

# 量子化学中的 $X\alpha$ 方法及其应用

李 俊 清

安徽科学技术出版社

# 量子化学中的 $X_\alpha$ 方法及其应用

李 俊 清

安 徽 科 学 技 术 出 版 社

责任编辑：刘海山

封面设计：陈乐生

**量子化学中的 X<sub>α</sub> 方法及其应用**

李俊清

---

安徽科学技术出版社出版

(合肥市跃进路1号)

安徽省新华书店发行 安徽新华印刷厂印刷

开本：850×1168 1/32 印张：12.5 字数：367,000

印数：0,001—5,000

1984年8月第1版 1984年8月第1次印刷

---

统一书号：15200·47 定价：2.55元

## 前 言

本书所介绍的是六十年代末期发展起来的一种量子化学计算方法——多重散射 $X_\alpha$ 方法。该方法具有精确度高和节省计算机时间两大优点，比较适用于对较大分子和原子簇体系的计算。十几年来，多重散射 $X_\alpha$ 方法成功地应用在化学、物理、材料科学、生物学等领域中，并取得了可喜的成果，已成为一种重要的量子化学计算方法，是研究物质的结构与性质的有力理论工具。

本书主要讨论了多重散射 $X_\alpha$ 方法的原理、应用及其计算程序的使用方法。在讨论过程中，对其公式的推导力求详尽，对其物理图象的描述力求直观，并对其发展历程作了简单的介绍，以使化学、物理等系的大学高年级学生和研究生容易阅读本书。

本书共分六章。第一章介绍了量子化学的基础知识及其一般的计算过程；第二章用了相当篇幅介绍了自洽场分子轨道理论、从头计算法和半经验计算方法。原因主要是由于多重散射 $X_\alpha$ 方法是在Hartree-Fock自洽场方法的基础上发展起来的，其次是为了比较多重散射 $X_\alpha$ 方法与传统的分子轨道方法之间的差别；第三章和第四章系统地讨论了 $X_\alpha$ 方法和多重散射 $X_\alpha$ 方法；第五章介绍了多重散射 $X_\alpha$ 方法在不同领域中的应用；第六章是对多重散射 $X_\alpha$ 计算程序的详细说明，并附有计算示例，以便使对实际计算有兴趣的读者，在读完这本书后，能用多重散射 $X_\alpha$ 计算程序对其研究领域中所提出的问题计算，而不会碰到原则上的困难。书后附有该计算程序的主要部分。

美国波士顿学院化学系潘毓刚教授曾给予作者许多热情的帮助和指导，审阅了本书的原稿并为本书写了序言；中国科学技术

大学近代化学系刘凡镇、何天敬、张永锋、王俭同志和中国科学院安徽光机所祝继康同志审阅了本书的原稿，并提出很多宝贵意见；美国哈佛大学化学系 M. Cook 博士和 M. Karplus 教授曾把多重散射 X<sub>0</sub> 计算程序送给作者，并同作者进行过多次十分有益的讨论；中国科学技术大学辛厚文教授曾对本书提出过很多建设性的意见，在此一并致谢。

由于时间仓促加之作者学识有限，本书的缺点错误在所难免，祈请读者批评指正。

**李俊清**

于中国科学技术大学

1983 年 7 月

## 序

近年来，自洽场多重散射  $X_\alpha$  方法在量子化学计算中发展很快，同时应用的范围也愈来愈广。因为这种方法的基本精神虽然与 Hartree 的原本计算构想相同（即用直接求解单电子 Schrödinger 方程的方法），但自洽场多重散射  $X_\alpha$  方法却不用那种招致很大计算困难的 LCAO 模式。用这种方法计算相当复杂的分子所得的结果，其精确度一般都高于用 LCAO 方法所作的最好的 Hartree-Fock 计算结果；而所消耗的计算机时间一般只有后者的千分之几。因此，这种方法成为计算大分子、含重原子的大分子和研究催化剂、催化反应、材料科学、固态物理、表面化学和物理等的重要工具。这种方法目前在（中国）国内应用还不普遍，为了帮助初学者掌握这一重要的计算方法，李俊清同志结合他在我研究室从事自洽场多重散射  $X_\alpha$  计算工作两年余的经验，写了这本对基本原理说明清晰、公式推导详尽的《量子化学中的  $X_\alpha$  方法及其应用》。希望通过这本书能促进国内对这种方法的普遍使用。

美国波士顿学院化学系教授

中国科学院兰州化学物理研究所名誉教授

吉林大学和兰州大学名誉教授

**潘毓刚**

1983 年 6 月 13 日

于北京恭次（万寿路宾馆）

# 目 录

<b>第一章 量子化学基础</b> .....	( 1 )
1.1 Schrödinger 方程 .....	( 1 )
1.2 算符和波函数 .....	( 3 )
1.3 Born-Oppenheimer 近似 .....	( 6 )
1.4 原子单位 .....	( 7 )
1.5 变分法 .....	( 9 )
1.6 轨道近似 .....	( 11 )
1.7 电子自旋和反对称波函数 .....	( 14 )
1.8 轨道展开和 Schrödinger 方程的矩阵形式 .....	( 16 )
1.9 久期方程的简化 .....	( 19 )
1.10 Virial 定理 .....	( 21 )
1.11 Hellmann-Feynman 定理 .....	( 25 )
参考文献 .....	( 30 )
<b>第二章 自洽场分子轨道理论</b> .....	( 31 )
2.1 分子轨道 .....	( 31 )
2.2 Hartree-Fock 方程 .....	( 39 )
2.3 Roothaan 方程 .....	( 43 )
2.4 闭壳层体系的计算 .....	( 44 )
2.5 轨道能量的应用和 Koopmans 定理 .....	( 48 )
2.6 开壳层体系的波函数 .....	( 52 )
2.7 开壳层体系的计算 .....	( 57 )
2.8 电子相关与多组态自洽场方法 .....	( 63 )
2.9 从头计算方法中的基函数选择问题 .....	( 66 )

2.10	半经验的计算方法 .....	( 63 )
	参考文献 .....	( 72 )
<b>第三章</b>	<b><math>X_\alpha</math> 方法</b> .....	( 73 )
3.1	交换势的直观解释 .....	( 73 )
3.2	交换势的统计平均近似和 $X_\alpha$ 方程 .....	( 77 )
3.3	$\alpha$ 值的确定 .....	( 83 )
3.4	$X_\alpha$ 能量本征值与总能量之间的关系 .....	( 86 )
3.5	过渡态 .....	( 88 )
3.6	$X_\alpha$ 方法中的 Virial 定理 .....	( 94 )
3.7	$X_\alpha$ 方法中的 Hellmann-Feynman 定理 .....	( 97 )
3.8	球对称势场体系的 $X_\alpha$ 方程求解问题 .....	(100)
3.9	自旋极化的 $X_\alpha$ 计算 .....	(104)
	参考文献 .....	(106)
<b>第四章</b>	<b>多重散射 <math>X_\alpha</math> 方法</b> .....	(108)
4.1	引言 .....	(108)
4.2	muffin-tin 近似 .....	(111)
4.3	多重散射 $X_\alpha$ 方程的解 .....	(113)
4.4	久期方程 .....	(122)
4.5	价轨道和内层轨道的计算 .....	(130)
4.6	muffin-tin 势的表达式和体系总能量的计算 .....	(133)
4.7	重叠球近似和参数的选择 .....	(139)
	参考文献 .....	(143)
<b>第五章</b>	<b>多重散射 <math>X_\alpha</math> 方法的应用</b> .....	(145)
5.1	小分子的计算 .....	(145)
5.2	多原子分子和基团的计算 .....	(146)
5.3	过渡金属络合物和化合物的计算 .....	(147)
5.4	固体材料的计算 .....	(149)
5.5	轨道电负性和催化剂的计算 .....	(150)



5.6	电荷分割近似和单电子性质的计算 .....	(152)
	参考文献 .....	(156)
<b>第六章</b>	<b>多重散射 X<sub>α</sub> 程序说明 .....</b>	<b>(160)</b>
6.1	原子的 X <sub>α</sub> 程序 (XATOM) 说明 .....	(160)
6.2	原子的电荷密度数据库 (XATOMRHO) .....	(165)
6.3	对称性程序 (XASYMFN) 说明 .....	(166)
6.4	分子起始势的计算程序 (XAINPOT) 说明 .....	(172)
6.5	自洽场程序 (XASCF) 说明 .....	(177)
6.6	单电子性质程序 (XAONELP) 说明 .....	(187)
<b>附录 1</b>	<b>102个原子的 X<sub>α</sub> 原子轨道能量表 .....</b>	<b>(189)</b>
<b>附录 2</b>	<b>化学上重要对称群的特征标表 .....</b>	<b>(205)</b>
<b>附录 3</b>	<b>分子起始势的计算程序 (XAINPOT) .....</b>	<b>(222)</b>
<b>附录 4</b>	<b>自洽场程序 (XASCF) .....</b>	<b>(275)</b>

# 第一章 量子化学基础

本章所讨论的内容是计算原子和分子体系性质时所涉及到的量子化学基本理论。在讨论过程中, 不过于追求量子理论的系统性和完整性, 只是对一般量子化学的计算过程做一个大概的描述, 为不熟悉本领域的读者提供一个轮廓, 并为以后各章内容的引入打下必需的理论基础。

## 1.1 Schrödinger 方程

量子化学所处理的体系是原子、原子簇(即一群原子)和分子。处理这些微观粒子体系, 一般需要解 Schrödinger 方程。

考虑由  $N$  个电子和  $\nu$  个原子核组成的体系, 把原子核和电子都看成是点电荷, 忽略相对论效应和其它次要的相互作用, 这些粒子之间的相互作用就只有 Coulomb 作用。由此我们可以建立该体系的 Schrödinger 方程。按经典力学, 体系的总能量  $E$  为其动能  $T$  和 Coulomb 势能  $V$  之和

$$E = T + V \quad (1-1)$$

$T$  和  $V$  的经典表达式为

$$T = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_i} \quad (1-2)$$

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{\nu} -\frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{\alpha > \beta=1}^{\nu} \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{i > j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1-3)$$

式中  $\alpha$  和  $\beta$  是核的标记； $i$  和  $j$  是电子的标记； $P^2$  是动量绝对值的平方； $M$  和  $m$  分别表示核和电子的质量； $Z$  是原子序数； $r$  和  $R$  表示距离； $-e$  表示电子的电荷。(1-2) 式中的第一项是原子核的总动能；第二项是电子的总动能。(1-3) 式的第一项是电子和核的相互作用势能；第二项是核和核的相互作用势能；第三项是电子和电子的相互作用势能。

若将  $-i\hbar\nabla$  代替 (1-2) 式中的  $\mathbf{P}$  (因为  $P^2 = \mathbf{P} \cdot \mathbf{P}$ )，

$$-i\hbar\nabla \rightarrow \mathbf{P} \quad (1-4)$$

便得到体系总能量的 Hamilton 算符 (本书用黑体字母表示算符和向量)；

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad (1-5)$$

式中  $\mathbf{T}$  为体系的动能算符， $\mathbf{V}$  为体系的势能算符，其表达式分别为

$$\mathbf{T} = \sum_{\alpha=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (1-6)$$

$$\mathbf{V} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^N -\frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{\alpha > \beta=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{i > j=1}^N \sum_{i=1}^N -\frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1-7)$$

其中  $\hbar$  为 Planck 常数  $h$  除以  $2\pi$ 。在直角坐标系中， $\nabla$  的表达式为

$$\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (1-8)$$

于是，该体系的定态 Schrödinger 方程为

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1-9)$$

式中  $E$  是体系的总能量； $\Psi$  是描述体系状态的函数，称之为波函数，其物理意义将在下节讨论。解方程 (1-9)，便可得到该体系的能量和波函数。Schrödinger 方程正确地反映了微观粒子的

运动规律，其正确性已为在各种情况下从方程得出的结论与实验结果相一致而得到证实。

本书所讨论的内容主要集中于如何求解定态 Schrödinger 方程 (1—9)，并不涉及与时间相关联的现象、外场的影响和磁相互作用。

## 1.2 算符和波函数

在量子化学中，需要用算符表示力学量。算符指的是数学上的运算符号，算符  $F$  作用在函数上，意味着对这个函数实行某种运算。两个算符相乘作用在函数上，表示对这个函数实行两次运算，如

$$GF\phi = G(F\phi)$$

一般说来，

$$GF\phi \neq FG\phi$$

但如果对任意函数  $\phi$ ，都有

$$GF\phi = FG\phi$$

成立，则称算符  $F$  和  $G$  对易，并记为

$$GF - FG = 0 \quad (1-10)$$

如果算符  $F$  满足

$$F(c_1\phi + c_2\psi) = c_1F\phi + c_2F\psi \quad (1-11)$$

则  $F$  为线性算符。式中  $c_1$  和  $c_2$  为任意常数； $\phi$  和  $\psi$  为任意函数。

如果算符  $F$  满足

$$\int \psi^* F\phi d\tau = \int (F\psi)^* \phi d\tau \quad (1-12)$$

则  $F$  为厄米算符。式中  $\psi$  和  $\phi$  是任意函数，“\*”表示复数共轭。上式积分是对所有变量和整个空间进行的。

对于量子化学所处理的体系，其每个可观测的力学量都对应

一个线性厄米算符。

如果算符  $F$  作用于函数  $\Psi$ ，其结果为一个常数  $f$  与  $\Psi$  的乘积，

$$F\Psi = f\Psi \quad (1-13)$$

则  $f$  称为算符  $F$  的本征值； $\Psi$  称为算符  $F$  的本征函数；方程 (1-13) 称为算符  $F$  的本征值方程。

上节我们所讨论的 Schrödinger 方程 (1-9)，实际上是 Hamilton 算符  $H$  (在本书所处理的体系中即是能量算符) 的本征值方程，体系的能量  $E$  即是  $H$  的本征值，波函数  $\Psi$  是  $H$  的本征函数。可以验证，体系的能量算符  $H$  是线性厄米算符；同样，体系的其它力学量也都各自对应一个线性厄米算符  $F$ 。 $F$  的构造方法也与  $H$  相同，即写出  $F$  所对应力学量的经典表达式，作 (1-4) 式的代换，便得到算符  $F$  的表达式。能量算符  $H$  的本征值  $E$  表示体系的一个能量值，显然  $E$  是实数；其它力学量算符  $F$  的本征值  $f$  也都表示该力学量的一个取值， $f$  必定都是实数。实际上，所有线性厄米算符  $F$  的本征值都是实数。而且，线性厄米算符不同本征值的本征函数相互正交，即如果

$$F\Psi_i = f_i\Psi_i$$

$$F\Psi_j = f_j\Psi_j$$

且  $f_i \neq f_j$ ，则  $\Psi_i$  和  $\Psi_j$  正交：

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = 0 \quad (1-14)$$

上式的积分是对所有变量和整个空间进行的。(1-14) 表示体系不同本征值  $f$  的本征函数正交\*，由此得到：体系不同能量  $E$  的波函数正交。

下面我们讨论波函数。微观粒子具有波粒二象性，这就需要

---

\* 当两个或更多的本征函数对应于同一个本征值时，则上述的论证即不成立。然而在这种情况下，总可以选出其正交的本征函数集。

用波和粒子两种图象来描述它们。在量子化学中，是用波函数来描述微观粒子的运动状态，因此，波函数是体系的态函数。如体系的状态用波函数  $\Psi$  来描述，则称体系处在  $\Psi$  态。波函数绝对值平方的物理意义是在单位体积内发现粒子的几率，如果用  $\rho$  来表示几率密度，则

$$\rho = \Psi^* \Psi \equiv |\Psi|^2 \quad (1-15)$$

按照波函数的这种统计解释，在整个空间发现粒子的几率应是 1，即

$$\int |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad (1-16)$$

我们称满足(1—16)式的  $\Psi$  为归一化的波函数。同时，这种统计解释还要求  $\Psi$  是单值的、有限的和连续的。以后我们用的波函数都满足这些条件。

我们引入了波函数来描述体系的状态，但到底用波函数能不能确切描述体系的状态，这还需考察波函数所能给出的信息。量子理论揭示，体系力学量的平均值  $\langle F \rangle$ 、对应的算符  $F$  和波函数  $\Psi$  之间满足

$$\langle F \rangle = \int \Psi^* F \Psi d\tau \quad (1-17)$$

因而，波函数一经确定，体系任一力学量的平均值也就由(1—17)式所确定，体系的状态也就随之确定。可见，波函数确实可以描述体系的状态，只是这种描述是在统计的意义上罢了。换句话说，体系的各种性质都可以用波函数来计算出来。因此，求解 Schrödinger 方程(1—9)，以得到体系的波函数，就自然成为量子化学中各种计算方法所要解决的核心问题。后面所讨论的内容，都是围绕如何求解 Schrödinger 方程这一核心问题展开的。

然而，Schrödinger 方程(1—9)实在是太复杂了，实际上除了屈指可数的几个最简单的体系可以直接精确求解 Schrödinger 方程之外，其余体系都无法直接求解 Schrödinger 方程，其

原因是数学处理的困难。在实际计算中，不得不借助于某些近似方法，从而得到近似的波函数，并以此说明复杂体系的主要特性，这就必须在方程 (1—9) 中引进一些重要简化，以便使数学处理容易进行。因此，在着手解方程 (1—9) 之前，要先设法简化它。

### 1.3 Born-Oppenheimer 近似

(1—6) 式中的第一个求和代表原子核的动能，第二个求和代表电子的动能。考虑到原子核的质量比电子的质量大  $10^3 \sim 10^4$  倍，因而电子的运动速度比原子核的运动速度大得多。当原子核进行任一微小运动时，迅速运动的电子总可以跟得上核力场的微小变化，而建立起新的运动状态。这就是说，在电子运动时，可以近似地把核看成是固定不动的。或者按照经典的说法，在电子运动一周的时间内，原子核构型的改变是可以忽略的。根据这种物理图象，Born 和 Oppenheimer 将核的运动和电子的运动分离开来，在求解电子问题时，可以认为原子核是固定在给定的位置上。这种近似称为 Born-Oppenheimer 近似或绝热近似。

在 Born-Oppenheimer 近似下，对于给定的分子构型，(1—7) 式中的核间排斥势能算符  $V_{..}$  是常数，即

$$V_{..} = \sum_{\alpha > \beta = 1}^N \sum_{\beta = 1}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} = V_{..} \quad (1-18)$$

我们将电子的运动与核的运动分离开来<sup>\*</sup>，则电子的动能算符为

$$T_{..} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (1-19)$$

式中脚标“e”表示电子。如果令电子的势能算符为  $V_{..}$ ，则

\* 本书不讨论核的运动方程。

$$\mathbf{V}_{..i} = - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^p \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i>j=1}^N \sum_{i,j=1}^N - \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1-20)$$

于是, Hamilton 算符为

$$\mathbf{H}' = \mathbf{T}_{..i} + \mathbf{V}_{..i} + \mathbf{V}_{..} \quad (1-21)$$

Schrödinger 方程变为

$$(\mathbf{T}_{..i} + \mathbf{V}_{..i} + \mathbf{V}_{..})\Psi_{..i} = E'\Psi_{..i} \quad (1-22)$$

