOCK 近似中的离解能和偶极矩, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1**, 313。
- 58、A. A. Frost, 分子结构的浮动球 Gauss 轨道模型 I、计算机程序, 以 LiH 为例, *J. Chem. Phys.* **47**, 3707。
- 59、E. Clementi 和J. N. Gayles, 分子电子结构的研究。VII. 由 $NH_3$ 和HCl 生成 $NH_4Cl$ 的内络合物和外络物,

*J. Chem. Phys.* **47**, 3837.

- 60、R. K. Nesbet, 原子的Bethe-Goldstons 方程。I、Be 原子, *Phys. Rev.* **155**, 51.

### 1968年

- 61、R. Ahlrichs 和 W. Kutzelnigg, 原子和分子 电子 波函数的近似自然轨道和自然展开系数的直接计算。II、Be 和 LiH 基态对偶方程的分离和成对相关能的计算, *J. Chem. Phys.* **48**, 1819.
- 62、K. Morokuma和 L. Pedersen, 氢键的分子轨道研究。二聚 H<sub>2</sub>O 的从头算计算, *J. Chem. Phys.* **48**, 3275.
- 63、W. Kolos 和 L. Wolniewicz, 氢分子的改进理论基态能量, *J. Chem. Phys.* **49**, 404.
- 64、E. R. Davidson 和 C. F. Bender, LiH 相关能的计算和酉变换, *J. Chem. Phys.* **49**, 465.
- 65、J. Gerratt 和 I. M. Mills, 用微扰 Hartree—FOCK法计算分子的力常数和和偶极矩导数。I、*J. Chem. Phys.* **49**, 1719.
- 66、D. Neumann和J. W. Moskowitz, 近Hartree—FOCK波函数的单电子性质。I、水, *J. Chem. Phys.* **49**, 2056.
- 67、C. F. Bunge, 原子的电子波函数。I、Be 的 基态, *Phys. Rev.* **168**, 92.
- 68、H. F. Schaefer 和 F. E. Harris, 氮负离子 <sup>1</sup>D 状态的亚稳性, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1561. (第一级波函

数)

### 1969年

- 69、T. H. Dunning, W. J. Hunt 和 W. A. Goddard, 乙烯 ( $\pi\pi^*$ ) 激发态的理论描述, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 147.
- 70、R. K. Nesbet, T. L. Barr 和 E. R. Davidson, 氮原子的相关能, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 203.
- 71、L. C. Snyder 和 H. Basch, 由闭壳层分子的自洽场能量计算反应热, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 2189.
- 72、R. C. Ladner 和 W. A. Goddard, 改进的多电子体系的量子理论。V、最优化的自旋耦合GI法, *J. Chem. Phys.* **51**, 1073.
- 73、P. Pulay, 多原子分子力常数和平衡几何构型的从头算计算。I、理论, *Mol. Phys.* **17**, 197.
- 74、U. Kaldor 和 F. E. Harris, 自旋最优化自洽场波函数, *Phys. Rev.* **183**, 1.
- 75、C. F. Bender 和 E. R. Davidson, 组态相互作用的研究: 第一项双原子氢化物, *Phys. Rev.* **183**, 21.

### 1970年

- 76、R. P. Hosteny, R. R. Gilman, T. H. Dunning, A. Pipano 和 I. Shavitt,  $H_2O$  的 SCF 和 GI 计算中的 Slater 基组和收缩 Gauss 基组的比较, *Chem. Phys. Lett.* **7**, 325.
- 77、A. K. Q. Shu 和 E. R. Davidson, 一氧化碳基态波

- 函数的研究, *Int. J. Quantum Chem.* **4**, 223.
- 78、C. F. Bender 和 H. F. Schaefer, 亚甲基三重基态的非线性新论据, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4984.
- 79、D. M. Silver, K. Ruedenberg 和 E. L. Mehler, 双原子分子中的电子相关性和分离电子对近似, III、亚氨基, *J. Chem. Phys.* **52**, 1206.
- 80、M. D. Newton, W. A. Lathan, W. J. Hehre 和 J. A. Pople, 自洽分子轨道方法。V、平衡几何构型和二次力常数的从头算计算, *J. Chem. Phys.* **52**, 4064.
- 81、P. J. Bertoncini, G. Das 和 A. C. Wahl,  $N_2 L_i$  的  $^1\Sigma^+$ 、 $^3\Sigma^+$ 、 $^3\Pi$ 、 $^1\Pi$  态和  $N_2 L_i^+ ^2\Sigma^+$  态的理论研究, *J. Chem. Phys.* **52**, 5112.
- 82、H. F. Schaefer, 双原子分子电子结构计算的新近似法: 对  $F_2$  和  $Cl_2$  的应用, *J. Chem. Phys.* **52**, 6241.
- 83、A. Bunge, 原子的电子波函数, III、简并空间的划分和C的基态, *J. Chem. Phys.* **53**, 20.
- 84、J. M. Schulman 和 O. N. Kaufman, 多体微扰理论对氢分子的应用, *J. Chem. Phys.* **53**, 477.
- 85、T. H. Dunning, 分子计算中应用的 Gauss 基函数。I、第一项原子的 (9s5p) 原子基组的收缩, *J. Chem. Phys.* **5**, 2823.
- 86、H. F. Schaefer, D. R. McLaughlin, F. E. Harris 和 B. J. Alder, 相吸的 He 的成对势能计算, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 988.
- 87、P. J. Bertoncini 和 A. C. Wahl, 氮-氮在中等和较

大的分离情况下  $^1\Sigma_g^+$  势能的从头算计算, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 991.

### 1971年

- 88、T. H. Dunning 和 N. W. Winter, 过氧化氢内旋转势垒的Hartree—EOCK计算, *Chem. Phys. Lett.* **11**, 194.
- 89、F. Grein和 T. C. Chang, 用广义Brillouin 原理得到的多组态波函数, *Chem. Phys. Lett.* **12**, 44.
- 90、W. Meyer, 由 PNO—CI 计算水的电离能, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **5**, 341,
- 91、E. Clementi, J. Mehl 和 W. Von Niesson, 分子电子结构的研究. XII、在鸟嘌呤胞嘧啶对和甲酸二聚体中的氢桥, *J. Chem. Phys.* **54**, 508.
- 92、H. F. Schaefer,  $O_2$  的  $X^3\Sigma_g^-$  态的从头算势能曲线, *J. Chem. Phys.* **54**, 2207.
- 93、S. Rothenberg 和H. F. Schaefer, 选择极化基函数对甲烷进行数值计算, *J. Chem. Phys.* **54**, 8764.
- 94、J. B. Rose 和 V. Mckoy, SCF 理论对  $CO$ ,  $N_2$  和  $O_2$  的某些开壳层态的适用性, *J. Chem. Phys.* **55**, 3435.

### 1972年

- 95、B. Roos, 大规模 CI 计算的新方法, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 153.
- 96、J. A. Horsley, Y. Jean, C. Moser, L. Salem,

- R. M. Stevens 和 J. S. Wright, 一种有机过渡态,  
*J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 279.
- 97、L. R. Kahn, W. A. Goddard, 用于分子计算中的从头算有效势能, *J. Chem. Phys.* **56**, 2685.
- 98、W. J. Hunt, P. J. Hay 和 W. A. Goddard, 广义价键波函数的自治方法。对  $H_3$ ,  $BH$ ,  $H_2O$ ,  $C_2H_6$  和  $O_2$  的应用, *J. Chem. Phys.* **57**, 738,
- 99、E. Clementi 和 H. Popkie, 分子络合物结构的研究。  
 I、在锂正离子场中水分子的能面, *J. Chem. Phys.* **57**, 1077,
- 100、C. F. Bender, S. V. O'Neil, P. K. Pearson 和 H. F. Schaefer, 含有电子相关作用的  $F+H_2 \rightarrow FH+H$  的势能面: 改进的线性面, *Science* **176**, 1412.

### 1973年

- 101、K. Ruédenberg, R. C. Raffentti 和 R. D. Bardo, 原子和分子的一致调和轨道基, 《能量、结构和反应性》, D. W. Smith 和 W. B. McRae 编 (Wiley, New York, 1973), p. 164—169.
- 102、J. Rose, T. Shibuya 和 V. Mekoy, 运动方程法应用于  $N_2$ ,  $CO$  和  $C_2H_4$  的激发态, *J. Chem. Phys.* **58**, 74.
- 103、W. Meyer, 电子相关效应的 PNO—CI 研究, I、用非正交轨道的组态展开式及对甲烷的基态和离子化态的应用, *J. Chem. Phys.* **68**, 1017.
- 104、R. C. Raffentti, Gauss 原子轨道的一般收缩, 原子

- 实、价、极化和扩散基组，分子积分的计算，*J. Chem. Phys.* 58, 4452。
- 105、G. C. Lie, J. Hinze 和 B. Liu (刘宝文)，DH的价激发态。I、势能曲线，*J. Chem. Phys.* 59, 1872。
  - 106、R. M. Pitzer, 电子排斥积分和电荷分布的对称性匹配，*J. Chem. Phys.* 59, 3308。
  - 107、I. Shaoitt, C. F. Bender, A. Pipano 和 R. P. Hosteny, 巨型对称矩阵的几个最低或最高本征值及其相应本征矢的迭代计算，*J. Comput. Phys.* 11, 90。
  - 108、M. Yoshimine, 在大组态相作用计算中 Harmiton 矩阵的构造，*J. Comput. Phys.* 11, 449。
  - 109、U. Kalder, 用有限的束缚基组作多体微扰理论的计算，*Phys. Rev.* A7, 427。
  - 110、M. -M. Coutiere, J. Demuynck 和 A. Veillard, 二茂铁的电离势和Koopmans定理。LCAO—MO—SCF 的从头算计算，*Theort. Chim. Acta* 27, 281。

#### 1974年

- 111、S. R. Langhoff 和 E. R. Davidson, 氮分子组态相互作用的计算，*Int. J. Quantum Chem.* 8, 61。
- 112、P. J. Hay 和 I. Shavitt, 苯的  $\pi$  电子态的从头算组态相互作用的研究，*J. Chem. Phys.* 60, 2865。
- 113、J. Paldus, 原子和分子体系的组态相互作用的群论近似和微扰理论的计算，*J. Chem. Phys.* 61, 5321。
- 114、F. Sasaki 和 M. Yoshimine, 原子的组态相互作用研究。I. B. C. N. O. F和Ne的相关能，*Phys. Rev.*

A9, 17.

1975年

- 115、R. Ahlrichs, H. Lischka, V. Stummeler 和 W. Kutzelnigg, 分子体系的 PNO—CI (成对自然轨道组态相互作用) 和 CEPA—PNO (成对自然轨道的偶合电子对近似) 的计算、I. 关于闭壳层态方法的概要, *J. Chem. Phys.* **62**, 1225.
- 116、E. A. McCullough, 双原子分子的分波自洽场方法: 小分子的计算公式和结果, *J. Chem. Phys.* **62**, 3991.
- 117、C. W. Bauschlicher, D. H. Liskow, C. F. Bander 和 H. F. Schaefer, 化学吸附模型的研究、氢原子和铍簇之间的相互作用, *J. Chem. Phys.* **62**, 4815.
- 118、E. R. Dawidson, 高阶实对称矩阵的几个最低本征值和相应本征矢的迭代计算, *J. Comput. Phys.* **17**, 87.
- 119、G. H. F. Dierckson, W. P. Kraemer 和 B. O. Poos, 氢键和离子水化作用的相关效应的 SCF—CI 研究, 体系:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{F}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *Theoret. Chim. Acta.* **36**, 249.
- 120、R. Ahlrichs 和 F. Driessler, 成对自然轨道的直接确定。解双电子波函数的多组态 Hartree—Eock 问题的新方法, *Theoret. Chim. Acta.* **36**, 275.

## 1976年

- 121、H. F. Schaefer和W. H. Miller, 用小型计算机进行大规模科学计算, *Computers and Chemistry*, **1**, 85.
- 122、S. R. Langhoff 和 E. R. Oavidson, 甲醛的  $^3A_2$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) 态的精细结构和辐射寿命的从头算计算, *J. Chem. Phys.* **64**, 4699.
- 123、M. Dupuis, J. Ray 和 H. F. Kinh, Gauss基函数的分子积分的计算, *J. Chem. Phys.* **65**, 111.
- 124、P. Rosnvs 和 W. Meyer,  $N_2 L_i$  基态  $^1\Sigma^+$  的光谱常数 and 偶极矩函数, *J. Chem. Phys.* **65**, 492.
- 125、C. E. Dykstra, H. F. Schaefer 和 W. Meyer, 自治电子对理论. 计算方法和初步应用, *J. Chem. Phys.* **65**, 2740.
- 126、L. G. Yaffe 和 W. A. Goddard, 电子波函数中的轨道最优化, 一般多组态波函数的二次和三次收敛方程, *Phys. Rev.* **A13**, 1682.
- 127、C. F. Bunge, Be 基态总电子能量的精确确定, *Phys. Rev.* **A14**, 1965.

## 1977年

- 128、I. Shavitt, 多电子相关问题的酉群近似法的图论概念, *Int. Quantum. Chem. Symp.* **11**, 131.
- 129、W. Von Niessen, G. H. F. Diercksen 和 L. S. Cederbaum, 关于用Green函数计算电离势的准确性, *J. Chem. Phys.* **67**, 4124.

- 130、R. P. Saxon 和 B. Liu (刘宝文),  $Q_2$  价态的从头算组态相互作用的研究, *J. Chem. Phys.* **67**, 5432。

#### 1978年

- 131、J. E. Gready, G. B. Bacskay 和 N. S. Hush, 有限场方法的计算。IV. 分子性质中的高阶力矩、偶极矩梯度、极化率梯度和场诱导位移: 对  $N_2$ 、CO、 $CN^-$ 、HCN和HNC的应用, *Chem. Phys.* **31**, 467。
- 132、J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel 和 J. S. Binkley, 电子相关论及其对简单反应势能面研究的应用, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 545。
- 133、R. J. Bartlett 和 G. D. Purvis, 多体微扰理论, 偶合对多电子理论和相关问题四重激发的重要性。 *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 561。
- 134、P. Siegbahn 和 B. Liu (刘宝文),  $H_3$  的精确三维势能面, *J. Chem. Phys.* **68**, 2457。
- 135、R. J. Buenker, S.D. Peyerimhoff 和 W. Butscher, 多参考双重激发 CI(MRD—CI) 方法对电子波函数计算的适用性以及有关方法的比较, *Mol. Phys.* **35**, 771。

#### 1979年

- 136、J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel 和 J. S. Binkley, Hartree—FOCK 和 Möller-Plesset 理论中导数的研究, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **13**, 225。

- 137、B. R. Brooks 和 H. F. Schaefer, 电子相关问题的图群酉群近似。方法及其初步应用, *J. Chem. Phys.* **70**, 5092。
- 138、P. E. M. Siegbahn, 以图解酉群近似法为基础的 直接 CI 方法的广义化。I、由任一自旋的全 CI 根函数为第一级波函数的单重代换, *J. Chem. Phys.* **70**, 5391。

### 1980年

- 139、B. O. Roos, P. R. Taylor 和 P. F. M. Siegbahn, 用密度矩阵公式化超CI 近似法的完全活性空间SCF方法, *Chem. Phys.* **48**, 157。
- 140、B. Liu (刘宝文) 和 A. D. Mclean, 由相关碎片 相互作用法所得的  $\text{Be}_2(^1\Sigma_g^+)$  的从头算势能曲线, *J. Chem. Phys.* **72**, 3418。
- 141、R. Krishnan, M. J. Frisch 和 J. A. Pople, 四阶微扰理论中三重取代对电子相关能的贡献, *J. Chem. Phys.* **72**, 4244。
- 142、B. R. Brooks, W. D. Laidig, P. Saxe, J. D. Goddard, Y. Yamaguchi 和 H. F. Schaefer, 由双粒子密度矩阵和酉群近似法求相关波函数的解析梯度, *J. Chem. Phys.* **72**, 4652。
- 143、R. Krishnan, H. B. Schlegel 和 J. A. Pople, 组态相互作用理论中的导数研究, *J. Chem. Phys.* **72**, 4654。
- 144、B. H. Lengsfeld, 一般二阶MCSCF理论: 密度矩阵

的直接算法, *J. Chem. Phys.* **73**, 382.

### 1982年

- 145、Y. Osamura, Y. Yamaguchi, P. Saxe, M. A. Vincent, J. F. Gaw 和 H. F. Schaefer, 开壳层 Hartree—FOCK 理论中解析的一阶和二阶能量导数的统一理论处理, *Chem. Phys.* **72**, 131,
- 146、G. D. Purvis 和 R. J. Bartlett, 完全偶合簇的单重和双重模型: 分离的三重模型的包含体, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910.
- 147、Y. Osamura, Y. Yamaguchi 和 H. F. Schaefer, 势能多维面的解析组态相互作用(CI) 梯度法的广义化, 含有多组态 SCF 分子波函数的偶合微扰 Hartree—FOCK方程的解, *J. Chem. Phys.* **77**, 383.
- 148、J. Almlöf, K. Faegri 和 K. Korsell, LCAO—MO 从头算计算的直接SCF 方法原理, *J. Comput. Chem.* **3**, 185.

### 1983年

- 149、V. R. Saunders和J. H. Van Lenthe, 直接 CI 法. 一种详细分析. *Mol. Phys.* **48**, 923.

## E. A. HYLLERAAS

## 基态氦原子

Z. *physik*, 48, 469(1928)

这是 Hylleraas 分别在 1928、1929 和 1930 年相继发表的三篇优秀论文中的第一篇。在第一篇论文中, Hylleraas 介绍了组态叠加法, 或者说是现代更广为人知的组态相互作用 (CI) 法。在组态相互作用 (CI) 法中, 波函数确定为 (反对称化的) 自旋轨道乘积的线性组合, 此法在 1984 年对于相关波函数的处理仍然是广为采用的近似方法, 即是说, 对相关波函数的处理超越了 Hartree—Fock 近似。在这种意义上说, Hylleraas 可被认为是现代电子结构理论的奠基人。在 Hylleraas 的第二篇论文<sup>a</sup>里, 他把电子间的距离明确地引入波函数中。尽管这个方法和实验符合得非常好, 而且在 1930 年的论文<sup>b</sup>中又论证了 He 的等电子体系, 但是甚至在今天 (50 几年以后), 它们仍然不易适用于稍多一些电子的原子。

a、E. A. Hylleraas, 氦基态和正氦最低项能量新的计算, Z. *physik* 54, 347(1929)。

b、E. A. Hylleraas, 关于  $H^-$ 、He、 $Li^+$ 、 $Be^{++}$  等双电子问题的基项, Z. *physik* 65, 209(1930)。

## H. M. JAMES 和 A. S. COOLIDGE

## 氢分子的基态

J. chem. phys. 1, 825(1933)

这篇优秀论文对氢分子所进行的工作是三年前 Hylleraas 对氦原子所作过的事。James 和 Coolidge 仿效 Hylleraas 把两个电子间的距离明确包含在波函数中。当然, 对  $H_2$  来说, 出现的双电子积分比氦原子那些双电子积分更难于计算。James 和 Coolidge 得到总能量是  $-1.17347$  Hartree, 可与精确的非相对论的计算结果  $-1.17447$  Hartree 相比, 而得到的离解能是  $De = 4.70\text{ev}$ , 和实验值  $4.75\text{ev}$  十分接近。这篇论文证明了 Schrödinger 方程对分子象原子一样可靠, 这是一个突破性的成功。然而该论文又无意地起了倒退作用, 因为它使人们对更广泛适用的 Hartree-Fock 和组态相互作用 (CI) 法丧失信心。在更一般的 CI 近似法所提供的变分波函数可和 James 及 Coolidge 的波函数的精确度相比较之前, 很多年都是这样渡过的<sup>a,b</sup>。

- a. S. Hagstrom 和 H. Shull, 双电子化学键的本质、III、 $H_2$  的自然轨道, *Rev. Mod. Phys.*, 35, 624(1963).
- b. 第一个一般 CI 波函数得到的能量低于由 B. Liu (刘宝文) 以钱性  $H_2$  的从头算势能曲线为题所报道的 James 和

Coolidge 能量, *J. Chem. Phys.*, **58**, 1925 (1973). Liu (刘宝文) 用 4S3P2d 规格的 Slater 基组于每个氯原子实现完全的 CI.

### 3

## C. MØLLER 和 M. S. PLESSET

### 多电子体系近似处理的注释

*Phys. Rev.*, **46**, 618(1934)

这篇“注释”实际上长达五页,并且是分子量子力学发展中一篇关键性的论文。在此, Møller 和 Plesset 发展了一种微扰理论,在该理论中, Hartree-Fock 波函数被视为精确理论的零级近似。即是说,把精确 Hamilton 和 Hartree-Fock Hamilton 之间的差视为小的微扰。Møller 和 Plesset 发现第一级能量的修正量变为零,并导出了二级能量的一般表达式。图解多体微扰理论<sup>a</sup>和第三、第四级能量的直接代数求值,这些有效方法的发展,基于这篇优秀论文的思想使得在技巧方面有重大的突破。著名的 Møller 和 Plesset 定理(也可视为 Brillouin 定理<sup>b</sup>的推论)指出 Hartree-FOCK 电子密度(和间接有关的其他单电子性质,诸如偶极矩)在一级微扰理论的范围是正确的。

a、K. A. Breuckner, 强相互作用粒子的多体问题。II、键簇的扩展, *Phys. Rev.*, **100**, 36(1955).

b、L. Brillouin, 自洽场方法, *Actualites Sci. Ind.*, No. 71 (Herman and cie, paris, 1933).

# D. R. HARTREE, W. HARTREE 和 B. SWIRLES

自治场，含有组态的变换和叠加，关于氧的一些结果

*Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* A238, 229 (1939)

广为人知的 D. R. Hartree 是 Hartree 方程（它忽略了交换作用）的建立者，也是进行 Hartree-FOCK 波函数的数值解的先驱者<sup>a</sup>（包括他的同事们，特别是他的父亲 W. Hartree）。在这篇文章中，Hartree 和他的父亲以及 Bertha Swirles 报道了一些体系的第一个多组态自治场 (MCSCF) 波函数。当然，Hartree 在求解时，必须用特殊类型的 MCSCF 波函数。Hartree 并不知道，首先涉及 MCSCF 概念的是五年前在 Frenkel 的书中就明显地提示出来了<sup>b</sup>。Hartree 所考虑的具体体系是  $O^+$  的  $^2P$  态（这是  $O^+$  的第二激发态；基态和第一激发态分别具有  $^4S$  和  $^2D$  的对称性），并得到标准化的二组态 SCF 波函数是

$$\Psi = 0.981S^2S^2P^3 + 0.201S^2P^5$$

这是一个重要的结果，它非常类似于通过普通的单组态 SCF 方法所获得的轨道。

a、D. R. Hartree, 非库仑中心场原子的波动力学。I、理论

方法。II、一些結果和討論。III、光学光譜的譜項值和强度，*Proc, Cambridge Phil, Soc*, 24, 89, 111, 426(1928)。

b、J. Frenkel, 波动力学, 高級的通用理論 (Clarendon Press, Oxford, 1934)。

## 5

M. KOTANI, A. AMEMIYA, E.  
ISHIGURO 和 T. KIMURA

### 分子积分表

Maruzen, Tokyo, 1955

从某种意义上讲, 四十年代是从头算电子结构理论的“黑暗年代”。如何把 Hylleraas 对 He、James 和 Coolidge 对  $H_2$  所得到的非常可靠的结果推广到较大原子和分子的研究, 进展不大。虽然, Hartree-Fock 和多组态 Hartree-Fock 体系是可用的, 但是这些从头算方法, 即便用于象水这样小的分子, 在那时都似乎是不可能的。在30年代末期和40年的一个光明起点是 Kotani 和他的同事们在 Tokyo 研究小组的工作。他们建立了双原子分子价键和分子轨道处理所需要的计算单电子和双电子积分的实用方法。Kotani 也把 Serber<sup>a</sup> 和 Yamanouchi<sup>b</sup> 早期关于自旋本征函数在开展用于价键理论系统研究方面的工作做了广泛的应用。Kotani 科研组将40年代的研究工作总结并写成《分子积分表》一书, 它是一本对这个领域内的工作非常有价值的书。

- a. R. Serber, 含有几个组态的 Dirac 矢量模型的扩展, *Phys. Rev.*, 45, 461(1934).
- b. T. Yamanouchi, 原子能级的计算, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* 18, 623(1938).

## 6

### S. F. BOYS

#### 电子波函数

#### 1、计算任一分子体系定态的一般方法

*Proc. Roy. Soc (London)* A200, 542(1950)

自从氢原子 Schrödinger 方程的精确解是 Slater 函数或具有一般形式  $r^n e^{-kr}$  的 Slater 型轨道 (STO) 的线性组合以来, 人们普遍将这种类型的基函数用于价键和分子轨道波函数中。然而早就发现, 涉及 Slater 函数的四中心双电子积分的求值是非常困难的, 尽管在这些方面艰苦奋斗了很多年<sup>a</sup>, 而现在 STO 也主要限制为双原子(有时是线性分子)分子研究的基函数。因此, Boys 引入 Gauss 函数  $X^l Y^m Z^n e^{-cr^2}$  的论文, 是过去15年间在电子结构理论的大量工作中的一个最重要的进展。虽然按一比一的基来说, Gauss 函数在描写分子轨道方面比 Slater 函数的效果还差, 但是 Boys 的才干在于认识到所有出现的 Gauss 积分都能够利用解析方法迅速求值, Gauss 函数也能按几比一的基进行选择。而且 Boys 还提出了 Gauss 函数单电子和双电子积分的一般公式<sup>b</sup>。

- a. 关于早期的工作, 参見 M. P. Barnett 和 C. A. Coulson, 分子结构理論中的积分求值, *Trans. Roy. Soc. (London)* **A243**, 221(1951).
- b. 另一套更明确的 Gauss 积分公式是由 Taketa, S. Huzinaga 和 K. O—Ohata 提出来的, 分子积分的 Gauss 扩展法, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 2313(1906).

## 7

# S. F. BOYS

## 电子波函数

### I、铍原子基态的计算

*Proc. Roy. Soc. (London)* **A201**, 125(1950)

在刚讨论过的Boys 文章中, 后半部分是致力于组态相互作用 (CI)<sup>a</sup> 一般方法的早期系统研究之一。这篇论文把这些概念作了第一次应用。有趣的是, Boys 把 Slater 函数用于铍原子的计算, 很显然, 在原子情况下出现的积分容易求值。用 Slater 基的正交线性组合作为原子轨道 (1S、2S、3S 和 2P), 就得到了十个组态的变分函数。这或许是三个以上电子体系的第一个从头算波函数<sup>b</sup>。Boys 得到的能量是 -14.6220 Hartree, 明显地低于我们现在所知的 Hartree-Fock 极限 -14.5730 Hartree。因为所需要的工作量少于标准的纯数值 Hartree-Fock 方法, 所以, Boys 有理由对他的结果感到满意。

- a. 应注意半經驗理論的背景, Craig 对有关本质問題作出了重大进展。例如, 参見 D. P. Craig 的論文, 分子軌道理論中的組态相互作用。非經驗方法的舊級近似, *Proc. Roy. Soc. (London) A200*, 474(1950)。
- b.  $H_2$  的非經驗价鍵 (等价于极小基的完全組态相互作用) 研究早就由 J. O. Hirschfelder 报道过了, 三氢分子和离子的能量: V, *J. Chem. Phys.* 6, 795(1938)。

## 8

### K. RUEDENBERG

#### 有益于分子结构计算的双中心积分的研究

#### II、双中心交换积分

*J. Chem. Phys.* 19, 1459(1951)

Ruedenberg 这篇论文为 Slater 基函数用于线性分子的量子力学研究开辟了道路。最不可忽视的电子排斥积分是双中心交换积分

$$\iint x_{ji}(1) * x_{ji}(2) * \frac{1}{r_{12}} x_{ik}(1) x_{il}(2) du_1 du_2$$

式中 A、B 表示核, 而 i、j、k、l 表示每个核上的原子轨道。Ruedenberg 找到了电荷分布  $\Omega(1) = x_a(1)x_b(1)$  的利用 ( $\Omega(1)$  收集涉及电子 1 的部分), 以及椭球坐标  $\xi$  和  $\eta$  的利用。不过他最关键的见解是重排被积函数和随之而来的部分积分法所得到更多的易掌握的公式。对于 1S、2S、3S、

3p 和 3d 型的 Slater 函数来说, Ruedenberg 指出只有65种值得注意的电荷分布类型, 并且它们产生47种类型的交换积分, 而这些交换积分就是早期从头算研究的迫切课题<sup>b</sup>。

- a. 在 Ruedenberg 工作的鼓舞下, 较晚的一项重要的研究工作是 F. E. Harris 的論文: 双原子分子的分子轨道研究, I. 异核体系单组态的计算方法, *J. Chem. Phys.* **32**, 3 (1960)。
- b. 在50年代和60年代得到的經驗无疑地改进了求双原子分子 Slater 积分值的方法。参见 K. Ruedenberg, Slater 型原子轨道間的双中心积分, *J. Chem. Phys.* **50**, 2575 (1960)。

## 9

### C. C. J. Roothaan

#### 分子轨道理论的新进展

*Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951)

在这篇优秀论文中, Roothaan 根据解析(单电子)函数的有限基组提出了求解自治场(SCF)方程的一个严格的数学公式<sup>a</sup>。由于 Roothaan 的论文, 这种方法有解析 Hartree-Fock 法、Hartree-Fock-Roothaan 法、矩阵 Hartree-Fock 法等多种不同称呼。随着有限基组的大量增加, 无疑, 以这种方法获得的个别原子或分子体系的波函数将最终接近准确的 Hartree-Fock 波函数, 即 Hartree-Fock 极限。尽管这

个方法只对闭壳层列出了方程，然而对于利用点群对称性以简化矩阵 Hartree-Fock 方程的讨论也是极好的。这篇文章也提出了 Chicago 大学小组今后十五年内宏伟计划的主要轮廓。Roothaan 的意见是，在电子结构理论中应优先求解这些解析的 Hartree-Fock 方程，进而再考虑是否需要电子相关性的处理。今天大多数理论化学家都接受了这种对前景估计的看法。

- a. 有关的著作是由 G. G. Hall 独立发表的，化学价的分子轨道理论。VIII. 一种计算电离势的方法，*Proc. Roy. Soc. (London)* A205, 541 (1951).