略去  $\mathbf{H}'$  中的常数并不影响波函数, 只使能量减少同一常数值。

因为由 (1-22) 式得到

$$(\mathbf{T}_{..i} + \mathbf{V}_{..i})\Psi_{..i} = (E' - V_{..})\Psi_{..i}$$

因而可以在计算中不必考虑  $V_{..}$ , 最后再把  $V_{..}$  加到所解出的能量上, 即令

$$E_{..i} = E' - V_{..} \quad (1-23)$$

便得到了电子的 Schrödinger 方程

$$(\mathbf{T}_{..i} + \mathbf{V}_{..i})\Psi_{..i} = E_{..i}\Psi_{..i}$$

或写成

$$\mathbf{H}_{..i}\Psi_{..i} = E_{..i}\Psi_{..i}$$

去掉脚标  $..i$  后变为

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1-24)$$

其中

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^p \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i>j=1}^N \sum_{i,j=1}^N - \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1-25)$$

$E$  为  $N$  个电子的总能量,  $\Psi$  是  $N$  个电子的波函数。

## 1.4 原子单位

在量子化学的计算中常采用原子单位, 长度以 Bohr 半径为



单位 ( $a_0$ ), 能量以 hartree 为单位, 质量以电子质量为单位。由于

$$1a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.5292 \text{ \AA}$$

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

将  $r = (\hbar^2/me^2)r'$  和  $E = (me^4/\hbar^2)E'$  代入到 (1-25) 中, 则 (1-24) 式变为

$$\left[ \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{\left(\frac{\hbar^2}{me^2}\right)^3} \nabla_i'^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^v \frac{Z_a e^2}{r'_{ia}} \frac{me^2}{\hbar^2} + \sum_{i>j=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{e^2}{r'_{il}} \frac{me^2}{\hbar^2} \right] \Psi = \frac{me^4}{\hbar^2} E' \Psi$$

约去  $me^4/\hbar^2$  并略去 “, ”, 便得到以原子单位表示的 Schrödinger 方程

$$\left( \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i'^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^v \frac{Z_a}{r'_{ia}} + \sum_{i>j=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{1}{r'_{il}} \right) \Psi = E \Psi \quad (1-26)$$

在用 X<sub>α</sub> 方法的计算中, 常采用 rydberg 为能量单位,

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

这时 Schrödinger 方程有如下形式

$$\left( \sum_{i=1}^N -\nabla_i'^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^v \frac{2Z_a}{r'_{ia}} + \sum_{i>j=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{2}{r'_{il}} \right) \Psi = E \Psi \quad (1-27)$$

经过 Born-Oppenheimer 近似并采用原子单位以后, 已将由  $N$  个

电子和  $\nu$  个原子核体系的计算问题简化为求解  $N$  个电子体系的 Schrödinger 方程 (1—26) 的问题, 原子核位置坐标只作为参数出现在 (1—26) 中, 进而可将 (1—26) 写成紧凑的形式

$$\mathbf{H}(1, 2, \dots, N)\Psi(1, 2, \dots, N) = E\Psi(1, 2, \dots, N) \quad (1-28)$$

其中  $1, 2, \dots, N$  分别代表  $N$  个电子坐标。

## 1.5 变 分 法

在量子化学中, 最常用的近似方法之一是变分法。本节先证明变分原理, 然后讨论怎样用变分法处理问题。

**变分原理** 对于任何一个满足所要求边界条件的归一化的近似波函数  $\Psi'$ , 则

$$\int \Psi'^* \mathbf{H} \Psi' d\tau \geq E_0 \quad (1-29)$$

式中  $\mathbf{H}$  是体系的 Hamilton 算符;  $E_0$  是体系的最低能量 (基态能量)。

下面证明变分原理。假定  $\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots$  是 Schrödinger 方程 (1—28) 精确解, 所对应的能量为

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \quad (1-30)$$

即  $\Psi_i$  和  $E_i$  满足

$$\mathbf{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (1-31)$$

设  $\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots$  构成正交归一化的完全集合 [见 (1—14) 和 (1—16) 式], 即

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = \delta_{ij} \equiv \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \quad (1-32)$$

则任何一个满足所要求边界条件的归一化的近似波函数  $\Psi'$  都可用这些函数展开到任何精确的程度

$$\Psi'_0 = \sum_i c_i \Psi_i \quad (1-33)$$

考虑积分

$$\begin{aligned} I &= \int \Psi'^*_0 (\mathbf{H} - E_0) \Psi'_0 d\nu \\ &= \int \Psi'^*_0 \mathbf{H} \Psi'_0 d\nu - E_0 \int \Psi'^*_0 \Psi'_0 d\nu \\ &= \int \Psi'^*_0 \mathbf{H} \Psi'_0 d\nu - E_0 \end{aligned} \quad (1-34)$$

上式最后一步运算用到了  $\Psi'_0$  归一化的条件。

由 (1-33) 式, 可得到

$$\begin{aligned} I &= \int \Psi'^*_0 (\mathbf{H} - E_0) \Psi'_0 d\nu \\ &= \int \sum_i c_i^* \Psi_i^* (\mathbf{H} - E_0) \sum_j c_j \Psi_j d\nu \end{aligned}$$

假定积分号和求和号可以交换, 且  $\mathbf{H}$  是线性算符, 于是

$$I = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \left[ \int \Psi_i^* \mathbf{H} \Psi_j d\nu - E_0 \int \Psi_i^* \Psi_j d\nu \right]$$

由 (1-31) 式和 (1-32) 式, 得

$$\begin{aligned} I &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \left[ E_j \int \Psi_i^* \Psi_j d\nu - E_0 \int \Psi_i^* \Psi_j d\nu \right] \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j (E_j - E_0) \delta_{ij} \\ &= \sum_i |c_i|^2 (E_i - E_0) \end{aligned} \quad (1-35)$$

因为  $|c_i|^2 \geq 0$ , 由 (1-30) 式可知  $E_i - E_0 \geq 0$ , 所以

$$I \geq 0$$

由 (1-34) 式得

$$\int \Psi_0'^* \mathbf{H} \Psi_0' dv \geq E_0$$

应用变分原理计算近似波函数的方法是选择归一化的尝试函数  $\Psi_0'(1, 2, \dots, N; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$ ,  $\Psi_0'$  须满足真实波函数所应满足的边界条件, 其中  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$  是  $m$  个可调参数, 则由 (1-17) 式和变分原理

$$E_0'(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = \int \Psi_0'^* \mathbf{H} \Psi_0' dv \geq E_0$$

如果适当地选择参数  $\alpha_k$ , 使  $E_0'$  取极小值, 则  $E_0'$  就接近于基态能量  $E_0$ , 而相应参数下的  $\Psi_0'$  就是近似的基态波函数。求  $E_0'$  的极小值就是使  $E_0'$  的变分为零, 即

$$\delta E_0'(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = \frac{\partial E_0'}{\partial \alpha_1} \delta \alpha_1 + \frac{\partial E_0'}{\partial \alpha_2} \delta \alpha_2 + \dots + \frac{\partial E_0'}{\partial \alpha_m} \delta \alpha_m = 0 \quad (1-36)$$

从而得到这组参数所应满足的必要条件

$$\frac{\partial E_0'}{\partial \alpha_k} = 0, \quad (k=1, 2, \dots, m) \quad (1-37)$$

求解这  $m$  个方程所构成的方程组便可得到最佳的参数  $\alpha_k$ 。适当地选择  $\Psi_0'$  的函数形式和增加参数的数目, 可以得到相当好的近似基态波函数和近似基态能量。

也可以应用变分法计算激发态的近似波函数和近似能量。在应用上述方法求得基态的近似值以后, 就可以选择第一激发态的尝试函数  $\Psi_1'$ , 使  $\Psi_1'$  与  $\Psi_0'$  正交。重复上述处理过程, 则得第一激发态的近似波函数  $\Psi_1'$  和近似能量  $E_1'$ 。这种过程可以反复进行, 以得到高级激发态的近似值。显然, 所包含的误差也将积累起来。

## 1.6 轨道近似

轨道近似是量子化学计算中常用的另一种基本近似, 与

Born-Oppenheimer 近似一样, 可使求解 Schrödinger 方程的问题大大简化。

经 Born-Oppenheimer 近似后,  $N$  个电子和  $\nu$  个原子核所组成体系的 Schrödinger 方程已简化成 (1—26) 式, 这是含有  $3N$  个电子坐标变量的偏微分方程, 仍然相当复杂。只有  $N=1, \nu=2$  的氢分子离子  $H_2^+$ , 这个最简单的量子化学体系, 可以通过直接求解 Schrödinger 方程 (1—26) 得到其能量和波函数, 对于其它量子化学体系都无法直接求解。因此, 方程 (1—26) 的进一步简化是必要的。

解偏微分方程的一种强有力的方法是分离变量法。如果能把含有  $3N$  个变量的偏微分方程 (1—26) 分离变量, 将  $N$  个电子的坐标分离开来, 变成  $N$  个单电子 Schrödinger 方程, 则计算将会被简化, 从而使对多原子体系的计算成为实际可行。下面讨论的轨道近似 (或称单电子近似), 正是在这一思想启发下引入的。

轨道, 这个从经典力学中借用来的概念, 在量子化学中指的是单电子波函数。原子的单电子波函数称为原子轨道, 分子的单电子波函数称为分子轨道。所谓轨道近似, 指的是用  $N$  个单电子波函数乘积的线性组合来近似  $N$  个电子体系的波函数。显然, 最简单的作法是把  $N$  个电子与  $N$  个单电子波函数  $\phi_a, \phi_b, \dots, \phi_n$  联系起来, 把  $N$  个电子体系的波函数  $\Psi(1, 2, \dots, N)$  写成  $N$  个单电子波函数的乘积, 即

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \phi_a(1) \phi_b(2) \dots \phi_n(N) \quad (1-38)$$

式中  $a, b, \dots, n$  为轨道标记;  $1, 2, \dots, N$  为电子标记。

如果多电子 Hamilton 算符  $H(1, 2, \dots, N)$  可以表示成单电子算符  $F(i)$  之和, 通过变量的直接分离, 就可能得到 Schrödinger 方程 (1—26) 的解, 这些解真正具有单电子波函数的乘积形式, 如同 (1—38) 式一样。事实上, 多电子的 Hamilton 算符

不能简单地写成单电子算符之和，因为包含了  $r_i^{-1}$  形式的电子间排斥项，其算符与两个电子  $i$  和  $j$  的瞬时相对坐标有关。因此，要想分离变量而使 Schrödinger 方程容易求解，必须引进新的近似，把多电子 Hamilton 算符  $H$  近似地表示成单电子算符  $F(i)$  之和的形式，即

$$H(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N F(i) \quad (1-39)^*$$

式中  $F(i)$  为电子  $i$  的动能算符和势能算符之和，即

$$F(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(i) \quad (1-40)$$

在不同的量子化学计算方法中，单电子的势能算符  $V(i)$  取不同的形式。我们在后面章节中将讨论  $V(i)$  的具体形式。

Hamilton 算符的近似表达式(1—39)的物理意义是很清楚的。尽管电子  $i$  与其余  $N-1$  个电子的相互作用势跟这  $N-1$  个电子的瞬时坐标有关，但总可以把这  $N-1$  个电子对电子  $i$  的作用势平均成一个势场，让电子  $i$  在这个平均势场和诸原子核的势场中运动， $V(i)$  就是电子  $i$  在这个合势场中所具有的势能。这种作法实际上是把其余  $N-1$  个电子按某种分布方式固定在整个空间，而不考虑电子之间的瞬时相关作用。这样就把每个电子的运动与其余  $N-1$  个电子的运动分离开来， $N$  个电子体系的 Hamilton 算符便具有(1—39)式的形式，而每个电子便可以用一个独立波函数(轨道)来描述。在这种轨道近似下，方程(1—26)的解便具有(1—38)式的乘积形式或其线性组合形式，其中每一个轨道  $\phi$  都满足一个单电子 Schrödinger 方程，即

$$F(1)\phi(1) = \epsilon\phi(1) \quad (1-41)$$

式中  $\epsilon$  是轨道能量。

由上面叙述可知，经过轨道近似，使原来求解体系的

\* (1—39) 式右边还应减去电子间总排斥能算符，本节暂时忽略这一项。

Schrödinger 方程(1—26) 变成为求解单电子的 Schrödinger 方程 (1—41), 显然后者的计算要容易得多。

## 1.7 电子自旋和反对称波函数

理论和实验都已经证明了电子具有自旋角动量。自旋角动量在空间某一方向的分量只能取两种可能值,  $\pm \frac{1}{2} \hbar$ , 对应电子的两种自旋状态。为了描述电子的自旋状态, 需要引入电子的自旋波函数  $\eta(m_s)$ ,  $m_s$  为自旋坐标, 只能取两个分立值:  $\pm \frac{1}{2}$ , 对应着两个自旋波函数  $\alpha(m_s)$  和  $\beta(m_s)$ 。为了保证自旋波函数满足正交归一化条件而约定

$$\left. \begin{aligned} \alpha\left(\frac{1}{2}\right) &= 1 \\ \beta\left(-\frac{1}{2}\right) &= 1 \\ \alpha\left(-\frac{1}{2}\right) &= \beta\left(\frac{1}{2}\right) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (1-42)$$

自旋波函数的正交归一化可由下式表示:

$$\left. \begin{aligned} \int |\alpha(m_s)|^2 dm_s &= \sum_{m_s = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} |\alpha(m_s)|^2 = 1 \\ \int |\beta(m_s)|^2 dm_s &= \sum_{m_s = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} |\beta(m_s)|^2 = 1 \\ \int \alpha^*(m_s) \beta(m_s) dm_s &= \sum_{m_s = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \alpha^*(m_s) \beta(m_s) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (1-43)$$

$$\left. \int \beta^*(m_s) \alpha(m_s) dm_s = \sum_{m_s = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \beta^*(m_s) \alpha(m_s) = 0 \right\}$$

引入电子自旋以后，电子状态需要用空间波函数  $\phi(x, y, z)$  和自旋波函数  $\eta(m_s)$  的乘积来描述，这种乘积波函数称为自旋轨道。如第  $i$  个轨道  $\phi_i$  上的电子处在  $\alpha$  自旋态，其自旋轨道为  $\phi_i \alpha$ 。自旋轨道可按式来归一化：

$$\int |\phi_i \alpha|^2 d\tau = \int |\phi_i \alpha|^2 dv dm_s = \sum_{m_s = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} |\alpha|^2 \int |\phi_i|^2 dv = 1 \quad (1-44)$$

式中  $d\tau = dv dm_s$ ， $\phi, \beta$  有完全相似的归一化形式。于是可以用自旋轨道来表示轨道近似（1—38）式，即

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \phi_1(1) \eta_1(1) \phi_1(2) \eta_1(2) \cdots \phi_N(N) \eta_N(N). \quad (1-45)$$

下面我们讨论微观粒子的全同性。如果某些微观粒子具有完全相同的质量、电荷、自旋等固有性质，我们称这些微观粒子为全同粒子。例如所有的电子都是全同粒子。全同粒子的特点是，在同样的条件下，它们的行为是完全相同的。由于电子这种本质上的不可区分性，若将电子重新命名或编号，将不会影响体系的物理性质。按照波函数的统计解释[见(1—15)式]，如果交换任意两个电子的坐标，电子密度函数  $\rho$  必定不受影响，即

$$\rho = |\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)|^2 = |\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)|^2$$

由此可以得到

$$\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \pm \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

这就是说，由于微观粒子的全同性，对于交换任意两个粒子坐标，其波函数或者是对称的（正号），或者是反对称的（负号）。理论和实验都已证明，对于交换任意两个电子坐标，电子体系的波函数是反对称的，这就是 Pauli 原理，其表达式为



$$\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = -\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \quad (1-46)$$

显然，在轨道近似下， $N$ 个电子体系的波函数(1-45)式不满足反对称的条件，因而不能精确描述电子的状态。 $N$ 个电子体系的波函数应该具有下面行列式(或其线性组合)的形式：

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\eta_1(1) & \phi_1(2)\eta_1(2) & \dots & \phi_1(N)\eta_1(N) \\ \phi_2(1)\eta_2(1) & \phi_2(2)\eta_2(2) & \dots & \phi_2(N)\eta_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1)\eta_N(1) & \phi_N(2)\eta_N(2) & \dots & \phi_N(N)\eta_N(N) \end{vmatrix} \quad (1-47)$$

这种行列式称为 Slater 行列式，式中  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  为归一化常数。交换

任意两个电子坐标，相当于交换行列式中的任意两列，按行列式理论  $\Psi$  应该变号，因而 Slater 行列式可以构成反对称波函数。如果行列式中有两行完全相同，则行列式为零，这表示两个电子占有完全相同的自旋轨道是不可能的，或者说两个电子不能处在同一状态，这是 Pauli 原理的另一种表述方式。

## 1.8 轨道展开和 Schrödinger

### 方程的矩阵形式

作为例子，让我们考虑锂原子。基态电子组态为  $\text{Li}; 1s^2 2s$ ，其波函数可以写成单电子波函数的乘积(轨道近似)，例如

$$\Psi(1, 2, 3) = \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2)\phi_{2s}(3)\alpha(3)$$

或者写成简单形式：

$$\Psi(1,2,3) = \phi_{1,}(1) \bar{\phi}_{1,}(2) \phi_{2,}(3)$$

这里  $\phi_{1,}(1) \equiv \phi_{1,}(1)\alpha(1)$ ,  $\bar{\phi}_{1,}(2) \equiv \phi_{1,}(2)\beta(2)$ ,  $\phi_{2,}(3) \equiv \phi_{2,}(3)\alpha(3)$ 。上式中的  $\Psi$  不具有反对称的性质, 需将  $\Psi$  写成 Slater 行列式

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \phi_{1,}(1) & \phi_{1,}(2) & \phi_{1,}(3) \\ \bar{\phi}_{1,}(1) & \bar{\phi}_{1,}(2) & \bar{\phi}_{1,}(3) \\ \phi_{2,}(1) & \phi_{2,}(2) & \phi_{2,}(3) \end{vmatrix}$$

为了书写方便, 也可以将上式写成其等价形式

$$\Psi = |\phi_{1,} \bar{\phi}_{1,} \phi_{2,}|$$

在这个例子中,  $\phi_{1,}$  和  $\phi_{2,}$  为原子轨道。在一般量子化学的计算中, (1—47)式中的  $\phi$  为分子轨道, 且通常用一系列实的基函数(或原子轨道)  $\chi_i$  将  $\phi$  展开, 即所谓轨道展开:

$$\phi = \sum_i c_i \chi_i \quad (1-48)$$

式中  $c_i$  为待定的展开系数。在传统的分子轨道理论中,  $\chi_i$  一般为原子轨道; 在多重散射  $X_\alpha$  方法中,  $\chi_i$  为径向函数与球谐函数的乘积。 $\chi_i$  的函数形式和数目对计算结果颇有影响, 原则上,  $\chi_i$  的数目越多结果越精确, 但计算量也随之增加。在计算中应该根据实际问题对精确度的要求, 适当地选择  $\chi_i$  的形式和数目。可以把  $\chi_i$  选择为正交归一化的系列:

$$\int \chi_i \chi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (1-49)$$

也可以把  $\chi_i$  选为归一化的但不正交的系列:

$$\begin{aligned} \int \chi_i^2 d\tau &= 1 \\ \int \chi_i \chi_j d\tau &= S_{ij} \neq 0 \end{aligned} \quad (1-50)$$

在计算中更为方便。

下面讨论如何确定(1—48)式中的展开系数  $c_i$ 。将(1—48)

式代入到 (1-41) 式中, 则单电子的 Schrödinger 方程变为

$$F \sum_i c_i \chi_i = \epsilon \sum_i c_i \chi_i \quad (1-51)$$

用  $\chi_j$  左乘 (1-51) 式两边, 并对电子的坐标变量积分, 得

$$\sum_i c_i \left[ \int \chi_j F \chi_i d\nu - \epsilon \int \chi_j \chi_i d\nu \right] = 0 \quad (1-52)$$

其中  $j=1, 2, \dots$ , 对应于基函数  $\chi_1, \chi_2, \dots$ , 因而 (1-52) 式实际上是一个方程组, 方程的数目等于基函数  $\chi_i$  的数目。如果令

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int \chi_i F \chi_j d\nu = \int \chi_j F \chi_i d\nu \\ S_{ij} &= \int \chi_i \chi_j d\nu \end{aligned} \quad (1-53)$$

则 (1-52) 式可以写成简洁的矩阵形式:

$$\sum_i c_i (H_{ij} - \epsilon S_{ij}) = 0, \quad (j=1, 2, \dots) \quad (1-54)$$

式中  $H_{ij}$  称为能量矩阵元, 表示轨道  $\chi_i$  和  $\chi_j$  的相互作用能量;  $S_{ij}$  称为重叠积分, 表示轨道  $\chi_i$  和  $\chi_j$  的重叠量。在方程 (1-54) 中,  $c_i$  有非零解的条件是其系数行列式为零, 即

$$\det |H_{ij} - \epsilon S_{ij}| = 0 \quad (1-55)$$

方程 (1-54) 和 (1-55) 统称为久期方程, (1-55) 式中的行列式称为久期行列式。可由 (1-55) 式解出一系列  $\epsilon$  值, 再将每个  $\epsilon$  值代到方程 (1-54) 中, 可解出一套  $c_i$ , 再由 (1-48) 式定出对应于  $\epsilon$  的  $\phi$ 。

由上述可见, 经轨道展开后, 就不必直接解单电子的 Schrödinger 方程 (1-41), 只需求解久期方程 (1-55) 和 (1-54)。Schrödinger 方程是偏微分方程, 不容易求解; 久期方程是代数方程, 一般比较容易求解。

在传统的分子轨道的计算中, 总是归结为解久期方程 (1-55) 和 (1-54), 因而需要计算矩阵元  $H_{ij}$  和  $S_{ij}$ 。在不同的

量子化学计算方法中，对  $H_{ij}$  和  $S_{ij}$  的处理是不同的。在 Hückel 理论中， $F$  的具体形式不被给出，所有的积分  $H_{ij}$  和  $S_{ij}$  都不被计算，或者令其为零，或者用经验的估计值代替；在从头计算 (*ab initio*) 方法中， $F$  被定义为自洽场形式，而且  $H_{ij}$  和  $S_{ij}$  都被精确计算出来；在多重散射  $X_\alpha$  方法中，尽管其久期方程的形式有所不同，但其基本思想是一致的。

## 1.9 久期方程的简化

上节中我们讨论了如何把解单电子的 Schrödinger 方程问题化成解久期方程的问题。本节的内容是讨论如何简化久期方程的求解问题。

一般说来，如果 (1—48) 式中基函数  $\chi_i$  的数目为  $n$ ，(1—55) 式左边的行列式将是  $n$  阶的，久期方程 (1—55) 就是一个  $n$  阶代数方程。在处理多原子分子体系时， $n$  的数目会很大，而解高次代数方程，需要花费较多的计算机时间，因此，将久期方程简化是必要的。久期方程简化问题的详尽处理要涉及到群论知识，本节只给出一个基本定理，并说明久期方程简化的基本思想。

**对易算符定理** 如果厄米算符  $R$  与体系的总 Hamilton 算符  $H$  对易，且用  $R$  的本征函数来建立能量矩阵元，则  $R$  的不同本征值的本征函数之间的  $H$  矩阵元全为零。

**证明：**因为  $R$  与  $H$  对易，所以

$$HR\psi = RH\psi \quad (1-56)$$

设  $\psi_1$  和  $\psi_2$  是  $R$  的本征函数，即

$$\begin{aligned} R\psi_1 &= r_1\psi_1 \\ R\psi_2 &= r_2\psi_2, \text{ 且 } r_1 \neq r_2 \end{aligned}$$

则

$$\int \Psi_1^* \mathbf{H} \mathbf{R} \Psi_2 d\tau = \int \Psi_1^* \mathbf{H} r_2 \Psi_2 d\tau = r_2 \int \Psi_1^* \mathbf{H} \Psi_2 d\tau \quad (1-57)$$

因为  $\mathbf{R}$  是厄米算符 [参见 (1-12) 式], 且  $\mathbf{R}$  与  $\mathbf{H}$  对易, 故

$$\begin{aligned} \int \Psi_1^* \mathbf{H} \mathbf{R} \Psi_2 d\tau &= \int \Psi_1^* \mathbf{R} (\mathbf{H} \Psi_2) d\tau \\ &= \int (\mathbf{R} \Psi_1)^* \mathbf{H} \Psi_2 d\tau = r_1 \int \Psi_1^* \mathbf{H} \Psi_2 d\tau \end{aligned} \quad (1-58)$$

(1-57) 式与 (1-58) 式相减, 得

$$(r_2 - r_1) \int \Psi_1^* \mathbf{H} \Psi_2 d\tau = 0$$

因为  $r_1 \neq r_2$ , 故

$$\int \Psi_1^* \mathbf{H} \Psi_2 d\tau = 0 \quad (1-59)$$

定理证毕。

在量子化学计算中, 对易算符  $\mathbf{R}$  通常是各种对称算符。人们往往用体系的对称性质对其电子态进行分类, 如  $\Sigma^+$ ,  $A_{1g}$ ,  $E$ , 等。从分子轨道计算的观点看, 波函数反映态的对称性是必要的。这可以应用对易算符定理来判断哪些矩阵元为零。例如, 如果  $\mathbf{H}$  和  $\Psi$  分别表示电子体系总的 Hamilton 算符和波函数, 且  $\Psi_1$  和  $\Psi_2$  是不同种类的态 (即对应于对易算符  $\mathbf{R}$  的不同本征值), 则根据对易算符定理, 能量矩阵元为

$$H_{12} = \int \Psi_1^* \mathbf{H} \Psi_2 d\tau = 0$$

用这种方式可以使久期方程简化。高阶行列式可以简化成一系列沿对角线排列的方块形式, 例如

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & & & \\ H_{21} & H_{22} - E & & & \\ & & H_{33} - E & & \\ 0 & & & H_{44} - E & H_{45} \\ & & & H_{54} & H_{55} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1-60)$$

上式中的每一个方块对应于  $\mathbf{R}$  的同一本征值的本征函数之间的矩阵元。根据行列式理论，每个对角方块所构成的低阶行列式可以分别求解，如

$$\begin{vmatrix} H_{1,1} - E & H_{1,2} \\ H_{2,1} & H_{2,2} - E \end{vmatrix} = 0, \dots \quad (1-61)$$

从而使计算简化。

在这里所涉及的是电子体系总波函数之间的矩阵元，通过轨道近似[见(1—38)式]，可以把这些矩阵元表示成单电子波函数之间的矩阵元，这些单电子波函数分别属于体系的不同对称类型，如  $\sigma$ 、 $\pi$  或  $\alpha$  等类型的分子轨道，而这些轨道可以展开成某些基函数的线性组合[见(1—48)式]，每个线性组合同样反映体系的对称性。这就允许我们把类似于(1—61)式的低阶行列式再进一步分解成更小的子行列式，每个子行列式代表一种轨道对称类型，结果使解久期方程问题大大简化。

在实际的计算中，是用群论中的投影算符方法，将(1—48)式中的基函数  $\chi_i$  先进行线性组合，以构成对称性匹配的函数（即  $\mathbf{R}$  的本征函数） $\phi'_i$ ，

$$\phi'_i = \sum_j c'_{ji} \chi_j$$

式中  $c'_{ji}$  是可以由投影算符法求出的组合系数，然后再以  $\phi'_i$  为基展开分子轨道

$$\phi = \sum_i c_i \phi'_i$$

所构成的行列式便具有对角方块的形式，求解每个方块所构成的子行列式，可以得到  $\epsilon$ ，进而求得  $c'_i$ 。

## 1.10 Virial 定理

本节讨论量子化学中的一个重要定理——Virial 定理。

氢分子离子  $H_2^+$  是量子化学中用 Schrödinger 方程处理分子问题所能得到精确解的唯一例子，这为直接考察量子化学中各种近似计算方法的准确程度提供了可能。对于用各种近似方法计算其它体系，可以通过与实验数据的比较来判断计算结果的精确度。但对于找不到实验数据的体系，特别是一些新合成的体系或假想的体系，Virial 定理可以作为计算结果好坏的固有判据之一。Virial 定理的表达式为，

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} t \langle V \rangle \quad (1-62)$$

式中  $\langle T \rangle$  和  $\langle V \rangle$  分别为体系的动能和势能的平均值； $t$  表示势函数  $V$  是体系坐标的  $t$  次齐次函数。对于由  $N$  个粒子所组成的体系，设  $x_1, x_2, \dots, x_{3N}$  为其  $3N$  个坐标，如果势函数  $V$  满足

$$V(mx_1, mx_2, \dots, mx_{3N}) = m^t V(x_1, x_2, \dots, x_{3N}) \quad (1-63)$$

则称  $V$  为  $t$  次齐次函数。将上式对  $m$  求偏微商

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial (mx_1)} \frac{\partial (mx_1)}{\partial m} + \frac{\partial V}{\partial (mx_2)} \frac{\partial (mx_2)}{\partial m} + \dots \\ + \frac{\partial V}{\partial (mx_{3N})} \frac{\partial (mx_{3N})}{\partial m} = tm^{t-1} V \end{aligned}$$

即

$$\sum_{j=1}^{3N} x_j \frac{\partial V}{\partial (mx_j)} = tm^{t-1} V$$

令  $m=1$ ，则  $t$  次齐次函数满足

$$\sum_{j=1}^{3N} x_j \frac{\partial V}{\partial x_j} = tV \quad (1-64)$$

上式称为 Euler 定理。下面我们将从  $N$  个粒子体系的 Schrödinger 方程

$$\left[ \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V \right] \Psi = E\Psi \quad (1-65)$$

出发来推导 Virial 定理。

在直角坐标系中，

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

因而可以用体系的  $3N$  个坐标表示 (1—65) 式，即

$$\sum_{i=1}^{3N} -\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} + (V-E)\Psi = 0 \quad (1-66)$$

其共轭式为

$$\sum_{i=1}^{3N} -\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x_i^2} + (V-E)\Psi^* = 0 \quad (1-67)$$

将 (1—66) 式对  $x_j$  求偏微商，得

$$\sum_{i=1}^{3N} -\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} + (V-E) \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} + \frac{\partial V}{\partial x_j} \Psi = 0$$

上式乘以  $x_j \Psi^*$ ，并对  $j$  求和，得

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{3N} -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_{j=1}^{3N} x_j \left( \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} \right) + \sum_{j=1}^{3N} (V-E) \Psi^* x_j \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} \\ + \sum_{j=1}^{3N} \Psi^* x_j \frac{\partial V}{\partial x_j} \Psi = 0 \end{aligned}$$

将 (1—67) 式代入上式，得

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{3N} -\frac{\hbar^2}{2m_i} - \sum_{j=1}^{3N} x_j \left( \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} - \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x_i^2} \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} \right) \\ + \sum_{j=1}^{3N} \Psi^* x_j \frac{\partial V}{\partial x_j} \Psi = 0 \quad (1-68) \end{aligned}$$

因为

$$\sum_{i=1}^{3N} x_i \left( \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2 \partial x_i} - \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x_i^2} \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right)$$



$$= -2\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \Psi^* \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{j=1}^{3N} x_j \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} \right) \quad (1-69)$$

将 (1-69) 式代入 (1-68) 式, 并对所有粒子坐标积分, 得

$$2 \int \Psi^* \sum_{i=1}^{3N} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} \right) d\mathbf{v} + \int \sum_{i=1}^{3N} \Psi^* x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \Psi d\mathbf{v} \\ - \int \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \Psi^* \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{j=1}^{3N} x_j \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} \right) d\mathbf{v} = 0$$

因为  $\Psi$  在无穷远处取值应为零 [见 1.2 节波函数应满足的条件], 所以上式的最后一个积分应该等于零。于是

$$\int \Psi^* \sum_{i=1}^{3N} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} \right) d\mathbf{v} = \frac{1}{2} \int \Psi^* \sum_{i=1}^{3N} x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \Psi d\mathbf{v}$$

将 (1-64) 式代入上式, 得

$$\int \Psi^* \sum_{i=1}^{3N} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} \right) d\mathbf{v} = \frac{\tau}{2} \int \Psi^* V \Psi d\mathbf{v}$$

由 (1-17) 式, 可知上式左边为体系动能的平均值  $\langle T \rangle$ , 右边的积分为体系势能的平均值  $\langle V \rangle$ , 则

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \tau \langle V \rangle$$

这就是 Virial 定理的表达式 (1-62)。对于原子和分子体系, 如果只考虑 Coulomb 相互作用时, 验证 (1-63) 式, 可知  $\tau = -1$ , 因此 Virial 定理的形式为

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle \quad (1-70)$$

若用  $E$  表示体系的总能量, 则

$$\langle T \rangle + \langle V \rangle = E \quad (1-71)$$

由 (1—70) 式和 (1—71) 式, 可得

$$\left. \begin{aligned} \langle V \rangle &= 2E \\ \langle T \rangle &= -E \end{aligned} \right\} \quad (1-72)$$

在 Born-Oppenheimer 近似下, 容易证明 (见参考文献 [1]), 当分子体系处于平衡构型时, Virial 定理的表达式为

$$\langle T_e \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle \quad (1-70a)$$

式中  $\langle T_e \rangle$  表示电子的平均总动能;  $\langle V \rangle$  表示分子体系的平均总势能 (包括原子核间排斥能), 由

$$\langle T_e \rangle + \langle V \rangle = E$$

得

$$\left. \begin{aligned} \langle T_e \rangle &= -E \\ \langle V \rangle &= 2E \end{aligned} \right\} \quad (1-72a)$$

(1—70a) 式和 (1—72a) 是在量子化学计算中常用的 Virial 定理表达式。

## 1.11 Hellmann-Feynman 定理

**Hellmann-Feynman 定理** 在分子体系中, 作用在原子核上的力等于体系总能量对这个核的梯度的负值。

在 Born-Oppenheimer 近似下, 分子体系中电子的 Schrödinger 方程由 (1—22) 式给出,

$$(\mathbf{T}_{e,1} + \mathbf{V}_{e,1} + \mathbf{V}_{n,n}) \psi_{e,1} = E' \psi_{e,1} \quad (1-22)$$

在给定的分子构型下,  $E'$  和  $\mathbf{V}_{n,n}$  都是常数; 在分子构型改变时,  $E'$  和  $\mathbf{V}_{n,n}$  也随之改变, 即  $E'$  和  $\mathbf{V}_{n,n}$  都是诸原子核坐标  $\mathbf{R}$  的函数, 因而可令

$$\begin{aligned} \mathbf{V}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \mathbf{V}_{e,1} + \mathbf{V}_{n,n} \\ E' &= E(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

式中  $\mathbf{R}$  和  $\mathbf{r}$  分别表示原子核和电子的坐标。在原子单位下，电子的动能算符为

$$\mathbf{T}_{e,l} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2$$

可将 (1—22) 式写成

$$\mathbf{H}\Psi = E(\mathbf{R})\Psi \quad (1-73)$$

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \mathbf{V}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1-74)$$

我们已经去掉了  $\Psi_{e,l}$  的下标  $e,l$ 。设  $\Psi$  是归一化的波函数，即

$$\int \Psi^* \Psi d\mathbf{v} = 1 \quad (1-75)$$

将上式对核  $\alpha$  的坐标的  $x$  分量求偏微商，得

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left[ \int \Psi^* \Psi d\mathbf{v} \right] &= 0 \\ \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial x_\alpha} \Psi d\mathbf{v} + \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x_\alpha} d\mathbf{v} &= 0 \end{aligned} \quad (1-76)$$

由 (1—73) 式和 (1—75) 式，可得表达式

$$E(\mathbf{R}) = \int \Psi^* \mathbf{H} \Psi d\mathbf{v} \quad (1-77)$$

将上式对  $x_\alpha$  求偏微商，得

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial x_\alpha} &= \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial x_\alpha} \mathbf{H} \Psi d\mathbf{v} + \int \Psi^* \mathbf{H} \frac{\partial \Psi}{\partial x_\alpha} d\mathbf{v} \\ &+ \int \Psi^* \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial x_\alpha} \Psi d\mathbf{v} \end{aligned} \quad (1-78)$$

上式第一个积分为

$$\int \frac{\partial \Psi^*}{\partial x_\alpha} \mathbf{H} \Psi d\mathbf{v} = E(\mathbf{R}) \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial x_\alpha} \Psi d\mathbf{v}$$

因为上式的积分是对电子坐标进行的，所以  $E(\mathbf{R})$  移到了积分号外

面。因为  $\mathbf{H}$  是厄米算符，所以 (1—78) 式的第二个积分为

$$\int \Psi^* \mathbf{H} \frac{\partial \Psi}{\partial x_a} d\mathbf{v} = \int (\mathbf{H}\Psi)^* \frac{\partial \Psi}{\partial x_a} d\mathbf{v} = E(\mathbf{R}) \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x_a} d\mathbf{v}$$

将以上两式相加，再由 (1—76) 式，得

$$\begin{aligned} & \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial x_a} \mathbf{H} \Psi d\mathbf{v} + \int \Psi^* \mathbf{H} \frac{\partial \Psi}{\partial x_a} d\mathbf{v} \\ &= E(\mathbf{R}) \left[ \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial x_a} \Psi d\mathbf{v} + \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x_a} d\mathbf{v} \right] = 0 \end{aligned}$$

于是 (1—78) 式变为

$$\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial x_a} = \int \Psi^* \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial x_a} \Psi d\mathbf{v} \quad (1-79)$$

在 Born-Oppenheimer 近似下， $\mathbf{H}$  中的动能部分  $\sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2$ ，只与电子坐标有关，与核坐标无关。所以

$$\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial x_a} = \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial x_a} \quad (1-80)$$

由此可得

$$\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial x_a} = \int \Psi^* \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial x_a} \Psi d\mathbf{v} \equiv \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial x_a} \right| \Psi \right\rangle$$