## 10

### G. R. TAYLOR 和 R. G. PARR

#### 组态叠加：氦原子

*Proc. U. S. Natl. Acad. Sci.*, **38**, 154 (1952)

Taylor 和 Parr 的论文提出了一般所说的组态相互作用 (CI) 法如何实现的问题。他们明瞭即使在 1952 年也能和 Hylleraas 的氦原子方法相比美，但是对于较大的体系，CI 法仍是一种有前途的办法。他们也不大可能知道，在 30 年以后 CI 法处理的已不是十个而是一百万个组态<sup>2</sup>。Taylor 和 Parr 最好的波函数含有四个组态  $1s1s'$ 、 $2p^2$ 、 $3d^2$  和  $4f^2$ ，

并且是88%相关能的原因。他们工作的特点在于有丰富的物理见解，文中提到的 Hartree-Fock 能量和实验能量之间的差值，是对相关能最早所给出的一种确切定义。Taylor 和 Parr 也把径向[全用径向(1s、2s、3s)基所获得的]相关性和角相关性加以区分，并估计他们的贡献分别是38%和62%。

a. P. Sahe, D. J. Fox, H. F. Schaefer 和 N.C. Handy,  
电子相关问题的形变图示酉群法。对乙烯分子的应用,  
*J. Chem. Phys.* 77, 5584(1982)。

## 11

### P. G. PARR 和 B. L. CRAWFORD

#### 原子价理论量子力学方法的全美科学院会议

*Proc. U. S. Natl. Acad. Sci.* 38, 547(1952)

Shelter Island 会议被视为第一次美国理论化学会议，并对分子量子力学有相当大的影响。在25个参加者中，除作者 Parr 和 Crawford 外，还有 M. P. Barantt, C. A. Coulson, H. Eyring, J. O. Hirschfelder, M. Kotani, J. E. Lennard-Jones, P. O. Löwdin, J. E. Mayer, W. Moffitt, R. S. Mulliken, K. S. Pitzer, C. C. J. Roothaan, K. Ruedenberg, H. Shull, J. C. Slater 和 J. H. Van Vleck。以文摘的形式叙述了计算分子积分所摸索出的可靠方法。归纳在 Parr-Crawford 论文中的其他贡

献包括 Moffitt 对“分子中原子”方法的叙述。但是这次会议指出,未来研究方向的重点是用电子计算机(两次提到 IBM 机)解决电子结构理论的问题。就这种意义上讲,Shelter Island 会议标志着理论化学冲破了过去十年或更长时期的“黑暗时代”。

a. J. C. Light, 美国理论化学会议, 绪言, *J. Chem. Phys.*, **86**, 211(1982)。

## 12

**J. A. POPLÉ 和 R. K. NESBET**

**自由基的自洽场轨道**

*J. Chem. Phys.*, **22**, 571(1954)

早已指出, Roothaan 1951年关于用有限、解析基组解自洽场方程的文章仅仅适用于闭壳层的基态。这样就需要有一个比较简单的方法,且适用于大量的开壳层体系。在这种背景下就促使 Pople 和 Nesbet 引入非限制性的 Hartree-Fock (UHF) 方法。在这种方法中和  $\alpha$ 、 $\beta$  自旋函数相联系的空间轨道可以不相同。由此可见,锂原子<sup>9</sup>的 UHF 波函数具有形式

$$1s(1)\alpha(1)1s'(2)\beta(2)2s(3)\alpha(3)$$

1s 和 1s' 允许不正交和空间不同。一个与 UHF 方法有关的

主要问题是未提供自旋算符  $S^2$  的精确本征函数。因为这个原因, 虽然 UHF 方法在1960年到1975年间有点被忽视, 但是由于用 UHF 参考函数进行高阶微扰理论计算简便, 因此, 它近来已经复活了。

- a. 一个首次 UHF 方法从头算的应用, 参见 G. W. Pratt, 非限制性 Hartree—Fock 方法, *Phys. Rev.* **102**, 1303 (1956)。
- b. J. A. Pople, J. S. Binkley 和 Seeger, 体现电子相关性的理论模型, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **10**, 1 (1976)。

## 13

### H. SHULL 和 P. O. LÖWDIN

#### 氢的自然自旋轨道

*J. Chem. Phys.* **23**, 1565 (1955)

Löwdin 1955年的优秀论文(简要讨论)的一个显著标志是证明, 在某种意义上“自然自旋轨道的引入导致大多数组态展开式迅速收敛”。这个证明的正确性的第一个论证, 是在不到一年后由 Shull 和 Löwdin 在他们的氢原子研究中给出来了。用简单的三轨道 ( $1s$ 、 $2s$  和  $3s$  Laguerre 函数) 基组, 他们进行了六个组态  $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $3s^2$ 、 $1s2s$ 、 $1s3s$  和  $2s3s$  组成的完全组态相互作用。当一阶密度矩阵对角化、且利用原子轨道反复计算自然轨道时, 发现最后三个组态在组

态相互作用中其系数为零。更一般地讲,对于双电子闭壳层体系,利用自然轨道可把组态的数目由  $n(n+1)/2$  减少到  $n$ 。最后,Shull 和 Löwdin 基于非正交轨道注意到了  $2s^2$  组态比  $3s^2$  组态更为重要,从而利用了双组态波函数  $1s^2 - \alpha^2 2s^2$  和单组态  $(1s - \alpha 2s, 1s + \alpha 2s)$  间的等价性<sup>a,b</sup>。

a. 关于这一点,Shull 和 Löwdin 引用了 C. A. Coulson 和 I. Fischer 的文章,氢分子的分子轨道处理的注释, *Phil. Mag.* 40, 386(1949)。

b. 这种等价性为多组态波函数的一般价键解释提供了根据。参见 F. W. Bobrowicz 和 W. A. Goddard, 一般价键和开壳层 Hartree—Fock 波函数的自洽场方程, H. F. Schaefer 编《*Modern theoretical chemistry*》,第三册, P. 79—127 (Plenum, New York, 1977)。

## 14

### P. O. LÖWDIN

#### 多粒子体系的量子理论

用密度矩阵作物理解释,自然自旋轨道和组态相互作用法中的收敛问题

*Phys. Rev.* 97, 1474(1955)

迄今为止, Schrödinger 的论文仍被大量引用,并证实是正确的,本文是这类罕见的论文之一。Löwdin 论文所述的目的阐明问题的实质,换句话说说是提供一个简单的分

子结构的物理图象。文中提及自然轨道 (NOS) 概念在达到此目的方面已有突破性的进展, 这样估计是十分合理的。任何复杂的组态相互作用波函数的结构都能用自然轨道和自然轨道占据数来表示。化学家只需要稍微扩展一下他的想像力就会意识到在更精确的理论处理中占据数不再是整数 (如在 Hartree-Fock 理论中), 而取非整数值就行了。另外, 自然轨道能够给出预测象偶极矩这类单电子性质的简单量子力学解释。最后, 同等重要的是, 这些概念已经深透到很多关于相关波函数实际确定法的富有成果的研究之中。

a. E. R. Davidson, 化学中的约化密度矩阵 (Academic press, New york, 1976)。

## 15

R. K. NESBET

轨道理论中的组态相互作用

*Proc. Roy. Soc. (London)* **A230**, 312(1955)

这篇论文介绍了 Nesbet 在 Cambridge 学大的 S. F. Boys 指导下的学位论文研究的主要部分。将这篇论文视为 Boys 1950 年的第一篇论文以来的最好续篇, 是不足为奇的。这篇论文的最重要方面是确定出现在组态相互作用研究中的 Hamilton 矩阵元

$$H_{ij} = \int \Phi_i^* H \Phi_j d\tau$$

上述方程中  $\Phi_i$  和  $\Phi_j$  是组态波函数。Nesbet 指出在计算矩阵元时勿需考虑  $\Phi_i$  或  $\Phi_j$  内的每一个占据自旋轨道<sup>a</sup>。通过研究组态  $i$  和  $j$  怎样区别于 Hartree-Fock 参考组态  $\Phi_0$ ，而得到了一个非常简单的公式。根据 Nesbet 这种见解，在组态相互作用法中已经出现了很多新的进展（例如直接组态相互作用法）。

a. 在 J. C. Slater 著, «Quantum theory of atomic structure», 第一卷的第十二章内 (Mc-Graw-Hill, 1960), 总结了得到这些矩阵元的传统方法。

## 16

S. F. BOYS, G. B. COOK,  
C. M. REEVES 和 I. SHAVTT

### 分子结构的自动化计算

*Nature (Lond.)* 178, 1207(1956)

在这篇文章中, Boys 和他的学生们报道了将他 1950 年第一篇论文中提出的数学公式在 EOSAC 电子计算机上执行计算的全过程。Boys 通过已知的多于两个电子的分子体系的三种最精确波函数的报道论证了他的近似方法的作用。报道了 BH 是 23 个组态波函数, H<sub>2</sub>O 含有 30 个组态波函数<sup>a</sup>,

而对于  $H_3$  体系来说,  $H + H_2$  交换反应的过渡态区采用了36个组态波函数。在所有三种情况下, 定态几何构型和力常数都是确定的, 而恰好不是在假定几何构型时的单重态能量, 这种方法的优点不仅在于能作出明确的理论预测, 而且也达到了“实验仪器”的要求, 它可消除令人生畏而又乏味的手算工作, 而手算工作则是以前理论化学的主要部分。

- a.  $H_2O$  的极小基组 SCF 波函数 (具有近似的三中心积分) 是由 F. O. Ellison 和 H. Shull 以分子计算为题所报道的。
  - i.  $H_2O$  基态的 LCAO MO 的自洽场处理, *J. Chem. phys.* **23**, 2348(1955)。

## 17

J. MILLER, R. H. FRIDMAN,  
R. P. HURST 和 F. A. MATSEN

LiH 和  $BeH^+$  的电子能量

*J. chem. phys.* **27**, 1385(1957)

另一组计算机程序, 局限于双原子分子, 不过绝对精确度高于 Boys 程序, 它是由 Texas 大学 Matsen 小组在 IBM 650 计算机上建立起来的。Miller、Friedman、Hurst 和 Matsen 的这一工作是在 Hartree-Fock 的双原子分子研究之

后最先成功的一篇论文。Matsen 将 Li 的  $1s$ 、 $2s$  和  $2p\sigma$  的 Slater 基连同氢原子上的单个  $1s$  函数一起进行研究, 对 Li H 的四种轨道指数进行了选择, 而且包含了来自 Slater 规则<sup>a</sup>的那些指数, 进而得到了最好的结果。用这种非正交基组, 可能有 20 种价键结构, 并且全部包含在最后组态相互作用中。Matsen 小组对 Li H 进行价键组态相互作用计算<sup>b</sup>后, 得到了在 Bender 和 Daudson 引入迭代自然轨道法以前该分子可达到的最低能量。

- a. J. C. Slater, 原子的屏蔽常数, *Phys. Rev.* 36, 57(1930).
- b. J. C. Browne 和 F. A. Matsen, Li H 的电场梯度和其他电子性质的量子力学计算; 混合基组的使用, *Phys. Rev.* 135, A1227(1964).

## 18

### C. L. PEKERIS

#### 二电子原子的基态

*Phys. Rev.* 112, 1649(1958)

在这篇论文中, Pekeris 为了实用的目的报道了非相对论氢原子 Schrödinger 方程精确解的结果。继 Hylleraas 之后, Pekeris 把电子间的距离直接引入波函数。利用 214 项展开式与写为 WEIZAC 电子计算的专用程序结合起来进行计算, 就得到了  $0.01\text{cm}^{-1}(5 \times 10^{-8} \text{ hertz})$  的绝对精确度。

考虑到核运动、相对论和 Lamb 位移的校正后, 最终可得到氦的电离势值为  $198310.67\text{cm}^{-1}$ , 和 Herzberg 的实验值  $198310.82 \pm 0.15\text{cm}^{-1}$  相吻合。Pekeris<sup>a</sup> 稍后的计算已在非相对论方面达到了  $1 \times 10^{-12}$  Hartree 的绝对精确度。因此, 我们的结论是, 非相对论氦原子可认为是一个已解决了的问题。

a. A. K. Frankowski 和 C. L. Pekeris, 双原子基态波函数中的对数项, *Phys. Rev.* 146, 46(1966)。

## 19

### P. O. LÖWDIN

#### 多电子量子力学中的相关问题

#### I、各种近似方法的评论和一些流行概念的讨论

*Adv. chem. phys.* 2, 207(1959)

Löwdin 这篇评论文章几乎立刻被视为一个里程碑, 作者认为这仍然是一篇分子量子力学方面的低年级研究生所需要阅读的文章。尤其在“处理电子相关性方法”的第三节中讨论的有关评述, 它探索了自 Hylleraas 的三篇经典论文到 1958年间的进展。那时还没有广泛评价“各种不同的自旋轨道”的一般原则性的见解。尽管这种方法的某些方面在前面已列出的 Taylor 和 parr, shull 和 Löwdin 的论文中, 以

及 Kotani 的书中都隐约地谈到过。Löwdin 指出 UHF 波函数 (不是  $S^2$  的本征函数) 的能量一般可通过自旋投影算符的应用加以改进 (即降低), 当然要出现多行列式波函数。然而最可喜的是 “推广的 Hartree-Fock” 方法<sup>a</sup> 在自旋投影算符应用后就实现了轨道的最优化。

- a. P. O. Löwdin, 多粒子体系的量子理论。III. 包含简并体系和相关效应的 Hartree-Fock 法的推广, *Phys. Rev.* **97**, 1509(1955)。

## 20

### R. S. MULLIKEN 和 C. C. J. ROOTHAAN

#### 分子量子力学的突破口和前景

*Proc. U. S. Natl. Acad. Sci.* **45**, 394(1959)

这是少数富有哲理性的电子结构理论方面的重要论文之一<sup>a</sup>。这篇论文产生的直接原因是, Chicago 大学完成了双原子分子自治场研究的完整计算机程序<sup>b</sup>。用35分钟计算机时就可完成三个人煞费苦心需要一年时间才能完成的  $N_2$  分子研究<sup>c</sup>。而且 Mulliken 和 Roothaan 的论文也回顾了量子化学前三十年的动向, 并深入地洞察了未来。尤其是他们指出 “展望未来, 物质结构的大规模量子力学计算必定会产生

巨大的反响”。根据我们观察，尽管为实现这一目标还需作很大的努力，但是在1982年他们的高见就初见端倪了。我们确信到2000年时，一切化学领域都会承认 Mulliken 和 Roothaan 的预言是正确的。

- a. 对于同一内容的一篇重要的近期论文，参见 R. G. Parr, 分子结构的描述, *Proc. U.S. Natl. Acad. Sci.* **72**, 763 (1975).
- b. 也可参见 C. C. J. Roothaan, 分子积分用数字计算机求值, *J. Chem. Phys.* **28**, 982 (1958).
- c. C. W. Scherr,  $N_2$  的 SCFLCAOMO 研究, *J. Chem. Phys.* **23**, 569 (1955).

## 21

### A. C. MCLEAN

#### $C_2H_2$ 和 $CO_2$ 的 LCAO—MO—SCS 基态计算

*J. Chem. Phys.* **32**, 1595 (1960)

McLean 在这里报道了用 Slater 函数对多原子分子进行第一个完全严格的研究（无任何积分近似）。他的乙炔和二氧化碳波函数是 Chicago 大学小组使用 UNIVAC 1103A 数字计算机并加上自动程序系统计算得到的。利用极小基组，优化了孤立原子 C、O 和 H 的指数  $\zeta$ ，且令人瞩目的是保证了总能量的精确变为 0.0001 hartree (0.06 千卡)。乙炔波函数 (12 个基函数) 需用计算机时间两小时。而  $CO_2$  (15 个

基函数)需三小时机时。对于电离势来说,理论上算出乙炔的值是 0.61ev, 太高了, 而  $\text{CO}_2$  则是 1.81ev, 又太低了。即使在这篇论文发表之前, Mclean 就能指出把大基组用于  $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  的进一步计算已有所进展。

a. A. D. Mclean, 二氧化碳基态的扩展基组的 LCSTO—MO—SCF 计算, *J. Chem. Phys.* 38, 1347(1963)。

## 22

### E. R. DAVIDSON

#### $\text{H}_2$ 的第一激发态 $^1\Sigma_u^+$ 双重极小问题

*J. Chem. Phys.* 33, 1577(1960)

这是 Davidson 在 Indiana 大学的 Harrison Shull 研究小组内所完成论文的一部分。它或许是对光谱观测中某些混淆谱线最早的从头算解释。尽管  $\text{H}_2$  的第一激发态  $^1\Sigma_u^+$  于 1960 年在实验上就相当著名了, 然而与这个态相联系的振一转能级在不易解释的谱线间距方面却显示出很多的不规则性。在探索这个问题时, Davidson 预测过用 20 个椭圆基函数构成的组态变分函数的势能曲线形状。Davidson 也是第一个应用 Hylleraas—Undheim—Mac Donald 定理<sup>a,b</sup> 的人, 他在从头算方法中把该定理用于分子体系。在目前情况下, HUM 定理保证  $^1\Sigma_u^+$  久期方程的第二个根给较高能级提供准确的

$2^1\Sigma_g^+$  能量。Davidson 发现,  $2^1\Sigma_g^+$  不是一个而是两个势能极小值。由  $1s2s$  组态产生的内极小值以前就称之为  $F^1\Sigma_g^+$ , 并可定性地称作共价。外部极小值以前就已经标明是离子 ( $H^+H^-$ ) 的分离态,  $F^1\Sigma_g^+$ , 并用  $(2p\sigma)^2$  组态来描述。

- a. E. A. Hylleraas 和 B. Undheim, 正氮和仲氮  $2s$  项的数值计算, *Z. Physik*, **65**, 759(1930)。
- b. J. K. L. Mac Donald, 通过 Rayleigh—Ritz 变分法实现逐级近似, *Phys. Rev.* **43**, 830(1933)。

## 23

### R. E. WATSON

#### Be 原子的近似波函数

*Phys. Rev.* **119**, 170(1960)

Watson 的这篇文章远远超过了那个时代, 并从不同的角度描绘了自洽场 (SCF) 组态相互作用 (CI) 近似法“的发展前景。正如前已述及, 当时认为在电子结构方面如何着手的问题有两大派。美国 Chicago 大学的 Roothaan 学派, 几乎是唯一无二地从事于 Hartree-Fock 极限——最好的单组态波函数的探索。而英国 Cambridge 大学的 Boys 学派则绕过单组态而进行, 不过未考虑到接近 Hartree-Fock 解时本身具有很大数值的问题。Watson 采用巨大的 (按 1960 年的标准) 基组把两个理论合并起来, 首先实行矩阵 Hartree-

Fock 计算, 然后进行扩大的组态相互作用。在六个 s、五个 p、四个 d、三个 f 和两个 g 原子轨道的情况下, Watson 利用 37 个组态波函数得到了 89.5% 的相关能。Watson 发现双重激发组态 (与 Hartree-Fock 组态相差两个电子) 贡献出大部分相关能, 而单重和三重激发组态可看成是微不足道的。虽然四重激发不和 SCF 参考组态直接相互作用, 但是经过双重激发后, 它们的相互作用却是十分强的, 并且其中四个组态包含在最后的组态相互作用中。

- a. 参见 I. Shavitt, 组态相互作用方法, H. F. Scheafer 编, «Modern theoretical chemistry», 第三册, p.189—275 (Plenum New York, 1977)。

## 24

### C. C. ROOTHAAN

#### 开壳层电子体系的自洽场理论

*Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960)

已如前述, 非限制性 Hartree-Fock (UHF) 法如给  $S^2$  提供精确的本征函数, 而饱受了失败的痛苦<sup>a</sup>。对于未配对轨道 a 和 b 的开壳层单态来说, 显而易见的是用单行列式波函数来描述双行列式波函数

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [a\alpha b\beta - a\beta b\alpha]$$

不会有好的效果。Roothaan 的限制性 Hartree-Fock(RHF)理论把 SCF 方法推广就正好处理这类问题。对于较早从 UHF 方法的角度去讨论铍原子而言,就意味着有

$$(RHF) \rightarrow 1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2)2s(3)\alpha(3)$$

式中与  $\alpha$ 、 $\beta$  自旋相关的  $1s$  球形轨道力求等同。这就导致闭壳层和开壳层有不同的 Fock 算符  $F_c$  和  $F_o$ , 而且使带来的人为本征值 (pseudo-eigenvalue) 问题更加复杂化。但是, 却得到  $S^2$  的精确本征函数, 且满足变分原理, 实际上成千上万的分子计算已证明的 Roothaan 的 RHF 方法是容易掌握的。

2. 作为特例, 参见 S. Bell, 氰化亚硝酸盐  $A'$  和  $A''$  态的从头计算, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 277, 321 (1981)。

## 25

### B. J. RANSIL

#### 分子结构研究

#### I、双原子分子的计算概况

*Rev. Mod. Phys.* 32, 239 (1960)

Ransil 的论文表明它是系列分子的第一个系统的从头算研究<sup>2</sup>。这个工作是在 Roothaan 实验室, 按照 A. Weiss, M. Yoshimine, A. D. Mclean 和 C. C. Roothaan 建立

的方法，在 UNIVAC 1103 计算机上实现的。在 Ransil 报道的每一实例中，选择的是 Slater 函数的极小基组。然而，对于各双原子分子来说，自洽场能量都是对每个 Slater 函数的轨道指数  $\zeta$  求极小值。以这种方法获得的最大能量降低了 0.07551 hartree (对  $N_2$  的基态而言)，相对于用原子优化轨道指数所获得的能量。所研究的一组闭壳层分子包括 LiH、BH、HF、 $Li_2$ 、 $Be_2$ 、 $C_2$ 、 $N_2$ 、 $F_2$ 、CO、BF 和 LiF。偶极矩计算和实验符合得很好，并且惊人的计算（现在知道是正确的）BF 的极性是  $^{-}BF^{+}$ ，与简单的电负性论点相反。在所有情况下，离解能的计算值远低于实验值。

- a、当然，近年来 pople 小组已居各种分子系统理论研究之冠。例如，参见 W. J. Hehre 和 J. A. Pople，有机分子电子结构的分子轨道理论。X X VI、 $C_4$  碳氢化合物的几何构型、能量和极性，*J. Amer. Chem. Soc.* 97, 6941 (1975)。

## 26

R. K. NESBET

在 RIAS 和 Boston 大学的双原子分子研究项目

*Rev. Mod. Phys.* 32, 272 (1960)

Nesbet 这篇论文证明，对于比  $H_2$  大的分子，接近 Hartree-Fock 极限的第一个 SCF 波函数可能是什么。此文发表 1959 年在 Colorado 的 Boulder 举行的美国理论化学会议

的会刊上<sup>a</sup>。在这次会议上, Coulson 断言分子电子结构理论的从头算和半经验支持者之间在方法上有分歧<sup>b</sup>。正如这篇论文所报道的那样, Nesbet 和 P. Merryman 在 IBM 704 计算机上合作开展一项新的原子分子程序设计的研究。用一个近似“双 $\zeta$ 加极化”性质的基组<sup>c</sup>(9个 $\sigma$ 和5个 $\pi$ 的 Slater 函数,含有  $d\sigma$  和  $d\pi$  函数),于是就得到了 -99.99107 hartree 的 SCF 能量(目前知道 Hartree-Fock 极限是 -101.071 hartree)。然而,计算离解能(4.14ev)比 Ransil 的极小基组计算(2.56ev)更好地符合实验值( $6.1 \pm 0.2$ ev)。

- a、关于会议文摘, 参见 K. Ruedenberg 介绍的分子量子力学 Boulder 会议, «*Physics Today*», 34—6 页, 1960年5月。
- b、C. A. Coulson, 分子结构计算的现状, *Rev. Mod. Phys.*, 32 170(1960)。
- c、关于基组的讨论, 参见 H. F. Schaefer, «*The electronic structure of atoms and molecules*» a survey of rigorous quantum mechanical results (Addison—Wesley, Reading Massachusetts, 1972)。

## 27

S. F. BOYS 和 G. B. COOK

纯量子论预测化学现象中的数学问题

*Rev. Mod. Phys.*, 32, 285(1960)

这是 Boys 的最后一篇关于组态相互作用一般的论文。

本篇和下一篇关于  $\text{CH}_2$  的文章或许是 Boys 在分子量子力学方面的开拓性论文的最后论文。到此，在十年中他所发表的全部重要研究，已极大的影响了分子电子结构理论的进程。在他生命的最后十年，Boys 研究涉及到对理论化学有重大影响的课题（诸如超相关波函数<sup>a</sup>）。在 Boys 和 Cook 探讨的论文中，他们介绍了在 Cambridge 整个十年间所建立起来的一般组态相互作用方程。值得重视的是“投影约化”问题；Boys 给出了确定出现在每一个 Hamilton 矩阵元中的每一个积分系数的条件。Boys 推断“投影约化过程的出现总是引起极大的困难”。随着强有力的新方法出现，例如图示酉群近似法，我们就能在这方面和 Boys 一致了。

a. S. F. Boys 和 N. C. Handy, 用限制数值积分法对 LiH 分子转移波动方程的首次求解, *Proc. Roy. Soc. (London)* A311, 309(1969)。

## 28

J. M. FOSTER 和 S. F. BOYS

$\text{CH}_2$  构型大小的量子变分计算

*Rev. Mod. Phys.* **32**, 305(1960)

这里报道了 Boys 所实现的最重要的化学应用。Foster 和 Boys 的研究实质上完全是预言性的，因为在1959年提交这篇论文时，还没有公布过  $\text{CH}_2$  的光谱数据。8个Slater函

数基组（即使 Boys 还未认识到 Gauss 函数的效力）用的是碳的  $1s$ 、 $1s'$ 、 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$  和每个氢原子的  $1s$  函数。虽未进行 SCF 计算，但接近 SCF 性质的轨道是通过减少组态相互作用中重要的单重激发（少于10%）获得的。实现了大的组态（在1960年那个时候）， $^3B_1$  态含有 128 个行列式展开函数，研究了13个不同的几何构型，结果是  $^3B_1$  态的  $129^\circ$  的平衡几何构型。计算  $^1A_1$  有一个  $90^\circ$  的键角，并存在高于 24.5 千卡的能量。这些参量的实验值目前知道是  $\theta_e(^3B_1) \sim 134^\circ$ 、 $\theta_e(^1A_1) \sim 102.4^\circ$ ，而  $E(^3B_1 - ^1A_1) \sim 9$  千卡<sup>a,b</sup>。

- a、C. C. Hayden, D. M. Neumark, K. Shobatake, R. K. Sparks 和 Y. T. Lee, 通过乙烯酮分子束光离解法分裂的亚甲基单重线—三重线的能量, *J. Chem. Phys.* **76**, 3607 (1982)。
- b、P. Jensen, P. R. Bunker 和 A. R. Hoy,  $CH_2$  在  $X^3B_1$  基态的平衡几何构型、势函数和转动—转动能量, *J. Chem. Phys.* **77**, 5370(1982)。

## 29

### O. SINANOGLU

#### 原子和分子的多电子理论

*Proc. U. S. Natl. Acad. Sci.* **47**, 1217(1961)

这是一篇最早的描述后来称之为“成对相关理论”方法

的论文, 或者更确切地说是独立电子对近似 (IEPA)<sup>2</sup> 的论文。Sinanoglu 是熟习多体物理 (Brueckner、Goldstone 和 Bethe 是最重要的贡献者) 的几个化学家之一, 并且他把这些知识和物理观察结合起来。文中所出现的基本概念, 例如成对相关能是能够一次计算的, 且这些成对相关能的总和会给总相关能提供一个精确的估计值。鉴于每一个成对相关的计算实际上是一个双电子问题, 由于可以利用 Hylleraas 方法, 因此, 最初热衷于推广这种近似方法就不奇怪了。Sinanoglu 的论文独到之处是论证了, Watson 的 Be 波函数中的重要四重激发是“不相干的簇” (unlinked clusters), 并且这些组态的系数正好估计为最重要的二重激发组态系数的乘积。

- a. W. Kutzelnigg 对 IEAP 及有关方法作了公正而博学的评论, 成对相关理论, H. F. Schaefer 编, 《Modern theoretical chemistry》, 第三册, p.129—188 (Plenum, New York, 1977)。

## 30

### I. SHAVITT 和 M. KARPLUS

#### 分子量子力学中的多中心积分

J. chem. phys. 36, 550 (1962)

在这篇文章中, Shavitt 和 Karplus 介绍了在 Slater 函数范围内计算多中心积分的 Gauss 变换法。这是 60

年代最广泛利用 Slater 积分法于非线性多原子分子，且是唯一幸存至今的方法。最早的 Gauss 变换法的一种应用是  $H_3$  的势能面，并使之出现 Shavitt、Stevens、Minn 和 Karplus 的优秀论文<sup>a</sup>。用每一个氢原子的  $1s$ 、 $1s'$  和  $2p$  函数作为基组，SSMK 能在势能多维面上广阔的范围内逐点进行完全组态相互作用（680个组态）计算。很多人认为应把在整个 Slater 函数范围内积分的这种一般性方法的进展归功于 Stevens<sup>b</sup>，他改进了这种方法，并完成了计算机程序的最后文本。尤其是，Stevens 把这种方法用于含  $d$  函数的积分是一项独特的计算成就。

a、I. Shavitt、R. M. Stevens、F. L. Minn 和 M. Karplus、 $H_3$  的势能面，*J. Chem. Phys.* **48**, 2700 (1968)。

b、R. M. Stevens，氢及其倒反动作的精确 SCF\* 计算，*J. chem. phys.* **55**, 1725 (1971)。

\* 原书误为 *act* 一校者注

## 31

E. CLEMENTI

原子体系的相关能

*J. chem. phys.* **38**, 2248 (1963)

60年代初，在 San Jose 有一个强大的电子结构理论研究小组，他们在 IBM 计算机上不间断地工作所取得的

进展,对这个领域的研究工作有极大的贡献。充分考虑到未来的需要, Clementi 以 IBM 机为工具对原子体系进行了系统的 Hartree-Fock 近似的研究。在这些研究过程中, Clementi 提出了第一个原子相关能的定量值, Löwdin 又把它定义为 Hartree-Fock 能和精确的非相对论能之间的差<sup>a</sup>。在本文中 Clementi 发表了从原子 He 到 Na 的计算结果,以及从原子 Na 的 Ar 不精确的相关能。这个工作为以后的原子和主要分子相关能的详尽变分研究提供了坚实的基础。在最早而重要的这种研究中,是 Veillard 和 Clementi 的工作<sup>b</sup>,他们指出,当含有两个组态  $1s^2 2s^2 2p^n$  和  $1s^2 2p^{n+2}$  时,借助于 MCSCF 程序就能使相关能的分类得以一定的简化。

- a、关于早期原子相对论校正的计算,参见 H. Hartmann 和 E. Clementi, 解析 Hartree-Fock 波函数的相对论校正, *Phys. Rev.* **133**, A1295 (1964)。
- b、E. Clementi 和 A. Veillard, 原子体系的相关能。IV、简并效应, *J. Chem. Phys.* **44**, 3050 (1966)。

## 32

R. M. PITZER 和 W. N. LIPSCOMB

### 乙烷内旋转势垒的计算

*J. chem. phys.* **39**, 1995 (1963)

今天很难想像要完成乙烷内旋转势垒这种从头算研究所

需要付出多大的艰苦努力。Pitzer 和 Lipscomb 采用 Slater 函数基组，并用 Pitzer 和 Barnett 所提出的  $\zeta$  函数法<sup>a</sup>，以及前面讨论过的 Shauitt 和 Karplus 的 Gauss 变换法精确计算了一切积分。所报道的能量不但方法上是正确的（察觉出很多早期的量子力学研究的定量精确度不够，这是意料之中的事），而且还给出十分合理的内旋转势垒值（3.3千卡/摩）。以后的研究<sup>b</sup> 几乎无疑地含有停留在 Hartree-Fock 理论水平上是不能很好的描述构象分析的意思。Pitzer 和 Lipscomb 也对探索乙烷内旋转势垒的起因以相当大的注意。若干年后，这方面的工作由 Sovers、Kern、Pitzer 和 Karplus 进行了推广<sup>c</sup>，他们从能量——优化键轨道的研究中得出结论：Pauli 不相容原理对内旋转势垒机理有重大影响。

- a、M. P. Barnett, 用  $\zeta$  函数展开式计算分子积分, «*Methods in computational physics*» 2, 95(1963)。
- b、关于乙烷势垒的近似 Hartree—Fock 研究, 参见 E. Clementi 和 H. Pokie, 用 Hartree—Fock 模型对乙烯、乙炔和乙烷作结构分析, *J. Chem. phys.* 57, 4870(1972)。
- c、O. J. Sovers, C. W. Kern, R. M. Pitzer 和 Karplus, 内旋转势垒的键函数分析: 乙烷, *J. Chem. phys.* 49, 2592 (1968)。

## 33

### C. C. J. ROOTHAAN 和 P. S. BAGUS

#### 用展开法作原子自洽场计算

*Methods in com phys.* 2, 47(1963)