同理可得

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial y_a} &= \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial y_a} \right| \Psi \right\rangle \\ \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial z_a} &= \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial z_a} \right| \Psi \right\rangle \end{aligned}$$

综合以上三式，得

$$\nabla_a E(\mathbf{R}) = \langle \Psi | \nabla_a \mathbf{V} | \Psi \rangle \equiv \langle \nabla_a \mathbf{V} \rangle \quad (1-81)$$

作用在第  $\alpha$  个核上的力为

$$\langle \mathbf{F}_a \rangle = -\langle \nabla_a \mathbf{V} \rangle = -\nabla_a E(\mathbf{R}) \quad (1-82)$$

这就是 Hellmann-Feynman 定理的表达式。由上式可知, 从体系总能量的梯度可以直接确定作用在每个原子核上的力。

在多原子体系中, 因为

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{x}_a} = -\frac{\partial \mathbf{V}_{e,1}}{\partial \mathbf{x}_a} + \frac{\partial \mathbf{V}_{e,2}}{\partial \mathbf{x}_a}$$

由 (1-20) 式, 得

$$-\frac{\partial \mathbf{V}_{e,1}}{\partial \mathbf{x}_a} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_a} \left( -\sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^v \frac{Z_a}{r_{ai}} \right)$$

上式用的是原子单位, 并用到了 (1-20) 式中的第二项与核坐标无关的事实。式中的  $r_{ai}$  为

$$r_{ai} = \sqrt{(x_i - x_a)^2 + (y_i - y_a)^2 + (z_i - z_a)^2}$$

所以

$$\frac{\partial}{\partial x_a} \left( \frac{1}{r_{ai}} \right) = -\frac{1}{r_{ai}^3} \frac{\partial r_{ai}}{\partial x_a} = \frac{x_i - x_a}{r_{ai}^3} \quad (1-83A)$$

得

$$\frac{\partial \mathbf{V}_{e,1}}{\partial \mathbf{x}_a} = -\sum_{i=1}^N \frac{x_i - x_a}{r_{ai}^3} Z_a \quad (1-83)$$

由 (1-18) 式, 同样采用原子单位, 得

$$\frac{\partial \mathbf{V}_{e,2}}{\partial \mathbf{x}_a} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_a} \left( \sum_{\alpha > \beta=1}^v \sum_{\beta=1}^v \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \right)$$

其中

$$R_{\alpha\beta} = \sqrt{(x_\beta - x_\alpha)^2 + (y_\beta - y_\alpha)^2 + (z_\beta - z_\alpha)^2}$$

所以

$$\frac{\partial}{\partial x_a} \left( \frac{1}{R_{\alpha\beta}} \right) = -\frac{1}{R_{\alpha\beta}^3} \frac{\partial R_{\alpha\beta}}{\partial x_a} = \frac{x_\beta - x_\alpha}{R_{\alpha\beta}^3} \quad (1-84A)$$

得

$$\frac{\partial \mathbf{V}_{e,2}}{\partial \mathbf{x}_a} = \sum_{\beta (\neq \alpha)}^v \frac{x_\beta - x_\alpha}{R_{\alpha\beta}^3} Z_\alpha Z_\beta \quad (1-84)$$

由 (1-83) 式和 (1-84) 式, 得

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial x_\alpha} = \sum_{\beta (\neq \alpha)}^v \frac{x_\beta - x_\alpha}{R_{\alpha\beta}^3} Z_\alpha Z_\beta - \sum_{i=1}^N \frac{x_i - x_\alpha}{r_{\alpha i}^3} Z_\alpha \quad (1-85)$$

同理可得

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial y_\alpha} \text{ 和 } \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial z_\alpha}$$

的表达式。将这些表达式综合起来, 得

$$\nabla_\alpha \mathbf{V} = \sum_{\beta (\neq \alpha)}^i \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}^3} \mathbf{R}_{\alpha\beta} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}^3} \mathbf{r}_{\alpha i} \quad (1-86)$$

式中  $R_{\alpha\beta}$  是核  $\alpha$  和核  $\beta$  之间的距离,  $\mathbf{R}_{\alpha\beta}$  是相应的始自核  $\alpha$  的向量,  $r_{\alpha i}$  和  $\mathbf{r}_{\alpha i}$  的意义与  $R_{\alpha\beta}$  和  $\mathbf{R}_{\alpha\beta}$  相同, 只是  $i$  表示电子。由 (1-86) 式, 得

$$\begin{aligned} \langle \nabla_\alpha \mathbf{V} \rangle &= \int \Psi^* \left[ \sum_{\beta (\neq \alpha)}^v \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}^3} \mathbf{R}_{\alpha\beta} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}^3} \mathbf{r}_{\alpha i} \right] \Psi d\mathbf{v} \\ &= \sum_{\beta (\neq \alpha)}^v \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}^3} \mathbf{R}_{\alpha\beta} - \sum_{i=1}^N \int \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}^3} \mathbf{r}_{\alpha i} |\Psi|^2 d\mathbf{v} \end{aligned}$$

因  $\Psi$  是归一化的, 且积分是对所有电子坐标进行的, 即  $d\mathbf{v} = dv_1 dv_2 \cdots dv_N$ , 所以上式的第一项积分可以直接写出。下面考虑第二项积分。当交换两个电子坐标时,  $\Psi$  是反对称的, 所以上式第二项求和中的每一个积分都是相等的, 即

$$- \sum_{i=1}^N \int \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}^3} \mathbf{r}_{\alpha i} |\Psi|^2 d\mathbf{v} = -N \int \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha 1}^3} \mathbf{r}_{\alpha 1} |\Psi|^2 d\mathbf{v}$$

由波函数的统计解释可知

$$\int |\Psi|^2 dv_1 dv_2 \cdots dv_N = \rho_1(\mathbf{r}_1) \quad (1-87)$$

代表电子 1 的几率密度, 乘以电子数目  $N$  即是总的电子几率密度, 即

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N\rho_1(\mathbf{r}_1) = N \int |\Psi|^2 dv_2 dv_3 \cdots dv_N$$

由此得

$$\langle \nabla_\alpha \mathbf{V} \rangle = \sum_{\beta (\neq \alpha)}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}^3} \mathbf{R}_{\alpha\beta} - \int \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha 1}^3} \mathbf{r}_{\alpha 1} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (1-88)$$

去掉上式中的下标 1，最后得到作用在核  $\alpha$  上的力为

$$\mathbf{F}_\alpha = -\langle \nabla_\alpha \mathbf{V} \rangle = - \sum_{\beta (\neq \alpha)}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}^3} \mathbf{R}_{\alpha\beta} + \int \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha}^3} \mathbf{r}_\alpha \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1-89)$$

式中  $r_\alpha$  是核  $\alpha$  到空间点的距离， $\mathbf{r}_\alpha$  是相应的始自核的向量，积分是对整个空间进行的。上式中的第一项为所有其它核对核  $\alpha$  Coulomb 斥力的和，第二项为所有电子对核  $\alpha$  Coulomb 引力的和，它由体系的电子密度  $\rho$  所决定。因此，Hellmann-Feynman 定理也称为静电定理。

当分子体系处于平衡状态时，作用在各个原子核上的力都等于零，即

$$- \sum_{\beta (\neq \alpha)}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}^3} \mathbf{R}_{\alpha\beta} + \int \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha}^3} \mathbf{r}_\alpha \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (1-90)$$

由此可以讨论  $\rho(\mathbf{r})$  以及分子体系的一些性质。

## 参 考 文 献

- [1] 唐敖庆，杨忠志，李前树，《量子化学》，科学出版社(1982)。
- [2] Slater, J. C., "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 1, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1963)。
- [3] Levine, I. N., "Quantum Chemistry", Allyn and Bacon, Inc. (1974)。中译本：宁世光，余敬曾，刘尚长译，《量子化学》，人民教育出版社 (1981)。
- [4] 波普尔，J. A.，贝弗里奇，D. L. 著，江元生译，《分子轨道近似方法理论》，科学出版社 (1976)。
- [5] 科顿，F. A. 著，刘春万，游效曾，赖伍江译，《群论在化学中的应用》，科学出版社 (1975)。
- [6] Richards, W. G. and Horsley, J. A., "Ab initio Molecular Orbital Calculations for Chemists", Clarendon Press, Oxford (1970)。

## 第二章 自洽场分子轨道理论

Hartree-Fock 自洽场分子轨道理论是目前各种分子轨道计算方法的基本理论,  $X_\alpha$  方法也是在这一理论的基础上发展起来的, 因此在讨论  $X_\alpha$  方法之前, 先讨论 Hartree-Fock 自洽场理论是必要的。本章先从简单的例子入手, 引出分子轨道理论的主要内容, 进而导出 Hartree-Fock-Roothaan 方程, 并把这一方程应用于处理闭壳层体系和开壳层体系; 最后讨论从头计算和一些半经验的计算方法。

### 2.1 分子轨道

本节主要处理三个简单体系, 写出其 Coulomb 积分和交换积分, 导出总能量的表达式并推广到一般体系。最后讨论分子积分的展开及双原子分子的一般 LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 方法。

从第一章的讨论中可以知道, 分子的波函数  $\Psi$  是单电子波函数 (分子轨道) 的乘积, 且构成反对称的 Slater 行列式

$$\Psi = |\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_n|$$

而每个分子轨道  $\phi_i$  本身又都是某些基函数 (一般为原子轨道)  $\chi_i$  的线性组合

$$\phi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k$$

从而把解 Schrödinger 方程问题化为解久期方程问题, 归结为计算由原子轨道组成的矩阵元。下面举几个简单例子。



## 1. 氢分子离子 $H_2^+$

在 Born-Oppenheimer 近似下, 其电子的 Schrödinger 方程为

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B}\right)\psi = \epsilon^N \psi$$

式中  $r_A$  和  $r_B$  分别表示电子到核  $A$  和  $B$  的距离。  $H_2^+$  中只有一个电子, 因此分子轨道  $\phi$  和分子体系的波函数  $\psi$  没有区别。采用两个氢的原子轨道 ( $1s_A$  和  $1s_B$ ) 的线性组合来表示分子轨道, 即所谓 LCAO 方法, 得

$$\phi = c_1 1s_A + c_2 1s_B$$

其久期方程为

$$\left. \begin{aligned} (H_{11} - \epsilon^N S_{11})c_1 + (H_{12} - \epsilon^N S_{12})c_2 &= 0 \\ (H_{21} - \epsilon^N S_{21})c_1 + (H_{22} - \epsilon^N S_{22})c_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-1)$$

式中  $H_{ij}$  和  $S_{ij}$  的意义见 (1-53) 式, 且  $H_{11} = H_{22}$ ,  $S_{12} = S_{21} = S$ , 设  $1s_A$  和  $1s_B$  是归一化的, 于是  $S_{11} = S_{22} = 1$ 。解方程 (2-1), 得

$$\begin{aligned} \epsilon_{1\sigma_g}^N &= \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S}, \quad \phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(1s_A + 1s_B) = 1\sigma_g \\ \epsilon_{1\sigma_u}^N &= \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}, \quad \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(1s_A - 1s_B) = 1\sigma_u \end{aligned} \quad (2-2)$$

符号  $1\sigma_g$  和  $1\sigma_u$  的引入是由于对称性的原因, 以后再予以解释。 $\epsilon_{1\sigma_g}^N$  是基态能量, 对应的  $1\sigma_g$  是基态波函数。当电子处于基态时,  $H_2^+$  体系的电子总能量为

$$\begin{aligned} \epsilon_{1\sigma_g}^N &= \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} \\ &= \frac{1}{1 + S} \left[ \int 1s_A \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right) 1s_A dv \right. \end{aligned}$$

$$+ \int 1s_A \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right) 1s_B dv \Big]$$

如果把  $1s_A$  和  $1s_B$  选成是氢原子 Schrödinger 方程的解, 即

$$1s_A = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A} \quad \text{和} \quad 1s_B = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B}$$

将  $1s_A$  和  $1s_B$  代到能量  $\epsilon_{1\sigma_g}^N$  的表达式, 算出各个积分, 便得到了体系的能量。

## 2. 氢分子 $H_2$

$H_2^+$  只有一个电子, 是一个特别的例子。更典型的例子是  $H_2$ , 其电子的 Schrödinger 方程为

$$\underbrace{\left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} \right)}_{H_1^N} + \underbrace{\left( -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} \right)}_{H_2^N} + \frac{1}{r_{12}} \Big) \Psi(1, 2) = E \Psi(1, 2) \quad (2-3)$$

式中下标 1 和 2 表示两个电子,  $A$  和  $B$  表示两个核。由  $H_2^+$  的 Schrödinger 方程可以看出,  $H_1^N$  和  $H_2^N$  实际上是两个  $H_2^+$  的 Hamilton 算符。可将 (2-3) 式重写成

$$H \Psi(1, 2) = E \Psi(1, 2) \quad (2-4)$$

$$H = H_1^N + H_2^N + \frac{1}{r_{12}} \quad (2-5)$$

如果忽略  $\frac{1}{r_{12}}$ , 则

$$H = H_1^N + H_2^N$$

按照轨道近似,  $\Psi(1, 2)$  可以表示成 Slater 行列式的形式

$$\Psi(1, 2) = |\phi_1 \phi_2|$$

式中  $\phi_1$  和  $\phi_2$  是单电子波函数, 满足方程

$$H^N \phi = \epsilon^N \phi$$

式中  $\phi$  为原子轨道的线性组合, 可以象  $H_2^+$  那样, 简单地取

$$\phi = c_1 1s_A + c_2 1s_B$$

也可以将  $\phi$  表示成多个原子轨道的线性组合

$$\phi = c_1 1s_A + c_2 1s_B + c_3 2s_A + c_4 2s_B + \dots$$

不管  $\phi$  取哪种形式, 总可以象解  $H_2^+$  那样解出一系列能级和轨道, 如  $\epsilon_{1\sigma_g}^N$  和  $1\sigma_g$ ,  $\epsilon_{1\sigma_u}^N$  和  $1\sigma_u$ , 其中  $1\sigma_g$  是最低能级  $\epsilon_{1\sigma_g}^N$  所对应的轨道,  $1\sigma_u$  是第一激发态能级  $\epsilon_{1\sigma_u}^N$  所对应的轨道。

基态  $H_2$  中的两个电子将占据  $1\sigma_g$  轨道, 且自旋相反, 电子组态为  $1\sigma_g^2$ , 反对称的波函数为

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\sigma_g(1) & 1\sigma_g(2) \\ 1\bar{\sigma}_g(1) & 1\bar{\sigma}_g(2) \end{vmatrix} = |1\sigma_g 1\bar{\sigma}_g| \quad (2-6)$$

由于  $H_2$  中两个电子的静电排斥能的存在, 基态  $H_2$  的电子总能量  $E$  将不等于轨道能量的二倍  $2\epsilon_{1\sigma_g}^N$ 。我们下面推导  $E$  的表达式。

设  $\Psi(1, 2)$  和  $1\sigma_g$  都是归一化的, 由 (2-4) 式得

$$E = \int \Psi^* \mathbf{H} \Psi d\tau \equiv \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle$$

将 (2-5) 式和 (2-6) 式代入到上式中, 展开行列式, 得

$$E = \frac{1}{2} \left\langle \begin{vmatrix} 1\sigma_g(1) 1\bar{\sigma}_g(2) & -1\sigma_g(2) 1\bar{\sigma}_g(1) \end{vmatrix} \mathbf{H}_1^N + \mathbf{H}_2^N + \right. \\ \left. + \frac{1}{r_{12}} \begin{vmatrix} 1\sigma_g(1) 1\bar{\sigma}_g(2) & -1\sigma_g(2) 1\bar{\sigma}_g(1) \end{vmatrix} \right\rangle$$

将上式展开, 总共有12项积分, 第一项为

$$\begin{aligned} & \langle 1\sigma_g(1) 1\bar{\sigma}_g(2) | \mathbf{H}_1^N | 1\sigma_g(1) 1\bar{\sigma}_g(2) \rangle \\ &= \int 1\sigma_g^*(1) \mathbf{H}_1^N 1\sigma_g(1) d\tau_1 \int 1\bar{\sigma}_g^*(2) 1\bar{\sigma}_g(2) d\tau_2 \\ &= \underbrace{\int 1\sigma_g^*(1) \mathbf{H}_1^N 1\sigma_g(1) d\tau_1}_{\epsilon_{1\sigma_g}^N} \underbrace{\int \alpha^*(1) \alpha(1) dm_{11}}_1 \times \end{aligned}$$

$$\times \underbrace{\int 1\sigma_z^*(2) 1\sigma_z(2) dv_2}_1 \underbrace{\int \beta^*(2) \beta(2) dm_{1z}}_1 = \epsilon_{1\sigma_z}^N$$

上式用到了  $\alpha, \beta$  和  $1\sigma_z$  的归一化条件, 以及  $1\sigma_z$  满足单电子 Schrödinger 方程的条件, 即

$$H_1^N 1\sigma_z = \epsilon_{1\sigma_z}^N 1\sigma_z \quad (2-7)$$

同理可得

$$\langle 1\sigma_z(1) 1\bar{\sigma}_z(2) | H_2^N | 1\sigma_z(1) 1\bar{\sigma}_z(2) \rangle = \epsilon_{1\sigma_z}^N$$

类似这样的积分共有四项, 总共是  $4\epsilon_{1\sigma_z}^N$ . 还有四项交叉项积分, 如

$$\begin{aligned} & \langle 1\sigma_z(1) 1\bar{\sigma}_z(2) | H_1^N | 1\sigma_z(2) 1\bar{\sigma}_z(1) \rangle \\ &= \int 1\sigma_z^*(1) H_1^N 1\sigma_z(1) dv_1 \underbrace{\int \alpha^*(1) \beta(1) dm_{1z}}_0 \times \\ & \quad \times \int 1\sigma_z^*(2) 1\sigma_z(2) dv_2 \underbrace{\int \beta^*(2) \alpha(2) dm_{1z}}_0 \end{aligned}$$

由于自旋波函数的正交性, 使得这四项积分全部等于零。与  $\frac{1}{r_{12}}$

有关的积分也有四项, 其中两项交叉项积分, 由于自旋波函数的正交性而等于零, 剩下两项含  $\frac{1}{r_{12}}$  的积分相等, 其中一项为

$$\begin{aligned} & \left\langle 1\sigma_z(1) 1\bar{\sigma}_z(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_z(1) 1\bar{\sigma}_z(2) \right\rangle \\ &= \int 1\sigma_z^*(1) 1\sigma_z^*(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_z(1) 1\sigma_z(2) dv_1 dv_2 \times \\ & \quad \times \int \alpha^*(1) \alpha(1) dm_{1z} \int \beta^*(2) \beta(2) dm_{1z} = J_{1\sigma_z 1\sigma_z} \end{aligned}$$

上式中因自旋波函数是归一化的, 所以

$$\begin{aligned} J_{1\sigma_g 1\sigma_g} &= \int 1\sigma_g^*(1) 1\sigma_g^*(2) \frac{1}{r_{12}} 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) dv_1 dv_2 \\ &= \int |1\sigma_g(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |1\sigma_g(2)|^2 dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (2-8)$$

显然,  $J_{1\sigma_g 1\sigma_g}$  表示相距  $r_{12}$  的两个电子的电子云之间的 Coulomb 相互作用, 因此称  $J_{1\sigma_g 1\sigma_g}$  为 Coulomb 积分。

综合上面的结果, 得到基态  $H_2$  的总能量:

$$E(H_2, {}^1\Sigma_g^+) = \frac{1}{2} (4\epsilon_{1\sigma_g}^N + 2J_{1\sigma_g 1\sigma_g}) = 2\epsilon_{1\sigma_g}^N + J_{1\sigma_g 1\sigma_g}$$

即总能量为假定其它电子不存在时每个电子能量的和再加上电子之间的 Coulomb 积分。对于多电子体系, 求总能量的方法是相同的, 但随着电子数目的增加, 积分的数目也大幅度增加。

### 3. $H_2$ 的三重态

基态  $H_2({}^1\Sigma_g^+)$  的电子组态为  $1\sigma_g^2$ , 如果把其中一个电子激发到  $1\sigma_u$  轨道, 使两个电子具有相同的自旋, 其电子组态为  $1\sigma_g 1\sigma_u$ , 这是一个三重态, 光谱符号为  ${}^3\Sigma_u^+$ , 波函数为

$$\Psi = |1\sigma_g 1\sigma_u|$$

电子总能量为

$$\begin{aligned} E({}^3\Sigma_u^+) &= \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\langle 1\sigma_g(1) 1\sigma_u(2) - 1\sigma_u(1) 1\sigma_g(2) \right. \\ &\quad \left. \left[ \mathbf{H}_1^N + \mathbf{H}_2^N + \frac{1}{r_{12}} \right] 1\sigma_g(1) 1\sigma_u(2) - 1\sigma_u(1) 1\sigma_g(2) \right\rangle \end{aligned}$$

仿照基态  $H_2$  的作法, 展开上式的积分, 就会发现上式中的大部分积分与基态  $H_2$  的积分相同, 但含有  $\frac{1}{r_{12}}$  的交叉项的积分由于自旋相同而不再等于零。

$$\begin{aligned}
& \left\langle 1\sigma_g(1)1\sigma_u(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_g(2)1\sigma_u(1) \right\rangle \\
&= \int 1\sigma_g^*(1)1\sigma_u^*(2) \frac{1}{r_{12}} 1\sigma_g(2)1\sigma_u(1) dv_1 dv_2 \times \\
&\quad \times \int \alpha^*(1)\alpha(1) dm_{1,1} \int \alpha^*(2)\alpha(2) dm_{1,2} = K_{1\sigma_g 1\sigma_u}
\end{aligned}$$

显然

$$\begin{aligned}
K_{1\sigma_g 1\sigma_u} &= \int 1\sigma_g^*(1)1\sigma_u^*(2) \frac{1}{r_{12}} 1\sigma_g(2)1\sigma_u(1) dv_1 dv_2 \\
&= \int 1\sigma_g^*(1)1\sigma_u(1) \frac{1}{r_{12}} 1\sigma_u^*(2)1\sigma_g(2) dv_1 dv_2 \quad (2-9)
\end{aligned}$$

$K_{1\sigma_g 1\sigma_u}$  称为交换积分。由上式可知，在交换积分中，每个电子处在不同的轨道上，因而  $K_{1\sigma_g 1\sigma_u}$  并不表示简单的静电排斥能，而是一种量子效应，是由表征电子全同性的反对称波函数引起的。于是  $H_2$  三重态的能量为

$$E(H_2, {}^3\Sigma_g^+) = \epsilon_{1\sigma_g}^N + \epsilon_{1\sigma_u}^N + J_{1\sigma_g 1\sigma_u} - K_{1\sigma_g 1\sigma_u}$$

到现在为止，我们得到了  $H_2$  的基态和三重态的电子总能量的表达式，可以把这种能量表达式的形式推广到一般的分子体系。对于含有多个电子的体系，其电子总能量为：假定其它电子不存在时的单电子能量之和，加上每对电子的 Coulomb 积分，减去具有相同自旋的每对电子的交换积分。

由  $H_2$  三重态的能量表达式可知，交换积分的存在能使总能量降低，而这种交换积分只有电子具有相同自旋时才会出现。因此，在条件允许的情况下，电子将倾向于保持自旋平行，这种倾向构成了 Hund 规则的基础。

#### 4. 分子积分的展开及双原子分子的一般 LCAO 方法

在上面的三个例子中所得到的总能量表达式，其中的各个积分都是用分子轨道表示的，如  $J_{1\sigma_g 1\sigma_u}$  和  $K_{1\sigma_g 1\sigma_u}$  等。如果将

这些分子轨道表示成原子轨道的线性组合，并用某种方法确定其组合系数，则这些分子轨道的积分便全部转化为原子轨道的积分，计算出各个原子轨道的积分之后，便得到了体系的总能量。在这个计算过程中，得到精确的原子轨道线性组合系数是很重要的。在  $H_2^+$  的例子中，我们曾用变分法得到了这些系数。在分子轨道的计算中，最常用的方法是自洽场 (SCF) 方法，用自洽场方法所得到的原子轨道组合系数精确可靠，由此得到的能量也与实验符合得较好。本章的主要内容是介绍自洽场方法，在介绍自洽场方法之前，我们先简要地讨论一下一般双原子分子。

对于  $H_2$  和  $H_2^+$ ，我们曾用两个氢原子轨道  $1s_A$  和  $1s_B$  组合成两个分子轨道

$$1\sigma_g \sim 1s_A + 1s_B \text{ 和 } 1\sigma_u \sim 1s_A - 1s_B$$

对于一般双原子分子，如 CO，可以仿照上面的方法，用 C 原子的  $1s, 2s, 2p, \dots$  和 O 原子的  $1s, 2s, 2p, \dots$  组合成一系列分子轨道

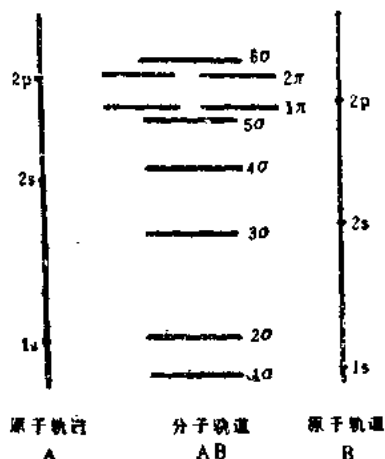


图 2.1

$1\sigma, 2\sigma, \dots$ 。图 2.1 表示了一般双原子分子 AB，其分子轨道与原子轨道之间的关系。在不违反 Pauli 原理的条件下，AB 分子中的电子将占据较低的分子轨道。如 CO 的基电子组态为

$$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^4$$

其波函数是 14 阶的 Slater 行列式。其中每个分子轨道都是原子轨道的线性组合 (LCAO)。

双原子分子轨道符号用  $\sigma, \pi$  表示，有时并带有下标  $g, u$ ，其意义

如下：如果轨道对键轴呈圆柱形对称，则为  $\sigma$  轨道；如果轨道通过键轴有一个节面，则为  $\pi$  轨道。如果同核双原子分子轨道经

对称中心反演不改变符号，则轨道下标记为  $g$ ；改变符号则记为  $u$ 。

双原子分子的  $\pi$  轨道是二重简并轨道，如取  $Z$  轴为双原子分子的键轴，则  $CO$  的  $1\pi$  轨道包含

$$\pi_x \sim 2p_x^o + 2p_x^e \quad \text{和} \quad \pi_y \sim 2p_y^o + 2p_y^e$$

轨道。在实际计算中，常将简并轨道组合成复数形式

$$\pi^+ = \pi_x + \pi_y i \quad \text{和} \quad \pi^- = \pi_x - \pi_y i$$

分别含有因子  $e^{+i\phi}$  和  $e^{-i\phi}$ 。在计算双原子分子  $\pi$  轨道的积分时，为了区别两种类型的积分

$$e^{i\phi} \cdot e^{i\phi} = e^{2i\phi} \quad \text{或} \quad e^{i\phi} \cdot e^{-i\phi} = e^0$$

通常标以 2 或 0，如

$$\begin{aligned} J_{1\pi,1}^0 &= \int 1\pi^{+*}(1) 1\pi^+(1) \frac{1}{r_{12}} 1\pi^{+*}(2) 1\pi^+(2) dv_1 dv_2 \\ &\equiv (1\pi^+ 1\pi^+ | 1\pi^+ 1\pi^+) \end{aligned}$$

因为  $1\pi^{+*}(1) = 1\pi^-(1)$  和  $1\pi^{+*}(2) = 1\pi^-(2)$ ，所以上式标以  $J_{1\pi,1}^0$ ，再如

$$\begin{aligned} K_{2\pi,2}^2 &= \int 2\pi^{+*}(1) 1\pi^-(1) \frac{1}{r_{12}} 1\pi^{+*}(2) 2\pi^+(2) dv_1 dv_2 \\ &\equiv (2\pi^+ 1\pi^- | 1\pi^- 2\pi^+) \end{aligned}$$

其中  $(2\pi^+ 1\pi^- | 1\pi^- 2\pi^+)$  是常用的含有  $\frac{1}{r_{12}}$  的积分表示符号，并不只限于  $\pi$  轨道的积分。

## 2.2 Hartree-Fock 方程

在上节推导  $H_2$  三重态能量表示式时，我们得到了多电子体系电子总能量的一般表达式：假定其它电子不存在时的单电子能



量之和，加上每对电子的 Coulomb 积分，减去具有相同自旋的每对电子的交换积分。对于含有  $\nu$  个原子核和  $N$  个电子的体系，并假定可以用单个 Slater 行列式来表示这  $N$  个电子体系的波函数，则电子总能量为

$$\begin{aligned}
 E = & \sum_i \int \phi_i^*(1) \mathbf{H}_1^N \phi_i(1) dv_1 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2) \phi_i(2) dv_1 dv_2 \\
 & - \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(2) \phi_j(2) dv_1 dv_2, \quad (2-10)
 \end{aligned}$$

式中  $\phi_i$  和  $\phi_j$  表示占据的分子轨道； $\Sigma$  表示求和遍及所有电子； $\Sigma'$  表示求和遍及所有自旋相同的电子，因子  $\frac{1}{2}$  是因为每对电子都计算了两次。算符  $\mathbf{H}_1^N$  定义为

$$\mathbf{H}_1^N = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\nu} \frac{Z_{\nu}}{r_{\nu 1}} \quad (2-11)$$

即为单电子的动能算符加上单电子与诸原子核的 Coulomb 作用势。另外，我们要求所有的分子轨道都是正交归一化的，即满足条件

$$\int \phi_i^*(1) \phi_j(1) dv_1 = \delta_{ij} \quad (2-12)$$

根据变分原理，若调整诸分子轨道  $\phi_i$ ，使电子总能量  $E$  取极小值，则  $N$  个电子体系的波函数将是较好的近似波函数，这组  $\phi_i$  就是较好的近似轨道。欲求  $E$  的极小值，则  $E$  对  $\phi_i$  的变分要等于零，加上条件 (2-12) 式，就成为一个条件极值的问题。根据 Lagrange 不定乘子求条件极值的方法，应有

$$\delta \left\{ E + \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left( \delta_{ij} - \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) dv_1 \right) \right\} = 0 \quad (2-13)$$

其中  $\epsilon_{i,l}$  为不定乘子。将上式左边展开, 得

$$\delta E - \sum_{i,l} \epsilon_{i,l} \int [\delta \phi_i^*(1) \phi_l(1) + \phi_i^*(1) \delta \phi_l(1)] dv_1 = 0 \quad (2-14)$$

由 (2-10) 式, 得

$$\begin{aligned} \delta E = & \sum_i \int [\delta \phi_i^*(1) \mathbf{H}_1^N \phi_i(1) + \phi_i^*(1) \mathbf{H}_1^N \delta \phi_i(1)] dv_1 \\ & + \sum_{i,l} \int \left[ \delta \phi_i^*(1) \phi_l(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(2) \phi_l(2) \right. \\ & \quad \left. + \phi_i^*(1) \delta \phi_l(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(2) \phi_l(2) \right] dv_1 dv_2 \\ & - \sum_{i,l} \int \left[ \delta \phi_i^*(1) \phi_l(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(2) \phi_l(2) \right. \\ & \quad \left. + \phi_i^*(1) \phi_l(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(2) \delta \phi_l(2) \right] dv_1 dv_2 \quad (2-15) \end{aligned}$$

将 (2-15) 式代入到 (2-14) 式中, 因 (2-14) 式的左边等于零, 则  $\delta \phi_i^*(1)$  的系数应等于零, 即

$$\begin{aligned} & \mathbf{H}_1^N \phi_i(1) + \sum_l \int \phi_l(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(2) \phi_l(2) dv_2 \\ & - \sum_l \int \phi_l(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(2) \phi_l(2) dv_2 - \sum_l \epsilon_{i,l} \phi_l(1) \\ & = 0 \end{aligned} \quad (2-16)$$

$\epsilon_{i,l}$  的选取应当使  $\phi_l$  满足正交性, 一种选法是

$$\epsilon_{i,l} = \delta_{i,l} \epsilon_i^{\text{HF}} \quad (2-17)$$

结合 (2-16) 式和 (2-17) 式, 即得到 Hartree-Fock 方程:

$$\begin{aligned} & \left[ \mathbf{H}_1^N + \sum_l \int \phi_l^*(2) \phi_l(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 \right] \phi_i(1) \\ & - \sum_l \int \left[ \phi_l^*(2) \phi_l(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 \right] \phi_l(1) = \epsilon_i^{\text{HF}} \phi_i(1) \quad (2-18) \end{aligned}$$

也可以将 Hartree-Fock 方程写成简单的形式

$$\mathbf{h}^{HF} \phi_i(1) = \epsilon_i^{HF} \phi_i(1) \quad (2-19)$$

$\mathbf{h}^{HF}$  为 Hartree-Fock 算符

$$\mathbf{h}^{HF} = \mathbf{H}_1^N + \sum_i \mathbf{J}_i - \sum_i' \mathbf{K}_i \quad (2-20)$$

$\mathbf{J}_i$  和  $\mathbf{K}_i$  分别为 Coulomb 算符和交换算符，其定义为

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}_i \phi_i(1) &= \left[ \phi_i^*(2) \phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 \right] \phi_i(1) \\ \mathbf{K}_i \phi_i(1) &= \left[ \phi_i^*(2) \phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 \right] \phi_i(1) \end{aligned} \right\} \quad (2-21)$$

$\mathbf{J}$  和  $\mathbf{K}$  算符不同于  $J$  和  $K$  积分，前者只有单一下标，而后者有两个下标。

为了得到分子轨道  $\phi_i$ ，须求解 Hartree-Fock 方程(2-19)，但  $\mathbf{h}^{HF}$  含有  $\mathbf{J}_i$  和  $\mathbf{K}_i$ ，是由待求的  $\phi_i$  定义的，因此，需要用叠代的方法解 Hartree-Fock 方程，即先假定一组试探轨道  $\phi_i^{(1)}$ ，用  $\phi_i^{(1)}$  写出  $\mathbf{h}^{HF(1)}$ ，解 Hartree-Fock 方程得出一组新轨道  $\phi_i^{(2)}$ ，再用  $\phi_i^{(2)}$  写出新的  $\mathbf{h}^{HF(2)}$ ，再解 Hartree-Fock 方程，得到一组更新的  $\phi_i^{(3)}$ ，…这个叠代过程反复进行，直到进一步叠代时，轨道的变化已经很小（在给定的误差范围之内）为止。这时就称这些轨道与它们所产生的势场自洽，这种方法称为自洽场 (Self-Consistent Field, 略作 SCF) 方法。

如果不考虑波函数的反对称性，将  $N$  个电子体系的波函数简单地写成分子轨道的乘积

$$\Psi = \phi_1(1) \phi_1(2) \cdots \phi_1(N),$$

则电子的总能量表达式中将不会出现交换积分项

$$E = \sum_i \int \phi_i^*(1) \mathbf{H}_1^N \phi_i(1) dv_1$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j \\ i \neq j}} \int |\phi_i(1)|^2 \cdot \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(2)|^2 dv_1 dv_2.$$

重复推导 Hartree-Fock 方程的步骤，可以得到 Hartree 方程：

$$\left[ H_1^N + \sum_{j \neq i} \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \right] \phi_i(1) = \epsilon_i^H \phi_i(1) \quad (2-18A)$$

显然，Hartree 方程也只能用自洽场的方法求解。Hartree 方程虽然比较简单，但因没有考虑电子之间的交换作用能，其计算结果不如 Hartree-Fock 方程的结果准确。

## 2.3 Roothaan 方程

方程 (2-19) 是  $\nu$  个原子核和  $N$  个电子体系的 Hartree-Fock 方程。当  $\nu=1$  时，方程 (2-19) 即是原子体系的 Hartree-Fock 方程。因为原子的势场是球对称的（或近似为球对称的），其 Hartree-Fock 方程可以数值求解，但得到的结果只是 Hartree-Fock 方程的精确解，而不是体系的精确解。这是因为在推导 Hartree-Fock 方程时用了一些近似（我们将在后面讨论这些近似）。Hartree-Fock 方程的精确解（也只能是体系的近似解）称为 Hartree-Fock 极限。

对于分子体系，因其对称性较差，直接求解 Hartree-Fock 方程比较困难，通常是用某些基函数把分子轨道展开，将解 Hartree-Fock 方程问题演变成解 Roothaan 方程问题。下面我们给出 Roothaan 方程的推导，这个推导是不严格的，但比较容易理解。

设  $\chi_n$  为一系列实的基函数，分子轨道  $\phi_i$  可以用这些基函数展开，即

$$\phi_i = \sum_n c_{in} \chi_n \quad (2-22)$$

则 Hartree-Fock 方程为

$$\mathbf{h}^{HF} \sum_n c_{i,n} \chi_n = \epsilon_i^{HF} \sum_n c_{i,n} \chi_n$$

用  $\chi_n$  左乘上式两边, 并在整个空间积分, 得

$$\sum_n c_{i,n} \int \chi_n \mathbf{h}^{HF} \chi_n d\nu = \epsilon_i^{HF} \sum_n c_{i,n} \int \chi_n \chi_n d\nu$$

令

$$\begin{aligned} H_{mn}^{HF} &= \int \chi_n \mathbf{h}^{HF} \chi_m d\nu \\ S_{mn} &= \int \chi_n \chi_m d\nu \end{aligned} \quad (2-23)$$

利用 (2-23) 式, 得

$$\sum_n c_{i,n} (H_{mn}^{HF} - \epsilon_i^{HF} S_{mn}) = 0 \quad (2-24)$$

方程 (2-24) 称为 Roothaan 方程。Roothaan 方程有非零解的条件是其久期行列式为零, 即

$$\det |H_{mn}^{HF} - \epsilon_i^{HF} S_{mn}| = 0. \quad (2-25)$$

如果矩阵元  $H_{mn}^{HF}$  和  $S_{mn}$  都可以直接计算出来, 则可以从 (2-25) 式解出轨道能量  $\epsilon_i^{HF}$ , 将  $\epsilon_i^{HF}$  代入到 (2-24) 式中解出  $c_{i,n}$ , 进而得到分子轨道  $\phi_i$ 。但实际上  $\mathbf{h}^{HF}$  中含有分子轨道  $\phi_i$ , 即含有未知的展开系数  $c_{i,n}$ , 于是  $H_{mn}^{HF}$  中也含有未知的  $c_{i,n}$ , 因此, Roothaan 方程也须叠代求解。