也许本文能充分证明它是由电子结构理论历史中精心设

计而建立的计算机程序，这就是 Roothaan-Bagus 的解析原子自洽场的 IBM 7030 数字计算机程序。该程序几乎专门用来优化原子的 Slater 基组已为期十多年了。此外 Huzinaga 改进了 Roothaan-Bargus 7090 程序文本（改变到少于300条 EAP 语句）以适应于他1965年优秀论文所提出的 Gauss 函数。然而，由于这个程序完全是用 IBM 机语言写的，因此当7000系列计算机开始消失时，就无意义了。意识到这个程序的重要性，Clementi 和同事们把 Roothaan-Bagus 程序改成了 FORTRAN（一种与机器相适应的独立语言），并增加了处理 Gauss 基组的能力。Roothaan-Bagus 的论文也显示出在 Chicago 进行的许多计算的创新，并为深入探讨原子的开壳层限制性 Hartree-Fock 理论创造了重要的条件。

- a. B. Roos, C. Salez, A. Veillard 和 Clementi, 用展开法计算原子 SCF 轨道的通用程序, *Technical Report RJ 518* (IBM Research, San Jose, 1968年8月12日)。

## 34

H. P. KELLY

原子内的相关效应

*phys. Rev.* **131**, 684(1963)

1957年, Goldstone 完成了结合簇微扰展开式的证明<sup>a</sup>, 而 Brueckner 在两年以前就开始了这项工作。尽管这种 Bruec—

kner-Goldstone 多体微扰理论 (MBPT) 原计划是处理无限的核物质和无限的电子气体, 但在1963年 Kelly 就清楚地论证了 MBPT 对原子的适用性。对于有限的原子和分子体系来说, MBPT 和传统的组态相互作用法相比, 其主要优点是前者有“大小自洽”的性质。当理论方法是大小自洽的话, 那么, 两个未相互作用的分子把它们结合起来当成一个“超分子”来处理, 或者以分离相对待, 其总能量则是相同的<sup>b</sup>。MBPT 最直接应用需要一个由势能  $v$  所决定的单粒子态 (轨道) 的完全集合。Kelly 所选择的  $V$  是 Hartree-Fock 势能, 并形成数值  $s$ 、 $p$  和  $d$  原子轨道 (束缚而连续的状态) 完全集合, 这是 Hartree 经典方法的必然结果。Kelly 得到了总相关能为  $-0.0910$  Hartree, 或者是原子相关能的 95%, 对这种新方法有相当大的促进。

- a、J. Goldstone, Brueckner 多体理论的推导, *Proc. Roy. Soc. (London)* A239, 267 (1957)。
- b、大小自洽这个术语是 J. A. Pople 首先用于电子结构理论的文献中, D. W. Smith 和 W. B. McRae 编, *«Energy, structure and reactivity»*, p.51—61 (Wiley, New York, 1973)。

## 35

### C. EDMISTON 和 K. RUEDENBERG

#### 定域化原子和分子轨道

*Rev. Mod. Phys.* 35, 457 (1963)

1960年 Boys 提出确定“定域轨道”的计算方法<sup>a</sup>。Boys

找出所有分子轨道电荷质心间距离乘积的极大值。早就由 Lennard—Jones 和 Pople 提出了一个更令人满意的定域轨道确定的标准方法<sup>5</sup>，不过在 Edmiston 和 Ruedenberg 这篇优秀论文问世之前该法还未付诸实现。正则 SCF 分子轨道定义明确（它是 Fock 算符的本征函数），且 SCF 能量在占据轨道之间作酉变换是不变的。Lennard-Jones 和 Pople 的提议是选取使库仑对角积分

$$J_{ii} = \iint \phi_i^*(1) \phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2$$

之和或极大值的特殊酉变换。Edmiston 和 Ruedenberg 指出这个问题可通过一系列类似 Jacobi 变换来解决。实际上就所知道的情况来看，这种方法可得到和化学直觉一致的定域轨道。然而在化学直觉不完全的情况下，Edmiston—Ruedenberg 方法在建立有意义的原子价结构方面具有相当大的定量价值。

- a、S. F. Boys，在从一个分子变化到另一个分子轨道的情况下某些分子轨道的组成是近似不变的，*Rev. Mod. Phys.*, **32**, 296 (1960)。
- b、J. E. Lennard—Jones 和 J. A. Pople，化学价的分子轨道理论。IV、等价轨道的意义，*Proc. Roy. Soc. (London)* **A202**, 166 (1950)。
- c、例如，考虑某些碳氢化合物。参见 D. A. Kleier, T. A. Halgren, J. H. Hall 和 W. N. Lipscomb，多原子分子的定域分子轨道。I. Edmiston—Ruedenberg 和 Boys 方法的比较，*J. Chem. Phys.* **61**, 3905 (1974)。

## R. K. NESBET

## 计算电子波函数的计算程序

Rev. Mod. Phys. 35, 552(1963)

随着电子结构理论的应用取得进展的时候,人们发现组态相互作用法的重大障碍是由于一个偶然的原因所致。这就是原子基函数 (Slater 函数或 Gauss 函数) 的积分到正交分子轨道 (常常是,但并不总是 SCF 轨道) 的积分变换。所说的变换是

$$(ij|kl) = \sum_a \sum_b \sum_c \sum_d C_{ia} C_{jb} C_{ic} C_{kd} (ab|cd)$$

式中  $i$  是正交分子轨道,  $a$  是原子基函数, 而  $C_{ia}$  是基函数  $a$  在分子轨道  $i$  中的系数。由于积分  $(ij|kl)$  与  $n$  的 4 次方成正比, 因此需要用与  $n^8$  成正比的变换才能完成整个变换。应当是这种情况, 对于大基组来说, 计算这个阶段起阻碍作用的是耗费机时。然而, 根据 Nesbet 的论文可以推断<sup>a</sup>, 同一变换可用与  $n^5$  成正比的四个“四分之一”的变换完成。后来由 Bender 给这些想法以更直接的说明<sup>b</sup>。

a、实际上 Nesbet 建議用与  $n^6$  成正比的兩個二分之一的变换。

b、C. F. Bender, 积分变换。分子量子力学计算的障碍, *J. Comput. Phys.* 9, 547(1972)。

## M. P. BARNETT

## 计算机化的分子计算—POLYATOM 程序系统

*Rev. Mod. Phys.* **35**, 571(1963)

幻想家们设想一个未来的“黑盒子”计算程序已有一些年头了，利用这种程序实验化学家就可详细说明所需求的分子及其一系列重要的性质。思考不久之后，计算机就能客气地作出答案，结果可靠，且详细耐心。在某种意义上说，POLYATOM 系统是化学通过计算机朝着上述戏剧性的目标前进的第一个具体步骤<sup>a</sup>。最新发表的 POLYATOM 文本认为无论是 Gauss 函数还是 Slater 函数都可以利用。在60年代后期，广泛应用 POLYATOM 以前，有必要增加新的 Gauss 函数的容量<sup>b</sup>。继 POLYATOM 之后，有 IBMOL<sup>c</sup>、MOLE<sup>d</sup> 和 GAUSS70<sup>e</sup> 三种程序，它们在量子化学中已广泛应用。由于 GAUSS70 的效率和频繁的更新，从 GAUSS76 开始，几乎年复一年的改进，因此，它终于居于占优势的地位。

a、A. C. Wahi, 计算机化学, 《Scientific American》p.54—70, 1970年4月。

b、I. G. Csizmadia, M. C. Harrison, J. W. Moskowitz 和 B. T. Sutcliffe, 用 Gauss 函数对有机分子进行非经验

的 LCAO—MO—SCF—CI 計算。I. 導論和數學公式, *Theoret. Chim. Acta.* 6, 191(1966)。

c、E. Clementi 和 D. R. Davis, 大分子体系的电子結構, *J. Comput. Phys.* 1, 223(1966)。

d、S. Rothenberg, P. Kollman, M. E. Schwartz, E. F. Hayes 和 L. C. Allen, MOLE, 量子化学体系。I. 一般性描述, *Int. J. Chem. Symp.* 3, 715(1970)。

e、W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Diichfield, M. D. Newton 和 J. A. Pople, 程序編号 236, 量子化学程序交換中心, Bloomington, Indiana。

## 38

### S. HAGSTROM 和 H. SHULL

#### 双电子化学键的本质

#### III. $H_2$ 的自然軌道

*Rev. Mod. Phys.* 35, 624(1963)

在此, Hagstrom 和 Shull 报道了接近1933年 James 和 Coolidge 所获得的变分能量的第一个一般组态相互作用波函数。这种33个组态波函数的总能量是  $-1.17313$  hartree, 稍高于30年前用 Hylleraas 方法所获得的能量  $-1.17347$  hartree。Hagstrom 和 Shull 的精确波函数变换成自然轨道形式或许更为重要, 其中33个组态波函数只有15个才有不为零的系数。15个自然展开式组态波函数中的4个是最主要的, 这4个组态波函数具有的系数为  $0.999(1\sigma_g^2)$ 、 $0.101(1\sigma_g^2)$ 、 $0.066(1\pi_u^2)$  和  $0.55(2\sigma_g^2)$ 。下一个组态  $(1\pi_u^2)$  波函数是第四个组态波函

数系数的二十分之一，没有第四个组态波函数重要。也值得注意的是基于自然轨道四个组态波函数可得到  $H_2$  的 96.7% 的相关能，加强了 Löwdin 关于自然轨道能使 CI 展开式迅速收敛的观点。一篇重要的有关论文是 Kolos 和 Roothaan 精确波函数<sup>a</sup>的 Davidson 和 Jones 自然轨道分析<sup>b</sup>。

- a、E. R. Davidson 和 L. L. Jones, 精确波函数的自然轨道展开式。II、氢分子基态, *J. Chem. Phys.* 37, 2966(1962)。  
b、W. Kolos 和 C. C. J. Roothaan, 氢分子基态的相关轨道, *Rev. Mod. Phys.* 32, 205(1960)。

## 39

### A. C. WAHL

#### 同核双原子分子的解析自洽场波函数和计算特性

*J. Chem. Phys.* 41, 2600(1964)

Chicago 大学确定双原子分子自洽场波函数方法的进展得到了和这篇开拓性论文之一的结论。Slater 基的单电子和双电子积分是用该文的姊妹篇<sup>a</sup>所描述的方法进行的。利用同核双原子分子所固有的 (g/u) 对称性作为一种有效的手段, 就能相当逼近 Hartree-Fock 极限。选择 4s3p1d1f 大小的 Slater 基组, 并以  $F_2$  的实验键长优化轨道指数。尽管接近 Hartree-Fock 极限, 但发现  $F_2$  的能量高于两个 Hartree-Fock 氟原子的能量 1.37ev。那么, 可以肯定地说, 必须明

确地考虑电子相关效应才能得到  $F_2$  离解能的真实预测值。  
对于其他双原子（和多原子）分子已发现有同样的定量结果。

- a、A. C. Wahl, P. E. Cade 和 C. C. J. Roothaan, 有助于计算双原子分子结构的双中心积分的研究, *J. Chem. Phys.* 41, 2578(1964)。
- b、W. C. Ermler 和 R. S. Nulliken, «双原子分子。从头算计算的结果» (Academic press, New york, 1977)。

## 40

### M. KRAUSS

#### 某些 $AH_n$ 分子几何结构的计算

*J. Res. Nat. Bur. Stand. Sec. A.* 68, 635(1964)

如同发表在后两年的几篇论文中所看到的那样, 现在我们正在接近这样一个时代, 在这一时代中, 确定非线性多原子分子的 SCF 波函数已成为量子化学的显著特征。在某种意义上说, Krauss 在1964年11月发表的论文, 开创了这个新的时代。必须记住, 现在的标准收缩 Gauss 基组在 Krauss 开创工作那个时代还没有人利用。而应用的是未收缩的 Gauss 基组, 其中几个基组取自 Huzinaga 未发表的工作, C、N 和 O 的基组规格为 (8s3p), 而 H 是 (3s)。因此, 这个基组的质量是差不多或稍优于现在广泛使用的流行 421G—基组”。Krauss 断言“明显近似的 Gauss 计算对于确

定第一行氢化物分子的几何构型来说是适当的”。在这种意义上讲，这篇论文建立了分子量子力学纯应用的阶段，分子量子力学在过去20年间用以计算详细的分子结构方面都是十分成功的。

a、P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang 和 J. E. Boggs, 分子几何构型、力常数和偶数极矩导数的系统从头梯度计算, *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 2550(1979)。

## 41

### E. CLEMENTI

#### 原子函数表

Supplement to IBM *J. Res. Develop.* 9, 2(1965)

由于各类分子系统研究的开展，显而易见需要分子计算的标准基组。Clementi 的原子 SCF 计算纲要或许是第一个对这种需要而作出的重要回答。对于氮( $z=36$ )以前的所有原子和许多正负离子来说，提出了近 Hartree-Fock 基组。在每种情下所涉及的计算工作量都可从 Slates 函数轨道指数 $\zeta$ 麻烦优化的事实中意识得到。采用非线性参量更快地趋于极小也是十年后由 Clementi 实现的，而 Clementi 的著作是目前 Slater 基组的权威性文集<sup>6</sup>。在1965年的版本中，Clementi 还提出了一组较小的优化基组，后来 Richardson 记为“双 $\zeta$ ”<sup>6</sup>。每个占据原子轨道用两个轨道指数（或者说 $\zeta$ ）

的这些基组若干年来已非常流行，并且在基组大小和完整性间保留着一个良好的折衷办法。

- a、E. Clementi 和 C. Roetti, Roothaan—Hartree—Fock 原子波函数。基函数及其基态和某些激发态的系数，以及  $Z \leq 54$  的离子化原子，«Atomic Data and Nuclear Data Tables» 14, 177(1974)。
- b、J. W. Richardson,  $N_2$  的基态和某些激发态的双- $\xi$  SCF MO 计算，J. Chem. Phys. 35, 1829(1961)。
- c、Huzinaga 所报道的改进双  $\xi$  Slater 基组，Slater 原子基组系，J. Chem. Phys. 67, 5973(1977)。

## 42

### S. HUZINAGA

#### 多原子体系的 Gauss 型函数。I

J. Chem. Phys. 42, 1293(1965)

如前所述，由于 Huzinaga 在前人对多原子的第一行原子氢化物的开拓性研究方面的工作，Krauss 才得以使用某些未发表的基组。Huzinaga 在本文中介绍了第一行原子 H—Ne 第一个系统的优化基组收集品。虽然五年以后用 Van Duijneveldt<sup>o</sup> 的彻底轨道指数优化方法对总能量有点改进，但是 Huzinaga 基组已成为并仍然是很多研究室中作为这个领域的标准。对 B—Ne 原子提出了 (9s5p) 和 (10s6p) 基组，对 N 原子用这些基组的计算值与真实 Hartree-Fock

能量分别差0.0056和0.0020 hartree。从这些研究中得出结论：欲达到指定的总能量，需要原始 Gauss 函数多于 Slater 函数两倍以上。或许应在这里指出，从那时以来的研究表明，同样精度描述过渡金属原子（如 Fe）的 3d 轨道只需比 Slater 函数多 50% 的 Gauss 函数<sup>1</sup>就可以了。

- a、F. B. Van Duijneveldt, 用于分子计算中的 H—Ne 的 Gauss 基组, «IBM Technical Research Report No. RJ 945», 1971年12月10日, San Jose, California.
- b、A. J. H. Wachters, 包含第三行原子的分子波函数的 Gauss 基组, *J. Chem. Phys.* **52**, 1033(1970)。

## 43

R. K. NESBET

### 高阶矩阵对角化的算法

*J. Chem. Phys.* **43**, 311(1965)

在以应用数学求解一些特殊问题时，理论化学家所取得的进步已超过了应用数学家。例如在原子和分子波函数的组态相互作用(CI)研究中，人们总是希望得到高阶实的对称矩阵的最低本征值和相应的本征矢。这比之于求同一矩阵的全部本征值和本征矢就不再是一种繁重的任务了。这个见解首先是由 Nesbet 提出来的，并且他把它用于求解常规方法难于处理更大的矩阵的本征问题<sup>2</sup>。这样，Nesbet 的工作就

对大于 Boys 1960年所报道的亚甲基的 128 个组态波函数的组态相互作用打开了大门。然而, 由于 Nesbet 算法及其派生出来的方法都极为简便, 所以在发展新的 CI 方法, 特别是直接 CI 近似法中<sup>3</sup>, 起着重要的作用。

a、例如, 参见 J. H. Wilkinson, «The algebraic eigenvalue problem» (Oxford University press, London, 1965)。

b、B. O. Roos 和 H. E. M. Siegbahn, 分子积分中的直接组态相互作用法, H. F. Schaefer 编, «Modern theoretical chemistry» 第三册 p.277—318 (Plenum, New York, 1977)。

## 44

### J. M. SCHULMAN 和 J. W. MOSKOWITZ

#### 苯分子自洽场研究的初步结果

*J. chem. phys.* **43**, 3287 (1965)

在 Pitzer 和 Lipscomb 1963年对乙烷分子研究之后, 下一个巨大进展是由 Schulman 和 Moskowitz 在他们对  $C_6H_6$  的研究中取得的。这就是前已述及的 POLYATOM 程序的 Gauss 函数文本早期的一种应用。用两个未收缩的 Gauss 基组, 第一个的规格是  $C(3s, 1p)$ 、 $H(1s)$ , 而第二个是在每个 C 原子上增加一组  $px$  函数。在目前最快的 IBM 7094 计算机上进行计算需要 2.5 小时。与长期认为  $\pi$  电子能量位于

$\sigma$  电子之上的概念相反, Schulman 和 Moskowitz 发现有一个  $\pi$  轨道比三个  $\sigma$  轨道有更强的结合力。当然, 近年来相当准确地逼近苯的 Hartree-Fock 极限是可能的, Ermler、Mulliken 和 Clementi<sup>a</sup> 报道了使用比 Schulman 和 Moskowitz 约大三倍的基组对苯进行研究的结果。

a. W. C. Ermler, R. S. Mulliken 和 E. Clementi, 用大的收缩 Gauss 基组对苯和苯离子进行从头算的 SCF 计算, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 388(1976)。

## 45

### R. S. BAGUS

#### 一些类 Ne 和类 Ar 离子空穴态的自洽场波函数

*Phys. Rev.* **139**, A619(1965)

单组态 Hartree-Fock 波函数对于特殊对称性的最低电子态可给出能量的上确界。对氢原子来说, 其正离子态相应的电子组态是  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  ( $^2p$ ) 和  $1s^2 2s^2 2p^6 3s 3p^6$  ( $^2s$ ), 这一点通过 Hartree-Fock 理论是容易理解的。然而由  $1s$  电子转移而产生的  $^2S$  态决不是它的最低对称态, 而且在本文那个时期, Hartree-Fock 理论是否可用尚不清楚。Bagus 指出这样的态可用 SCF 理论来合理地描述, 对于能量低于自洽场的态并不一定要求是正交的。原子轨道或壳层结构足以保证物理上有合理的结果。而且, 从 Ne 和 Ar 这样的直接空

穴态的计算中发现较之于 Koopman 定理<sup>a</sup>的结果 (电离势能 = 轨道能) 有相当大的改进。这篇论文给以后的光电子光谱<sup>b</sup>这一新领域以很多的解释提供了理论基础。

- a、T. Koopmans, 关于原子中分离电子的波函数和本征值的顺序, *Physica* 1, 104(1933)。
- b、关于 X 射线光电子光谱多重分裂的早期工作, 参见 P. S. Bagus 和 H. F. Schaefer, NO<sup>+</sup>1s 空穴态的直接近似 Hartree-Fock 计算, *J. Chem. Phys.* 55, 1474(1971)。

## 46

### G. DAL 和 A. C. WAHL

#### 扩展的 Hartree-Fock 波函数

H<sub>2</sub> 和 Li<sub>2</sub> 的优化价组态, F<sub>2</sub> 的优化双重组态

*J. Chem. Phys.* 44, 87(1966)

Das 和 Wahl 在 60 年代所发表的文章是最重要的电子结构理论文献, 而且很快就认识到他们这种研究工作的重要性。它包含了第一个多组态自洽场 (MCSCF) 方法对分子体系的应用。Cas 和 Wahl 所使用的方法是用纯粹变分的手法把单组态 Hartree-Fock-Roothaan 近似推广到包含 4 个组态的近似。对 Li<sub>2</sub> 来说, 增加 Hartree-Fock 组态  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2$  的数目以描述左-右相关性 ( $2\sigma_g^2 \rightarrow 2\sigma_u^2$ )、角相关性 ( $2\sigma_g^2 \rightarrow 1\pi_u^2$ ) 和内-外 (径向) 相关性<sup>a</sup>。由于 Hartree-Fock 方法

为了得到  $F_2$  的能量低于两个分离氟原子的能量而遭致失败，因而有必要将这类特殊化学问题提到议事日程上来。Das 和 Wahl 的双组态 (TC)SCF 使函数能提供真正的离解成  $F + F$  的能量。反之， $F_2$  的单组态限制 SCF 函数都分解为  $F + F$  和  $F^+ + F^-$  碎片的混合物。后来，Das 和 Wahl 对  $F_2$  进行更大的 MCSCF 研究给  $F_2$  的离解能提供了定量的精确计算值<sup>6</sup>。

- a、这个术语似乎在 1966 年就获得普遍应用，或许是由 Callen 首先提出来的，用于氢分子的组态相互作用，*J. Chem. Phys.* **23**, 360 (1955)。
- b、G. Das 和 A. C. Wahl, 用微扰优化价组态法对  $F_2$  的理论研究，*J. Chem. Phys.* **56**, 3532 (1973)。

## 47

### P. F. FOUGERE 和 R. K. NESBET

#### $C_2$ 的电子结构

*J. Chem. Phys.* **44**, 285 (1966)

在这个时期以前几乎所有双原子分子的从头算研究主要或唯一的集中于电子的基态。一个值得注意的例外是 Meckler 早期关于氧分子 Gauss 基的研究<sup>6</sup>。在本论文中，Fougere 和 Nesbet 通过对  $C_2$  用不少于 27 个不同电子态的势能曲线进行的高级研究，成了很多未来研究的起点。他们对 C 采用了双  $\zeta$  加极化的 (DZ+P) 的 Slater 基组 (4s2p1d)，并选择

单一的一组分子轨道以描述所有的27个电子态。这些分子轨道是由电子组态  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 3\sigma_u^2$  (其中全部价轨道都是占据的) 所产生的假定态  $^1\Delta_g$  的 SCF 矩阵计算而获得的。因而能保证这八个轨道将由分子  $C_2$  的状态平滑地变化到两个分离碳原子的 SCF 轨道。利用产生的分子轨道“极小基”组, Nesbet 都进行了同等水平的组态相互作用(直到63个组态), 所得结果与实验相当符合。

a. A. Meckler, 分子氧的电子能级, *J. Chem. Phys.* 21, 1750 (1953)。

## 48

### J. L. WHITTEN

Hartree-Fock 解第一行原子和乙烯的 Gauss 瓣函数

*J. Chem. Phys.* 44, 359 (1966)

为广泛应用 Gauss 基组处理问题, 不得不采取一些手法, 例如要用较多(和 Slater 函数比较)的 Gauss 函数适当逼近原子的 Hartree-Fock 能量。Whitten 提出了解决这类问题的办法, 并且“收缩” Gauss 函数的概念或许是在本文中第一次引入的。因为整个 Gauss 函数的双电子积分是容易计算的, 所以提出用拟合 Gauss 函数的线性组合作为基函数。对碳原子来说, Whitten 特别赞同用三组 S 函数, 它们分别由 3 个、4 个和 3 个原始 Gauss 函数组成, 表示成短程、中

间程和长程函数。原子的  $2p$  轨道表示为 5 个原始 Gauss 函数的单一线性组合。对于更广泛的研究来说, 提出了一种“扩展”基, 在此基中, 用最初那种冗长的  $S$  函数,  $P_x$ 、 $P_y$ 、 $P_z$  函数的线性组合来表示每一个分子轨道则是完全任意的。用类双  $\zeta$  基以乙烯为实例的计算结果得到了 1966 年以前所报道过的该分子的最低能量。

- a. E. Clementi 和 D. R. Davis 明确地引入了“收缩 Gauss 基函数”这个术语, 大分子体系的电子结构, *J. Comput. Phys.* **1**, 223 (1966)。Clementi 和 Davis 无疑是最先把收缩 Gauss 函数用于分子体系的学者。

## 49

### H. J. SILVERSTONE 和 O. SINANOGLU

#### 非闭壳层原子和分子的多电子理论。

##### I. 轨道波函数和微扰理论

*J. Chem. Phys.* **44**, 1899 (1966)

由 Hartree, Hartree 与 Swirles (1939)、Boys (1950) 和 Waton (1960) 的文章可得出结论: 对第一行原子来说, 组态  $2s^2 \rightarrow 2p^2$  (当对称性允许时) 与 Hartree-Fock 组态  $1s^2 2s^2 2p^2$  相比其重要性是第二位的, 在此, Silverstone 和 Sinanoglu 以一种重要的方法推广了这个论断。他们区别双重

激发组态的三种类型：(a)内部相关性，或者激发到 Hartree-Fock 海 (B—Ne 的  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  轨道) 的未充满区内。其中 Be 是人为地要求单独视为一个闭壳层体系，虽然并不符合实际，但 Be 的  $2s^2 \rightarrow 2p^2$  仍然是这类内部相关效应的典型事例；(b)半内部相关性，例如 Be 原子的  $2s^2 \rightarrow 2p3p$ ，在那里一个激发轨道 ( $2p$ ) 位于 Hartree-Fock 海内，而另一个 ( $3p$ ) 则在 Fermi 能级之上；(c)外部相关性， $2s^2 \rightarrow 3p^2$ ，其中两个电子移入在 Fermi 能级之上的一个轨道 (或两个轨道)。组态的这种分类及其以后其他工作者的推广已经证明它对电子结构理论有重大的价值<sup>6</sup>。

- a、关于早期某些原子体系的计算，参见 O. Sinanoglu 和 I. Oksitiz, 包含电子相关性的原子结构理论, *Phys. Rev. Letters*, 21, 607(1968)。

## 50.

P. E. CADE, K. D. SALES  
和 A. C. WAHL

双原子分子的电子结构. III.

A.  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  和  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, A^2\Pi_u, B^2\Sigma_u^+)$   
分子离子的 Hartree-Fock 波函数和能量值

*J. Chem. Phys.* 44, 1973(1966)

60年代初期，就认为至少有两种分子基组优化方法是合

理的。第一种是用小的或许是极小（氮的  $1s, 2s, 2p$ ）基组开始不遗漏地对它优化，然后增加基组，并不断地优化增加的基函数直至达到饱和程度。在这方面，Cade、Sales 和 Wahl 对于  $N_2$  清楚地论证了更实用而有效的方法是用一个大的优化原子基组开始的，增加适当的极化函数（在这种情况下是每个氮原子的  $d$  和  $f$  函数），并进行严格的轨道指数优化。最新的研究表明以经验为指南，人们常常忽略了指数的最后一步，而在计算总能量时几乎没有损失。Cade、Sales 和 Wahl 也报道了  $N_2^+$  正离子三个最低电子态类似性质的 SCF 波函数。虽然已知基态  $^2\Sigma_g^+$  位于激发态  $^2\Pi$  下面的  $9167\text{cm}^{-1}$  处，但是 Hartree-Fock 理论颠倒了这个顺序，并预言  $^2\Pi$  态位于较低的  $5290\text{cm}^{-1}$  处<sup>a</sup>。SCF 方法这种定量上的失败，促使了比 Hartree-Fock 方法更先进的方法的发展。

- a、当人们认识到  $^2\Sigma_g^+$  RHF 波函数表现出对称性受反演算符破坏时，和实验的这种不一致就减小了。参见 S. C. de Castro, H. F. Schaefer 和 R. M. Pitzer,  $N_2^+$  分子离子的电子结构, *J. Chem. Phys.*, **74**, 550 (1981)。

S.D.PEYERIMHOFF, R.J.BUENKER

和L.L.ALLEN

分子的几何构型。I. 一些六个和八个电子多氢化物的波函数

*J. Chem. Phys.* **45**, 734(1966)

Princeton 大学的 Allen 小组非常迅速而有效地利用了 Whitten 提出的基组和方法。Peyerimhoff、Buenker 和 Allen 认为 walsh 规则很重要，并把它作为解释分子几何构型的简单准则，他们首创了一系列的旨在探索 walsh 规则和从头算间的关系的论文。如同 Coulson 和 Neilson<sup>a</sup> 在 1963 年所指出过的那样，Hartree—Fock 轨道能量的总和确实不同于 SCF 总能量，SCF 总能量中的轨道能量粗略的近似于 walsh 在 1953 年的论文中所讨论过的“轨道结合能”。本文作者利用 Whitten 的类 DZ (双  $\zeta$ ) 基组，证明了大多数 SCF 轨道能量曲线 (作为 HAH 键角函数) 和 Walsh 13 年前提出的轨道结合能曲线有相同的形状。关于这一点，Davidson<sup>1</sup> 最近提出了轨道能的定义，按此定义，轨道能的总和等于总能量，这样就给 walsh 规则提供了牢固的理论基础。

a. C. A. Coulson 和 A. H. Weilson,  $AH_2$  型分子的角相关图, *Discussions Faraday Soc.* **35**, 71(1963).

- b. L. Stenkamp和E. R. Davidson, Walsh規則的内部自治的SCF研究, *Theoret. Chim. Acta* 30, 283(1973)。

## 52

### C. EDMISTON和M. KRAUSS

#### 假自然轨道作为组态叠加的基。I. $\text{He}_2^+$

*J. Chem. Phys.* 45, 1833(1966)

对于双电子体系来说,按自然轨道的变换使CI的展开项由 $O(n^2)$ 减少到 $O(n)$ 。因此,在1966年很多理论家考虑如何使自然轨道能用于多(即 $>2$ )电子体系。第一个成功的建议或许是Edmiston和Krauss引入假自然轨道的概念。当所有相关的轨道处于同一普通空间时,这个方法就具有最大的价值。这样,对于如象LiH这类具有一个分子实和第二个物理上远离的价轨道的体系来说,它不是最有实效的。对于具有电子组态 $|\sigma_g^2| \sigma_u$ 的 $\text{He}_2^+$ 来说,两个占据的SCF轨道是空间类似的,而Edmiston和Krauss得到了 $|\sigma_g^2$ 电子对在单占据的 $|\sigma_u$ 分子轨道场中的自然轨道。这些假自然轨道后来用于CI波函数中,在这种波函数中描述了三个电子的相关效应。推广Edmiston—Krauss的概念是一件比较简单的事情。或许第一个这样的外推<sup>a</sup>,是把通过关联 $\text{C}_3$ 的三个最高占据SCF分子轨道用于所有12个价电子的组态相互作用处理中。

- a. D. H. Liskow, C. E. Bender和H. F. Schaefer,  $\text{C}_3$ 分子的键角弯曲频率, *J. chem. phys.* 56, 5075(1972)。

## J. CIZEK

原子和分子体系中的相关问题。用量子场论方法计算  
Ursell型展开式中波函数的组分

*J. Chem. phys.* **45**, 4256 (1966)

在组态相互作用法中, 若选择非变分的手段, 偶合簇 (CC) 方法无疑是一种最有前途的方法。一致的看法是, 化学物理这类课题中的很多工作都始于 Cizek 1966 年的论文。Cizek 的论文又得力于核物理学家 Coester 和 Kümmel<sup>1</sup> 比较早期的工作, 他们引入了指数因子

$$\Psi = e^T |\Phi_0\rangle$$

其中  $\Phi_0$  是一个合适的参考函数, 典型地用 Hartree—Fock 波函数。 $T$  是激发算符

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots T_n$$

$T$  的脚标是  $\Phi_0$  中被激发电子的数目。Cizek 以适当的分子量子力学形式提出了这种理论, 并将这个公式首先用于电子体系中<sup>2</sup>。这个理论最通常的应用形式是偶合簇二重法 (CCD), 其中  $T \approx T_2$ 。 $T_1$  和  $T_3$  最初出现在四阶微扰理论中, 而  $T_4$  则在五阶微扰理论中, 因此常常忽略这些影响是合理的。

a. F. Coester 和 H. Kümmel, 核波函数的短程相关性, *Nucl. phys.* **17**, 477 (1960).

- b. 偶合方法的第一個从头算研究是J. paldus, J. Cizek和 I. Shavill 的极小基的研究, 原子和分子体系的相关問題, IV、推广的偶合对多电子理論及其对甲 硼 烷 分子的应用, *phys. Rev. A5*, 50(1972).

## 54

### C.F. BENDER和E.R. DAVIDSON

#### 根据能量计算氢化物和锂氢化物的自然轨道

*J. Phys. Chem.*, **70**, 2675(1966)

自从1955年 Löwdin 引入自然轨道概念以来, 用迭代自然轨道(INO)法建立了自然轨道概念最重要的方程式。假如人们希望得到分子体系的近似自然轨道, 那么在分子体系中包含的重要组态数远远超过能用变分法处理的数目。这是 Bender和 Davieson 对于具有一个大基组( $17\sigma$ 、 $10\pi$ 、 $5\delta$ )并以50个组态为限的 LiH 所面临的困难。作者从占据的 SCF 轨道着手, 并选择了有效的一套对角化SCF 交换算符, 选取被认为是最重要的50个组态进行组态相互作用。由组态相互作用矢量构成密度矩阵, 并对角化以得到一组近似的自然轨道。利用这些自然轨道, 选取50个组态的新集合(以前用过约35个组态), 再组态相互作用重复至确定第二组近似自然轨道为止。当波函数和轨道收敛时, Bender 和 Davidson 就得到了含有相关能88.7%的45个组态波函数, 这一结果约在十年以后才有所改进。

a. W. Meyer和P. Roshnus, 电子相关性的PNO-CI和 CEPA 研究, III、第一行和第二行双原子氢化物基态的光谱常数和偶极矩函数, *J. Chem. phys.* **33**, 2356(1975)。这些作者在他们们的变分处理中获得了93.6%的LiH的相关能。

## 55

A. D. McLEAN和 M. YOSHIMINE

### 线性分子波函数

*Supplement to IBM J. Res. Develop.* **12**, 206 (1968)

1967年, Chicago 大学小组基本上求出了全部第一行同核和异核双原子分子的近Hartree—Fock波函数。然而, 数年以后这个结果才得到广泛应用<sup>a</sup>。约在 Wahl、Cade 和 Roothaan想结束他们在IBM San Jose机上的双原子分子SCF程序的同时, Mclean 和 Yoshimine 正在开展一项强有力的新线性分子的 IBM 7094 程序系统的研究工作。这项工作的成果刊在广泛采用的“线性分子波函数表”中, 该表包含有如丙炔腈 $N\equiv C-C\equiv H$ 这样大的体系的研究。所用的最小基组具有双 $\zeta$ 极化(DZ+P)的特性, 也就是说是非常大的。对于研究某些较小的分子, 如HCN, 利用了较大的基组, 并考虑了势能多维面上的若干点。就多原子分子的高级SCF波函数的第一本集子而论, Mclean—Yoshimine的报道对理论工作者定量研究化学键也具有重大的意义<sup>b</sup>。

a. P. E. Cade和W. M. Huo, 双原子分子的 Hartree—Fock 波函数, III、第一行异核体系 AB、AB<sup>+</sup>和 AB<sup>\*</sup>, *Atomic*

*Data Nuclear Data Table* 15, 1(1975)。

- b. 例如, 由W. E. Donath发明的阐明氟乙炔总电子密度的彩色表示法, 並发表在«*IBM Journal of Research and Development*»的1968年版5月号的封面上。

## 56

F. GRIMALDI, A. LECOURT 和  
C. MOSER

### CO电偶极矩的计算

*Int. J. Quantum chem. Symp* 1, 153(1967)

Robert Mulliken 曾经说过一些话, 大意是说, 当个别分子的参数绝对值非常小时, 量子力学应能估计这种值的大小, 但不一定有正确的符号。Huo<sup>a</sup> 在1965年对CO偶极矩仔细研究之后, 他计算出了一个0.15 debye 的值(在实验平衡键矩时是0.27 debye), 具有直观上预料的极性  $C^+O^-$ 。虽然这个计算值是正确的, 但是实验的极性却是预料不到的  $C^-O^+$ 。其后, Yoshimine 和 Mclean 针对该问题的评论文章, 用了更大的基组, 并求得近似 Hartree—FOCK 偶极矩(在平衡实验键长时) 0.28 debye, 这样的极性仍是错误的。在本文中, Grimaldi, Lecourt 和 Moser 进行了200单重和双重组态的 CI 处理, 使得偶极矩的SCF计算值改变了0.34 debye, 即由0.15 debye (极性  $C^+O^-$ ) 改变到0.19 debye (极性  $C^-O^+$ )。令人惊奇的是, 直到组态相互作用处理中包含了单重激发组

态，计算值与实验值才能最后一致，而这种单重激发组态在确定相关能时又是非常不重要的<sup>b</sup>。

- a. W. M. Huo, CO和BF的电子结构, *J. Chem. phys.* 43, 624(1965).
- b. 这一点一般說来是正确的。参見S. Green, 误差来源 和 要求从单电子算符性质的精度; 分子偶极矩, *Adv. Chem. Phys.* 25, 179(1974)。

## 57

### M. YOSHIMINE和A. D. McLEAN

线性分子的基态: Hartree—FOCK近似中的离解能和偶极矩

*Int. J. Quantum Chem. Symp.* 1, 313(1967)

在此, Yoshimine 和 Mclean 从所引用的“线性分子波函数”中摘录了一些最重要的可观测量, 并把它们和通用的实验数据相比较。他们也引用文献证明了对  $N_2O$  分子增加各类极化基函数会带来强有力的影响。作为一般性规则, 发现计算的近 Hartree—FOCK 离解能显著小于实验值。在这点上,  $CO_2$  分子算得上典型, 近Hartree—FOCK 离解能(离解成  $C + O + O$ ) 是 11.3ev, 比实验值 16.9ev 要小。根据 Clementi 关于“分子额外相关能”的定义<sup>a</sup>, 分子额外相关能是分子相关能与独立原子相关能总和之差, 而  $CO_2$  则是  $16.9 - 11.3 = 5.6$ ev。所求得的偶极矩一般说来和实验符合

得很好，理论值的标准误差在0.2 debye左右。Ransil 1960 年对 BF 极性的极小基组 SCF 计算是  $B=F^+$  则需要更高级的理论结果来证实。

a. E. Clementi, 氟化氢分子的SCF—MO波函数, *J. Chem. phys.* **36**, 33 (1962).

## 58

### A. A. FROST

分子结构的浮动球 Gauss 轨道模型 I、计算机程序。以 LiH 为例

*J. Chem. phys.* **47**, 3707 (1967)

在研究分子结构时，什么是最简单而又易于想象的呢？难道是全电子计算或从头算近似吗？（按本文作者的观点，五十年来“在描述轨道上所采用的手段离化学太远。现在是结束这种状况的时候了”。每对电子用一个基函数来描述就行了。为简便计，基函数可取成球 Gauss 函数（即 1S Gauss 基函数）。从而每一种模型都不需用自洽场过程，因为电子对的数目等于基函数的数目。Frost 在他 1967 年的论文中所提出和实施的模型是正确的。Frost 在他的 FSGO（浮动球 Gauss 轨道）模型中对每一球 Gauss 函数的位置和轨道进一步进行改变以求得总能量的极小值。这种模型概念之完美是明显的，并且它们的应用已广为流传。Christoffersen 后来

提出了一个更周密的方法<sup>6</sup>，在此方法中，把事先优化过的碎片汇集起来以进行大分子的理论处理。

- a. R. Hoffman, 架設在无机化学和有机化学間的桥梁, *Agnew Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 711(1982).
- b. R. E. Christoffersen, D. W. Genson和G. M. Maggiora, 用分子碎片法对大分子的从头算計算。碳氢化合物的特性。 *J. chem. phys.* **54**, 239(1971)。

## 59

### E. CLEMENTI和 J. N. GAYLES

分子电子结构的研究.VII、由 $\text{NH}_3$ 和 $\text{HCl}$ 生成 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 的内络合物和外络合物

*J. Chem. phys.* **47**, 3837(1967)

在过去的十五年中，用实验观测到许多以前由从头算理论预示存在的分子<sup>a</sup>。第一个这类实例或许是Clementi关于气相氯化铵分子的工作。Clementi利用早期的IBMOL程序文本，对 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 的势能多维面在猜想是极小值的附近进行了相当彻底的探索。将SCF近似与粗略双 $\zeta$ 标准基组联合使用。在这项研究中断定， $\text{NH}_4\text{Cl}$ 最好是描述为 $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HCl}$ ，而不是 $\text{NH}_4^+\cdots\text{Cl}^-$ 。这篇论文也是最早企图理论预测多原子分子的振动频率和热力学性质的文章。在1969年， $\text{NH}_4\text{Cl}$ 的实验观测结果就表明，理论化学取得了重大胜利<sup>b,c</sup>。

- a. 最新的实例是 $\text{Li}\cdots\text{H}_2\text{O}$ 络合物，理論計算束縛能約为12千卡。参見M. Trenary, H. F. Schaefer和P. A. Kollman,

- Li-H<sub>2</sub>O的电子结构和有关的中性分子络合物,包括Al-H<sub>2</sub>O络合物, *J. Chem. Phys.* **68**, 4047(1978).
- b. P. Goldfinger和G. Verhagen, 气态氯化铍分子的稳定性, *J. chem. phys.* **50**, 1467(1969).
- c. 关于同一体系的最新的研究, 参见R. C. Raffehetti 和 D. H. phillips, 再论气态氯化铍: 势能面和性质的计算研究, *J. chem. phys.* **71**, 4534(1979).

## 60

### R. K. NESBET

#### 原子的 Bethe—Goldstone 方程. I、Be 原子

*Phys. Rev.* **155**, 51(1967)

本文首次报道了独立电子对近似的高水平从头算应用。Nesbet 提出了他的模型结构, 这个模型对于铍原子来说, 允许人们区别两个、三个和四个电子的相关效应。电子对相关能的总和等于  $-0.09304$  hartree, 或者说是给人印象深刻的实验相关能的98.7%。Nesbet用一个小的基组就完成了对三重激发的校正(此法所特有的), 这一校正值是微不足道的, 只有  $+0.00092$  hartree, 或者说是观测相关能的97.7%。Nesbet 对所有其他的第一行原子进行了同样水平的研究, 并且所得结果和实验很符合。回想起来, 很显然, Nesbet开拓性论文的发表使IEPA给人们带来的欣快达到了顶峰。

- a. R. K. Nesbet, 原子的 Bethe—Goldstone 方程. III、Be, B, C, N, O, F和Ne的相关能, *Phys. Rev.* **175**, 2(1968)。

- b. O. Sinanoglu, 原子和分子的电子相关性, *Aev. Chem. Phys.* **14**, 237 (1969).

## 61

### R. AHLRICHS 和 W. KUTZELNIGG

原子和分子电子波函数的近似自然轨道和自然展开系数的直接计算。II、Be和LiH对偶方程的分离和成对相关能的计算

*J. Chem. Phys.* **48**, 1819 (1968)

从Sinanoglu 论文开始<sup>a</sup>, 在60年代很多论文专门论述 IEPA 在理论上的合理性。常常有这种情况, 经过几年时间会有助于理解这种理论的思路, 而 Ahlrichs—Kutzelnigg 根据1968年的资料为 IEPA 的理论基础描绘了一个清晰的图象。Kutzelnigg 小组工作的独到之处是确信: 根据适合于特定电子对的自然轨道来求解“分离对偶方程”。这种设想后来被 Meyer 有效地用于发展他的变分成对自然轨道(PNO) CI 方法。在分子体系的一个最早的 IEPA 应用中<sup>b</sup>, Ahlrichs 和 Kutzelnigg 报道了如标题内所述的氢化锂的结果。利用 Gauss 基组得到了约78%的LiH 的相关能。未得到的22%的相关能的大部分存在于分子实的电子对中, 正因为如此, 所以选择 Gauss 基组是不很恰当的。

- a. O. Sinanoglu, 原子和分子的多电子理论。I. 壳层、与多电子相关性相对应的电子对, *J. Chem. phys.* **36**, 706 (1962)  
b. 关于后来 Kutzelnigg 小组的 IEPA 研究, 参见 M. Jungen 和

R. Ahlrichs, 对小的氯化物的电子相关性进行从头算计算。III、某些第一行氯化物的价层内相互成对和相互成对相关能的研究, *Theoret. Chim. Acta* 17, 339 (1970)。

## 62

### K. MOROKUMA 和 L. PEDERSEN

#### 氢键的分子轨道研究。二聚 $H_2O$ 的从头算计算

*J. Chem. Phys.* 48, 3275 (1968)

实际上, Clementi 早期对  $H_3N \cdots HCl$  的研究代表了氢键的第一个从头算研究。从而使那些以为  $NH_4Cl$  具有离子结构  $NH_4^+Cl^-$  的人感到惊奇。第一个“传统”氢键的研究是 Morokuma 和 Pedersen 的工作, 其后是从事比博士后工作更高深的研究工作的同事和 Martin Karplus 一起对水的二聚体的氢键研究。将小的未收缩 Gauss 基  $O(5s3p)$ 、 $H(3s)$  与 SCF 近似结合使用, 算出二聚作用的能量是 12.6 千卡, 约为实验测定值的两倍。回顾起来, 现在才认识到无极化函数 (氧的 d 函数, 氢的 p 函数) 这种类型的基组 (质量上约略相当于双  $\zeta$ ) 始终超过实验测定的氢键的强度<sup>a</sup>。而有趣的是, Clementi 指出<sup>b</sup>, 当超过  $DZ+P$  基组, 并准确地逼近 Hartree—FOCK 极限时, 氢键的能量就会小于实验的测定值。Clementi 用最大基组计算水的二聚体的稳定能在 SCF 近似下只有 3.9 千卡。

a. P. A. Kollman, 氢键与供体—受体间的相互作用, H. F.

Schaefer編, «Modern Theoretical Chemistry», 第四冊, P. 109—152 (Plenum, New York, 1977)。

- b. H. Popkie, H. Kistenmacher和E. Clementi, 分子结合物的结构研究。IV. 水二聚体的 Hartree—FOCK 势能及其对液态的应用, *J. Chem. Phys.* **49**, 1325(1973)。

## 63

### W. KOLOS 和 L. WOLNIEWICZ

#### 氢分子的改进理论基态能量

*J. Chem. Phys.* **49**, 404(1968)

从1960年开始, Kolos和他的同事(最初是Roothaan, 后来是 Wolniewicz)报道了氢分子的各种同位素变体的 Schrödinger 方程的一系列日趋完善和近乎精神的解。他们的波函数明显地与电子相互间的距离有关,从而可视为James 和Coolidge 较早所讨论过的工作的扩展。在这篇文章中所获得的最低 Born—Oppenheimer(固定核)能量是  $-1.177475$  hartree (或者说低于1933年 James 和 Coolidge的结果 $0.001$  hartree), 可认为精确到七位有效数字。然而 Kolos 的系列论文除了 Born—Oppenheimer 图象之外, 同时又很好地处理了电子自由度和振动自由度, 进而又把他们的结果作了相对论效应和辐射效应的校正。由此所得离解能  $D_0(\text{H}-\text{H})$  的计算值是  $36117.4\text{cm}^{-1}$ , 超出实验值  $D_0 = 36113.6 \pm 0.3\text{cm}^{-1}$  的误差范围。这个偏差一年以后当 Hergbeg 对光谱数据重新分析所得到的权威性结果  $D_0(\text{H}_2) = 36117.3 \pm 1.0\text{cm}^{-1}$  的时候自然就解决了。

- a. W. Kolos 和 C. C. Roothaan,  $H_2$  的精确电子波函数, *Rev. Mod. Phys.* 32 219(1960).
- b. G. Herzberg, 氢分子的离解能和电离势, *Phys. Rev. Letters* 23, 1081(1969).

## 64

### E. R. DAVIDSON 和 C. F. BENDER

#### LiH 相关能的计算和酉变换

*J. Chem. Phys.* 49, 465 (1968)

Bender 和 Davidson 的通讯是使 IEPA 最终失去活力的第一个冲击信号。LiH 的分子轨道有两种选择——正则 SCF 轨道和 Edmiston—Ruedenberg 定域轨道 (LiH 的这两种轨道实际上相当类似)。其中隐含了很多的假定, 即认为成对相关能的总和对于这两种分子轨道的选择来说都是非常类似的。Bender 和 Davidson 对整个可能选择范围的参考函数轨道  $1\sigma$  和  $2\sigma$  在完全可能正交的情况下计算了成对相关能, 并且他们的结果以有益的图示形式表示出来。含有全部双重激发的组态相互作用总能量在正则 SCF 轨道  $1\sigma$  和  $2\sigma$  的酉变换下是不变的。因而, 找到了一个广阔的轨道选择范围, 在此范围内, 成对相关能的总和与计算的全组态相互作用能很不相同 (约 25%)。在第二年就报道了 BH 分子的类似研究\*。

- a. C. F. Bender 和 E. R. Davidson, 酉变换和成对能, *Chem. Phys. Lett.* 3, 33 (1969).

## J. GERRATT 和 I. M. MILLS

用微扰的Hartree—FOCK 计算分子的力常数和偶极矩  
导数。I.

*J. Chem. Phys.* 49, 1719(1968)

往往某些科学论文在发表时尚不能说它有多么重要，然而它的重要性却是与日俱增的。Gerratt 和 Mills 的文章就是这样，他们致力于求每个占据的 SCF 分子轨道对每个核坐标的导数。从1978年以来，就提出了求解析SCF 能量的二阶导数（作者在1968年曾设想过应用它）和解析组态相互作用能的一阶导数方法。这些“偶合微扰 Hartree—FOCK方程”的解已成为非常必要的了。用这些强有力的新技巧大大地简化了对势能多维面的详细研究。因此，Gerratt 和 Mills的论文已成为分子结构理论的历史中名符其实的优秀论文。必须指明，有人提出过有关的方程<sup>a</sup>，尽管它稍微简单一些，但毕竟在五年前就解决了 SCF分子轨道随外电场或磁场而变化的问题（只不过不是核坐标）。

- a. R. M. stevens, R. M. Pitzer和W. N. Lipscomb, 微扰的Hartree—FOCK 计算。I, LiH 分子的磁化率和屏蔽作用, *J. Chem. Phys.* 38, 550(1963)。

## D. NEUMANN和J. W. MOSKOWITZ

近Hartree—FOCK波函数的单电子性质: I、水

*J. Chem. Phys.* 49, 2056 (1968)

随着 SCF 波函数对非线性分子普遍适用, 就很自然地提出了一些可观测量进行理论计算的要求。Neumann 和 Moskowitz 将大量确定单电子性质的方法编入 POLYATOM 程序系统中, 从而给理论界提供了一个重要的工具。本篇关于水分子的论文是这些方法的首次应用。他们把单组态 SCF 近似和未收缩的 Gauss 基组[标记为 O(10s 6p2d)、H(4s2p)]联合进行使用。与此同时, Pitzer 和同事们用规 O(3s2p1d)、H(2s) 规格的 Slater 基组, 发表了一篇水的重要补充论文<sup>a</sup>。这两组基的理论计算一般说来符合得很好, 且和现有的实验数据也一致。例如, 偶极矩是 2.04 debye (Pitzer)、2.00 debye (Neumann—Moskowitz) 和  $1.85 \pm 0.02$  debye (实验)。此后有人将 Neumann 和 Moskowitz 所提出的方法用于计算他们两人未曾考虑过的重要性质, 例如磁超精细参数<sup>b</sup>。

a. S. Aung, R. M. Pitzer 和 S. I. Chan, 近似 Hartree—FOCK 波函数, 单电子性质和水分子的电子结构, *J. Chem. Phys.* 49, 2071 (1968)。

b. H. F. Schaefer 和 S. Rothenberg, NO<sub>2</sub> 磁超精细结构, *J. Chem. Phys.* 54, 1432 (1971)。

## C. F. BUNGE

## 原子的电子波函数。I: Be 的基态

*Phys. Rev.* 168, 92 (1968)

前已述及, Watson 使用  $9s7p5d3f3g$  的 Slater 基组, 组合出 37 个组态波函数, 在 1960 年得到了 89.5% 的 Be 的相关能。Bunge 正好取相同的基组, 完全忽略了  $f$  和  $g$  基函数, 然后进行计算而得到 97.1% 的相关能。他是怎样作的呢? 首先, Bunge 用了一个较大的组态相互作用, 总计 180 项, 不过并不十分大。然而, 只用 91 个组态就得到了相同的总能量, 误差在 0.0005 Hartree 以内。更关键的是, Bunge 很有创造性地利用了自然轨道的概念。成对自然轨道最初是所有的三个轨道对,  $1S^2$ 、 $1s2s$  和  $2S^2$ , 并观察到独特的  $1s2s$  自然轨道, 不是类似于  $1S^2$  自然轨道就是类似于  $2S^2$  自然轨道。所以分别求出  $1S^2$  和  $2S^2$  自然轨道, 而最重要的是各自组合并正交化而形成单一的一组原子轨道。在其他革新性的建议中, Bunge 提出了一个求变分成对相关能的方案, 以致于它们的总和恰好等于用组态相互作用所得到的相关能。这些成对能的精确值估计是  $\epsilon(1S^2) = 0.0426 \text{ hartree}$ 、 $\epsilon(2S^2) = 0.0455 \text{ hartree}$  和  $\epsilon(1s2\sigma) = 0.0053 \text{ hartree}$ 。

## H. F. SCHAEFE 和 F. E. HARRIS

氮负离子  ${}^1D$  状态的亚稳性*Phys. Rev. Lett.* **21**, 1561 (1968) (一阶波函数)

本文以“一阶波函数”的形式把 Silverston 和 Sinanoglu 早期所讨论过的工作进行了变分推广。从各方面看, 这个名称是不适当的, 但是它在理论界似乎已经受住了时间的检验。由于 Møller 和 Plesset 定理所得闭壳层 Hartree—FOCK 波函数在电子密度方面它的一阶波函数是正确的, 因而在此定理的启发下提出了一阶这个名称的设想。于是开壳层原子 B、C、N、O 和 F 的一阶组态相互作用波函数就可和真正闭壳层原子如 Ne 的单组态 Hartree—FOCK 波函数相比拟。请注意, 在此意义上 Be 不能认为是一个“真正”的闭壳层体系, 因为它的未占据  $2p$  轨道以一阶波函数的形式而广泛地被利用。这类新型波函数的正规定义包括了所有的组态, 在这样的组态中大多数单电子被分配在价层的轨道上。这样一种定义包含了比二重激发更高的激发, 超过了由 Silverstone 和 Sinanoglu 所引入的内空间和半内空间。对分子而言, 一阶波函数更能从本质上把 SS 图象区别开来。这种简单波函数旨在变分上把相关能的结构灵敏部分合并成一个紧组态相互作用形式。

a. H. F. Schaefer, Ph. D. Thesis, Stanford University,  
1969年4月。

69

T. H. DUNNING, W. J. HUNT和  
W. A. GODDARD

乙烯( $\pi\pi^*$ )激发的理论描述

*Chem. Phys. Lett.* 4, 147(1969)

共轭有机分子的激发单态  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 一段时间以来再次向理论化学家提出了一项困难任务。按照 Pariser—Parr—Pople 的简单价电子理论,  $\pi^*$  轨道认为是一个以  $2p\pi$  原子轨道反键结合的轨道, 且具有差不多类似于  $\pi$  轨道的空间范围。在此, Dunning、Hunt 和 Goddard 指出, 限制性的 Hartree—FOCK 方法预计乙烯的激发单态  $\pi \rightarrow \pi^*$  具有一个实质上类似 Rydberg 轨道的  $\pi^*$  轨道, 即是说, 是完全发散或空间扩展的。特别是, 这些作者求出期望值  $\langle x^2 \rangle$  是 51 个原子单位, 好比是最低三重态 (也定量表示为  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) 的 12 个原子单位。没有包含发散的基函数的话, 预计  $\pi \rightarrow \pi^*$  单重态是 9.1 eV, 远高于观测值 7.6 eV 之上。

更近代的理论研究<sup>a,b,c</sup> 已证明, 明确引入相关效应的结果使  $\pi \rightarrow \pi^*$  的激发单重态更加接近传统的描述 (即是更接近类似原子价的描述)。然而在此含有一个非常精确的对比,

并且为了得到可靠的结果就需要相当灵活的变分函数。对乙烯的开壳层单重态  $\pi \rightarrow \pi^*$  而言, 目前最可靠的计算值是,  $\langle x^2 \rangle$  约为20个原子单位。这就意味着这种电子态的 Hartree—FOCK 描述具有极限值。

- a. L. E. McMurchie 和 E. R. Davidson, 平面乙烯的  $^1(\pi, \pi^*)$  态的组态相互作用计算, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2959(1977)。
- b. B. R. Brooks 和 H. F. Schaefer, 垂直乙烯的  $N(^1Ag)$ 、 $T(^3Bu)$  和  $V(^1Bu)$  态, *J. Chem. Phys.*, **68**, 4839(1978)。
- c. R. J. Buenker, S. K. Seih 和 D. Peyerimhoff, 用优化的 Rydberg  $nd\pi$  类型的原子轨道基和两个分离的碳原子的极化函数对乙烯的垂直  $^1(\pi, \pi^*)$  V—N 跃迁进行 MRD—CI 的研究, *J. Chem. phys.*, **36**, 97(1979)。

## 70

R. K. NESBET, T. L. BARR  
和 E. R. DAVIDSON

### 氮原子的相关能

*Chem. Phys. Lett.*, **4**, 202(1966)

前而谈到 Nesbet 关于独立电子对近似的研究(IEPA)得到了从原子 Be 到 Ne 有 98.5% 和 100.5% 之间的相关能。因为用了相当大的基组, 这项工作似乎使 IEAP 的假定有了正确的证据。然而, 不到两年时间, 就有两个小组独立地报道了用 IEPA 和变分法<sup>10</sup> 所获得的能量间的重大差别。尤其

是证明了独立进行计算的成对相关能的总和正好超过用相同基组得到的 CISD 能量 (包含所有的单重和双重激发的组态相互作用)。基于这个前提, Nesbet、Barr和Davidson用更大的基组,特别是含有较之以前更高的轨道角动量 (直到  $l=6$ ) 的函数,重作了氦原子。用他们的 (8s 6p 5d 4f 3g 2h 1i) Slater 基组,求得成对相关能的和是实验值的 105.2%。尽管这个结果今天似乎还未受到严重的冲击,但必须认识到,在当时很多人都期望 IEAP 能可靠到相关能的  $\pm 1\%$ 。

- a. J. W. Vies, F. E. Harris和H. F. Schaefer, 氦原子的成对相关性和电子结构, *Phys. Rev. A1*, 24(1970)。
- b. T. L. Barr和E. R. Davidson, 从头算计算组态相互作用法的本质。I. 氦的基态, *Phys. Rev. A1*, 644(1970)。  
请注意,尽管 Nesbet、Barr和Davidson 的报道出现在文献 a 和 b 之前,但后者的论文实际上在 Nesbet 的工作之前就广泛地讨论过了。

## 71

L. C. SNYDER和H. BASCH

由闭壳层分子的自洽场能量计算反应热

*J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 2189(1969)

当时已充分证实, Hartree—Fock 近似所提供的双原子分子离解能的数值是很粗略的。许多著名的量子力学家认为, SCF理论在预测热化学数据方面实质上是无效的。关

于这一点, Snyder 和 Basch 得出了也许是意外的结论, 即某些热力学性质在 Hartree—Fock 近似内可以完全合理地处理。尤其是他们用 Whitten 的双 Zeta (DZ) 收缩 Gauss 基组系统地研究了指望用单组态波函数来充分描述的 26 种闭壳层分子。对于只涉及这些闭壳层分子的反应, 预测的反应热与实验值在定性上能很好地符合, 其差值有时竟然少于 10 KCal/Mole。稍后 Pople 和他的合作者们把 Snyder—Basch 概念限制于等键反应, 并在其应用中获得了很大的成功<sup>a</sup>。所谓等键反应是反应物和产物的每一种类型的键 (例如 C=C) 的数目相等的反应。

a, W.J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom 和 J. A. Pople, 有机化合物电子结构的分子轨道理论。V. 键分离的分子理论, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4796 (1970)。

## 72

R. C. LADNER 和 W. A. GODDARD

改进的多电子体系量子理论。

V. 自旋—偶合最优化的 GI 法

*J. Chem. Phys.* **51**, 1073 (1969)

我们前已述及 Löwdin 1955 年关于“扩展 Hartree—Fock”方法的建议, 按该建议, 对具有  $n$  个不同空间轨道的 Slater 行列式, 用自旋投影算符作用之后必须进行轨道最

优化。这里  $n$  为电子数。Goddard 采用 Löwdin 思想的核心并从数学推导到实际执行过程进行了完整的工作<sup>66</sup>。按 Goddard 的公式体系, 用 Young 表来表示与  $n$  个未成对轨道相联系的不同自旋函数, 并标为  $G1, G2, G3, \dots, GF$ 。最后一个函数  $GF$  与扩展 Hartree—Fock 波函数相同。Goddard 指出, 采用函数  $G1, G2, G3, \dots, GF$  的线性组合, 并将分子轨道和组态混合系数二者的能量都降低到最小就可以得到更好的波函数。这种方法称为自旋—偶合最优 GI (或 SOGI) 法。这里介绍了对分子体系 ( $LiH, H_3, H_4$ ) 的首次应用。发现  $G1$  或类价键偶合项在全部波函数中占绝大部分。

a, W. A. Goddard, 改进的多电子体系量子理论。I. 满足 Pauli 原理的  $\hat{S}^2$  的本征函数的结构, *Phys. Rev.* 157, 73 (1967)。

b, W. A. Goddard, 改进的多电子体系量子理论。II. 基本方法, *Phys. Rev.* 157, 81 (1967)。

## 73

### P. PULAY

#### 多原子分子的力常数和平衡几何构形的从头算计算

##### I. 理论

*Mol. Phys.* 17, 197 (1969)

如果在开拓性文章中可加以区分的话, 那么应该说 Pulay 关于解析梯度法的早期工作<sup>67</sup> 具有“超开拓性”的性质。

在该论文的前几部分, Pulay 强调了计算核力的 Hellman—Feynman 方法的不可靠性。尽管这个方法对于真实的 Hartree—Fock 波函数是严格的且已经广为流传, 但发现对于在分子计算中, 特别是若使用的有限基组, 价值较小。Pulay 的意见是用解析方法, 由单电子和双电子积分的一阶导数的确切数值来确定力 (能量的一阶导数)。而这对于在 Pulay 的早期工作中所用的 Gauss 瓣函数基组是颇为简单的。那时力常数是作为解析梯度的有限差来计算的。在七十年代期间, Pulay (常与 Wilfried Meyer 合作) 报导了一系列令人瞩目的在化学上的应用, 他将该法称为“力方法”。

- a. 在该系列文章中的后两篇是: P. Pulay, 多原子分子的力常数和平衡几何构形的从头算计算。II. 水的力常数, *Mol. Phys.* **18**, 473 (1970); III. 第二行氢化物, *Mol. Phys.* **21**, 329 (1971)。
- b. 例如见 P. Pulay 和 W. Meyer, 乙烷, 乙烯和乙炔的从头算力常数的比较, *Mol. Phys.* **27**, 473 (1974)。

## 74

### U. KALDOR 和 F. E. HARRIS

#### 自旋最优化自洽场波函数

*Phys. Rev.* **183**, 1 (1969)