## 2.4 闭壳层体系的计算

闭壳层体系是指体系中的所有电子均按自旋相反的方式进行配对。这就要求体系中含有偶数个电子, 一半是  $\alpha$  电子, 一半是  $\beta$  电子, 每个空间轨道占有两个相反自旋的电子。对于  $N$  个电子的体系, 空间轨道的数目  $n = N/2$ 。

在计算中,选择体系的波函数为自旋算符  $S^2$  和  $S_z$  的本征函数将是方便的。在闭壳层体系中,单个 Slater 行列式可以构成自旋算符的本征函数(自旋的本征值为零,对应一个单重态),所以可用单个 Slater 行列式作为闭壳层体系的波函数。

下面我们将以双原子分子的从头计算为例来讨论计算闭壳层体系的一般方法。所谓从头计算是指对 Roothaan 方程中的所有矩阵元都做精确计算,而不采用任何经验参数。

对闭壳层体系的计算,首先需要确定原子轨道的数目和形式。对双原子分子的从头计算,通常采用 Slater 类型的原子轨道(STO)

$$\chi = r^{\zeta-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2-26)$$

式中  $Y_{lm}$  是球谐函数;  $\zeta$  为轨道指数。如果取分子中的每个原子的内层轨道和价轨道作为基函数来展开分子轨道,则称此基函数的集合为极小基集。原则上,在对称性允许的情况下,基函数的数目越多结果越精确,但计算起来也越麻烦。有时用轨道指数略微不同的两个轨道代替原来的一个 Slater 轨道,这样构成的基函数集合称为双  $\zeta$  基集。双  $\zeta$  基集所包含基的数目增加了,因此计算结果的精确度也相应提高。通过逐渐增加基函数的数目,其计算结果会趋近于 Hartree-Fock 极限。

对于轨道指数  $\zeta$  的选择,理想的作法是把  $\zeta$  取作为变分参数,应用变分原理,调节  $\zeta$  使体系的能量最低。这将是一个多重变分问题,使计算变得更复杂。幸好孤立原子最佳的轨道指数已经被计算出来,在计算分子体系时,可以直接应用这些原子的轨道指数,而不必再重新计算。

在选定原子轨道的种类、数目和轨道指数之后,下一步是选择展开式

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (2-22)$$

的起始系数  $c_{i,n}$ 。大部分从头计算程序都有一个有效的外推功能，通过数次连续叠代，总可以得到一组接近于最后收敛结果的  $c_{i,n}$ 。起始系数选择的指导思想是判断分子轨道中的主要原子轨道成分。例如，在计算 CO 分子时， $1\sigma$  分子轨道的主要成分应该是 O 原子的  $1s$  轨道，因此，这个原子轨道的起始系数可以选为 0.9。

在选定原子轨道的基集和起始系数  $c_{i,n}$  以后，就可以用从头计算的程序用计算机进行计算。计算机输出的最后结果主要包括自洽的展开式系数  $c_{i,n}$ 、轨道能量  $\epsilon_i^{HF}$  及有关的分子积分。

以上就是从头计算的主要步骤。下面以 CO 分子为例来讨论闭壳层分子体系电子总能量的表达式。基态 CO 波函数为

$$\Psi = |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^4| \quad (2-27)$$

电子总能量为

$$E = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle \quad (2-28)$$

其中  $\mathbf{H}$  为电子总的 Hamilton 算符。按照我们前面讨论  $\mathbf{H}$ ，三重态总能量时所得出的一般结论 [见 (2-10) 式]，CO 总能量 (2-28) 式可以展开成为

$$\begin{aligned} E = & \sum_{i=1}^5 2\epsilon_{i\sigma}^N + 4\epsilon_{1\pi}^N + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 (2J - K)_{i\sigma j\sigma} \\ & + \sum_{i=1}^5 (8J - 4K)_{i\sigma i\sigma} + 6J_{1\pi 1\pi}^0 - 2K_{1\pi 1\pi}^2 \end{aligned} \quad (2-29)$$

式中前两项表示当不考虑电子之间相互作用时，14个电子的单电子能量之和；第三项是 5 个  $\sigma$  轨道上的 10 个电子之间的 Coulomb 作用能和交换作用能，其中

$$J_{i\sigma i\sigma} = K_{i\sigma i\sigma} \quad (2-30)$$

从而消掉了不应该存在的表示电子自身作用的积分；(2-29) 式的第四项是  $\pi$  轨道上的 4 个电子和  $\sigma$  轨道上的 10 个电子之间

的 Coulomb 作用能和交换作用能,  $6J_{1\pi,1\pi}^0$  是 4 个  $\pi$  电子之间的 Coulomb 作用能, 因子 6 表示这种相互作用共有 6 项 ( $C_4^2=6$ ),  $2K_{1\pi,1\pi}^2$  表示 4 个  $\pi$  电子之间的交换作用能, 因子 2 表示这种相互作用共有两项 ( $C_4^2+C_4^2=2$ ). 因为  $1\pi$  的简并轨道为  $1\pi^+$  和  $1\pi^-$ , 各占有两个电子, 所以积分  $J_{1\pi,1\pi}^0$  和  $K_{1\pi,1\pi}^2$  中含有上标 0 或 2 (参见 2.1 节).

对于 CO 分子, 由于  $\sigma$  轨道和  $\pi$  轨道的对称性不同, 因而须用两种不同类型的 Hartree-Fock 方程处理. 其中  $\pi$  分子轨道只含有  $\pi$  类型的原子轨道,  $\sigma$  分子轨道只含有  $\sigma$  类型的原子轨道. 尽管如此, 在  $\sigma$  型和  $\pi$  型的 Hartree-Fock 方程中都应包括  $\sigma$  电子和  $\pi$  电子的相互作用项. 对于  $\sigma$  电子, 其 Hartree-Fock 方程为

$$\left\{ H_1^N + \sum_{i=1}^5 (2J - K)_{i\sigma} + 4J_{1\pi}^0 - 2K_{1\pi}^2 \right\} \sigma = \epsilon_{\sigma}^{HF} \sigma \quad (2-31)$$

其中

$$H_1^N = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{8}{r_{e,1}} - \frac{6}{r_{e,2}} \quad (2-32)$$

将  $\sigma$  轨道表示成  $\sigma$  型 Slater 原子轨道的线性组合, 解相应的 Roothaan 方程, 可得一系列  $\sigma$  轨道,  $\sigma$  轨道的数目等于所选取的  $\sigma$  型 Slater 原子轨道的数目. 对于  $\pi$  电子, 其 Hartree-Fock 方程为

$$\left\{ H_1^N + \sum_{i=1}^5 (2J - K)_{i\sigma} + 4J_{1\pi}^0 - K_{1\pi}^2 - K_{1\pi}^0 \right\} \pi = \epsilon_{\pi}^{HF} \pi \quad (2-33)$$

将  $\pi$  轨道表示成  $\pi$  型 Slater 原子轨道的线性组合, 解相应的 Roothaan 方程, 可得一系列  $\pi$  轨道,  $\pi$  轨道的数目等于所选取的  $\pi$  型 Slater 原子轨道的数目.

方程 (2-31) 和 (2-33) 中的 Hartree-Fock 算符  $\mathbf{h}^{HF}$  的



形式是重要的, 因为由  $\mathbf{h}^{HF}$  可以把轨道能量表示出来, 如 CO 分子的  $1\sigma$  轨道能量

$$\begin{aligned}\epsilon_{1\sigma}^{HF} &= \left\langle 1\sigma \left| \mathbf{H}_1^N + \sum_{i=1}^5 (2J - \mathbf{K})_{i\sigma} + 4J_{1\sigma} - 2K_{1\sigma} \right| 1\sigma \right\rangle \\ &= \epsilon_{1\sigma}^N + \sum_{i=1}^5 (2J - K)_{1\sigma i\sigma} + 4J_{1\sigma 1\sigma} - 2K_{1\sigma 1\sigma}\end{aligned}$$

CO 分子轨道能量的一般表达式为

$$\left. \begin{aligned}\epsilon_{i\sigma}^{HF} &= \epsilon_{i\sigma}^N + \sum_{j=1}^5 (2J - K)_{i\sigma j\sigma} + 4J_{i\sigma 1\sigma} - 2K_{i\sigma 1\sigma} \\ \epsilon_{1\pi}^{HF} &= \epsilon_{1\pi}^N + \sum_{j=1}^5 (2J - K)_{1\pi j\pi} + 3J_{1\pi 1\pi}^0 - K_{1\pi 1\pi}^2\end{aligned} \right\} \quad (2-34)$$

在上式中用到了  $J_{1\pi 1\pi}^0 = K_{1\pi 1\pi}^0$ , 且  $\epsilon_{i\sigma}^N = \langle i\sigma | \mathbf{H}_1^N | i\sigma \rangle$  和  $\epsilon_{1\pi}^N = \langle 1\pi | \mathbf{H}_1^N | 1\pi \rangle$ .

这些轨道能量表达式可以用来简化体系总能量的表达式 (2-29)。利用 (2-34) 式  $\epsilon_{i\sigma}^{HF}$  和  $\epsilon_{1\pi}^{HF}$  的表达式, 可将 CO 电子总能量的表达式 (2-29) 化为

$$E = \sum_{i=1}^5 (\epsilon_{i\sigma}^N + \epsilon_{i\sigma}^{HF}) + 2(\epsilon_{1\pi}^N + \epsilon_{1\pi}^{HF}) \quad (2-35)$$

可以把上式推广到一般的闭壳层体系, 即任一闭壳层体系 (不论是双原子体系还是多原子体系), 其电子总能量是轨道能量  $\epsilon^{HF}$  和单电子能量  $\epsilon^N$  之和。

## 2.5 轨道能量的应用和 Koopmans 定理

本节讨论用 Hartree-Fock 自洽场轨道能量  $\epsilon^{HF}$  来简化电离能和激发能的表达式, 并引出 Koopmans 定理。在涉及与能量有

关的问题时，本节所讨论的方法具有一般的意义。

## 1. 电离能

Hartree-Fock 自洽场轨道能量  $\epsilon_{\mu}^{HF}$ ，可以简单地称为轨道能量，其负值近似地等于该轨道上电子的电离能。为了说明这一点，让我们继续考察 CO 分子。将 CO 中  $5\sigma$  轨道上的一个电子电离，使 CO 变成  $\text{CO}^+$ 。 $\text{CO}^+$  基态 ( $^2\Sigma^+$ ) 波函数为

$$\Psi' = |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma 1\pi^4| \quad (2-36)$$

电离能应该等于  $\text{CO}^+$  的能量减去 CO 的能量，即

$$I_{5\sigma} = E(\text{CO}^+) - E(\text{CO}) \quad (2-37)$$

可以分别计算  $E(\text{CO}^+)$  和  $E(\text{CO})$ ，从而得到电离能。这种计算电离能的方法准确，但计算量较大，因为  $E(\text{CO}^+)$  的计算也要经过自洽的叠代过程。因此，对于复杂的多原子分子体系，一般不用 (2-37) 式计算电离能。

如果假定在电子的电离过程中，其它电子所受的影响很小，分子轨道的变化可以忽略，于是  $E(\text{CO}^+)$  的能量表达式为

$$\begin{aligned} E(\text{CO}^+) = & \sum_{i=1}^4 2\epsilon_{i\sigma}^N + \epsilon_{5\sigma}^N + 4\epsilon_{1\pi}^N + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 (2J - K)_{i\sigma i\sigma} + \\ & + \sum_{i=1}^4 (2J - K)_{5\sigma i\sigma} + \sum_{i=1}^4 (8J - 4K)_{1\pi i\sigma} + 4J_{1\pi 5\sigma} - \\ & - 2K_{1\pi 5\sigma} + 6J_{1\pi 1\pi}^0 - 2K_{1\pi 1\pi}^2 \end{aligned} \quad (2-38)$$

将 (2-38) 式和 (2-29) 式代入到 (2-37) 式中，得

$$\begin{aligned} I_{5\sigma} = & -\epsilon_{5\sigma}^N - \sum_{i=1}^4 (2J - K)_{5\sigma i\sigma} - (2J - K)_{5\sigma 5\sigma} - 4J_{1\pi 5\sigma} + 2K_{1\pi 5\sigma} \\ = & -\left[ \epsilon_{5\sigma}^N + \sum_{i=1}^5 (2J - K)_{5\sigma i\sigma} + 4J_{1\pi 5\sigma} - 2K_{1\pi 5\sigma} \right] \end{aligned}$$

由 (2-34) 式可知，上式右边恰是  $-\epsilon_{5\sigma}^{HF}$ ，即

$$I_{\sigma} = -\epsilon_{\sigma}^{\text{HF}} \quad (2-39)$$

上式是 CO 分子中  $5\sigma$  电子电离能的近似表达式。这个结果具有普遍的意义，即分子轨道能量的负值等于这个轨道上电子的电离能，这就是 Koopmans 定理。Koopmans 定理包含了明显的近似，即假定在电子的电离过程中，其余电子的状态没有变化，仍然占据在原来的轨道上，这就是所谓的冻结条件。如果电子的电离过程所持续的时间很短，其余电子的状态来不及发生显著的变化，冻结条件可以近似地满足，电离能就接近于轨道能量的负值，Koopmans 定理便是一个很好的近似。但如果电子的电离过程所持续的时间较长，其余电子的状态会发生较大变化，自动进行调整而使离子的能量降低，这种现象称为弛豫效应，于是应用 Koopmans 定理所得到的电离能将大于电离能的实验值。而且，在推导 Koopmans 定理时，我们曾用了 Hartree-Fock 能量差  $E(\text{CO}^+) - E(\text{CO})$  来表示体系的电离能。由于 Hartree-Fock 方法本身就是一种近似，其固有误差有时会导致对电离能的顺序的错误指定。但是对一般的应用来说，Hartree-Fock 自洽场方法已是足够精确的了。

Koopmans 定理的主要误差来自于对弛豫效应的忽略，使其得到的电离能不够准确。但因其使用方便，以致在大部分分子轨道的计算中总是把轨道能量的负值近似地看作为该轨道上电子的电离能。

## 2. 激发能

如果将基态 ( $^1\Sigma^+$ ) CO 分子中的一个  $5\sigma$  电子激发到  $6\sigma$  轨道上，并假定  $5\sigma$  电子与  $6\sigma$  电子具有相同的自旋，于是得到一个三重态  $^3\Sigma^+$ ，其中的一个波函数为

$$\Psi'' = |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma 6\sigma 1\pi^4| \quad (2-40)$$

下面我们讨论在这个电子跃迁过程中的激发能问题。

我们可以分别计算体系激发态的能量  $E(^3\Sigma^+)$  和基态的能量

$E(^1\Sigma^+)$ 。由

$$\Delta E = E(^3\Sigma^+) - E(^1\Sigma^+) \quad (2-41)$$

计算激发能。这种方法，尽管其结果精确，但计算量大，不便于应用。如果假定在电子跃迁的过程中对其余电子的扰动很小，其余电子近似地保持在原来的状态，在这种其余电子冻结的假定下， $E(^3\Sigma^+)$ 和 $E(^1\Sigma^+)$ 中的大部分项是相同的，所不同的只是由跃迁引起的。跃迁电子跃迁到 $6\sigma$ 轨道上所具有的能量为

$$\epsilon_{6\sigma} = \epsilon_{6\sigma}^N + \sum_{i=1}^4 (2J - K)_{\sigma\sigma i\sigma} + (J - K)_{\sigma\sigma\sigma\sigma} + (4J - 2K)_{\sigma\sigma 1\sigma}$$

其中第三项表示 $5\sigma$ 轨道上只有一个电子，且自旋与 $6\sigma$ 电子平行。根据 Hartree-Fock 轨道能量的定义，空的 $6\sigma$ 轨道能量 $\epsilon_{6\sigma}^{HF}$ 为

$$\epsilon_{6\sigma}^{HF} = \epsilon_{6\sigma}^N + \sum_{i=1}^4 (2J - K)_{\sigma\sigma i\sigma} + (2J - K)_{\sigma\sigma\sigma\sigma} + (4J - 2K)_{\sigma\sigma 1\sigma}$$

即按定义， $5\sigma$ 轨道上也占有两个电子。因此，电子跃迁到 $6\sigma$ 轨道上所具有的能量不同于 $6\sigma$ 空轨道的定义能量，两者之差为

$$\epsilon_{6\sigma}^{HF} - \epsilon_{6\sigma} = J_{\sigma\sigma\sigma\sigma}$$

跃迁电子在 $5\sigma$ 轨道上的能量 $\epsilon_{5\sigma}$ ，按定义为 $5\sigma$ 的轨道能量 $\epsilon_{5\sigma}^{HF}$ ，即

$$\epsilon_{5\sigma} = \epsilon_{5\sigma}^{HF} = \epsilon_{5\sigma}^N + \sum_{i=1}^4 (2J - K)_{\sigma\sigma i\sigma} + J_{\sigma\sigma\sigma\sigma} + (4J - 2K)_{\sigma\sigma 1\sigma}$$

因此，在其余电子冻结的近似下，激发能为

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(^3\Sigma^+) - E(^1\Sigma^+) \\ &= \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{5\sigma} \\ &= \epsilon_{6\sigma}^{HF} - \epsilon_{5\sigma}^{HF} - J_{\sigma\sigma\sigma\sigma} \end{aligned} \quad (2-42)$$

由此可见，当电子从闭壳层轨道向空轨道跃迁时，其激发能并不等于两轨道的能量差，但实际上 $J_{\sigma\sigma\sigma\sigma}$ 比前两项小得多，因而可以粗略地认为电子的激发能等于两轨道的能量差。虽然这个结论

是在处理 CO 分子时得到的, 但对其它分子也同样成立。

综合本节的讨论, 得到了在冻结近似下的两个结论:

(1) 当电子从轨道  $x$  上电离时, 电离能近似等于其轨道能量  $\epsilon_x^{HF}$  的负值 (Koopmans 定理), 即

$$I_x = -\epsilon_x^{HF} \quad (2-43)$$

(2) 当电子从轨道  $x$  跃迁到轨道  $y$  时, 激发能近似等于两轨道能量之差, 即

$$\Delta E_{x \rightarrow y} = \epsilon_y^{HF} - \epsilon_x^{HF} \quad (2-44)$$

## 2.6 开壳层体系的波函数

当体系的电子数目为奇数时, 或者虽然体系的电子数目为偶数, 但存在单个电子占据的分子轨道, 这类体系称为开壳层体系。由于开壳层体系含有自旋未配对的电子, 从而引起了很多麻烦, 需要特别加以讨论。

多电子体系的精确波函数是由形如 (1-47) 式的 Slater 行列式的线性组合构成的, 所用行列式的数目越多, 波函数越精确, 这些行列式的组合系数可由解线性变分法导出的久期方程得到。如果能将多电子波函数按与  $\mathbf{H}$  对易的某些算符的本征函数分类, 可使久期行列式简化成一系列低阶行列式而易于求解 (参见 1.9 节)。在一般的量子化学计算中, 并不考虑相对论效应, 不考虑自旋和轨道之间的耦合,  $\mathbf{H}$  中不含有自旋, 因而  $\mathbf{H}$  与自旋算符  $\mathbf{S}^2$  和  $\mathbf{S}_z$  对易, 它们可有共同的本征函数, 因此可按自旋的本征值将波函数分类, 即把多电子波函数选成为自旋的本征函数, 从而使计算简化。而且, 不同自旋本征值的波函数之间并无相互作用, 这样分类之后, 有助于逐类地讨论波函数。

在实际的计算中, 特别是对于多原子分子体系的计算, 不可能取很多 Slater 行列式组合成体系的波函数, 以免计算量太大。

通常体系的波函数选成是  $S^2$  和  $S_z$  的精确本征函数,但却是  $H$  的近似本征函数。这种选法的计算量并不很大,但却能保证波函数按自旋本征值分类。下面我们将会看到,对于闭壳层体系,其波函数可由单个 Slater 行列式所构成,因为单个行列式即是自旋的本征函数;对于开壳层体系,其波函数须由单个或多个 Slater 行列式构成,因为有时单个行列式不能构成开壳层体系的自旋本征函数。当然,要想得到精确波函数,Slater 行列式的数目要取得多些。

下面我们以基态 He 原子为例来验证闭壳层体系单个 Slater 行列式  $|1s^2\rangle$  是  $S^2$  和  $S_z$  的本征函数。

$$\begin{aligned} |1s^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \end{aligned}$$

这是两个电子的体系,所以

$$\mathbf{S}_t = \mathbf{S}_{t_1} + \mathbf{S}_{t_2}$$

因为

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_z[\alpha(1)\beta(2)] &= \mathbf{S}_{z_1}[\alpha(1)\beta(2)] + \mathbf{S}_{z_2}[\alpha(1)\beta(2)] \\ &= \frac{1}{2}\hbar\alpha(1)\beta(2) - \frac{1}{2}\hbar\alpha(1)\beta(2) = 0 \end{aligned}$$

同理

$$\mathbf{S}_z[\beta(1)\alpha(2)] = 0$$

所以

$$\mathbf{S}_z|1s^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2) \mathbf{S}_z[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = 0$$

即  $|1s^2\rangle$  是  $\mathbf{S}_z$  的本征函数,对应于  $M_s = 0$ 。

因为

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$$

所以

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) \cdot (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2(\mathbf{S}_{1,1}\mathbf{S}_{2,1} + \mathbf{S}_{1,2}\mathbf{S}_{2,2} + \mathbf{S}_{1,3}\mathbf{S}_{2,3})$$

利用关系式

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2\alpha &= \frac{3}{4}\hbar^2\alpha, & \mathbf{S}^2\beta &= \frac{3}{4}\hbar^2\beta \\ \mathbf{S}_{z,1}\alpha &= \frac{1}{2}\hbar\alpha, & \mathbf{S}_{z,2}\beta &= -\frac{1}{2}\hbar\beta \\ \mathbf{S}_{x,1}\alpha &= \frac{1}{2}\hbar\beta, & \mathbf{S}_{x,2}\beta &= \frac{1}{2}\hbar\alpha \\ \mathbf{S}_{y,1}\alpha &= \frac{1}{2}i\hbar\beta, & \mathbf{S}_{y,2}\beta &= -\frac{1}{2}i\hbar\alpha \end{aligned} \quad (2-45)$$

得

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2[\alpha(1)\beta(2)] &= [\mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2(\mathbf{S}_{1,1}\mathbf{S}_{2,1} + \mathbf{S}_{1,2}\mathbf{S}_{2,2} + \mathbf{S}_{1,3}\mathbf{S}_{2,3})][\alpha(1)\beta(2)] \\ &= \frac{3}{4}\hbar^2\alpha(1)\beta(2) \\ &\quad + \frac{3}{4}\hbar^2\alpha(1)\beta(2) + 2\left[\frac{1}{2}\hbar\beta(1) \cdot \frac{1}{2}\hbar\alpha(2) + \frac{1}{2}i\hbar\beta(1) \cdot \right. \\ &\quad \left. \cdot \left(-\frac{1}{2}\right)i\hbar\alpha(2) + \frac{1}{2}\hbar\alpha(1) \cdot \left(-\frac{1}{2}\right)\hbar\beta(2)\right] \\ &= \hbar^2[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{aligned}$$

同理

$$\mathbf{S}^2[\alpha(2)\beta(1)] = \hbar^2[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

可见  $\alpha(1)\beta(2)$  或  $\alpha(2)\beta(1)$  都不是  $\mathbf{S}^2$  的本征函数。但由上两式可知

$$\mathbf{S}^2[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] = 0$$

由此可得

$$\mathbf{S}^2 |1s^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2) \mathbf{S}^2 [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] = 0$$

所以  $|1s^2\rangle$  是  $\mathbf{S}^2$  的本征函数，对应于  $S=0$ 。

这就验证了闭壳层单个 Slater 行列式  $|1s^2\rangle$  是  $\mathbf{S}^2$  和  $\mathbf{S}_z$  的本征函数，同样可以验证任何闭壳层单个行列式是  $\mathbf{S}^2$  和  $\mathbf{S}_z$  的本征函数，所以可以用单个 Slater 行列式作为闭壳层体系的波函数，且构成一个单重态。

对于开壳层体系，则需要根据自旋不配对电子的数目，分别加以讨论。在这里，我们只介绍两个简单开壳层体系的例子。

### 1. 含有一个未配对的电子

考虑 HeH 体系，电子组态是  $1\sigma^2 2\sigma$ 。闭壳层的两个  $1\sigma$  电子对总自旋没有贡献，只要考虑未成对的  $2\sigma$  电子就够了。此开壳层组态构成一个二重态，两个波函数的组分都可以用单个 Slater 行列式表示，可以验证，它们都是自旋算符的本征函数，

$${}^2\Psi_1 = |1\sigma^2 2\sigma| \quad \left( S = \frac{1}{2}, M_s = \frac{1}{2} \right)$$

$${}^2\Psi_2 = |1\sigma^2 2\bar{\sigma}| \quad \left( S = \frac{1}{2}, M_s = -\frac{1}{2} \right)$$

${}^2\Psi_1$  和  ${}^2\Psi_2$  在能量上是简并的，如要计算此二重态的能量，只要考虑其中的一个组分就够了。由此可见，含有一个未配对电子的开壳层体系，可以把体系的波函数选成为单个 Slater 行列式。

### 2. 含有两个未配对的电子

考虑 CO 分子的一个激发组态  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma 6\sigma 1\pi^2$ ，可以导致四种可能的  $M_s$  值。任何有两个自旋相反电子占有的轨道，对  $M_s$  的贡献为零，从而只需要考虑两个未成对电子自旋的四种可能组合方式

$$\alpha(1)\beta(2), \quad \beta(1)\alpha(2), \quad \alpha(1)\alpha(2), \quad \beta(1)\beta(2)$$



可以验证,后两种是自旋的本征函数 ( $S=1, M_s=\pm 1$ ),而前两种只是  $S_z$  的本征函数 ( $M_s=0$ ),却不是  $S^2$  的本征函数,须将前两种组合起来以构成  $S^2$  和  $S_z$  共同的本征函数。总共可以构成四个自旋本征函数,对应于一个单态和一个三重态:

$$\begin{aligned}
 {}^1\Psi_1 &= |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma 6\bar{\sigma} 1\pi^4| & (S=1, M_s=1) \\
 {}^1\Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma 6\bar{\sigma} 1\pi^4| \\
 &\quad + |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\bar{\sigma} 6\sigma 1\pi^4| \} & (S=1, M_s=0) \\
 {}^1\Psi_3 &= |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\bar{\sigma} 6\bar{\sigma} 1\pi^4| & (S=1, M_s=-1) \\
 {}^1\Psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma 6\bar{\sigma} 1\pi^4| \\
 &\quad - |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\bar{\sigma} 6\sigma 1\pi^4| \} & (S=0, M_s=0) \quad \text{单态}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} {}^1\Psi_1 \\ {}^1\Psi_2 \\ {}^1\Psi_3 \\ {}^1\Psi_4 \end{aligned}} \right\} \text{三重态}$$

由这个例子可以看出,含有两个未配对电子的开壳层体系,为了选取自旋算符的本征函数作为体系的波函数,有时须将 Slater 行列式线性组合起来,用多个 Slater 行列式来构成开壳层体系的波函数。

一般说来,最高的多重态能量最低,这个例子的三重态是最低能量态。而在上面三重态的三个波函数组分中有两个是由单个行列式构成的 ( ${}^1\Psi_1$  和  ${}^1\Psi_3$ )。这在一般的情况下也是成立的,即对任何一个开壳层体系的最低能量态,至少有一个组分的正确自旋波函数可由单个 Slater 行列式构成。开壳层体系自洽场分子轨道的计算主要集中于这一组分。

### 3. 含有多个未配对的电子

对于含有多个未配对电子的开壳层体系,可以用阶梯算符方法或其它方法,由 Slater 行列式造出自旋本征函数,在这里不予介绍\*。只给出含有 1 个未配对电子的开壳层体系的最高多重态

\* 可参阅文献 [Nesbet, R. K., J. Math. Phys. 2, 701 (1961)], 从中可以查到开壳层体系的正确自旋波函数。

的单个行列式波函数:

$${}^{+1}\Psi = |\cdots \phi_i^{\beta} \phi_{i+1}^{\alpha} \cdots \phi_{i+1}^{\alpha}| \quad (2-46)$$

显然, 这是正确的自旋波函数。

## 2.7 开壳层体系的计算

分子激发态中的大部分是开壳层组态, 而激发态的数据在实验上往往很难得到, 因而用量子化学的方法计算开壳层体系就显得格外重要。

对开壳层体系的 Hartree-Fock 自洽场计算有好几种方法, 大致可以分为限制的 (Restricted) Hartree-Fock 方法 (RHF) 和非限制的 (Unrestricted) Hartree-Fock 方法 (UHF)。所谓限制指的是限定自旋配对的电子占据同一空间轨道。如 CO 分子的重态波函数组分

$${}^3\Psi_1 = |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma 6\sigma 1\pi^4| \quad (2-47)$$

其中两个自旋相反的电子占据  $1\sigma$  轨道, 两个占据  $2\sigma$  轨道, ……。由 Hartree-Fock 算符可知 [见 (2-20) 式], 只有相同自旋的电子之间才有交换作用能, 交换作用可使电子具有较低的能量。(2-47) 式表示三重态的 CO 中含有 8 个  $\alpha$  电子和 6 个  $\beta$  电子, 每个  $\alpha$  电子可与 7 个  $\alpha$  电子有交换作用, 而每个  $\beta$  电子只能与 5 个  $\beta$  电子有交换作用, 因此, 在每对电子中,  $\alpha$  电子应该比  $\beta$  电子的能量低。硬性规定每对电子占据同一空间轨道, 隐含了对波函数的限制, 显然这是一种近似。在这种近似下对分子轨道的计算称为限制性计算。较精确的波函数应该解除这种限制, 使  $\alpha$  电子和  $\beta$  电子分别占据完全独立的两系列空间轨道。这种计算称之为非限制性计算。对应 (2-47) 式的非限制性波函数是

$${}^3\Psi_1 = |1\sigma^{\alpha} 1\sigma^{\beta} 2\sigma^{\alpha} 2\sigma^{\beta} 3\sigma^{\alpha} 3\sigma^{\beta} 4\sigma^{\alpha} 4\sigma^{\beta} 5\sigma^{\alpha} 6\sigma^{\alpha} 1\pi^{\alpha} 1\pi^{\beta}| \quad (2-47a)$$

限制的和非限制的  $\sigma$  轨道能级可由图 2.2 定性表示。

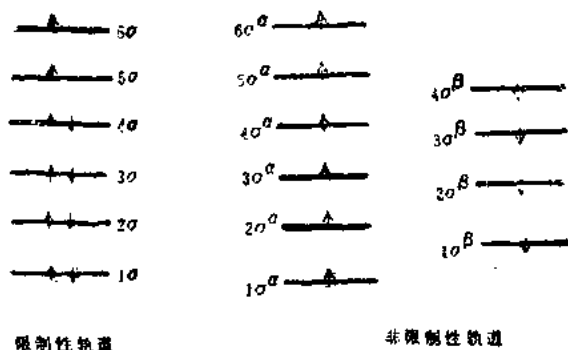


图 2.2

由 (2-47) 式和 (2-47a) 式可以看出，限制性波函数是非限制性波函数的特例。根据变分原理，非限制性波函数含有更多的变分参数，应导致更低的总能量（至少是相等）。但是，一般非限制性波函数不是  $S^2$  的本征函数，须用投影算符才能求出  $S^2$  的本征函数。下面我们分别讨论非限制的和限制的 Hartree-Fock 方法。

### 1. 非限制的 Hartree-Fock 方法

在非限制性的计算中， $\alpha$  系列和  $\beta$  系列分子轨道应该分别满足两种 Hartree-Fock 方程，对应于两种 Hartree-Fock 算符  $h_{\alpha}^{HF}$  和  $h_{\beta}^{HF}$ ， $h^{HF}$  的形式为

$$h^{HF} = H_1^N + \sum_i J_i - \sum_i' K_i \quad (2-20)$$

显然， $H_1^N$  与自旋无关[见 (2-11) 式]。我们曾用空间轨道定义了  $J_i$  [见 (2-21) 式]，加进自旋波函数后  $J_i$  算符并不改变

$$J_i \phi_i(1) \eta(1) = \left[ \left[ \phi_i^*(2) \eta^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \eta(2) d\nu_2 dm_{2,2} \right] \cdot \right. \\ \left. \cdot \phi_i(1) \eta(1) = \left[ \left[ \phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\nu_2 \int \eta^*(2) \eta(2) dm_{2,2} \right] \cdot \right.$$

$$\bullet \phi_i(1)\eta(1) = \left[ \left[ \phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1)\eta(1) \right.$$

上式的最后一步用到了自旋函数的归一性。由上式可知,  $\mathbf{J}_i$  与自旋无关。与电子自旋相关联的是交换算符  $\mathbf{K}_i$ , 为了理解  $\mathbf{K}_i^a$  和  $\mathbf{K}_i^b$  的意义, 让我们考察一个三电子体系, 其自旋轨道为

$$\phi'_1 = \phi_1^a \alpha, \quad \phi'_2 = \phi_2^a \beta, \quad \phi'_3 = \phi_3^a \alpha \quad (2-48)$$

按交换算符的定义, 有

$$\begin{aligned} \sum_i \mathbf{K}_i \phi'_m(1) &= \left[ \left[ \phi_1^{a*}(2) \phi'_m(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \phi'_1(1) \right. \\ &+ \left[ \left[ \phi_2^{a*}(2) \phi'_m(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \phi'_2(1) \right. \\ &+ \left. \left. \left[ \left[ \phi_3^{a*}(2) \phi'_m(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \phi'_3(1) \right] \right] \right. \end{aligned}$$

将 (2-48) 式代入上式, 并令  $\phi'_m = \phi_m^a \eta_m$ , 得

$$\begin{aligned} \sum_i \mathbf{K}_i [\phi_m^a(1)\eta_m(1)] &= \left[ \left[ \phi_1^{a*}(2) \phi_m^a(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \int \alpha^*(2) \alpha(2) dm_{12} \right] \cdot \right. \\ &\bullet \phi_1^a(1)\alpha(1) + \left[ \left[ \phi_2^{a*}(2) \phi_m^a(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \int \beta^*(2) \beta(2) dm_{12} \right] \cdot \right. \\ &\bullet \phi_2^a(1)\beta(1) + \left[ \left[ \phi_3^{a*}(2) \phi_m^a(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \int \alpha^*(2) \alpha(2) dm_{12} \right] \cdot \right. \\ &\bullet \phi_3^a(1)\alpha(1) \end{aligned} \quad (2-49)$$

如果  $\eta_m = \alpha$ , 由于自旋函数的正交归一性, (2-49) 式为

$$\begin{aligned} \sum_i \mathbf{K}_i [\phi_m^a(1)\alpha(1)] &= \left\{ \left[ \left[ \phi_1^{a*}(2) \phi_m^a(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \phi_1^a(1) \right. \right. \\ &+ \left. \left. \left[ \left[ \phi_3^{a*}(2) \phi_m^a(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \phi_3^a(1) \right] \right\} \alpha(1) \\ &\equiv \left\{ \sum_i \mathbf{K}_i^a \phi_m^a(1) \right\} \alpha(1) \end{aligned} \quad (2-50)$$

如果  $\eta_m = \beta$ , 则 (2-49) 式为

$$\sum_i \mathbf{K}_i [\phi_m^\beta(1) \beta(1)] = \left\{ \left[ \int \phi_2^{\beta*}(2) \phi_m^\beta(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 \right] \cdot \phi_2^\beta(1) \right\} \beta(1) \equiv \left\{ \sum_i \mathbf{K}_i^\beta \phi_m^\beta(1) \right\} \beta(1) \quad (2-51)$$

从 (2-50) 式和 (2-51) 式可以看出  $\sum_i \mathbf{K}_i^\alpha$  和  $\sum_i \mathbf{K}_i^\beta$  的定义,

并且  $\sum_i \mathbf{K}_i^\alpha \neq \sum_i \mathbf{K}_i^\beta$ . 相应有两种 Hartree-Fock 算符  $\mathbf{h}_\alpha^{H'}$  和  $\mathbf{h}_\beta^{H'}$

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_\alpha^{H'} &= \mathbf{H}_1^N + \sum_i \mathbf{J}_i - \sum_i \mathbf{K}_i^\alpha \\ \mathbf{h}_\beta^{H'} &= \mathbf{H}_1^N + \sum_i \mathbf{J}_i - \sum_i \mathbf{K}_i^\beta \end{aligned} \quad (2-52)$$

非限制性的两系列轨道  $\phi_i^\alpha$  和  $\phi_i^\beta$  分别满足两种 Hartree-Fock 方程

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_\alpha^{H'} \phi_i^\alpha(1) &= \epsilon_i^\alpha \phi_i^\alpha(1) \\ \mathbf{h}_\beta^{H'} \phi_i^\beta(1) &= \epsilon_i^\beta \phi_i^\beta(1) \end{aligned} \quad (2-53)$$

相应地有两种 Roothaan 方程, 经叠代求解 Roothaan 方程, 可得两系列分子轨道  $\phi_i^\alpha$  和  $\phi_i^\beta$ . 一般说来,  $\phi_i^\alpha$  不会与任何一个  $\phi_i^\beta$  相等。当电子按能量从低到高的次序填充到这两系列轨道时,  $\alpha$  电子和  $\beta$  电子的自旋将不再互相抵消, 其差异与分子的磁性相关联。因此, 非限制性的计算结果可以给分子的磁性以定量的解释。

尽管非限制性的计算比限制性的计算有更多的优越性, 但因非限制性的轨道数目近似于限制性的轨道数目的两倍, 从而导致了大得多的计算量, 因此, 在处理开壳层体系时, 也常用限制性的计算方法。