Goddard 首先对于几个简单体系取得了 Löwdin 推广 Hartree—Fock 模型的自洽场从头算结果<sup>a</sup>, 随后在一年内

Kaldor 将它用于锂原子<sup>6</sup>。这两个小组竞相发展被 Goddard 称之为 SOGI 的方法。而 Kaldor 和 Harris 则把这种方法称为自旋最优SCF 近似法，他们常用推广的 Brillouin 原理来解结果方程。Goddard 称为G1的类价键自旋函数，Kaldor和 Harris 又把它叫作最大成对 (MP)SCF 波函数。这里作者的主要意思不是进行术语之间的争论，而是说明这样一个事实，即这两个小组对理论化学的发展都作了有启发性的贡献。Kaldor和Harris所考虑的特定体系包括Li 和 Be 原子的基态，这两者都有两个线性独立的自旋函数。后来用SOSCF方法解决的一个更困难的问题是氮原子的基态<sup>7</sup>。该七电子体系有六个独立的<sup>4</sup>S自旋本征函数，Kaldor 发现，SOSCF 方法能计算出百分之十一的相关能。

- a. 注意前面引用的文章和W. A. Goddard, 锂的磁性超精细结构, *Phys. Rev.* **157**, 93(1967)。
- b. U. Kaldor, 推广的 Hartree—Fock 波函数的计算, *J. Chem. Phys.* **48**, 835(1968)。
- c. U. Kaldor, 自旋最优自洽场函数。II. 原子氮的超精细结构, *Phys. Rev.* **A1**, 1586(1970)。

## 75

C. F. BENDER和E. R. DAVIDSON

组态相互作用的研究：  
第一行双原子氧化物

*Phys. Rev.* **183**, 21(1969)

早在1969年当我偶然看到这篇文章的预印本时，不得不

承认其使人惊讶的水平。尽管四年前已经介绍了从大的实对称矩阵求得最低本征值（和本征向量）的Nesbet方法，许多电子结构理论家认为400个组态是一个特别“大”的CI。Bender和Davidson报道了从LiH到HF整个系列的双原子氯化物的许多很完全的波函数，从而打破了这种错误观念。例如对于NH分子，将Slater基组  $N(14\sigma 13\pi 6\delta 1\phi)H(3\sigma 3\pi 3\delta 1\phi)$  与3379个组态的CI联合使用，得到实验相关能的百分之七十四。应用迭代的自然轨道程序（不多于三次迭代）以保证分子轨道基组接近于最优状况。还在NO—CI水平上预测了偶极矩，与所求得的实验值符合得很好，即  $\mu(\text{LiH}) = 5.85(5.82)$ ， $\mu(\text{CH}) = 1.43(1.4)$ ， $\mu(\text{OH}) = 1.63(1.66)$ ， $\mu(\text{FH}) = 1.82(1.82)$  debye（括号内为实验值），这四种情况的实验值都是有效的。Bender—Davidson论文的成功清楚地表明，大CI在不久的将来就会成为可供选择的方法。

## 76

R. P. HOSTENY, R. R. GILMAN,  
T. H. DUNNING, A. PIPANO  
和 I. SHAVITT

**H<sub>2</sub>O的SCF和CI计算中的Slater基组和收缩Gauss基组的比较**

*Chem. Phys. Lett.* **7**, 325 (1970)

尽管直到1970年底收缩Gauss基组被广泛采用，但一些

这是分子量子力学的支持者们仍对这种 基 组 表 示 怀 疑。Hosteny等的这篇论文由于为水分子提供了较好的Slater函数和暴发性收缩 Gauss 函数之间的直接比较而打破了僵局。对于Slater函数,采用了Clementi的标准STO双Zeta基组,而对于Gauss函数采用新的 Huzinaga—Dunning双 Zeta 收缩。因此这两个基组恰好都包含了相同数目的最终函数。值得注意的是在SCF 水平上并用四种不同类型的CI由Gauss 基组能得到较低的总能量。能量差不大(0.003—0.007 hartree), 因此通常的结论是这两种类型的基组本质上是类似的。然而在同一机器(CDC 6400)上用 Slater 基组所需的计算时间是569秒, 而用 Gauss 基组仅需49秒。因此Gauss函数站住了脚。

## 77

A. K. Q. SIU和E. R. DAVIDSON

### 一氧化碳基态波函数的研究

*Int. J. Quantum. Chem.* **4**, 223(1970)

如果说Nesbet—Barr—Davidson的文章给独立电子对近似(IEPA)以沉重的打击, 那么可以公正地说Siu和Davidson使这种打击有所缓解。对于 CO 分子, 他们用了—个大的基组( $18\sigma 15\pi 6\delta 4\phi$ ), 并报道了比 Mclean 和 Yoshimine 的近似 Hartree—Fock 结果高0.008原子单位的 SCF 能量。用四个自然轨道迭代之后, 作者确定了一个2484组态的变分波函

数，计算出百分之七十的相关能。还报道了成对相关能，其总和在实验相关能中占很大的比例（百分之九十三）。Siu 和 Davidson 清楚地阐明了这个问题，这是因为 IEPA “忽略了属于不同对的组态之间的矩阵元，当几个轨道占据同一空间区域时有过高估计相关能的趋势”。在 CO 中的三键是该情况的一个明显例子。这篇文章在本质上使 IEPA 作为计算总能量的定量方法为之告终，而它能提供定性的见解是没有争议的。

## 78

C. F. BENDER 和 H. F. SCHAFER

### 亚甲基三重基态的非线性新论据

*J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4984 (1970)

这个时期，人们实际上已忘却了 Boys 1960 年对三重态亚甲基的键角为  $129^\circ$  的预测。剑桥的理论化学教授 Longuet-Higgins 的有较大影响的半经验理论研究支持了 Herzberg 的线性构型的实验测定。此外在六十年代，一些人理论预测到弯曲三重态亚甲基，然而他们却常常在思考为什么他们得不到“正确”的结果（即线性结构）。Gaspar 和 Hammond 把本文称为“迄今为止对亚甲基或几乎任一分子进行的最精巧计算”。用这些专门技术预测的平衡键角  $\theta(\text{HCH}) = 135.1^\circ$ 。而且作者确信 Herzberg 对其光谱数据的解释是不完善的，

并指出 Herzberg 曾建议过一种交替光谱测定法,但他又将其抛弃了。几个月之后, Penn. 州的 Bernheim 和 Skell 及 Bell 实验室的 Wasserman 的电子自旋共振研究中消除了理论和实验之间出现的这种差异。

- a. P. C. H. Jordan 和 H. C. Longuet-Higgins,  $\text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{NH}, \text{NH}_2, \text{BH}, \text{BH}_2$  和  $\text{BN}_3$  等基团的较低电子能级, *Mol. Phys.* **5**, 121 (1962)。
- b. P. P. Gaspar 和 G. S. Hammond, 卡宾化学中的自旋态, 见 R. A. Moss 和 M. Jones 编《Carbenes》II 卷 (Wiley, New York, 1975), P. 207-362。

## 79

### D. M. SILVER, K. RUEDENBERG 和 E. L. MEHLER

#### 双原子分子中的电子相关性和分离电 子对近似。III. 亚胺基

*J. Chem. Phys.* **52**, 1206 (1970)

Harley, Lennard-Jones 和 Pople 1953 年的优秀论文<sup>1</sup>应该算是在分离电子对近似方面的早期工作。从那时起就产生了这样一种思想, 即波函数可以用强正交对的反对称乘积 (APSG) 来近似表示。术语“强正交”意味着双电子函数 (成对的)  $\omega_R$  和  $\omega_S$  满足如下关系:

$$\int \omega_R(1,2)\omega_S(1,3)d\tau_1 = 0 \quad (R \neq S)$$

Ruedenberg 的工作表明,用精确的从头算方法确实可以得到准确的分离电子对波函数。这样得到的分离电子对确实就找到了本世纪初G.N. Lewis 预期的那种定域电子对的描述。而且APSG波函数是大小自洽的,即总相关能正比于n。Ruedenberg 小组研究的最大体系是NH分子,并计算了它的许多性质。例如求得的分离电子对离解能为2.65ev,明显地小于实验值~3.4ev。作者总结说,APSG“限制性太强,以致得不到该分子体系内所有各种电子相关性的完整描述”。当然这是由于忽略了对间相关效应和强正交约束的严格性满足不够所致。

a. A. C. Hurley, J. E. Lennard-Jones 和 J. A. Pople, 化学价的分子轨道理论。XVI. 多原子分子中成对电子理论, Proc. Roy. Soc. (London) A220, 446(1953)。

## 80

M. D. NEWTON, W. A. LATHAN,  
W. J. HEHRE 和 J. A. POPLÉ

自洽分子轨道方法。V. 平衡几何构型和二次力常数的从头算计算

J. Chem. Phys. 52, 4064(1970)

这里介绍了多原子分子几何构型的首次系统研究,而且

在目前有名的 GAUSS 70 程序基础上最早的文章之一，该程序是在 Carnegie—Mellon 大学开发的。使用的方法是每个 Slater 函数用三个原始 Gauss 函数(STO—3G)的线性组合来代替的极小基组 SCF 理论，它是一种最简单而又容易想像的方法。而且当这样一种近似方法将得到富有意义的几何构型时，对许多工作者来说并不都是完全明白的。然而预测到的许多结构(30种物质，包括75个以上的单键的键长和键角)与实验值定性上符合很好。FOOF 和 FNNF 分子则是例外，对于它们，与所求得实验值相比其误差达  $0.2 \text{ \AA}$  (键长)之大。本文和以后的研究所得出的总结论是含有杂原子(N, O, F)的结构，在这个理论(MBS SCF)水平上是不可靠的，而碳氢化合物的结构则非常接近于实验值。或许应该加上一句，即使在接近于完全基组的 Hartree—Fock 极限时，FOOF 分子结构与实验值仍然仅是接近而已<sup>a</sup>。

a. R. R. Lucchese, H. F. Schaefer, W. R. Rodwell 和 L. Radom, 过氧化氟(FOOF)：一个在理论结构预测上有疑问的分子, *J. Chem. Phys.* **68**, 2507(1978)。

## 81

P. J. BERTONCINI, G. DAS

和 A. C. WAHL

NaLi 的  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ ,  $^1\Pi$  态和 NaLi<sup>+</sup> 的  $^2\Sigma^+$  态的理论研究

*J. Chem. Phys.* **52**, 5112(1970)

Wahl 的“最优价组态法”包含较少(最典型的会少于

20个组态)的MCSCF波函数。这种方法试图处理“仅仅是在分子形成时体系相关能变化较大的那一部分”。当然这个方法早期最重要的一个应用是对NaLi分子的计算。这纯粹是理论的“盲目”试验,因为1970年在实验室尚未观察到NaLi这一仅有的轻的双原子碱金属分子。对于NaLi的 $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ 和 $^1\Pi$ 的势能曲线和正离子 $^2\Sigma^+$ 基态作了预测。基态的MCSCF计算是最详细的,计算中明确了六个重要组态的意义。通过轮廓图能满意地解释NaLi化学键的定性特征。也许最重要的基态预测是  $r_e(\text{Na} + \text{Li}) = 2.936 \text{ \AA}$ ,  $D_e = 0.85 \text{ eV}$  和  $\omega_e = 248 \text{ cm}^{-1}$ 。随后在光谱上确实观察到了NaLi<sup>6</sup>, 求得的  $r_e(\text{Na} - \text{Li}) = 2.826 \text{ \AA}$ ,  $\omega_e = 257 \text{ cm}^{-1}$ 。

- a. A. C. Wahl和G. Das, 最优价组态法; MCSCF技术对化学键定量描述的一个合理应用, *Adv. Quantum Chem.*, **5**, 261(1970)。
- b. M. M. Hessel, NaLi分子的实验观察, *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 215(1971)。

## 82

### H. F. SCHAEFER

双原子分子电子结构计算的新近似法:  
对  $\text{F}_2$  和  $\text{Cl}_2$  的应用

*J. Chem. Phys.*, **52**, 6241(1970)

虽然价键法在化学键的早期定性理论中起过重要作用,

但由于有非正交原子轨道（即与其它核心上的原子轨道不正交），所以难于用理论的从头算公式来实现这种近似。然而本文介绍了一种计算双中心积分的精确数值方法，因此允许直接用任意精度的 Hartree—Fock 原子轨道。虽然这些 Hartree—Fock 轨道是依次正交的，应用全 CI（在原子轨道占据的空间内）保证了结果完全等价于完整的从头算价键处理。用这种方法计算的  $F_2$  和  $Cl_2$  离解能分别为 0.32 和 0.71 eV，与之相应的实验值分别为  $\sim 1.6$  和 2.48 eV。显然很难改变真实的 Hartree—Fock 原子轨道，所以不便于在价键研究中有效地应用。这里导出的方法和程序还证实了它在那些要用连续轨道来描述单个电子的体系的研究中是有用的<sup>a,b</sup>。

- a. P. K. Pearson 和 H. Lefebvre-Brion, 在  $CO^-$  和  $NO^-$  中一些 Feshbach 共振宽度的计算, *Phys. Rev. A*, **13**, 2106 (1976)
- b. K. C. Kulander 和 J. S. Dahler, 传递电离理论: 对  $He^+ + Mg \rightarrow He + Mg^{+2} + e^-$  的应用, *J. Phys. B*, **6**, 460 (1973)。

## 83

### A. BUNGE

#### 原子的电子波函数。III. 简并空间的划分和 C 的基态

*J. Chem. Phys.* **53**, 20 (1970)

由本研究引入了一个处理开壳层体系电子相关性的重要新概念。对于开壳层原子体系，一个已知轨道占据（或电子

组态) 可以产生几个性质不同的  $L-S$  本征函数。例如碳原子基态 ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ), 双重激发  $1s 2s \rightarrow 3s 4s$  产生轨道占据

$$1s 2s 3s 4s 2p^2,$$

这里有六个不同的  $^3P$   $L-S$  本征函数。然而 Bunge 指出, 可以用处理两个组态的办法来分割这六重简并的自旋空间。通过两个组态的中间偶合变为变分上应用的形式

$$(1s 2s 3s 4s) ^1S 2p^2,$$

而另外四个组态的 Hartree—Fock 参考组态都是零矩阵元。此外 Bunge 还指出, 已忽略的那种组态对于波函数或能量并不重要。这种近似法的正确性很快为一些分子所验证<sup>a</sup>, 而且最近已有一些推广<sup>b,c</sup>。

- a. C. F. Bender 和 H. F. Schaefer,  $NH_2$  基的  $^2B_1$  和  $^2A_1$  态之间的电子分裂, *J. Chem. Phys.* **55**, 4798 (1971)。
- b. A. D. Mclean 和刘宝文, 组态的分类和在组态相互作用空间中相互作用和非相互作用的确定, *J. Chem. Phys.* **58** 1066 (1973)。
- c. K. Iherle 和 E. R. Davidson, 在 CI 计算中与积分相关的自旋偶合, *J. Chem. Phys.* **76**, 5385 (1982)。

## 84

### I. M. SCHULMAN 和 D. N. KAUFMAN

#### 多体微扰理论对氢分子的应用

*J. Chem. Phys.* **53**, 477 (1970)

Hugh Kelly<sup>a</sup> 和后来的 T. P. Das<sup>b</sup> 小组在六十年代

期间清楚地证明了多体微扰理论(MBPT)对原子的电子结构是一种强有力的近似法。然而对于分子,无论用什么样的数值函数完全集合的近似都是不现实的,因此举棋不定。显然需要使 MBPT 适应于已成功地应用在变分研究中的解析 Slater 函数和 Gauss 函数基组。按此方向, Schulman 和 Kaufman 在本文中迈出了第一步。虽然所选的体系是很简单的氢分子,但研究颇为详尽,完成了总能量,电偶极极化率和电子耦合的核自旋——自旋 Fermi 相互作用的计算。为了实践的完整性,以几种方式选择并试验了规模为 H(10s5p1d) 的非收缩 Gauss 基组。完成了解析基组在 MBPT 中的初步应用,得到了满意的结果。

- a. H. P. Kelly, 在原子物理学中多体图解技术的应用, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 129(1969)。
- b. N. C. Dutta, C. Matsubara, R. T. Pu 和 T. P. Das, 对氮原子中超精细相互作用的多体近似法, *Phys. Rev.* **177**, 33(1969)。

## 85

T. H. DUNNING

分子计算中应用的 Gaussian 基函数。I. 第一  
行原子的(9s5p)原子基组的收缩

*J. Chem. Phys.* **53**, 2823(1970)

在本文之前曾有一个观点,即认为很大的 Gauss 基组的

全部收缩相对于使用完全的原始基，会使得计算的SCF能量有较大的亏损。这个观点是合理的。可以公正地说，Dunning的文章在没有脱离前人开创性成果的情况下，为Gauss基组的系统和有效收缩建立了一个新标准。在Dunning所制定的一般原则中有：(a)在核间范围内最重要的函数应当不采用未收缩型的；(b)跨越两个不同轨道空间（如一个特定原子的1s和2s）应允许随意变动。应用这些分段原则，Dunning能够将B原子到F原子的Huzinaga基(9s5p)收缩为(4s2p)，SCF能量略有增加。例如对氟原子，未收缩和收缩的能量是-99.3956和-99.3933 hartree，差值只有0.0023 hartree。这些收缩基和后来发展的(10s6p/5s3p)基<sup>a</sup>在过去十年中已被广泛用于电子结构理论中。

- a. T. H. Dunning, 在分子计算中应用的Gauss基函数。III. 第一行原子的(10s6p)原子基组的收缩, *J. Chem. Phys.* 55, 716, (1971)。

## 86

H. F. SCHAEFER, D. R. MCLAUGHLIN,  
F. E. HARRIS 和 B. J. ALDER

### 相吸He的成对势能的计算

*Phys. Rev. Lett.* 25, 988 (1970)

以下两篇文章均报道了首次使 Van der waals 相互作

用的从头算在计算上取得定性的成功。用“成功”这个术语，其含义是指“对正确推理的正确回答”而言的。当然，在量子力学中总有可能偶然地得到与实验值相符合的计算值，但有时所用的理论方法却是非常不合理的。这两篇文章的第一篇从实现下述过程开始，即对 $\text{He}_2$ 的 Hartree—Fock 波函数的进行一个简单变换而成为定域轨道，得到  $A(4)1\sigma_A^2 1\sigma_B^2$  这样一个波函数，其中  $1\sigma_A$  和  $1\sigma_B$  是氦原子A和B上的略有变形的 1S 原子轨道。在这种图象中可以看出，原子间的相关效应是用  $1\sigma_A 1\sigma_B \rightarrow XY$  形式的激发来表示的。而且对于一些要求不高的势能曲线可以用 Hartree—Fock 能量加上原子间的相关贡献之和来达到满意的近似。同等重要地，本文富有光彩之处是将 van der waals 吸引作用的起因分解为来自原子轨道s, p, d, f和来自分子轨道 $\sigma, \pi, \delta$  和  $\phi$  等项的贡献。

## 87

P. J. BERTONCINI和A. C. WAHL

氦—氦在中等和较大的分离情况下 $\Sigma^+_{g,2}$ 势能的从头算计算

*Phys. Rev. Lett.*, **25**, 991 (1970)

本文系在 He—He 吸引方面的第二篇开拓性文章，它使 MCSCF 方法得到有效应用。定域的 Hartree—Fock 波函数

$1\sigma_A^2 1\sigma_B^2$  全部保留, 而加上八个附加的  $1\sigma_A 1\sigma_B \rightarrow XY$  型的组态并通过 MCSCF 方法确定出最优分子轨道。计算的离解能  $De(He-He)$  是 11.4K, 同时如果将基组扩展, 会得到收敛值接近于深度为 12K 的势阱。因此前文用较大的基组确定的结合能为 12.0K 就并不意外。这两种方法在本质上应该是等价的, 得到十分类似的结果。现已知道实验的势阱深度为  $\sim 10.6K$ , 可见若忽略了原子内相关效应会过高估计结合能约百分之十。虽然这个方法以定义严格的理论图象作为根据, 对于较大的 Van der Waals 体系, 会出现较小的值。甚至对于 Ne—Ne 或 He—He 如此紧密相关的体系, 若将恒定的原子内相关能作为几何构型的函数, 按照这种假设, 一定不如 He—He 体系那样有明显的效果。

- a. A. L. J. Burgmans, J. M. Farrar 和 Y. T. Lee, 由  $^3He-^4He$  微分弹性散射测定所得的 He—He 吸引势阱, *J. Chem. Phys.* 64, 1345 (1976)。
- b. W. Meyer, P. C. Hariharan 和 W. Kutzelnigg, 用特别考虑 Van der Waals 最小范围的 He—He 相互作用势能面的精细从头算计算, *J. Chem. Phys.* 73, 1880 (1980)。

## 88

T. H. DUNNING 和 N. W. WINTER

过氧化氢内旋转势垒的 Hartree—Fock 计算

*Chem. Phys. Lett.* 11, 194 (1971)

早在 1963 年 Pitzer 和 Lipscomb 发表关于乙烷内旋转势

垒的优秀论文时,就开始积累在 Hartree—Fock 近似内能可靠地计算构型能量差的证据。然而直到1971年HOOH分子仍然留下一个重要的问题。过氧化氢有一个难于处理( $C_2$ 点群)的平衡几何构型,对于平面顺式 ( $\sim 7.6\text{Kcal}$ ) 和平面反式 ( $1.1\text{Kcal}$ ) 两个稳定点均有极大值(势垒)。以前的理论研究难以重现这两个实验能垒的任何一个。Dunning 和 Winter 推断,为使构型能量面能取得有意义的研究,极化函数(氧的 d 函数加上氢的 P 函数)和所有三个稳定点仔细的几何最优化都是需要的。按这种思路,在 SCF 理论水平上计算的势垒为  $8.4\text{Kcal}$  (顺式) 和  $1.1\text{Kcal}$  (反式)。此外 Dunning 和 Winter 还大胆地认为,他们计算的顺式势垒实际上比实验得到的结果更可靠。因此, Dunning 和 Winter 暂时停止关于构型问题上 SCF 理论和实验之间出现的上述误差的讨论。最近的研究表明,过去用近 Hartree—Fock 极限的基本正确的方法不能处理的丙二烯酮( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ) 中线性重原子的势垒问题,有可望解决<sup>a</sup>。

a. L. Farnell 和 L. Radom, 丙二烯酮( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ) 的结构, *Chem. Phys. Lett.* **91**, 373 (1982)。

## 89

F. GREIN 和 T. C. CHANG

应用广义 Brillouin 原理得到的多组态波函数

*Chem. Phys. Lett.* **12**, 44 (1971)

在1968年发表的一篇重要文章中, Levy 和 Berthier<sup>a</sup> 对多

组态波函数的广义 Brillouin 条件进行了条理化。Ruedenberg 和他的合作者们<sup>4</sup>也采用了这些思想,最近称这个条件为 Brillouin—Levy—Berthier (BLB) 原理。BLB 条件的本质是对于变分最优多组态(MC)波函数有

$$\langle \Psi_{MC} | H | \Psi_{MC}(i \rightarrow j) \rangle = 0,$$

式中  $\Psi_{MC}(i \rightarrow j)$  指对于包含在所考虑的 MC 波函数中的每个组态已经彻底地完成了  $i \rightarrow j$  的单重激发。BLB 思想的第一个从头算应用大概是 O'Neil 和 Bender<sup>c</sup> 在他们的单态亚甲基的双组态 SCF 处理中。然而 Grein 在本文中首次报道了其系统和理论上正确的推导过程, Grein 考查了 He, Li 和 Be 原子基态。除 Grein 和 Ruedenberg 之外 近年来 Yarkony<sup>d</sup> 根据 BLB 概念又导出和应用了一种公式。

- a. B. Levy 和 G. Berthier, 多组态 SCF 理论的广义 Brillouin 原理, *Int. J. Quantum Chem.* **2**, 307 (1968)。
- b. K. Ruedenberg, L. M. Cheung 和 S. T. Elbert, 利用自然轨道和 Brillouin—Levy—Berthier 原理相结合的 MCSBF 最优化, *Int. J. Quantum Chem.* **16**, 1069 (1979)。
- c. S. V. O'Neil, H. F. Schaefer 和 C. F. Bender, CH<sub>2</sub> 的七个低位态的 C<sub>2v</sub> 势能面, *J. Chem. Phys.* **55**, 162 (1971)。
- d. D. R. Yarkony, 单重激发的对称性约束的湮灭所得对称性匹配的多组态 SCF 波函数。I., *J. Chem. Phys.* **66**, 2045 (1977)。

## W. MEYER

## 由 PNO—CI 计算水的电离能

*Int. J. Quantum Chem. Symp.* 5, 341 (1971)

正如前已指出，理论化学在六十年代期间的一个明显目标是发展多电子体系方法，以体现自然轨道显著的双电子收敛特性。举例来说，在 Kutzelnigg 和其合作者的 IEPA 公式中，他们需要用每个独立对特有的（近似的）成对自然轨道(PNOS)来表示其相关函数。当然对于变分  $n$  电子的研究，成对自然轨道的这些不同集合（共计  $n^2/4$  个）相互不正交，因而这种方法不适合于 CI 研究。然而 Meyer 对这种说法提出了异议，他指出某一特定的 PNOS 集合的每个基元要与其它基元所占据的 SCF 轨道正交。因而非正交问题并不像所料想的那么可怕<sup>a</sup>，而且 Meyer 能够将 PNO—CI 方法条理化。对于水，它的基态波函数仅由  $\sim 240$  个组态组成，而这些组态由  $\sim 350$  个不同的成对自然轨道构成。用这种方法得到水的相关能的约百分之八十六，该体系的变分结果也有所改进。

a. 见 G. G. Balint—Kurti 和 M. Karplus 文章的附录 A，多结构价键和 LiF, F<sub>2</sub> 和 F<sub>2</sub><sup>-</sup> 的原子在分子中的计算，*J. Chem. Phys.* 50, 478 (1969)。

# E. CLEMENTI, J. MEHL 和 W. VON NIESSEN

## 分子电子结构的研究。X II. 鸟嘌呤—胞嘧啶 对和甲酸二聚体中的氢桥

*J. Chem. Phys.* 54, 508 (1971)

许多理论化学家自觉不自觉地希望研究 DNA 的电子结构,正如我们所做的那样,研究这种物质对于了解人类为什么会这样生存是一个十分中心的问题。Clementi小组于1971年首先在这方面采取具体的从头算步骤。他们考虑了鸟嘌呤—胞嘧啶基碱对,该碱基对是由三个以上的氢键联合在一起。规模为 C, N, O(7s3p), H(3s)的 Gauss 基组连同 SCF 方法收缩到最小规模。虽然收缩函数的总数(105)似乎未超过1983年的标准,因为在发表时有所变动。为了解三个氢键之间的相互影响,考虑了27种不同几何排列的鸟嘌呤—胞嘧啶,在当今最快(也许仅次于CDC 7600)的机器 IBM 360/195上计算需要八天时间。作为检查量子力学计算的可靠性,报道了对只有两个氢键的更简单的甲酸二聚体的一些平行研究(包含较高理论水平的研究)。这两个问题都可以用现代的解析导数法重新进行有益的考查,但 Clementi 的工作代表了1971年真正的杰作。

## H. F. SCHAEFER

 $O_2$  的  $X^3\Sigma_g^-$  态的从头算势能曲线

J. Chem. Phys. 54, 2207 (1971)

1966年 Silverstone 和 Sinanoglu 提出了一种设想并由 Schaefer 和 Harris 于1968年在他们的“一阶”波函数中加以推广。本文是首次将这种设想直接用于分子计算中。如果注意到1966年第二篇有关SS态的文章<sup>a</sup>中所给出的乙烯基正离子  $C_2H_4^+$  的事例, 就可以了解这两种方法之间的差异。 $C_2H_4^+$  的 SS 态没有明显的内部或半内部的相关效应, 但在他们的模型中应包含单重激发(按他们的措辞叫自旋极化)。整个来看, 对  $C_2H_4^+$  相关能的数值贡献基本上是不很重要的。在一阶波函数中出现的图象差别很大, 因为规定  $C_2H_4^+$  的六个最低虚轨道处于由碳的  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  和氢的  $1s$  原子轨道图形张成的轨道空间所确定的价壳层内。一阶这个措词包括价壳层以外一个轨道由不多于一个电子占据的全部组态, 因此包含了大量的重要组态(而SS态则全部忽略了), 且重新获得了大部分的价壳层相关能。本文成功地将这些思

a. H. J. Silverstone 和 O. Sinanoglu, 开壳层原子和分子轨道的多电子理论。II. 变分理论, J. Chem. Phys. 44, 3608 (1966)。

想应用于  $O_2$  分子, 开拓迭代自然轨道方法以适当地形成 SCF 波函数中的未占据的价轨道。

## 93

S. ROTHENBERG 和 H. F. SCHAEFER

### 选择极化基函数对甲烷进行数值计算

*J. Chem. Phys.* **54**, 2764 (1971)

在不同的核位置确定之后, 下一个重要的位置就是沿两核间中心线定域解析基函数<sup>a</sup>。本文为甲烷分子提供了这样的“键函数”的首次系统研究。特别是证明了键函数起作类似于极化基函数(对于  $CH_4$ , 第一个极化基函数是碳的  $d$  函数和氢的  $p$  函数)的作用。就位置和与球形 Gauss(即  $1s$ ) 键函数相关的标度因子进行了试探。发现在降低 SCF 能量方面, 八个最优键函数(沿每个键有两个定域键函数)比碳的  $d$  函数的最优基组更有效些。后来的研究表明, 沿键方向定域的  $p$  函数也像极化函数<sup>b</sup>那样有效。在反应体系中出现了对键函数的哲学异议, 在那里“键”数可能成为病态定义。相应地, 键函数的位置是可以任意安排的。

- a. 涉及键函数的早期理论研究见 R. Ahlrichs 和 W. Kutzelnigg, 含电子相关的小的氯化物的从头算计算。II. 甲烷基态的初步结果, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 651 (1968)。
- b. T. Vladimiroff, 在 Gaussian Hartree—Fock 计算中  $3d$  极化函数和键函数应用的比较, *J. Phys. Chem.* **77**, 1983 (1973)。

## J. B. ROSE 和 V. MCKOY

SCF理论对  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  的某些开壳层态的适用性

J. Chem. Phys. 55, 5435 (1971)

若能够把一个单组态波函数的能量表示为积分的线性组合,

$$h_i = \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_j(1)\phi_i(2) \rangle$$

总可以(除遇到实际困难外)用目前的标准技术<sup>a</sup>解出结果 Hartree—Fock 方程。然而对于有简并点群对称性的分子,有许多低位激发态却不能属于这个范围。例如组态…… $3\sigma_g^2 1\pi_g^2 1\pi_g$  是  $\text{N}_2$  分子的低位,会上升到四个  $\Sigma$  态,即  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_g^+$ ,  $^1\Sigma_g^-$  和  $^3\Sigma_g^-$  对于这些  $\text{N}_2$  的全部四个态的传统 Hartree—Fock 能量表达式包含更复杂的积分(比  $J_{ij}$  或  $K_{ij}$  更复杂),也就是积分含有三个或四个不同空间的分子轨道。Rose 和 Mckoy 指出,用实分子轨道  $\Pi_x$  和  $\Pi_y$  代替传统的复数  $\pi_+$  和  $\pi_-$ ,可以将这些能量表达式变换成只含两个指标的积分  $J_{ij}$  和  $K_{ij}$ 。因此限制性 Hartree—Fock 理论的适用范围大大地扩大了。

a. W. J. Hunt, T. H. Dunning 和 W. A. Goddard, 在电子波函数的计算中,处理非对角 Lagrange 乘子的正交约束基组的展开方法, Chem. Phys. Lett. 3, 606 (1969)。

## B. ROOS

## 大规模 CI 计算的新方法

*Chem. Phys. Lett.* **15**, 153(1972)

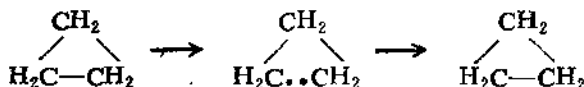
Roos 引进的“直接 CI”法在电子结构理论家关于如何设计相关波函数的思想中引起了一场革命。以前所有的工作者都是直接构成全部 Hamilton 矩阵元  $H_{ij}$ ，然后用一些标准的（典型的是 Nesbet 的工作）本征值法以确定能量和波函数。然而可以看到（甚至如果只有百分之一的  $H_{ij}$  是非零）对于一个一百万个组态的波函将有五十亿个非零的 Hamilton 矩阵元。很明显，由于没有一个计算机能存储（即使在外部设备中）这个信息的总量。因此对于最大的 CI 波函数，实际上不能考虑直接构成 Hamilton 矩阵。于对闭壳层 CISD（全部单重和双重激发）Roos 指出，在没有经过对 Hamilton 矩阵元的自身处理的情况下，是能够从单电子和双电子积分直接计算本征值和本征向量的。通过氮分子的 4336 个组态（曾一度报道过是最大的组态）的 CI 给出了该方法的效率性的证明。正如我们看到的，直接 CI 概念目前正以最高级的科学技术水平方法开拓出各种各样的高超技巧以确定相关波函数。

J. A. HORSLEY, Y. JEAN, C. MOSER,  
L. SALEM, R. M. STEVENS  
和 J. S. WRIGHT

一种有机过渡态

*J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 279 (1972)

自从三十年代 Wigner, Polanyi 和 Eyring 的开创性工作以来, 过渡态概念已在化学动力学的认识中起着关键的作用。因此从头算技术终于会对有机反应过渡态的精确定位发挥作用是一点也不奇怪的。Salem 和他的同事们对环丙烷的几何异构化



的研究是对相当大的体系首先取得了这种成就。更惊人的的是他们的突破点, 因为环丙烷过渡态是双自由基, 甚至不能用单组态波函数来定性描述。更特殊的是安排这个简并重排的反应途径需要三个组态。在没有解析梯度法<sup>1</sup>的情况下, 在全21维能量超曲面之内解环丙烷过渡态的结构确实是一个英雄业迹。

a. S. Kato 和 K. Morokuma 应用梯度技术重新考查了同一问

題，參閱“在多組態自洽場形式中的能量梯度及其對環丙烷  
雙自由基的幾何最優化的應用”，*Chem. Phys. Lett.* **65**,  
19(1979)。

## 97

L. R. KAHN和W. A. GODDARD

用於分子計算中的從頭算有效勢能

*J. Chem. Phys.* **56**, 2685(1972)

几十年来，化学家们已经认识到许多分子的可测性质受它们的价电子的影响很大。为此，从头算理论家们总希望以某种方式从 Schrödinger 方程中消去原子实电子，这样一来处理铅 ( $Z=82$ ) 就不比处理碳 ( $Z=6$ ) 更困难。关于赝势能方面的许多早期工作要以种种方式感谢 Phillips 和 Kleinman 的工作<sup>a</sup>，他们的主要兴趣在固体物理方面，在这方面从头算除了能处理很简单的体系外，对其它情况则仍然是不现实的。对于分子，他们的方法应该是更精确些（至少对较小的分子是如此），因为从头算结果是由直接比较有效势模型的办法尝试得来的。许多电子结构理论家定会赞成成这样一种看法，即 Kahn 和 Goddard 的文章是对更精确的赝势能发展的关键性贡献。虽然后来报道了重大的改进<sup>b</sup>，但在最现代的分子赝势能方面 Kahn—Goddard 近似法仍很富有风采。

a. J. C. Phillips 和 Kleinman, 計算晶体和分子波函数的新

方法, *Phys. Rev.* **116**, 287(1959)。

b. P. A. Christiansen, Y. S. Lee 和 K. S. Pitzer, 在分子计算中改进的从头算有效原子实势能, *J. Chem.* **71**, 4445 (1979)。

## 98

W. J. HUNT, P. J. HAY

和 W. A. GODDARD

广义价键波函数的自洽方法。

对  $H_3$ ,  $BH$ ,  $H_2O$ ,  $C_2H_6$  和  $O_2$  的应用

*J. Chem. Phys.* **57**, 738(1972)

Goddard, Kaldor 和 Harris 的 SOGI 或自旋最优 SCF 方法的问题是应用了非正交轨道。对这样的基组, 普遍地计算 Hamilton 矩阵元会含有  $n!$  ( $n$  为电子数) 个贡献, 因此至今按这种方式直接接处理过的都是不多于八个电子的体系。本文中 Hunt, Hay 和 Goddard 指出, 可由一个特定类型的多组态 SCF 波函数给出一个对 GI (或最大成对 SCF) 波函数的定性而合理的近似。虽然两个轨道单自旋偶合描述特定的电子对不需要相互正交, 但保持与其它电子对的分子轨道的正交是需要的。因而这种广义的价键 (GVB) 模型是分离对或强正交对波函数的一个特殊情况。GVB 方法的特征在于最终的能量表达式只包含  $h_i$ ,  $J_{ij}$  和  $K_{ij}$  型式的积分。因而这样的 GVB 波函数可以通过比较直接的 SCF 方法来确定。

Cal Tech 小组已经成功地将这些方法用于化学问题的宽频带光谱中。

## 99

E. CLEMENTI和H. POPKIE

分子络合物结构的研究. I. 在锂正离子场中水分子的能量面

*J. Chem. Phys.* **57**, 1077 (1972)

为了我们的宗旨, 选用本文的主要意义不在于本标题所叙述的内容。从单纯理论观点来看, 更重要的是标题为“水分子基组的选择”的附录。Clementi 和 Popkie 应用 O 原子和 H 原子的 Van Duijneveldt 的强最优化 sp Gauss 函数, 计算了  $H_2O$  在平衡几何构型时 68 个不同的非收缩基组的 SCF 能量。举例来说, 如果取 O(9s5p), H(5s) 基组作为出发点, 可以看见, 氧的基组增加到 O(13s8p), SCF 能量降低约 0.0102 hartree。另外还估计了包含极化函数的 26 个基组。例如后来的概括表明, 选择大的 O(sp<sup>d</sup>), H(sp) 基组之后, 外加氧上的 f 函数和氢上的 d 函数, SCF 能量降低仅 0.0013 hartree。读者可参考别处以同样的思路对乙烯和乙炔的系统研究, 但所需用基组的规模较小<sup>a</sup>。

- a. C. W. Bock, P. George, G. J. Mains 和 M. Trachtman, 分子几何构型对基组的依赖性的从头算研究。I 部分。乙烯, *J. Mol. Struct.* **49**, 215 (1978); II 部分。乙炔, *J. Mol. Struct.* **51**, 307 (1979)。

C. F. BENDER, S. V. O' NEIL  
P. K. PEARSON 和 H. F. SCHAEFER

含有电子相关作用的 $F + H_2 \rightarrow FH + H$ 的势能面：  
改进的线性面

*Science* **176**, 1412(1972)

本文是对体系  $A + BC$  的能量面作半定量描述, 这一体系比著名的  $H_3$  体系大, 因此这种首次性的重要尝试在其发表时是有普遍意义的。在这一点上, 原稿在很大程度上是成功的。然而追溯过去, 由于发现对上述反应所计算的SCF势垒高度与实验的活化能不太符合, 因此引起了对理论的长期冲击。然而定性描述这种类型的过渡态, 对电子相关的明确处理是绝对必要的。应用双zeta加上极化基组(DZ+P)算得的SCF势垒高度为29.3 KCal, CI结果1.66 KCal与实验活化能 $\sim 1.7$  KCal相比基本一致。而且在SCF水平上算出的过渡态几何构型 $[r(F-H) = 1.18 \text{ \AA}, r(H-H) = 0.84 \text{ \AA}]$ 与相关结果 $[r(F-H) = 1.54 \text{ \AA}, r(H-H) = 0.77 \text{ \AA}]$ 有较大差别。发现过渡态比平衡结构对相关效应更敏感, 这已为大多数其它分子体系所证实。

a. H. F. Schaefer, 相互作用势能I: 原子-分子势能, 见R. B. Bernstein 编 «Atom—molecule collision theory» (Plenum, New York, 1979) 45—78页。

K. RUEDENBERG, R.C. RAFFENETTI

和 R.D. BARDO

## 原子和分子的一致调和轨道基

*《Energy, Structure, and Reactivity》*,

编者 D. W. Smith 和 W.B. Mcrae (Wiley, New York, 1973), 164—9页

这篇文章共五页, 1972 年夏天在 Colorado 大学举行的理论化学会议上要发表这样长的报告稿是不容易的。此文系首次介绍 Iowa 州一致调和基组概念研究组的工作进展。在一致调和基组中, 所有基元与其具有相同原子对称性的相邻(就空间范围来说)基元的重迭积分都相同。这个要求的结果是一致调和函数序列中任意两个连续的轨道指数有相同的比。因而一个特定的一致和基函数集合(例如碳原子的11个 1s Gauss 函数)的完整描述只需要起始轨道指数及连续指数之间的比值(常数)就行了。Ruedenberg 和其合作者注意到了文献中报道的原子基组的详尽最优化之外, 几乎总是近似地满足一致调和的判据。因此该法大大地简化了原子基组的最优化, 同时就均匀交迭而言提供了最优分布的基组。

## J. ROSE, T. SHIBUYA 和 V. MCKOY

运动方程法应用于  $N_2$ , CO 和  $C_2H_4$  的激发态*J. Chem. Phys.*, **58**, 74 (1973)

Kelly 和其他人在多体微扰理论方面的工作引起了部分化学理论家对非变分法的极大兴趣。这些研究中, 最早和影响最深远的一些工作是 Mckoy 和他的合作者在 Cal Tech 进行的。本文介绍约三年来动运方程(EOM)法<sup>a</sup>用于分子研究中的一个轮廓, 它给人的印象很深。与对于始态和终态能量单独解 Schrödinger 方程相反, 该法最大的优点是直接提供电子激发能。同样重要的是, 用简单的方法从公式中推引出了不同跃迁态的强度(即跃迁几率)。在该研究中, 求得了 CO 的九个态和  $N_2$  的十一个态的激发频率, 它们与有效实验能的差均在百分之十以内。这是用激发算符的单粒子孔穴和双粒子孔穴成份完成的, 而且可以作为相应于闭壳层基态的 Hartree—Fock 参考函数所包含的单重激发和双重激发 CI 的一种替换。

a. 关于 EOM 方法的正式评论, 见 D. J. Rowe, 运动方程方法和推广的壳层模型, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 153(1968)。

## W. MEYER

电子相关效应的 PNO—CI 研究. I. 用非正交  
轨道的组态展开式及对甲烷基态和离子化态的  
应用

*J. Chem. Phys.* **58**, 1017(1973)

Meyer 1971年关于 PNO—CI 方法的开创性文章对该法进行了初步的和直观的描述。第二篇文章介绍该法的数学基础以及对  $\text{CH}_4$  和  $\text{CH}_4^+$  的广泛应用。PNO—CI 法提出了目前普遍适用的收敛最快(最少组态数 $\rightarrow$ 最大相关能分数)的 CI 表达式, 这一点似乎是无可争议的。然而必须指出, 该法得到的能量稍高于用相同基组由直接 CISD 所得到的能量。这是因为 PNO—CI 法使用了成对自然轨道的舍项集合, 而它们在描述每个电子对时要产生大约十个组态。

在 Meyer 的早期文章中, 用簇校正 CI 的设想引入了偶合电子对近似法(CEPA), 本文对此作了详细说明。CEPA 用非变分法来研究像不相连相关簇那样一类较高的激发态, 这类激发态是有重要意义的。在 PNO—CI Hamilton 矩阵中由于它以某种方式<sup>a</sup>移动了对角元, 所以出现第二本征值问题, 由这种解可研究上述激发态。

a. 关于最近的讨论, 见 P. G. Burton 编 1980 年 2 月在澳大

利亚 Wollongong 举行的分子物理和量子化学讨论会学报  
«Quantum Chemistry into the 1980s», R. Ahlrichs 和  
C. Zirz, CEPA 模型和 MBPT。

104

## R. C. RAFFENETTI

**Gauss 原子轨道的一般收缩：原子实，价，  
极化和扩散基组；分子积分计算**

*J. Chem. Phys.* **58**, 4452 (1973)

在 Raffenetti 的文章之前，本质上可以把所有的收缩 Gauss 基组进行分阶段描述。也就是说，每个原始函数仅在单个收缩函数中出现。十分简单，这是因为相同的原始 Gauss 函数在两个收缩函数中出现等价于加一个双电子积分计算所需要的原始 Gauss 函数。对碎片基组的这种实际限制是严格的，因为几个原始基函数特别有贡献，例如 1s 和 2s Hartree—Fock 原子轨道就是这样。在分阶段步骤中，这些未收缩的“重迭的”原始函数必须全部保留以避免总能量的显著损失。Raffenetti 的着眼点是先计算整个原始 Gauss 基函数的相关积分簇，然后将它们变换成对任意收缩函数的积分。用这种方法可以保留 Gauss 基组的全部原子可塑性，同时收缩函数的总数也可以保持得合适。目前尚未普遍采用这种一般的收缩办法，但当双电子积分的计算有了新的改进时，也许会普遍采用的。

G.C.LIE, J.HINZE 和  
B.LIU. (刘宝文)

CH 的价激发态. I. 势能曲线

*J. Chem. Phys.* **59**, 1872(1973)

继 Wahl 和 Das 之后, 在六十年代末和七十年代初期间 Hinze 是对 MCSCF 理论的主要贡献者。特别是他的1973年的文章<sup>1</sup>介绍了许多至今仍有价值的见解。而且 Hinze 开发了一个通用的 MCSCF 程序, 该程序已得到广泛应用, 特别是他的合作者们用于 San Jose 的 IBM 小组中。由新的 MCSCF 方法所得出的最重要的研究之一是本文关于 CH 的五个最低电子态的计算。文章还建立了 IBM 小组在研究小分子<sup>2</sup>电子相关中目前所希望的精湛技巧。例如选择了很大的 Slater 轨道基组: (6s 4p 2d 2f), H(4s 3p 2d)。MCSCF 波函数包含了有严格推导的合理的渐近极限  $C(^3P, ^1D, \text{或} ^1S) + H(^2S)$  所需要全部组态 (直到八个)。相应于这个多组态参考函数的 CISD, 对于最后计算得到了多达4147个组态。正如所期望的那样, 所得结果与求得的实验值非常符合 (典型地, 键距为 0.002 Å, 离解能为 0.1 eV)。

<sup>1</sup> J. Hinze, MC—SCF, I. 多组态自洽场方法, *J. Chem. Phys.* **59**, 6424(1973)。

- b. 关于多重参考 CI 基本原理的一般讨论见 W. C. Price, S. S. Chissick 和 T. Ravensdale 编《Wave mechanics: the first fifty years》(Butterworth, London, 1973), 99—118 页  
P. S. Bagus, 刘宝文, A. D. Mclean 和 M. Yoshimine, 波动力学通过组态相互作用对分子电子结构的应用。

106

R.M. PITZER

### 电子排斥积分和电荷分布的对称性匹配

*J. Chem. Phys.* **59**, 3308(1973)

对于高对称性的体系, 若采用直截了当的近似常常可以大大地简化 Hartree—Fock 方程的解法。对于原子, 1963 年在 Roothaan—Bagus 的评论中所发表的单值积分的定义已充分地说明了这种简化。在此所引的文章和相应的工作 Pitzer 建立了对于高对称性的非线性多原子分子如何得到 SCF 所需要的最低限度积分的方法。其基本思想是, 在没有计算基函数的全部组分积分的情况下, 可以得到全部对称性匹配的基函数的双电子积分。后来用规模为 Mn(16s 13p 6d/10s 7p 3d), O(10s 6p/5s 3p) 的大基组对高锰酸盐离子  $\text{MnO}_4^-$  进行了研究<sup>6</sup>, 这一例子说明这些思想是重要的。以前 Johansen<sup>7</sup> 曾考查过这个体系, 他计算了约 4000000p 超矩阵元 (Roothaan 的术语), 而 Pitzer 的新方法将这个数目约化为 117006。

- a. R. M. Pitzer, 原子轨道积分对于对称轨道积分的贡献, *J. Chem. Phys.* **58**, 3111 (1973)。
- b. H. Hsu, C. Peterson 和 R. M. Pitzer, 对基态和激发态的高锰酸盐离子的计算, *J. Chem. Phys.* **64**, 791 (1976)。
- c. H. Johansen, 对  $\text{MnO}_4^-$  的 SCF LCAO MO 计算, *Chem. Phys. Lett.* **17**, 569 (1972)。

## 107

I. SHAVITT, C. F. BENDER,  
A. PIPANO 和 R. P. HOSTENY

巨型对称矩阵的几个最低或最高本征值及其  
相应本征矢的迭代计算

*J. Comput. Phys.* **11**, 90 (1973)

求解大 CI 矩阵的最低本征值的 Ncsbet 方法是一个迭代程序, 在该程序中, 同时调整试探向量的一个分量以满足相应的本征值问题方程。在 1973 年前的几年里, Shavitt 和他的合作者们已在改进和扩大 Nesbet 方法的适用性方面做了工作, 本文描述了他们的方法, 改进的最优驰豫法 (MOR)。Ncsbet 算法是更一般的 MOR 的极限情况, 当最初的试探向量是最后解的粗略近似时, 该法的收敛更迅速。更重要的是 Shavitt 方法同样也容易应用于高位能量本征值。由于常常希望确定相同自旋对称性空间 (例如  $^1A'$ ) 的双电子或三电子态的能量, 对于一般的 CI 法都要求具有这种能力。对于特别困难的情况 (例如那些接近于包含简并根的情况), 开

发了加速收敛的外推程序。

108

## M. YOSHIMINE

### 在大组态相互作用计算中 Hamilton 矩阵的构造

*J. Comput. Phys.* 11, 449(1973)

在常见的 CI 方法中, 在构成 Hamilton 矩阵时, 必须同时处理三个长的数据表。这就是双电子积分, Hamilton 矩阵元  $H_{ij}$  和表明在每个  $H_{ij}$  中每个双电子积分出现多少的系数。这第三个表常称为“公式带”。例如当仅限于考虑特殊化学反应时, 它就与分子的几何构型无关。典型的情况是这三个表都太长, 以致不能完全存储在现代数字计算机的中心存储器中。此文介绍了众所周知的关于同时处理几个长数据表的 Yoshimine 分类”。Yoshimine 指出, 利用直接的 (或随机的) 存取能够很有效地做到在各种型号的驱动磁盘上存储。长表的这种重新排列对于其它几个量子力学方法也是需要的, 而且已经成为从头算理论家的一个标准程序。在最近发展的技术中, 如像 CI 解析二阶导数的计算, Yoshimine 分类也已成为必不可少的方法。

## U. KALDOR

## 用有限的束缚基组作多体微扰理论计算

*Phys. Rev. A* 7 427 (1973)

也许会感到奇怪, 这篇文章的标题能正确地描述 Kaldor 完成了什么工作。我们已经注意到 Schulman 和 Kaufman 在这方面对  $H_2$  做的工作, 但他们只考虑了低阶图, 而没有与建立在束缚的和连续的数值轨道的完整集合基础上的标准原子 MBPT 相比较的基。Kaldor 选择铍原子, 这是 Kelly 最早两篇文章的课题, 用了规模为  $10s\ 8p\ 6d\ 4f$  的大解析 (Slater 函数) 基组。这个基组使 Kaldor 将个别图有力地收敛到 0.0001 Hartree 以下。所有的二阶和三阶图都作了精确的计算, 除后者作了一定的近似外与 Kelly 的数值结果符合得很好。Kaldor 的完全 MBPT 处理重新获得 97.8% 的相关能, 与 Bunge 1968 年用变分法得到的 97.1% 十分接近。这篇文章为 MBPT 对分子体系的广泛应用扫清了道路, 自然解析基组是必需的。

M.-M. COUTIERE, J. DEMUYNCK

和 A. VEILLARD

二茂铁的电离势和 Koopmans 定理 LCAO—MO—SCF  
的从头算计算*Theoret. Chim. Acta* 27, 281(1972)

Bagus 1965年的文章确立了对于闭壳层原子 Hartree—Fock 电离势能可以指望与实验值符合的程度。通常 Koopmans 定理和  $\Delta E_{scf}$  (原子和它的正离子的 Hartree—Fock 能量之间的差值) 两者都能定性地一致, 而后一方法不能定量地符合。Coutiere, Demuynck 和 Veillard 的文章证实了, 至少对于一类分子 (有机金属) 连希望从 Koopmans 定理得到定性上的合理结果都是不可能的。尤其是 Veillard 注意到过渡金属原子的 d 壳层的弛豫能很大。对于受配位特性控制的分子轨道在电离时有轻微的电子重排, 因此  $\Delta E_{scf}$  电离势能接近于相应的轨道能量。然而对于类 3d 轨道的金属在电离时有显著的重排。当这些二茂铁轨道包含少量的中性分子的配位轨道特征时, 它们几乎成为离子的纯金属 3d 轨道。Veillard 报道了  $\Delta E_{scf}$  和 Koopmans 电离势能之间的差值大到 6eV。结果中轨道能量的排列顺序与观察到的光电子光谱不一定相符。后来对二茂铁<sup>+</sup> 和许多其它类型的有机过渡金属的研究已经

证实了 Veillard 发现的普遍性。

a. P. S. Bagus, U. I. Walgren 和 J. Almlöf, 二茂鉄和二茂鉄离子的电子结构的理论研究; 对 Mössbauer 异构体转换, 电离势能和构型的应用, *J. Chem. Phys.* **64**, 2324(1976)。

## 111

S. R. LANGHOFF 和 E. R. DAVIDSON

### 氮分子组态相互作用的计算

*Int. J. Quantum Chem.* **8**, 61(1974)

我们已经提到过 Meyer 的 CEPA 方法, 它用于估计通常所说的个别不相连相关簇, 比双重更高级激发的重要性。这里提出了一个考查四重激发为什么十分重要的更简单的方法<sup>a</sup>, 即

$$\Delta E_Q = (1 - C_0^2) \Delta E_D$$

式中  $\Delta E_D$  为双重激发的相关能,  $C_0$  是在 CI 波函数中包含全部双重激发的 Hartree—Fock 参考函数的系数。Langhoff 和 Davidson 指出, 在用变分处理了占优势的双重激发之后, 这个公式 (以后通称 “Davidson 校正”) 能对四重激发贡献作出十分可靠的估计。形式上, 这种校正近似地表达了四重激发的不相连四阶 (多体微扰理论中的概念) 的贡献, 而在 MBPT 中这种四重激发必须从双重激发的重新归一化中扣除掉<sup>b</sup>。在后来的大量应用中已经定性地证明这个公式

是成功的。

- a. 在 E. R. Davidson 的論文“电子相关的組态相互作用描述”中也导出过这一公式。見 R. Daudel 和 B. Pullman 編的《*The world of quantum chemistry*》(D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1974) 17—30頁。
- b. E. R. Davidson 和 D. W. Silver, 在稀薄氦气中电子結構的尺寸自洽性, *Chem. Phys. Lett.* **52**, 403 (1977)。

## 112

P. J. HAY 和 I. SHAVITT

苯的  $\pi$  电子态的从头算組态相互作用的研究

*J. Chem. Phys.* **60** 2865 (1974)

1974 年公认 Shavitt 是对相关问题有真正深入认识的少数理论化学家之一。这篇文章反映了他在 BOYS 那儿从事研究生学习的几年中所积累的许多见解。当然, 那时苯是通过用相当好的基组的 CI 所处理的较大分子。此处 Huzinaga—Dunning 双 zeta 基是由每个碳原子上的两个扩散  $\pi$  函数来扩大的, 收缩函数的总数是 84 个。由于 SCF  $\sigma$  轨道不参与 CI, 才完成了如此大的基组的四指标变换。因此可能这样来定义有效势能, 即对于该势能,  $\sigma$  (或冻结的原子实) 电子不明显出现在 CI 中<sup>a</sup>。在 CI 中充分地应用了简并的  $D_{6h}$  对称性, 在包含  $^3H_{1g}$  态的对称性和自旋匹配的多达 2636 个組态的  $\pi$  电子空间内 CI 是很多的。除了那些类似于较早

讨论过的乙烯的  $\pi \rightarrow \pi^*$  单态的混合态外, 所求得的垂直激发能与有效实验数据符合得很好。

$\alpha$ . T. H. Dunning, R. P. Hosteny 和 I. Shavitt 首先应用了这种普遍近似, 参阅“反式丁二烯的低位  $\pi$  电子态”, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5067 (1973)。

## 113

### J. PALDUS

#### 原子和分子体系的组态相互作用的群论近似和微扰理论计算

*J. Chem. Phys.* **61**, 5321 (1974)

也许这是一组重要文章中最有意义的一篇, 在本文中 Paldus 介绍了理论化学中的酉群近似法 (UGA)。早在 1950 年苏联人 Gelfand 和 Tsetlin 就指明了如何用  $n \times n$  阶矩阵的  $U(n)$  来构成正交归一的基并计算该基的生成元的矩阵元。而六十年代核物理学家 Moshinsky<sup>b</sup> 首先掌握了酉群近似法与多体问题的关联。对于电子体系, Paldus 的 UGA 公式在化学中所取得的进展及其所具有的重要性已大大超过了早期在物理学上所起的作用, 这样说大概是公正的。特别是 Paldus 指出, 对多电子体系作一些限制可使 UGA 的普遍结构大大简化。还表明电子 Hamilton 矩阵元的确定可以用直接的方法从 Gelfand—Tsetlin 基的生成元素  $E_{ij}$  的矩阵表达式

得到。

- a. J. Paldus 早期工作的梗概見 H. Eyring 和 D. J. Henderson 編的《*Theoretical chemistry: advances and perspectives*》(Academic Press, New York, 1976), Volume 2, p. 131—290, 多电子相关問題。群論近似法。
- b. M. Moshinsky, 《*Group theory and the many-body problem*》(Gordon and Breach, New York 1968)。

## 114

F. SASAKI 和 M. YOSHIMINE

原子的组态相互作用研究。I, B, C, N, O, F  
和 Ne 的相关能

*Phys. Rev. A* 9, 17 (1974)

虽然这篇文章已经九年多了, 它仍然是第一行原子相关效应的权威性的系统理论研究。用于 CI 处理中的很大的 Slater 集合包含了 8s, 7p, 6d, 5f, 4g, 3h 和 2i 正交函数。使用的组态包括了相应于合理的 Hartree—Fock 参考函数的全部单重和双重激发。对于氟原子, 总数多达 1571 个 LS 本征函数。加上少数(当然是很细心地选择的)三重和四重激发, 得到按大小排列的最后的 CI 展开式, 从 798 (硼) 到 2649 (氟) 个组态。这种系统而坚实的研究所得到的变分计算值在实验相关能的百分之 95 和 97 之间。对于这些含有五到

十个电子之间的体系，三重以上激发的能量效应估计约为相关能的百分之 3—4。该系列文章的第二篇<sup>6</sup>指出，即使在这种很高级的理论水平上，预测的电子亲合力低于实验值仍可达 0.3eV。

- a. F. Sasaki 和 M. Yoshimine, 原子的组态相互作用研究, H. B, C, N, O 和 F 的电子亲合力; *Phys. Rev.*, **A9**, 26 (1974)。

## 115

R. AHLRICHS, H. LISCHKA,  
V. STAEMMLER 和 W. KUTZELNIGG

分子体系的 PNO—CI (成对自然轨道组态相互作用) 和 CEPA—PNO (成对自然轨道的偶合电子对近似) 的计算 I. 关于闭壳层态方法的概要

*J. Chem. Phys.* **62**, 1225 (1975)

由于 Kutzelnigg 小组支持在 IEPA 框架内应用成对自然轨道, (PNOs), 因此他们对 Meyer 最近提出的 PNO—CI 方法具有浓厚兴趣就不感到意外。虽然本文的基本概念主要是 Meyer 的工作, 但这里所介绍的方法其实际表达式略有不同, 且在若干方面比 Meyer 的文章表达得更清晰。文章还包含了关于估计不相连相关簇重要性的 CEPA 方法的浅显解释。PNO—CI 和 CEPA 的这种新手段即用于各种

化学中并很快成为描述分子中电子相关性的一种标准方法。该法大胆地用于氮分子<sup>a</sup>，为了离解成两个 Hartree—Fock 基态的 N 原子<sup>b</sup>甚至使用了很高的六重激发。也许令人吃惊的是 CEPA 势能曲线的情况，当键距约大于平衡值百分之五十时仍是很精确的。

- a. R. Ahlrichs, H. Lischka, B. Zurawski 和 W. Kutzelnigg 分子体系的 PNO—CI 和 CEPA—PNO 计算。IV. 分子 N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, *J. chem. Phys.* **63**, 4685 (1975)。  
b. G. C. Lie 和 E. Clementi, 作为 Hartree—Fock 型密度泛函的相关能校正和它对第二行原子的同核双原子分子的应用。*J. Chem. Phys.* **60**, 1283 (1974)。

## 116

### E. A. McCULLOUGH

#### 双原子分子的分波自洽场方法：小分子的计算公式和结果

*J. Chem. Phys.* **62**, 3991 (1975)

在可能情况下去掉解析基函数无疑是我们所希望的最佳办法。按照 Hartree 的原则，全部分子轨道均表示成精确的数值形式，并通过一般自洽场程序来直接确定。这样就不再担心由于扩展其有限基组而带来危险的后果<sup>c</sup>。由于 McCullough 1975 年的工作，这种希望变得与现实非常接近。对于轻的双原子分子，McCullough 指出，应用椭圆坐标  $\xi$  和  $\eta$  可

以高精度地确定数值型的 Hartree—Fock 波函数。本文和后续文章<sup>6</sup>表明, 这种近似方法为使用较常规的 Slater 和 Gauss 基组来确定能量和其它性质(如像极化率)开辟了一个试探领域。最近该法已成功地推广<sup>6</sup>到双原子的 MCSCF 波函数的计算中。

- a. 一个很细心的评论者已经提醒, 数值技术仅适合于代替担心数目和求积点分布不够的那种基组。
- b, P. A. Christiansen 和 E. A. McCullough, N<sub>2</sub>, FH 和 CO 数值型的 Hartree—Fock 计算; 与最优 LCAO 结果的比较, *J. Chem. Phys.* **67**, 1877(1977)。
- c, L. Adamowicz 和 E. A. McCullough, 双原子分子的数值型多组态自洽场方法, *J. Chem. Phys.* **75**, 2475(1981)。

## 117

C.W. BAUSCHLICHER, D.H. LISKOW,  
C.F. BENDER 和 H.F. SCHAEFER

化学吸附模型的研究。氢原子和铍簇之间的相互作用

*J. Chem. Phys.* **62**, 4815(1975)

追溯过去, 可以认为七十年代是许多化学家对表面化学颇有兴趣的十年。本文阐述了对化学吸附的首次系统的从头算研究, 讨论了单原子氢和金属铍的(0001)表面之间的相互作用。令人吃惊的是, 已知的实验事实表明, 该特定的金属

表面并不平整,即表面原子与金属块近似地保持着相对位置。用从  $\text{Be}_3$  开始直到  $\text{Be}_{10}$  (认为有七层表面和三个附加原子层) 的有限簇来模拟表面,以便为化学吸附提供满意的模型。本工作和后续的头算研究(包含的簇大到  $\text{Be}_{36}$ )<sup>a</sup> 的普遍结论是,当簇模型包括与吸附物质相邻接的全部金属原子和与上述金属原子最邻近的全部金属原子时,可对其化学吸附的结果作定性的描述。

a. P. S. Bagus, H. F. Schaefer 和 C. W. Bauschlicher, 关于化学吸附研究的簇模型的收敛性:  $\text{Be}_{36}\text{H}$ , *J. Chem. Phys.* 78, 1390 (1983)。

## 118

E. R. DAVIDSON

### 高阶实对称矩阵的几个最低本征值和相应本征矢的迭代计算

*J. Comput. Phys.* 17, 87 (1975)

对于确定本征值这样一个中心问题,直觉地希望看见一年一年地有所发展。Davidson 1975 年的工作被选为方法,在八年多以后还仍然有效。因此这篇文章是电子结构理论方面新入学研究生的必读物。该法可以看成 Nesbet 和 Shavitt 的思想及很早以前 Lanczos<sup>a</sup> 介绍的三对角线方法之间的折衷。Davidson 方法相对于较早讨论的 MOR 程序的主要优点是加

快收敛速度。在所研究的特定情况中（例如 LiF 的四个最低的  $^1\Sigma^+$  电子态）<sup>b</sup> MOR 方法往往需要 100 次以上的迭代，而新方法收敛却不多于 20 次迭代。另外，Davidson 方法不受由于几乎简并的本征值这种不利因素的影响，同时仅仅需要两个本征向量的磁心存储。在没有求得较低根的精确值时，原则上可以用来直接找出较高的本征值。

- a. C. Lanczos, 线性微分和积分算符的本征值问题求解的迭代法, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **45**, 255 (1950)。
- b. L. R. Kahn, P. J. Hay 和 I. Shavitt, 曲线相交的研究: 关于 LiF 四个最低  $^1\Sigma^+$  态的从头算计算, *J. Chem. Phys.* **61**, 3530 (1974)。

## 119

G. H. F. DIERCKSEN,

W. P. KRAEMER 和 B. O. ROOS

氢键和离子水化作用相关效应的 SCF—CI 研究。体系:  $H_2O$ ,  $H^+ \cdot H_2O$ ,  $Li^+ \cdot H_2O$ ,  $F^- \cdot H_2O$  和  $H_2O \cdot H_2O$

*Theoret. Chim. Acta* **36**, 249 (1975)

这里介绍的也许是 ROOS 直接 CI 法的早期应用，它给人留下的印象最深。由于水的二聚体在物理化学中具有十分重要的意义，因此这种研究是很及时的。他们的收缩 Gauss

基组的规模为  $O(5s\ 4p\ 1d)$ ,  $H(3s\ 1p)$ ; 这意味着对于  $(H_2O)_2$  共包含 66 个分子轨道。简单的价壳层 CISD 是通过含有 56268 个  $^1A'$  组态的直接 CI 近似法来得到的, 当时这是一个惊人的大数。为确定二聚体中两个刚性水分子的相对取向, 进行了十一次这样的计算, 其结构与 SCF 所得到的几何构型颇为接近。求得的相关效应使预测的二聚作用能  $D_e$  从 5.1 Kcal 增加到 6.1 Kcal, 但零点振动能的估计认为  $D_e$  可能大于  $D_0$  约 1 Kcal。在权威性的实验中, 可能观察到离解能  $D_0$ 。虽然还没有这样的实验, 但后来 Clementi 和合作者的理论研究<sup>9</sup> 为 Diercksen 的研究提供了定性的支持。

a. O. Matsuoka, E. Clementi 和 M. Yoshimine, 水二聚体势能面的 CI 研究, *J. Chem. Phys.* 64, 1351(1976)。

## 120

### R. AHLRICHS 和 F. DRIESLER

成对自然轨道的直接确定。解双电子波函数的多组态 Hartree—Fock 问题的新方法

*Theoret. Chim. Acta* 36, 275(1975)

Kutzelnigg 的 PNO—CI 公式化和最初的 Meyer 近似法之间的主要区别在于为确定近似成对自然轨道所用的方法不同。所引用的 Ahlrichs 和 Driessler 文章的主题是新方法。

对于双电子体系的极限情况, Ahlrichs—Driessler 方法, 即类似的迭代 Hartree—Fock 法, 能准确地解所选用的特定有限基组的 Schrödinger 方程。而且, 用新方法求解需要的“计算工作少于在相同基组下常规的 Hartree—Fock 计算”。更妙之处还在于该法能同时得到自然轨道双电子波函数的 CI 系数和总能量, 而不需要最后的 CI 计算。对于多电子体系, Ahlrichs 和 Driessler 近似法在数量级上比早期的方法更有效。实际上这意味着在整个计算方案中, 涉及确定 PNO<sub>s</sub> 的那一部分计算基本上可以忽略。最后, 也许是最重要的, 这个方法使 Meyer 在一年以后引入了自洽场电子对方法。

## 121

H. F. SCHAEFER 和 W. H. MILLER

用小型计算机进行大规模科学计算

*Computers and Chemistry* 1, 85 (1976)

在 1972 年以前, 几乎普遍认为具有现代科学技术水平的从头算量子力学只能在现代精湛技艺的大型计算机上进行计算。在这一领域中科学家们在 IBM 机上的开创性工作所显示的良好势头趋于证实这一观点。然而在七十年代初期 CDC 星牌超级计算机的失败, 因 IBM 而放弃了大型计算机的发展以及小型计算机的迅速发展使本文作者有不同的结论。1973 年 2 月他们向美国国家科学基金推荐了一种在理论化

学中应用的小型计算机。同年十一月机器成功了，而且证明了它的速度是当时最快的大型计算机 CDC-7600 速度的三十分之一以上。十年后，大大小小的计算机已星罗棋布，而许多高级理论小组仍仅依靠小型计算机进行他们的研究。有关第一个理论化学小型计算机实践的的更详尽资料已在另文中介绍<sup>6</sup>。

a. P. K. Pearson, R. R. Lucchese, W. H. Miller 和 H. F. SCHAEFER, 使用小型计算机的理论化学. 见 P. Lykos 编《Minicomputers and large scale computations》(American Chemical Society Symposium Series 57 Washington, D. C., 1977), 171—190 页。

## 122

S. R. LANGHOFF 和 E. R. DAVIDSON

甲醛的  $^3A_2(n \rightarrow \pi^*)$  态的精细结构和辐射寿命的  
从头算计算

I. Chem. Phys. 64, 4699 (1976)

大家熟知，Hamilton 函数已包括了静电贡献一动能，电子-核吸引作用和电子排斥作用等项，但如何将除此以外的其它作用项并入 Hamilton 函数中长期以来一直对电子结构理论家是一个严重的挑战。尤其是自旋-轨道相互作用的处理极不可靠。由于这一项是了解三重态精细结构和三重-单重衰变速度必不可少的，因此在光物理和光化学中它是许

多共通议题的中心<sup>a</sup>。也许 Langhoff 和 Davidson 关于甲醛的报导是处理任一多原子分子自旋-轨道耦合的第一个令人满意的工作。全微观的旋-轨 Hamilton 用于计算与  $^3A_2(n-\pi^*)$  态相关的  $H_2CO$  十二个低位态的 CI 波函数的矩阵元。然后这些矩阵元可用来确定  $^3A_2$  的三个支能级  $T_x$ ,  $T_y$  和  $T_z$  的辐射寿命, 它们之间的能量差由零场分裂参数  $D$  和  $E$  所控制。理论计算值是粗略的, 但与有效的实验值能满意地符合。

- a. 最近, 在自旋-轨道耦合的从头算研究的基础上还作了一些有趣的天体物理学的计算。例如见 W. G. Richards, H. P. Trivedi 和 D. L. Cooper, 《*Spin-orbit coupling in molecules*》(Clarendon Press, Oxford, 1981)。

## 123

M. DUPUIS, J. RYS 和 H. F. KING

### Gauss 基函数的分子积分计算

*J. Chem. Phys.* **65**, 111 (1976)

对于 Gauss sp 基组, 计算双电子积分最有效的方法仍然是 Pople 研究组在 GAUSS-70 程序中所推荐的<sup>a</sup>。然而, 一当涉及到 d 函数, 目前普遍承认由 Buffalo 的 King 研究组引入的 Rys 多项式处理方法是可选择的方法之一。简言之, 他们指出, 在原始 Gauss 函数范围内, 任何电子

排斥积分可以表示成相应于三个笛卡尔坐标的三个因子  $I_x$ ,  $I_y$  和  $I_z$  的乘积之有限和。每一项相当于 Rys 多项式<sup>b</sup> 的一个根。Rys 多项式是以 King 的一名数学分析研究生的名字来命名的。Rys 多项式方法是将信息公用区很好地用于整个积分“壳层块”而设计出来的。如像计算  $(SP|DF)$ , 需要收集并查找像  $(SP_x|d_{xy}f_{xyz})$  这样的不同积分 180 个。这些方法都编入了 HONDO 程序, 该程序很快地就获得理论界的普遍赞成。

- a. J. A. Pople 和 W. J. Hehre, 含有收缩 Gauss 基函数的电子排斥积分的计算法, *J. Comput. Phys.*, **27**, 161 (1978)。
- b. H. F. King 和 M. Dupuis, 应用 Rys 多项式的数值积分法, *J. Comput. Phys.*, **21**, 144 (1976)。

## 124

P. ROSMUS 和 W. MEYER

NaLi 基态  $^1\Sigma^+$  的光谱常数和偶极矩函数

*J. Chem. Phys.*, **65**, 492 (1976)

正如前已述及, Wahl 对 NaLi 的键能和振动频率的预测值, 后来在光谱学上观察该分子时已很好地得到证实。然而理论偶极矩  $\mu = 1.24$  debye 远离实验值, Dagdigian 和 Wharton 的分子束实验<sup>a</sup> 得出的  $\mu = 0.46 \pm 0.01$  debye。另一个显然可靠的理论处理<sup>b</sup> 预测的  $\mu = 0.99$  debye, 它与实

验值相比也很难说是符合的。在 Rosmus 和 Meyer 的这篇文章中消除了这一误差。他们应用大的 gauss 基组首先确定了近似的 Hartree—Fock 值  $\mu = 0.72\text{debye}$ 。然而发现价壳层相关效应(它只包含形成 NaLi 单键的两个电子)可使  $\mu$  增加到  $0.95\text{debye}$ 。然后 Rosmus 和 Meyer 颇为意外地发现原子实-价相关效应使预测的偶极矩明显地降低为  $0.49\text{ debye}$ 。后一结果与实验值能很好地符合, 并有力地证明, 对于只有少数价电子的体系考虑原子实-价的相关效应是很重要的。

a. J. Graff, P. J. Dagdigian 和 L. Wharton, NaLi 的电子共振光谱, *J. Chem. Phys.* **57**, 710(1972)。

b. S. Green, 用组态相互作用计算双原子分子的电子偶极矩。

I. 闭壳层分子, *J. Chem. Phys.* **54**, 827(1971)。

## 125

C. E. DYKSTRA, H. F. SCHAEFER

和 W. MEYER

自治电子对理论。计算方法和初步应用

*J. Chem. Phys.* **65**, 2740(1976)

按 Ahlrichs 和 Driessler 的双电子方法, 相应于迭代过程的全部矩阵元是从单交换算符得到。它由 Meyer 推广到自治电子对理论 (SCEP)<sup>a</sup> 以计算多电子体系。Meyer 的成就不易于察觉, 因为对于双电子情况, 在 SCEP 中需要的单

交换算符可用  $N(N+1)/2$  个内部电子对库仑和交换算符 ( $N$  等于占据的 SCF 轨道数目的两倍) 加  $N^2$  个外交换算符来代替。在一年之内, 通过 Berkeley 和 Mainz 研究小组之间的合作而使新方法有了初步进展。SCEP 与其它变分法在性质上的差别在于波函数不是用组态和 CI 系数来表示, 而是将每一电子对的相关函数表示成规模为  $m \times m$  的系数矩阵, 此处  $m$  是基函数的数目。然而 SCEP 等价于包含全部双重激发的 CI, 单重激发很容易加在变分法中。在过去的几年内, Dykstra<sup>b</sup> 继续发展了这个方法, 现在它正与高级的 CI 技术<sup>c</sup> 竞争。

- a. W. Meyer, 自洽电子对理论。相关多电子波函数的迭代法, *J. Chem. Phys.* 64, 2901 (1976)。
- b. C. E. Dykstra, R. A. Chiles 和 M. D. Garrett, 关于自洽电子对方法的最新计算技术的发展及其对甘氨酸构象稳定性的应用, *J. Comput. Chem.* 2, 266 (1981)。
- c. 也见 H. -J. Werner 和 E. -A. Reinsch, 多组态参考态函数的自洽电子对方法, *J. Chem. Phys.* 76, 3144 (1982)。

## 126

L. G. YAFFE 和 W. A. GODDARD

电子波函数中的轨道最优化, 一般多组态  
波函数的二次和三次收敛方程

*Phys. Rev. A* 13, 1682 (1976)

虽然这篇文章在发表时并未广为传闻, 但已弄清楚它是

能使 MCSCF 方法有真正革新的第一步。由于在轨道变分中是将能量展开成一阶函数，所有常规的 SCF 方法都表现出线性收敛。尽管 Goddard 小组早已讨论过二次轨道收敛<sup>a</sup>的可能性，但本文<sup>b</sup>首先达到了这个难以捉摸的目标。Yaffe 当时仅仅是一名大学生，就此而论，他的贡献就更为引人注目。Yaffe 和 Goddard 指出，通过用完全独立的转角展开一个酉变换可以导出对 MCSCF 波函数精确到任意阶的变分方程。所介绍的具体的 MCSCF 算例是  $\text{FeO}_2$  的最低单态，铁原子的氩原子实用赝势能代替。三个电子通过 GVB 方法关联，迭代过程从局部收敛的计算开始。为使能量收敛到  $10^{-6}$  hartree，一次，二次和三次收敛法分别需要约 10，4 和 3 次迭代。

- a. W. J. Hunt, W. A. Goddard 和 T. H. Dunning, 将二次收敛并入开壳层自洽场方程。Chem. Phys. Lett. 6, 147 (1970)。
- b. 注意，该表达式不包含轨道和 CI 系数之间的偶合成份，因此第一个真正的二次收敛法是 Dalgaard, Jorgensen 和 Yeager (1979) 的那个方法。

## 127

### C. F. BUNGE

#### Be 基态总电子能量的精确确定

Phys. Rev. A 14, 1965 (1976)

读者也许还能回忆起 Bunge 在 1968 年报道的关于铍的

一个 180 项的 CI 波函数，计算出 97.1% 的相关能。八年后他又报道了关于 CI 方法方面的长足进展，使由理论确定的相关能可能明显地比由实验确定的相关能更准确。后者的值是  $E_c(\text{Be}) = -0.094305 \pm 0.000025$  hartree，不低于重新按 Bunge 的 650 项 CI 所获得的相关能的 99.6%，这里是将一个大的 (10s 9p 8d 7f 5g 3h 1i) 函数和经细心最优化的 Slater 基组与复杂的自然轨道技术一起使用。由于 Be 是唯一多于三个电子且是比较完全的 Hylleraas 型 (在  $\Psi$  中电子间坐标的显义合并) 波函数所适用的体系，因此与 Sims 和 Hagstrom<sup>7</sup> 的工作相比具有较大的意义。这二位作者的 107 项波函数 (它们是最完全的) 得出 99.2% 的相关能。因而四电子体系是目前 Hylleraas 法与 CI 保持竞争的最大体系。

a. J. S. Sims 和 S. A. Hagstrom, 原子态的联合的 CI-HY 研究. II. Be 基态的紧实型波函数, *Int. J. Quantum Chem.* 9, 149 (1975)。

## 128

### I. SHAVITT

#### 多电子相关问题酉群近似法的图论概念

*Int. J. Quantum Chem Symp.* 11, 131 (1977)

许多化学理论家确实未能很快认识 Paldus 在酉群近似法方面工作的意义。然而 Shavitt 早已同 Paldus 和 Cizek 就

偶合簇方法的研究进行了合作且早就看到了 UGA 的希望。这里 Shavitt 应用“独特行表”或 DRT 而导出了 Gelfand 状态(在普通 CI 用语中的组态)的一个紧密表示。更重要的是他介绍了一个图解表示法,这是 DRT 和它的 Gelfand 态的一种形象化模拟。然后根据图论概念论述了 Hamilton 矩阵元的确定。一年后,Shavitt 在他的第二篇重要文章<sup>a</sup>中能够报道现在称为图解酉群近似法(GUGA)的公式化方面的许多新进展。虽然在其发展阶段 Shavitt 还没有使用过这种新方法,但他认为对于大的相关波函数,就直接 CI 这一点来说,GUGA 将是继 Roos 之后很有效的方法。当然正如 Shavitt 的图解表示法在 CI 工作中播下了真正革新的种子那样,已经充分证明了这个预言。

a. Shavitt, 在电子相关问题的酉群近似法中矩阵元的计算,  
*Int. J. Quantum Chem. Symp.* 12, 5(1978)。

## 129

W. VON NIESSEN, G. H. F. DIERCKSEN  
和 L. S. CEDERBAUM

关于用 Green 函数计算电离势的准确性

*J. Chem. Phys.* 67, 4124(1977)

继 Mckoy's 关于运动方程法方面的开创性工作之后,开始出现有关多体法的大量应用。当然其中最成功的是 Ceder-

baum<sup>a</sup> 和他的合作者, 特别是 Von Niessen 和 Diercksen 的 Green 函数研究。由于这种形式推广到了高阶微扰理论, 为建立这些方法应有的可靠性而开始了系统研究。本文就这方面特别加以阐明, 由于含有某些高阶贡献的重新归一化过程加快了 Cederbaum 图解三级近似法的发展, 这种理论 1977 年就成熟了。此外, 这里使用了大的基组, 以明显地避免偶然消去的误差。例如我们看到, 在很大的基组极限内,  $N_2$  的 Green 函数电离势为 15.52( $3\delta_s$ ), 16.83( $1\pi_u$ ) 和 18.98 ( $2\sigma_u$ ) eV, 分别与实验值 15.60, 16.98 和 18.78 eV 近似地符合。在这方面还应该提到应用普通三阶 Rayleigh-Schrödinger 微扰理论的关于电离势的有关重要工作<sup>b</sup>。

- a. 也许 Green 函数法对分子体系的首次应用是 L. S. Cederbaum, G. Hohlneicher 和 S. D. Peyerimhoff 用微扰理论对甲烷的垂直电离势的计算, *Chem. Phys. Lett.* **11**, 421 (1971)。
- b. D. P. Chong, F. G. Herring 和 D. McWilliams, 对 Koopmans 定理的微扰校正。II, 基组变分的研究, *J. Chem. Phys.* **61**, 958 (1974)。

## 130

R. P. SAXON 和 刘宝文

$O_2$  价态的从头算组态相互作用的研究

*J. Chem. Phys.* **67**, 5432 (1977)

久已公认, 双原子分子离解成它们固有的分离原子极限

是理论上的一个挑战性问题。例如 1971 年 Schaefer 对  $O_2$  基态的研究表明, 为了离解成两个基态的 Hartree—Fock 氧原子, 四重激发  $3\sigma_g^2 1\pi_g^2 \rightarrow 3\sigma_g^2 1\pi_g^2$  是需要的。对于这种情况, 不仅用 Hartree—Fock 方法缺少充分论述, 而且用任何微扰法或基于单个组态的对偶簇手段来讨论也是极其不够的。该问题的求解就成为较普遍的 CI 方法的任务。Saxon 和刘对氧分子的 62 个低位电子态的研究提供了一个极好的事例<sup>a</sup>。在这一工作中, 大的 Slater 基连同每个核间分离的分子轨道 (由 9 个组态的 MCSCF 基态处理确定的) 的单基一起使用。包含多达 5444 个组态的一级波函数不仅能保证固有离解成六种可能的原子极限, 而且还给出了与实验值符合得很好的离解能和光谱常数。

a. 早已报道过 H. F. Schaefer 和 F. E. Harris 对同一体系的初步研究, 关于  $O_2$  分子的 62 个低位态的从头算计算。J. Chem. Phys. 48, 4946 (1968)。

## 131

J. E. GREADY, G. B. BACSKAY 和  
N. S. HUSH

有限场方法的计算。IV. 分子性质中的  
高阶力矩。偶极矩梯度, 极化梯度  
和场诱导位移: 对  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CN^-$ ,  
 $HCN$  和  $HNC$  的应用

在七十年代的大部分时间里 HCN 的偶极矩求导理论提出了严肃的挑战,并提醒许多观察者,这样的计算值一般情况下可能不可靠,1952年 Hyde和 Hornig<sup>a</sup> 的红外线强度研究表明, $\mu'$ (H—C) 和  $\mu'$ (C≡N) 的符号相反,而半经验和从头算理论研究都发现偶极矩随两种键的伸长而增加。因为Brun和 Person对  $\mu'$  的计算值<sup>b</sup> 是基于 Mclean 和 Yoshimine 的近 Hartree—Fock 波函数,因此曾产生了一些疑虑,认为 1952 年的实验值可能有错,不是数据错了就是解释有错。然而,应用一些新的实验数据进行重新分析求得  $\mu'$ (H—C) =  $\pm 0.21$  和  $\mu'$ (C≡N) =  $\pm 0.059$  原子单位。这个问题终于由 Gready, Bacskay 和 Hush 解决了。他们证明,电子相关效应改变  $\mu'$ (C≡N) 的符号。刘宝文和合作者<sup>c</sup> 的一个独立的理论研究证明了澳大利亚人的结果。

- a. G. E. Hyde 和 D. F. Hornig, 由红外光强度求 HCN 和 DCN 中的键矩和导数, *J. Chem. Phys.* **20**, 647 (1952)。
- b. R. E. Bruns 和 W. B. Person, HCN 和 H<sub>2</sub>O 的计算偶极矩函数和红外线强度。 *J. Chem. Phys.* **53**, 1413 (1970)
- c. 刘宝文, K. M. Sando, C. S. North, H. B. Friedrich 和 D. M. Chipman, HCN 的理论偶极矩导数和力常数, *J. Chem. Phys.* **69**, 1425 (1978)。

## H. B. SCHLEGEL 和 J. S. BINKLEY

### 电子相关论及其对简单反应势能面研究的应用

*Int. J. Quantum Chem.* **14**, 545(1978)

Pople 在这一时期关于相关问题工作的显著特点是在没有图表的情况下发展一种运算的微扰理论。当然这对于那些把图表看成充其量是一种消遣的玩意儿的许多化学家是一个极大的安慰。此外,当忽略在微扰理论的低阶中出现的其它阶贡献时,再去考虑含有一些高阶贡献的想法似乎是可疑的。Pople 的系统处理遵循 Møller 和 Plesset 所提出的轮廓,后者对二阶能量导出了一个简单明瞭的表达式。虽然 Bartlett 和 Silver<sup>a</sup>所应用的是图解技术,但显然他们首先得到了一种在计算上实用的三阶能量表达式。在四阶微扰中,单重,三重和四重激发首次出现,且单重(以及双重)激发的处理是直截了当的。在四阶微扰理论中,四重激发的处理十分困难,但在 1978 年 Krishnan 和 Pople<sup>b</sup>应用非图解处理为四重激发提供了运算表达式。这篇和后续的 Bartlett 和 Purvis 的文章介绍了一些关于分子的 MP4(SDQ)<sup>c</sup>的最早结果。

- a. R. J. Bartlett 和 D. M. Silver, 用于电子对相关能量的多体微扰理论。I. 第一行闭壳层双原子氢化物, *J. Chem. Phys.* **62**, 3258 (1975)。
- b. R. Krishnan 和 J. A. Pople, 电子相关能的近似四阶微扰理论, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 91 (1978)。
- c. 应用 Pople 的标准术语, MP4(SDQ) 是描述四阶 Møller—Plesset 微扰理论在单重, 双重和四重激发空间中的应用。

R. J. BARTLETT 和 G. D. PURVIS

多体微扰理论, 偶合对多电子理论和相关问题  
四重激发的重要性*Int. J. Quantum Chem.* 14, 561 (1978)

虽然 1966 年 Cizek 就已将电子问题的偶合簇方法公式化了, 但十多年来这个方法很少发展。本文和在此之前 Pople 小组的一篇文章对具有双重取代 (CCD) 的偶合簇方法提供了第一个普遍的执行办法。也许已注意到, Pople 对 CCD 法的兴趣是受到 Hurley 书<sup>a</sup>中所给出的清楚解释的激励。从实际的观点看, CCD 波函数和能量是通过迭代过程得到的, 对于包含全部二重激发的类似 CI(CID), 需要约两次必要的尝试。通过与微扰理论比较, CCD 展开式适合于三阶, 而对于四阶则仅仅包括来自二重和四重激发的适当贡献。当然在 CCD 法中忽略了单重和三重激发。实际计算表明, CCD 能量总是比类似的 CI 结果低, 而十分类似于 MP4(DQ) 能量。由于 MP4(DQ) 可以看成 CCD 阶舍去项, 因此微扰理论的高次项不太重要。

a. 见 A. C. Hurley, 《*Electron correlation in small molecules*》(Academic, New York, 1976), Pages 204—21.

## P. SIEGBAHN 和刘宝文

 $H_3$  的精确三维势能面*J. Chem. Phys.* **68**, 2457(1978)

自从三十年代 Hirschfelder 和 Eyring 的工作以来, 交换反应  $H + H_2$  就已作为  $A + BC$  反应模型来看待。由于 Boys, Shavitt 和 Karplus 的文章, 在 1956 年和 1968 年这种能量表面的从头算特征有了较大的迈进。对于线性的  $H_3$ , 刘宝文能够在 1973 年报道一个权威性的势能面<sup>a</sup>, 估算的这个势能面处于精确的非相对论性的极限之上的 0.2 和 0.8 Kcal 之间。然而, 刘宝文的 CI 波函数由 Slater 基组构成且不能直接扩展到非线性几何构型中。因而这里将收缩 Gauss 基组 (9s 3p 1d/4s 3p 1d) 用于覆盖整个能量超表面。应用由 Siegbahn 导出并特别设计的直接 CI 法进行全 CI。考虑了 156 种不同的几何构型, 在另一篇文章<sup>b</sup> 中报道了与 Siegbahn-刘的  $H_3$  势能面相适合的颇为精确的解析式。这个势能面在低能量范围内确实精确到优于一千卡, 并且已经用于  $H_3$  体系的动态学研究领域。

a. 刘宝文, 线性  $H_3$  的从头算势能面, *J. Chem. Phys.* **58**, 1925 (1973)。

b. D. G. Truhlar 和 C. J. Horowitz, 刘宝文和 Siegbahn 的

关于  $H+H_2$  精确的从头算势能计算的函数表示, *J. Chem. Phys.* 68, 2466 (1978)。

## 135

R. J. BUENKER, S. D. PEYERIMHOFF 和  
W. BUTSCHER

多参考双重激发 CI(MRD—CI) 法对电子波函数  
计算的适用性以及与有关方法的比较

*Mol. Phys.* 35, 771 (1978)

Buenker 和 Peyerimhoff 在几年的时期内发展了他们的 MRD—CI 方法<sup>a</sup>, 而本文可以作为他们的权威性阐述。基本方法是考虑与多组态参考函数相关的全部二重激发, 多组态参考函数包含 10 个典型的组态。每个二重激发用其带参考函数的 hamilton 矩阵元的数量级来试探, 而且最后的变分处理应包含那些超过某一临界值<sup>b</sup> 的组态在内。用这种方法得到的波函数对于组态较少的情况能提供大部分的相关能。通过同时增加参考函数的规模和减少能量临界值, 最后它将接近全 CI 波函数。实际上, Buenker 和 Peyerimhoff 应用基于广泛经验的外推方法来估计全 CI 能量的近似值。按这种方式使用 MRD—CI 方法已经在处理化学问题的范围内取得了卓越的成就。

a. 关于早期的工作, 见 R.J. Buenker 和 S.D. Peyerimhoff 在使用連續能量外推法的 CI 計算中個別組態的選擇, *Theoret.*

*Chem. Acta*, 35, 33 (1974)。

- b. 一個有吸引力的可供采用的方法是累积选择法, 在該法中由于刪去了組态, 所以微扰贡献之和在所研究的势能面中維持恒定。見 R. C. Raffennett, K. Hsu 和 I. Shavitt, 为維持势能面特征, 对 CI 波函数項数进行选择, *Theoret. Chem. Acta* 45, 33 (1977)。

## 136

J. A. POPLÉ, R. KRISHNAN,  
H. B. SCHLEGEL 和 J. S. BINKLEY

Hartree—Fock 和 Møller—Plesset  
理论中导数的研究

*Int. J. Quantum Chem. Symp.* 13, 225 (1979)

在此, Pople 研究組介绍了 Hartree—Fock 解析二阶导数的第一个实用的<sup>9</sup> 从头算公式化结果。此外, 在二阶 Møller—Plesset 微扰理论的最简单相关水平上引入能量的一阶导数也是重要的 (但较少这样做)。为得到 SCF 能量二阶导数, 必须首先计算所有的单电子和双电子积分的二阶导数, 这由采用 Rys 多项式 (Dupuis, Rys 和 King 1976) 方法完成。其次, 必须通过 Gerratt 和 Mills (1968) 的偶合—微扰 Hartree-Fock (CPHF) 方程得到 SCF 分子轨道的一阶变换。也许在 Pople 等的这篇文章中最重要的理论发展是求解这些 CPHF 方程的有效迭代法的公式化。选作试验的实例是具有 6—31G\* 基組 (38 个收缩 Gauss 函数) 的乙烯基态, 并且比

用数值有限差法能更迅速地得到 MP2 一阶导数和 SCF 二阶导数。

a. K. Thomsen 和 P. Swannstrom 所介绍的是一個較早而实用性較少的計算方案，參閱应用偶合 Hartree—Fock 方法計算分子的单电子性质。I. 計算方案，*Mol. Phys.* **26**, 735 (1973)。

## 137

B. R. BROOKS 和 H. F. SCHAEFER

电子相关问题的图解酉群近似方法及其初步应用

*J. Chem. Phys.* **70**, 5092 (1979)

本文介绍了 Shavitt 的图解酉群近似法的第一个通用計算方案。作者断言，Paldus 和 Shavitt 所叙述的概念的作用在于它所提供的了解 Hamilton 矩阵结构的巨大价值。由 Brooks 报道的 GUGA 的特殊公式化后来归入称为环型—驱动的方法<sup>4</sup>中。这种方法的关键是，与其将积分或组态建立在 Shavitt 图上，倒不如将公共回路建立在 Shavitt 图上。当与 Shavitt 的計算值一致时，GUGA 对于直接 CI 近似法是很适合的。Brooks 指出，对于中等的 CI（也许多达 25000 个组态），在传统的“公式带”范围内的执行过程可例外地得到一个有效方法。另外为了用回路方式调整 Hamilton 函数，这篇文章提供了用由 Shavitt 介绍的倒反词汇序

对较高层次(层次二组态)问题的解法。最后一个革新是将多参考相互作用空间(见 A. Bunge 1970)并入 GUGA 结构中。

a. B. R. Brooks, W. D. Laidig, Saxc, N. C. Handy 和 H. F. Schaefer, 环型—驱动图解酉群近似法: 关于电子相关性变分描述的有效方法, *Physical Scripta* 21, 312 (1980)。

138

## P. E. M. SIEGBAHN

以图解酉群近似法为基础的直接 CI 方法的广  
义化。I. 由任一自旋的全 CI 根函数为第一级  
波函数的单重代换

*J. Chem. Phys.* 70, 5391 (1979)

在 Brooks 对 GUGA 的发展之后, 紧接着有 Siegbahn 的方法, 该法在几个方面更具有现代精湛技艺的代表性。在此之前, Roos 与 Siegbahn 用了七年的时间发展直接 CI 法, 且 Siegbahn 采用 GUGA 作为手段解决了直接 CI 的广义化。虽然 Siegbahn 的最初报道限于一阶波函数(Schaefer 和 Harris (1968), 但很快发表的第二篇文章<sup>2</sup>大大地扩展了这个方法。追溯一下就知道, Siegbahn 这篇开拓性文章的最重要的要点是“偶合系数”的强有力简化, 并指出, 在迭代矩阵对角化方案中每个积分怎样出现。如果一个参考组态中的占

据轨道定义为内部空间, 则这个空间将仅仅是全部轨道基的一部分。由于将波函数限制于与这样一种多组态参考函数相关的单重和双重激发, 发现包含外部轨道的偶合系数具有简单的结构。因此所有偶合系数可以简化为仅仅包含这个小的内部空间的表达式。这一新发现的价值已为事实所证明, 因为在 Ohio 州<sup>b</sup> 和 Berkeler<sup>c</sup> 研究组所通用的方法中它都起着中心的作用。

- a. P.E.M. Siegbahn, 基于图解酉群近似法的直接 CI 法的广义化, II. 由参考组态任意集合的单重和双重取代, *J. Chem. Phys.* **72**, 1647 (1980)。
- b. H. Lischka, R. Shepard, F. B. Brown 和 I. Shavitt, 关于多参考直接组态相互作用计算的图解酉群近似法的新方法, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **15**, 91 (1981)。
- c. P. Saxe, D. J. Fox, H. F. Schaefer 和 N. C. Handy, 对电子相关问题的形状-驱动图解酉群近似法, 对乙烯分子的应用, *J. Chem. Phys.* **77**, 5584 (1982)。

## 139

B. O. ROOS, P. R. TAYLOR 和  
P. E. M. SIEGBAHN

用公式化的密度矩阵超 CI 近似法的完全活性  
空间 SCF 方法 (CASSCF)

*Chem. Phys.* **48**, 157 (1980)

应该强调, 虽然这篇文章作为一个完整的报告发表于

1980 年,但在其发表之前的一段时间 ROOS 在这方面的  
工作是众所周知的(通过演讲)。这一点很重要,因为 CAS-  
SCF 法的意义由于后来几个二次收敛的 MCSCF 形式的出现  
而相形见绌。还应该清楚地指出,在大体相同的时间范围内  
Ruedenberg 研究组正在发展近似相关法<sup>a</sup>。Roos—Taylor-  
Siegbahn 近似法的本质是定义一个小的价轨道集合,在这个  
集合内指望产生最重要的相关效应(例如,为得到适当的分子  
离解作用所需要的)。在这个活性分子轨道的小空间内构成  
完全 CI,而且就轨道和 CI 系数两方面而论 MCSCF 步骤总  
是把能量减至最小。最初许多大的(>100 个组态) MCSCF  
波函数是由 CASSCF 方法确定的。该法唯一的缺点是全 CI  
的规模迅速上升,甚至对于价电子数比较少的情况也是如此。

a. 关于高能级,最新的讨论见 K. Ruedenberg, M. W. Schmi-  
dt, M. M. Gilbert 和 S. T. Elbert, 对于分子的电子波函数,  
原子是本质性的吗? 1. FORS 模型, *Chem. Phys.* **71**, 41  
(1982)。

140

刘宝文和 A. D. McLEAN

由相关碎片法相互作用所得的  $\text{Be}_2(^1\Sigma_g^+)$  的从  
头算势能曲线

*J. Chem. Phys.* **72**, 3418(1980)

对于相互作用很微弱的化学体系的描述,始终是理论上

的一个主要难题，而刘宝文和 Mclean 的文章在这点上有了重大的进展， $\text{Be}_2$  是一个特别使人感兴趣的体系，因为以前的理论研究给出的势能最低值从  $\sim 2.5$  到  $5.0 \text{ \AA}$ ，这是一个很大的范围。刘宝文和 Mclean 采用的近似法是用 TCSCF 波函数

$$\Psi = C_1 1s^2 2s^2 + C_2 1s^2 2p^2$$

加上 Hartree—Fock 组态重要的近似简并效应  $2s^2 \rightarrow 2p^2$  来描述每个分离的 Be 原子，这需要一个相当大的具有四个原子实电子 ( $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$ ) 的分子的 MCSCF 处理，该原子实电子带有一个  $D_{\infty h}$  对称性限制的组态的完全集合，而在价轨道  $2\sigma_g$ ,  $2\sigma_u$ ,  $3\sigma_g$ ,  $3\sigma_u$ ,  $1\pi_g$  和  $1\pi_u$  中这些组态有四个价电子。然后再实现向定域轨道的变换，因而伴随有包含原子间相关效应的大 CI。在这个意义上，该法可以视为早在 1970 年研究  $\text{He}_2$  时讨论过的一种推广，但对分离原子的描述宁肯用 MCSCF 而不用 SCF 方式。因而刘—Mclean 方法同样允许包含最大的原子内相关效应。 $\text{Be}_2$  的更深入的近期研究<sup>a</sup> 已详细地证实了刘和 Mclean 的计算值 ( $r_e = 2.49 \text{ \AA}$ ,  $D_e = 0.1 \text{ eV}$ )。

a. B. H. Lengsfeld, A. D. McLean, M. Yoshimine 和刘宝文,  $\text{Be}_2$  基态的结合能, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1891 (1983)。

## 四阶微扰理论中三重取代对电子相关能的贡献

*J. Chem. Phys.* **72**, 4244 (1980)

在此 Krishnan, Frisch 和 Pople 在没有图表的情况下完成了全四阶微扰理论的公式化和计算方案。只有后来的图解 MBPT 技术能与这项重要成就相比<sup>a</sup>。在以前的工作中最难处理的项是四阶四重激发, 对此需要花力气处理正比于  $n^6(n-1)$  (轨道数) 个算符。必须注意, 含有全部单重和双重激发的 CI 同样包含  $O(n^6)$  个算符。然而三重取代的处理本来就很困难, 甚至在出现四阶的较早的微扰级别中, 他们的理论处理需要  $O(n^7)$  个算符。虽然某些作者已经假设三重激发并不重要, 而 Pople 的工作<sup>b</sup>表明不是这种情况。最明显的是  $N_2$  分子, 如果使用粗略的 DZ+P 基组, 四阶微扰贡献是: 单重 -0.0039, 双重加四重 -0.0040, 三重 -0.0133 hartree。事实很明显, 三重的重要性超过双重加四重的三倍。而且对于  $N_2$ , 三重有利于增加计算的离解能, 其增加值为 7.8 Kcal, 大得惊人。

a. M. F. Guest 和 S. Wilson, 三重和四重激发及小分子的价相关能, *Chem. Phys. Lett.* **72**, 49 (1980)。

b. 也见 M. J. Frisch, R. Krishnan 和 J. A. Pople, 三重取代对小分子的电子相关能影响的系统研究, *Chem. Phys. Lett.* **75**, 66 (1980)。

B. R. BROOKS, W. D. LAIDIG,  
P. SAXE, J. D. GODDARD,  
Y. YAMAGUCHI 和 H. F. SCHAEFER

由双粒子密度矩阵和酉群近似法求相关波函数的解析梯度

*J. Chem. Phys.* 72, 4652 (1980)

本文和下一篇文章报导了 CI 波函数解析梯度法的最初发展。CI 梯度的 Brooks 公式化在很大程度上依赖于前已述及的环型—驱动图解酉群近似法。尤其发现，由于在矩阵元确定上的透视图，可以很迅速地得到大的相关波函数的双粒子密度矩阵。以前曾假设，双粒子密度矩阵需要的计算量与当初确定 CI 波函数所必须的计算量几乎相同。其次密度矩阵的回代变换又为解析力提供了一个明显表达式，这一表达式中包括导数积分，Lagrange 矩阵和 SCF 分子轨道的一阶变换等项。该法限制于由闭壳层 SCF 轨道所构成的 CI 波函数，因为导出的偶合微扰 Hartree—Fock 方法就是限制在那种特殊情况下的。这个工作的完整报告不久就发表了。

a. 見 J. Hinze 編《Lecture notes in chemistry》22 卷(Springer-Verlag, Berlin, 1981), P. 158—76, B. R. Brooks, W. D. Laidig, P. Saxe, J. D. Goddard 和 H. F. Schaefer, 关于环型—驱动图解酉群近似法的新方向：解析梯度和 MCSCF 步骤。

R. KRISHNAN, H. B. SCHLEGEL  
和 J. A. POPLE

组态相互作用理论中的导数研究

*J. Chem. Phys.* **72**, 4654(1980)

Pople 的 CI 能量一阶导数的公式化与以前的处理颇为不同。尤其是 CI 波函数被限制于与单行列式 SCF 波函数相对应的全部单重和二重自旋—轨道激发态。当然应该强调,这正好是研究化学体系最常用的 CI 型式。在这个明确的理论范围内, Krishnan, Schlegel 和 Pople 能够导出用积分导数, CI 系数和 SCF 分子轨道的一阶变换来表达 CI 力的显式解析式。本文和以前的 CI 导数图的报告给人深刻印象的是它的计算次数。而通过有限差分来确定力的数值时,需要总能量的  $6N$  次计算 ( $N$  = 分子中原子的数目); 解析梯度法比普通的 CI 需要的附加时间要少。后来在 Schlegel 的评论中给出了关于导数法的 Carnegie—Mellon 的经验概要<sup>2</sup>。

a. H. B. Schlegel, 解析法计算的从头算能量导数, 见 I. G. Csizmadia 和 R. Daudel 编《*Computational theoretical organic chemistry*》(D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1981) p. 129—59。

## B. H. LENGFIELD

## 一般二阶 MCSCF 理论: 密度矩阵的直接算法

*J. Chem. Phys.* **73**, 382(1980)

在过去十年中 MCSCF 理论最重要的进展, 无疑是为完成二次收敛而引入的几个函数形式。这是非常重要的, 因为每次 MCSCF 迭代包含一个 CI 计算, 且伴随的双电子积分的四指标变换当然是很费时间的。因此简化 MCSCF 程序使迭代次数尽可能最少是该方法的主要目的。按照评论者的意见, Lengsfeld 在这篇文章中证明第一个普遍的(即任意组态表)二阶 MCSCF 方法能够处理多于几个组态的体系。为建立每个新组态集合的 MCSCF 能量的显式表达式需要进行试探, 这是一件麻烦且令人生畏的事, 而作者的“定向密度矩阵”近似法的优点正是在于避免了这种麻烦。作为一个试探实例, Lengsfeld 选择众所周知的难题“BeO 的  $1\Sigma^+$  基态”, 并能报道在最坏情况下经八次迭代(对于 81 个组态波函数)能量收敛到  $10^{-6}$  Hartree。为形成能量表达式(为 MCSCF 最优化需要的)的雏型所需要的时间明显地少于在每次 MCSCF 迭代中常规 CI 运算所需要的时间。

很遗憾, 虽然时光已经流逝, 却还未对 MCSCF 二阶方法的发展做过恰如其分的评价。关于这方面, 我们必须引

证几篇与 Lengsfeld 的文章具有同样价值的文章。首先是 Dalgaard 和 Jorgensen 1978 年的文章<sup>1</sup> 该文给出了“指数算符法”的颇为完整的推导。这个方法同时被 Dalgaard<sup>2</sup> 及 Yeager 和 Jorgensen<sup>3</sup> 应用于小的 MCSCF 计算中。此后不久 Shepard<sup>4</sup> 和 Simons<sup>5</sup> 独立地介绍了一种第三个二次收敛的 MCSCF 方法, Werner 和 Meyer<sup>6</sup> 介绍了一个四阶运算方案。紧接着, Lengsfeld 和刘<sup>7</sup> 通过用迭代方式解线性的 Newton-Raphson 方程将二阶 MCSCF 法扩展到了很大的情况。在 Shepard, Shavitt 和 Simons<sup>8</sup> 最近的文章中对这些各不相同的迭代法进行了详细比较。我们把这些文章全部推荐给读者。

- a. C. W. Bauschlicher 和 D. R. Yarkony, 极性分子激发态的 MCSCF 波函数; 对 BeO 的应用, *J. Chem. Phys.* **72**, 1138 (1980)。
- b. E. Dalgaard 和 P. Jorgensen, 多组态参考态的轨道最优化, *J. Chem. Phys.* **69**, 3833 (1978)。
- c. E. Dalgaard, 一个二次收敛的参考态最优化方案, *Chem. Phys. Lett.* **65**, 559 (1979)。
- d. D. L. Yeager, 和 P. Jorgensen, 二阶和近似二阶多组态 Hartree—Fock 方案收敛性的研究, *J. Chem. Phys.* **71**, 755(1979)。
- e. R. Shepard 和 J. Simons, 应用酉群方法使多组态参考波函数最优化, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **14**, 211 (1980)。
- f. H. -J. Werner 和 W. Meyer, 轨道和 CI 系数同时最优化的二次收敛 MCSCF 方法, *J. Chem. Phys.* **73**, 2342(1980)。
- g. B. H. Lengsfeld 和刘宝文, 关于大 CI 展开式的二阶 MCSCF 方法, *J. Chem. Phys.* **75**, 478(1981)。
- h. R. Shepard, I. Shavitt 和 J. Simons, 一些迭代波函数最优化方法收敛特性的比较, *J. Chem. Phys.* **76**, 543(1982)。

Y. OSAMURA, Y. YAMAGUCHI,  
P. SAXE, M. A. VINCENT,  
J. F. GAW 和 H. F. SCHAEFER

开壳层 Hartree—Fock 理论中解析的一阶和  
二阶能量导数的统一理论处理

*Chem. Phys.* **72**, 131 (1982)

Pople 关于单行列式 UHF 波函数的解析二阶导数法是 1979 年三月在佛罗里达棕榈海岸的 Sanibel 专题讨论会上介绍的。此后三年多来没有其他理论研究组叙述过上述二阶导数法, 这一事实表明 (a) 编制任何这样的新方法的固有困难和 (b) 对于比 Pople 的 UHF 更复杂的情况, CPHF 方程的公式化和求解的固有困难。正如我们要作简要说明的 Osamura 和 Yamaguchi 在解决问题 (b) 中是成功的。因此在一年内这些作者能开拓相同的 CPHF 方法 (较早用于求 CI 一阶导数) 就并不意外。该 CPHF 法能够确定包括声名狼藉的开壳层单态情况在内的几乎任意 RHF 波函数的解析二阶导数。作者们能够证明, 解析的 SCF 二阶导数法相对于按解析梯度的有限差分得到力常数的传统方法有较大的改进效能。而且他们证明了, 对于某些电子态, 解析的二阶导数技术能避免伴随传统的有限差分 SCF 梯度近似而造成变分的失败。

## G. D. PURVIS 和 R. J. BARTLETT

完全偶合簇的单重和双重模型：分离的三重模型  
的包含体*J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982).

我们已经看见，1978 年 Pople 和 Bartlett 科研组在运算形式方面发展了偶合簇双重 (CCD) 模型。然而，在某种意义上，CCD 法不完全是一种独立方法。虽然单重激发不出现在四阶以下的微扰理论中，但从另外的观点看，它们与 Hartree-Fock 参考函数的关系比与双重激发的关系更紧密。而且，CO 偶极矩的极好事例表明，单重激发可能对计算的单电子性质有较大的影响。因而具有形式为：

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$$

的偶合簇近似法也许是更恰当(而且显然是更完全的)模型，式中对单体激发算符和二体激发算符都考虑了。这样，指数因子包括了全部单重激发和另外由于单重和双重的分离乘积的三重(和较高的)激发。尽管 CCSD 不是一种变分方法，但此法的规模适宜且其增长速度比基函数数目的六次幂更慢些。Purvis 和 Bartlett 介绍了  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{BeH}_2$  的结果，而且与有效的全 CI 结果作了仔细的比较。如果 CCSD 方法在未来的十年内能成为像 CISD 法过去那样广泛的应用，该作者不会

感到惊奇。

147

Y. OSAMURA, Y. YAMAGUCHI

和 H. F. SCHAEFER

势能多维面的解析组态相互作用 (CI) 梯度法  
的广义化, 含有多组态 SCF 分子波函数的偶  
合微扰 Hartree—Fock 方程的解

*J. Chem. Phys.* 77, 383 (1982)

前已论述过的解析 CI 梯度法在所能应用的相关波函数的形式方面要受到限制。任何在酉群近似法内允许的组态集合能按 Brooks 的公式化处理, 但是在 Roothaan (1951年) 之后, 使用的分子轨道必须是闭壳层限制的 Hartree—Fock (RHF) 轨道。在 Pople 的近似法中, 非限制的 Hartree—Fock 连同 CI 一起使用, 该 CI 包括所有相应于单行列式参考函数的单重和双重自旋—轨道激发。在这篇文章中, Osamura 和 Yamaguchi 概括了解析 CI 梯度法, 它在本质上能处理由几乎任意 RHF 轨道构成的任何 CI。虽然导出的形式允许处理具有仅仅依赖于积分  $h_i$ ,  $J_{ij}$  和  $K_{ij}$  的能量表达式的任何状态, 而最难处理的仍是开壳层的单态。该法通过与亚甲基的第一激发态的有限差分结果比较而进行了检验, 接着又计算了该物质的振动频率。在数学上更多的进一步发展要用

MCSCF 波函数的 CPHF 方程公式化。这个新理论的首次应用已于最近发表了。

a. Y. Yamaguchi, Y. Osamura, G. Fitzgerald 和 H. F. Schaefer, Hartree—Fock 波函数之后的解析力常数: 最简单的情况, *J. Chem. Phys.* **78**, 1607 (1983)。

148

J. ALMLÖF, K. FAEGRI 和  
K. KORSELL

LCAO—MO 从头算计算的直接 SCF 方法原理

*J. Comput. Chem.* **3**, 385 (1982)

当进行越来越大的分子的近 Hartree—Fock 研究时, 在 SCF 迭代过程中需要存储的双电子积分的数目大得惊人。尤其对于低对称性 (对于大分子并不罕见) 的体系, 电子排斥积分的数目可能大到无法用任何高效率反响快的输入/输出设备 (磁盘、磁带等) 处理。更简洁地说, 在 SCF 迭代过程中为存取如此大的一个积分表所需要的工作比第一步计算积分需要的工作还要多。从本质上看, 这就是推动 Almlöf 开发“直接 SCF”法的动力, 在“直接 SCF”法中, 在进行每次 SCF 迭代时才需计算积分。这些作者指出, 该法比当初发表时有更大的吸引力, 因为在每次迭代时密度矩阵为已知, 且可以用来剔除大量的积分。这是因为每个 Fock 矩阵的贡

献是密度矩阵元与双电子积分的乘积。新方法的功效通过应用三重 zeta 基组 (501 个收缩 Gauss 函数) 对于十甲基二茂铁的 SCF 处理得以证明。

## 149

V. R. SAUNDERS 和 J. H. VAN LENTHE

直接 CI 法。一种详细分析

*Mol. Phys.* 48, 923 (1983)

世界上生产的第一台超级计算机, Cray—1 是 1976 年四月愚人节交付给 Los Alamos 科学实验室 (New Mexico 州) 的。对于理论化学家们来说, 在相当长的一段时期内并不十分清楚这台特殊机器“超级”的含义。这台机器在 Los Alamos 出现后两年多, 一篇赞扬它的报道<sup>1</sup>指出, 对于数值运算其速度是老的 Control Data 7600 机的 2.3—2.8 倍, 而对于向量运算有时可能达到五倍。由于 Cray—1 机器语言程序设计甚为复杂, 所以未能引起很大的反响。在英格兰 SERC Daresbury 实验室对 Cray—1S (同样的机器, 存储量更大) 使用几年后, 对它的评价发生了根本变化。Saunders 和 Guest<sup>2</sup> 能够证明, 大多数分子的电子结构算法可允许改为由一系列 (可向量化的) 矩阵乘法来作为绝对优势算法。用这种方法, 速度提高可以超过 CDC 7600 机的五至二十五倍。Saunders 和 Van Lenthe 的文章指出了如何专门设计适合于

Cray-1S 超级计算机的确实非常有效的 CI 方法。

- a. F. W. Dorr, 在 Los Alamos 的 Cray-1, 见 *《Datamation》* 10 月 (1978), PP. 113—20。
- b. V. R. Saunders 和 M. F. Guest, Cray-1 对量子化学计算的应用, *Comput. Phys. Comm.*, 26, 389 (1982)。

# 主 题 索 引

英 文

中 文

## A

activation energies

活化能 127

active molecular orbitals

活性分子轨道 168

analytic CI gradient methods

解析 CI 梯度法 171, 172

177

analytic Hartree-Fock method

解析 Hartree-Fock 方法 33

analytic second derivative

解析二阶导数法 135, 164

methods 175

angular correlation energy

角相关能 35

atomic Hartree-Fock energies

原子 Hartree-Fock 能量

56

atoms in molecules method

分子中原子法 36

## B

barrier heights

势垒高度 127

bond functions

鍵函数 120

Brillouin's Theorem

Brillouin 定理 27

## C

canonical Hartree-Fock orbitals

正則 Hartree-Fock 軌道

60, 90

chemisorption

化学吸附 144

chemistry by computer

計算机化学 62

cluster-corrected CI

簇校正CI 130

coefficient matrices

系数矩阵 153

complete active space self-consistent field (CASSCF) method

完全活性空間自洽場方法 167

computers, electronic

电子计算机 40, 42

configuration interaction (CI)

組态相互作用 (CI) 25, 26,

34, 37, 39, 40, 42, 47, 51, 53, 55, 61, 63, 69, 73, 78,  
80, 82, 90, 93, 94, 102, 103, 109, 117, 122, 127, 130,  
133, 135, 138, 139, 141, 147, 148, 150, 153, 155, 156,  
158, 161, 162, 163, 165, 166, 168, 169, 171, 172, 177,  
179

continuum orbitals	連續軌道 109、136
contracted gaussian functions	收縮Gauss函數 73、112、131、
core-valence correlation effects	原子实-价层相关效应 152
correlation energy	相关能 35、54、55、86、93、 94、96、102、104、108、117、119、142
coulomb integrals	Coulomb 积分 60、121、125、 177
coulomb operators	庫仑算符 153
coupled cluster(CC) method	偶合簇方法(CC) 79、80、158、 161、176
coupled electron pair approximation(CEPA)	偶合电子对近似(CEPA) 130、 138、142
coupled-perturbed Hartree-Fock (CPHF) equations	偶合-微扰Hartree-Fock方程 91、164、175
coupled perturbed MCSCF equations	偶合微扰 MCSCF 方程 178
coupling coefficients, in direct CI	直接CI法中的偶合系数 166
cumulative configuration selection	积累组态选择 163

## D

density matrix	密度矩陣 37、39、80、167、 171、173、179
----------------	-----------------------------------

derivative methods	导数方法 172、175
diagonalization of matrices	矩阵对角化 68
diagrammatic many body perturbation theory(MBPT)	图解多体微扰理论 170
different orbitals for different spins (DODS) 43	不同自旋的不同轨道 (DODS)
dipole moment derivatives	偶极矩导数 159
dipole moments 151、176	偶极矩 49、82、83、92、102、
direct access	直接存取 135
direct CI 156、162、165、166、179	直接CI 40、69、122、146、
direct SCF method	直接 SCF 方法 178
disconnected triple excitations	分离三重激发 176
dissociation energies 106、109、114、132、147、170	离解能 40、51、65、72、83、
distinct row table(DRT)	独特行表(DRT) 156
double zeta(DZ) basis sets 103	双 $\zeta$ (DZ) 基组 66、88、98、
doubly-excited configurations	双重激发组态 48、54

## E

effective potentials	有效位能 125、134
eigenvalue determination	本征值的确定 145
electron affinities	电子亲合势 142
electron correlation 105、132、139、143、159、170	电子相关性 35、43、65、86、
elliptical basis functions	椭圆型基函数 46
energy extrapolation in CI	CI中的能量外推 163
equations-of-motion (EOM) method 129、156	运动方程(EOM)方法
even tempered basis sets	一致調和基組 128
exchange integrals 177	交换积分 32、80、121、125、
exchange operators	交换算符 153
excitation operators	激发算符 79、176
excited electronic states	激发电子态 76

exponential ansatz	指数因子 79, 176
exponential operator method	指数算符法 174
extended Hartree-Fock method 44, 98, 100	推广的Hartree-Fock 方法
external correlations	外部相关性 75
external orbital space	外部轨道空间 167
extrapolation procedures, CI	CI中的外推步骤 163

## F

fine structure	精细结构 149
finite difference methods for energy derivatives	能量导数的有限差分法 175
first-order (variational) wavefunction 119, 158, 166	一阶(变分)波函数 94,
fitting ab initio potential surfaces	拟合从头算势能面 162
floating spherical gaussian orbitals (FSGO) 84	浮动球 Gauss 轨道 (FSGO)
Fock matrix	FOCK 矩阵 178
Fock operators	FOCK 算符 49, 60

force constants	力常数 91、100、106
force method, for analytic first derivatives	解析一阶导数力方法 100
formula tape	公式带 135、165
four-index transformation	四指标变换 139、173
fourth-order perturbation theory	四级微扰理论 138、170、176

## G

GAUSSIAN 70	Gauss 70 62、107、150
gaussian basis functions	Gauss 基函数 30、58、68、72、103、111、126、131、150
gaussian lobe basis functions	Gauss 瓣基函数 73、100
general contraction scheme	一般收缩途径 131
generators $E_{ij}$ of the unitary group	酉群生成元 $E_{ij}$ 140
generalized valence bond (GVB) method	广义价键(GVB)法 154
geometrical predictions	几何预测 127
graphical unitary group approach (GUGA)	图解酉群近似法(GUGA) 156、165、166、171
Green's function methods	格林函数法 157

## H

- |   |   |
|---|---|
| <p>hamiltonian matrix elements<br/>125, 135, 140, 156, 163</p> <p>Hartree-Fock method<br/>95</p> <p>heats of reaction</p> <p>Hellman-Feynman method</p> <p>hydrogen bonding</p> | <p>Hamilton 矩阵元 39, 122、</p> <p>Hartree-Fock 方法 33、48、</p> <p>反应热 97</p> <p>Hellman-Feynman 方法 100</p> <p>氢键 88, 118, 140</p> |
|---|---|

## I

- |   |   |
|---|---|
| <p>IBMOL</p> <p>independent electron pair<br/>approximation (IEPA)</p> <p>infrared intensities</p> <p>in-out correlation</p> <p>input/output (IO) devices</p> <p>integral derivatives</p> | <p>IBMOL 程序 62, 85</p> <p>独立电子对近似 54, 86, 87、<br/>90, 96, 103, 104, 117, 142</p> <p>红外强度 159</p> <p>内——外相关 71</p> <p>输入（输出）设备 178</p> <p>积分导数 172</p> |
|---|---|

integral transformations	积分变换 61
integrals, two-electron 122, 131, 133, 150, 164, 178	双电子积分 29、30、64、73、 122、131、133、150、164、178
interacting correlated fragments method	相互作用相关碎片法 168
interacting space	相互作用空间 110
inter-atomic correlation effects	原子間相关效应 113、114
interelectronic coordinates $r_{ij}$	电子間坐标 $r_{ij}$ 155
internal correlations	内部相关性 75、119
intra-atomic correlation effects	原子內相关效应 169
ionization potentials	电离势 71、137、157
iterative natural orbital method 102	迭代自然轨道法 42、80、 102

## K

Koopmans' theorem	Koopman定理 71、137、157
-------------------	----------------------

## L

Lagrangian matrix	Lagrange 矩阵 171
-------------------	-----------------

left-right correlation

左——右相关 71

lexical ordering

詞汇次序 165

localized electron pairs

定域电子对 106

localized molecular orbitals

定域分子轨道 60

loop-driven GUGA

环型——驱动GUGA 166、

171

## M

many-body perturbation

多体微扰理論 59、110、136、

theory 138、161

matrix diagonalization

矩陣对角化 68

matrix elements, hamiltonian

hamilton矩陣元 39、122、

125、140、163

matrix Hartree-Fock method

矩陣 Hartec-Fock 方法 33

method of optimal

最优馳豫法 143

relaxation (MOR)

minicomputers

小型计算机 149

minimum basis sets

极小基組 107

MOLE

MOLE程序 62

190

molecular extra correlation energy	分子額外相關能 83
multiconfiguration self-consistent-field(MCSCF) method	多組態自洽場方法 71、114、173
multireference double-excitation CI(MRD—CI)	多參考多重激发CI 163
multireference interacting space	多參考相互作用空間 166

## N

natural orbitals	自然軌道37、63、78、80、87、93、103、116、117、142、147、155
nonorthogonal orbitals	非正交軌道38、109、117、125

## O

occupation numbers	占据数 39
one-electron properties	单电子性质 92、176
open-shell singlet states	开壳层单重态 48、96、177、
optimized valence configurations	最优价組態 107
orbital energies	軌道能量71、77

orbital exponent optimization  
76

軌道指數最優化 45、50、66<sup>4</sup>

## P

pair correlation theory

成對相關理論 29

pair natural orbital(PNO)CI  
130、142、147

成對自然軌道 CI 87、117、

pair natural orbitals  
142、147

成對自然軌道 87、117、130、

partial wave SCF method

分波SCF方法 143

partitioning of degenerate  
spaces

簡並空間的分割 109

peripheral devices, computer

計算機外部設備 122

perturbation theory

微擾理論 27、37、59、111、

136、138、157、160、161、164、170、176

photoelectron spectra

光電子光譜 71、137

$(\pi\pi^*)$  excited singlet states

$(\pi\pi^*)$  激發單重態 95

polarizabilities

極化率 111、144、158

polarization functions

極化函數 115、120、126、

POLYATOM

92

projective reduction

pseudonatural orbitals

pseudopotentials

POLYATOM 程序 62, 69,

投影約化 52

假自然軌道 78

廣勢 124

## Q

quadratic convergence in  
MCSCF methods 174

MCSCF 方法中二次收斂

## R

radial correlation energy

徑向相關能 35

radiative lifetimes

輻射壽命 150

Rayleigh-Schrödinger  
perturbation theory

Rayleigh-Schrödinger 微擾  
理論 157

relativistic effects

相對性效應 89

renormalization procedures

重新歸一化過程 157

reordering of long lists

長表的重新排列 135

restricted Hartree-Fock (RHF)  
method  
rotational barriers

限制性 H—F 方法 95

转动势垒 56、114

## S

SCF iterative procedure

SCF 迭代过程 178

second derivative methods,  
analytic  
segmented basis sets

解析的二阶导数法 175

碎片基组 131

self-consistent electron pairs  
(SCEP) method  
semi-internal correlations

自洽电子对方法 148、157、

半内部相关性 75、119

separated pair approximation

分离电子对近似 105

sextuple excitations

六重激发 143

shape-driven GUGA  
35、167

形状—驱动图解酉群近似法

shell blocks of integrals

积分壳层块 151

Shelter Island Conference  
(1952)

Shelter 岛会议 (1952) 35

singly-excited configurations

单重激发组态 82

size-consistency	大小自洽 59、106
spin eigenfunctions	自旋本征函数 29、37、101
spin-orbit coupling	自旋轨道耦合 150
spin projection operators	自旋投影算符 44、98
strongly orthogonal geminals	强正交对函数 105、125
supercomputers	超级计算机 179
supermatrix elements	超矩阵元 133
surface chemistry	表面化学 144
<b>T</b>	
thermochemistry	热化学 97
third age of quantum chemistry	第三代量子化学 1
transeorrelated wavefunctions	超相关波函数 52
transition probabilities	跃迁几率 129
transition states	过渡态 123、127

two-particle density matrix

双粒子密度矩阵 171

## U

unitary group approach (UGA)  
166, 171, 177

酉群近似 140、155、165、

unitary transformations

酉变换 60、90

unlinked clusters  
142

不相連相关簇 130、138、

unrestricted Hartree-Fock  
(UHF) method

非限制性H—F方法 36

upper walk problem

較高层次 166

## V

van der Waals interactions  
112

van der waals 相互作用

vibrational frequencies

振动频率 177

## W

Walsh's rules

Walsh 規則 77

weakly interacting chemical  
systems

弱相互作用化学体系 168

## Z

zero-field splitting parameters  
196

零場分裂参数 150