## 2. 限制的 Hartree-Fock 方法

关于开壳层体系的限制性计算，也有几种不同的方法<sup>\*</sup>，其 Hartree-Fock 算符的形式也各不相同。我们不详细讨论这些计算方法，在这里只讨论一个例子，以便理解开壳层体系的限制性计算。

在开壳层体系限制性的计算中，对每一类对称性的轨道，可以采用单一的有效 Hamilton 算符，用这个算符写出 SCF 方程，并以此解出一系列轨道，再用这些不同对称类型的单电子占据的和双电子占据的轨道构成开壳层体系的波函数。有效 Hamilton 算符的选取可以采用某种平均的方式。下面考虑 CO 分子的激发态  ${}^3\Pi$ ，其限制性的单 Slater 行列式波函数为

$${}^3\Psi = |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^2 5\sigma^1 1\pi^+ 1\pi^+ 1\pi^- 6\sigma|$$

为了写出有效 Hamilton 算符  $\mathbf{h}_{eff}^{HF}$ ，我们将电子之间的相互作用算符列在表 2—1 中。由此可以得到有效 Hamilton 算符  $\mathbf{h}_{eff,\sigma}^{HF}$  和  $\mathbf{h}_{eff,\pi}^{HF}$  ( $\sigma$  和  $\pi$  表示两种轨道对称类型)

表 2—1 电子之间的相互作用算符

占据轨道	$1\sigma^2-5\sigma^2$	$6\sigma$	$1\pi^+ \quad 1\pi^+ \quad 1\pi^-$
$\sigma$	$2J-K$	$J-K$	$3J-2K$
$\pi^+$	$2J-K$	$J-K$	$3J^0-K^1-K^0$
$\pi^+$	$2J-K$	$J$	$3J^0 \quad \quad -K^0$
$\pi^-$	$2J-K$	$J-K$	$3J^0-K^1-K^0$
平均 $\pi$ 电子	$2J-K$	$J-\frac{2}{3}K$	$3J^0-\frac{2}{3}K^1-K^0$

<sup>\*</sup> 关于限制性的计算方法，可参见 [Roothaan, C. C., I. Rev. Mod. Phys. 32, 179 (1960)]。

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{h}_{ff, \sigma}^{HF} &= \mathbf{H}_1^N + \sum_{i=1}^5 (2J - K)_{i\sigma} + J_{i\sigma} - K_{i\sigma} + 3J_{1\sigma} \\ &\quad - 2K_{1\sigma} \\ \mathbf{h}_{ff, \pi}^{HF} &= \mathbf{H}_1^N + \sum_{i=1}^5 (2J - K)_{i\sigma} + J_{i\sigma} - \frac{2}{3} K_{i\sigma} + 3J_{1\sigma} \\ &\quad - \frac{2}{3} K_{1\sigma}^2 - K_{1\sigma}^0 \end{aligned} \right\} (2-54)$$

上式只是有效 Hamilton 算符的一种形式，并不是唯一的形式，完全可以写出不同于 (2-54) 式的另外两个算符。一般是用平均的方法确定  $\mathbf{h}_{ff, \sigma}^{HF}$ ，但这种平均并没有固定的规则，多少带有些任意性。采用不同的  $\mathbf{h}_{ff, \sigma}^{HF}$ ，可得到不同的计算结果。在选定  $\mathbf{h}_{ff, \sigma}^{HF}$  以后，就可以建立 SCF 方程，解这些方程就可以得到限制性的轨道及其能量。下面我们应用 (2-54) 式写出其轨道能量的表达式：

$$\begin{aligned} \epsilon_{i\sigma}^{HF} &= \epsilon_{i\sigma}^N + \sum_{j=1}^5 (2J - K)_{i\sigma j\sigma} + J_{i\sigma j\sigma} - K_{i\sigma j\sigma} \\ &\quad + (3J - 2K)_{i\sigma 1\pi} \quad (i=1, 2, \dots, 5) \\ \epsilon_{i\sigma}^{HF} &= \epsilon_{i\sigma}^N + \sum_{j=1}^5 (2J - K)_{i\sigma j\sigma} + 3J_{1\pi j\sigma} - 2K_{1\pi j\sigma} \\ \epsilon_{1\pi}^{HF} &= \epsilon_{1\pi}^N + \sum_{i=1}^5 (2J - K)_{i\sigma 1\pi} + J_{1\pi i\sigma} - \frac{2}{3} K_{1\pi i\sigma} \\ &\quad + 2J_{1\pi 1\pi} - \frac{2}{3} K_{1\pi 1\pi}^2 \end{aligned}$$

体系中电子的总能量：

$$E = \langle {}^3\Psi | \mathbf{H} | {}^3\Psi \rangle = \sum_{i=1}^5 2\epsilon_{i\sigma}^N + 3\epsilon_{1\pi}^N + \epsilon_{i\sigma}^N$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 (2J - K)_{i\sigma j\sigma} + \sum_{i=1}^5 (6J - 3K)_{i\sigma 1\pi} \\
& + \sum_{i=1}^5 (2J - K)_{i\sigma i\sigma} + 3J_{1\pi 1\pi} - K_{1\pi 1\pi} + 3J_{i\sigma 1\pi} \\
& - 2K_{i\sigma 1\pi}
\end{aligned}$$

将轨道能量  $\epsilon_{i\sigma}^{HF}$ ,  $\epsilon_{i\sigma}^{HF}$  和  $\epsilon_{1\pi}^{HF}$  的表达式代入  $E$  中, 得

$$\begin{aligned}
E = & \sum_{i=1}^5 (\epsilon^N + \epsilon^{HF})_{i\sigma} + \frac{1}{2} (\epsilon^N + \epsilon^{HF})_{i\sigma} + \frac{3}{2} (\epsilon^N + \epsilon^{HF})_{1\pi} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^5 K_{i\sigma i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^5 K_{1\pi i\sigma}
\end{aligned}$$

由于我们用的是有效 Hamilton 算符 (2—54) 式, 因此得到的  $E$  不同于 Hartree-Fock 能量, 但差别不算很大, 只多出几项交换积分。开壳层体系其它力学量的平均值, 可用所得到的波函数计算。

## 2.8 电子相关与多组态自洽场方法

利用从头计算的程序可以算出多原子分子体系的 Hartree-Fock-Roothaan 方程的解, 即分子轨道和轨道能量, 进而可以确定在给定分子构型下的体系波函数, 并由此可以计算出体系各种力学量的平均值。从头计算指的是对所有的积分都做精确计算, 并不借助于任何经验参数, 因此就一般应用说来, 从头计算的结果是足够精确的了。但由于在推导 Hartree-Fock 方程时, 没有考虑相对论效应和电子相关效应, 尽管仔细挑选足够多的基函数来展开分子轨道, 但所得到的结果也只能接近于 Hartree-Fock 极限, 而不能得到体系的精确解。

由 Virial 定理可知[见 (1—70) 式], 内层电子势能的绝对



值较大，因而其动能也较大。于是，对于内层电子，特别是对于重原子及其所组成体系的内层电子，其相对论效应也尤为显著。如 Mg 原子的  $1s$  电子的相对论能量大约为  $6\text{eV}$ ，而  $2s$  电子的相对论能量则约为  $0.8\text{eV}$ 。因此，对于由重原子所组成的体系，其相对论能量对体系总能量的贡献是重要的，而相对论能量又难于计算。幸好相对论能量的绝对大小对问题影响不大，因为内层电子在通常化学上感兴趣的过程中并不发生显著变化。因此当体系从一个状态变到另一个状态时，其相对论效应通常是可以忽略的。

Hartree-Fock 计算中的另一种误差来自于电子相关能，其定义为

$$E_{\text{总能量的实验值}} = E_{\text{Hartree-Fock 能量}} + E_{\text{相对论能量}} + E_{\text{电子相关能}} \quad (2-55)$$

这种电子相关能的存在，使 Hartree-Fock 能量的误差约为  $1\%$ 。一般分子的总能量的绝对值大都大于  $10^3\text{eV}$ ， $1\%$  的误差则大于  $10\text{eV}$ ，而化学键的键能约为  $5\text{eV}$ 。因此，由于电子相关能的存在，试图用诸原子和分子的 Hartree-Fock 能量差来计算键能是不可靠的。

电子相关能的物理图象是清晰的。在 Hartree-Fock 方程中，电子之间的相互作用是由 Coulomb 项  $\sum_i J_i$  和交换项

$\sum_i' K_i$  表示的[见 (2-19)~(2-21) 式]，是通过单电子波函

数绝对值平方求和的方式计算的，这实际上是以平均的方式处理了电子之间的相互作用。事实上，必须考虑电子之间的瞬时相互作用。因为电子相互排斥，它们倾向于互相回避。或者形象地说，在每个电子的周围存在一个 Coulomb 穴 (Coulomb Hole)，这指的是电子周围的一个小区域，在其中其它电子存在的几率是很

小的。电子运动的这种彼此关联，称为电子相关。Hartree-Fock 方法没有考虑电子相关效应和相对论效应，因此，所得到的最精确结果也只能达到Hartree-Fock 极限。

实际上，Hartree-Fock 反对称波函数——Slater 行列式部分地包含了电子相关效应。当两个电子具有相同的自旋和相同的空间坐标时，波函数等于零。这表示在每一个电子周围的小区域内，其它同自旋电子存在的几率是很小的，这个电子周围的小区域称之为 Fermi 穴 (Fermi Hole)。由此可见，反对称波函数部分地反映了同自旋电子之间的关联。这正是 Hartree-Fock 能量略低于 Hartree 能量的原因。

对于分子体系，直接计算电子相关能是困难的。但如果允许电子占据不同的轨道，即允许电子有不同的组态，用一系列 Slater 行列式的线性组合来表示体系的波函数

$$\Psi = a\Psi_0 + b\Psi_1 + c\Psi_2 + \cdots \quad (2-56)$$

通过调整组合系数  $a, b, c, \cdots$ ，可使在每一个电子的周围区域，其它电子的分布几率变小，这样就在  $\Psi$  中包括了电子的相关效应。借助变分原理确定 (2-56) 式的组合系数  $a, b, c, \cdots$ ，从而可以保证在给定的组态下充分地考虑电子相关。象 (2-56) 式那样，波函数用不同组态的 Slater 行列式的线性组合来表示，称之为组态相互作用 (Configuration Interaction, 略作 CI)。当加上越来越多的组态时， $\Psi$  会越来越精确。

应用自洽场方法计算组态相互作用波函数  $\Psi$ ，不仅要用变分法计算 (2-56) 式中的  $a, b, c, \cdots$ ，而且要解 Roothaan 方程 (2-24) 以确定  $c_{i\alpha}$ ，这种方法称为多组态自洽场方法 (MC SCF)。尽管多组态自洽场方法的指导思想和计算结果都十分令人鼓舞，但由于计算上的困难，限制了这个方法的应用。目前，多组态自洽场方法还仍然停留在最简单分子体系的计算上。

除了多组态自洽场方法以外，计算电子相关能还有分立对近

似法 (Separated-Pair Approximation)、非配对空间轨道法 (Nonpaired-Spatial-Orbital) 和多体微扰等方法,用这些方法计算大分子体系的电子相关能也都很困难。

## 2.9 从头计算方法中的基函数选择问题

对于双原子分子的计算,通常采用 Slater 类型的原子轨道 [见 (2—26) 式] 作为基函数来展开分子轨道。由于双原子分子中的轨道积分只有单中心和双中心两种,用 Slater 轨道不会引起计算上的困难。但对于多原子分子体系,则会出现大量的难于计算的四中心积分。考察分子轨道

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= c_{1\alpha} \chi_\alpha + c_{1\beta} \chi_\beta + \cdots + c_{1\nu} \chi_\nu \\ \phi_2 &= c_{2\alpha} \chi_\alpha + c_{2\beta} \chi_\beta + \cdots + c_{2\nu} \chi_\nu \end{aligned} \right\} \quad (2-57)$$

其中  $\alpha, \beta, \cdots, \nu$  为原子标号;  $\chi_\alpha, \chi_\beta, \cdots, \chi_\nu$  为原子轨道。在从头计算中,需要精确计算分子轨道的积分,包括计算 Coulomb 积分和交换积分,这些积分是双电子积分,典型的双电子积分形如

$$\int |\phi_1|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_2|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 \quad (2-58)$$

如果将展开式 (2—57) 代入上式,会出现三中心和四中心积分,中心的数目最多只能有四个。典型的四中心积分形如

$$c_{1\alpha} c_{1\beta} c_{2\delta} c_{2\nu} \int \chi_\alpha^*(1) \chi_\beta(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\delta^*(2) \chi_\nu(2) d\sigma_1 d\sigma_2$$

这是一个以原子  $\alpha, \beta, \delta$  和  $\nu$  为中心的四中心积分。对于多原子分子体系,存在很多类似这样的四中心积分,计算这些四中心积分所需要的计算量如此之大,以致限制了把从头计算方法应用于较大的和较重的多原子分子体系。如果基函数是 Slater 类型的原

子轨道, 则很难找到一种系统化的方法来有效地计算这些四中心积分, 这给从头计算带来了麻烦。为了避免计算这些四中心积分, 在从头计算方法中常用 Gauss 类型的函数 (GTO) 作为基函数。

在直角坐标系中, 以  $a$  为中心的 Gauss 函数定义为

$$G_a = N x_a^m y_a^n z_a^p e^{-a r_a^2} \quad (2-59)$$

其中  $x_a, y_a, z_a$  是以点  $a$  为坐标原点的空间点的坐标,  $r_a$  为空间点到原点的距离, 即

$$r_a = \sqrt{x_a^2 + y_a^2 + z_a^2}$$

$N$  为归一化因子。Gauss 函数之所以在从头计算中有广泛的应用, 是由于 Gauss 函数的特别性质: 两个不同中心的 Gauss 函数的乘积能够用另一个中心的 Gauss 函数的线性组合表示出来。利用 Gauss 函数的这一特性, 可以把全部三中心和四中心积分化为双中心积分, 即

$$\left\langle G_a G_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| G_c G_d \right\rangle \sim \left\langle G_e \left| \frac{1}{r_{12}} \right| G_f \right\rangle \quad (2-60)$$

从而使多中心积分的计算容易进行。

但 Gauss 函数不同于实际的原子轨道, 特别是在靠近原子核的区域和远离原子核的区域, Gauss 函数与原子轨道的偏离更为显著。为了克服这一缺点须用大数目的经适当选择指数的 Gauss 函数系列作为基函数。然而, 这样会增加求解 Roothaan 方程的困难, 因为积分的数目与基函数数目的四次方成正比, 而且当基函数的数目太大时, 其叠代过程也难于收敛。一般说来, 为了达到用 Slater 轨道所计算出来的能量值的精确度, Gauss 函数的数目约为 Slater 函数数目的二倍。这就是说, 要想作高精度的计算, Gauss 函数的数目不能少, 但增加 Gauss 函数的数目会引起计算上的困难。要解决这一矛盾, 可以采用收缩的 Gauss 函

数集合，即用某些固定系数的 Gauss 函数的线性组合来作为基函数展开分子轨道，其结果是 Gauss 函数的数目不少，但变分参数少了，这样可使计算简单而精确度却较高。另外，还有很多选择 Gauss 函数的方法，不在此一一介绍。总之，在从头计算中，基函数的选择不仅对计算结果的精确度影响很大，而且也在很大程度上决定了花费在计算机上的计算时间。因此，在开始计算之前，应该先权衡一下计算结果的精确度与计算机花费之间的得失，再适当地选择基函数的数目与形式。

到目前为止，我们介绍了从头计算中的两种基函数，即 Slater 类型的基函数 (STO) 和 Gauss 类型的基函数 (GTO)。前者在描述电子云分布方面比较优越，但须计算复杂的多中心积分，因此主要用于双原子分子的计算；后者虽然避免了对多中心积分的计算，但须用很大数目的基函数才能得到精确的计算结果，这给对多原子分子的从头计算带来了困难。

从头计算是一种精确的计算方法，但由于其计算量大，以致目前还多用于计算一些由轻原子所组成的较小的分子体系。随着将来计算机的速度和容量的增加，从头计算的应用范围可能扩大，但目前在很多领域中还难于直接应用，人们不得不寻找一些半经验的方法，借助经验参数来简化计算。虽然这些半经验的方法不及从头计算法严谨，但由于半经验方法的计算量小，可以用来计算较大的分子体系，因此应用还相当广泛。

## 2.10 半经验的计算方法

为了减少计算量，在从头算的基础上做各种近似，以致发展成各种半经验的计算方法。本节主要讨论几种常用的半经验方法的基本思想。

除了  $X_\alpha$  方法之外，其它半经验方法大都始于 Roothaan 方

程。在讨论半经验计算方法之前，我们先把本章讨论的基本内容重复一下。在自洽场分子轨道理论中，须把分子轨道表示成基函数（或原子轨道）的线性组合

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (2-22)$$

于是解 Hartree-Fock 方程

$$\left( H_1^N + \sum_j J_j - \sum_j K_j \right) \phi_i = \epsilon_i^{HF} \phi_i \quad (2-19)$$

的问题变成解 Roothaan 方程

$$\sum_{\mu} H_{\mu\nu}^{HF} c_{i\mu} = \sum_{\mu} S_{\mu\nu} c_{i\mu} \epsilon_i^{HF} \quad (2-24)$$

的问题。其中

$$H_1^N = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\nu} \frac{Z_{\nu}}{r_{\nu 1}} \quad (2-11)$$

$$\left. \begin{aligned} J_j \phi_i(1) &= \left[ \int \phi_j^*(2) \phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 \right] \phi_i(1) \\ K_j \phi_i(1) &= \left[ \int \phi_j^*(2) \phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 \right] \phi_j(1) \end{aligned} \right\} \quad (2-21)$$

对于闭壳层体系，每个轨道占据两个电子，则

$$h^{HF} = H_1^N + \sum_j (2J_j - K_j) \quad (2-61)$$

(2-61) 式的求和遍及占据轨道，于是在闭壳层体系中的  $H_{\mu\nu}^{HF}$  和  $S_{\mu\nu}$  为

$$H_{\mu\nu}^{HF} = \int \chi_{\mu}^* h^{HF} \chi_{\nu} dv_1 \quad (2-62)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} dv_1 \quad (2-63)$$

利用 (2-61)、(2-21)、(2-11) 和 (2-22) 式，得

$$\begin{aligned}
H_{mn}^{EF} &= \int \chi_m^*(1) \left[ \mathbf{H}_1^N + \sum_i (2J_i - \mathbf{K}_i) \right] \chi_n(1) dv_1 \\
&= \int \chi_m^*(1) \mathbf{H}_1^N \chi_n(1) dv_1 + \int \chi_m^*(1) \sum_i 2 \sum_j c_{ji}^* \chi_j^*(2) \cdot \\
&\quad \cdot \sum_i c_{ji} \chi_j(2) - \frac{1}{r_{12}} \chi_n(1) dv_1 dv_2 - \int \chi_m^*(1) \sum_i \sum_j \\
&\quad c_{ji}^* \chi_j^*(2) \chi_n(2) \frac{1}{r_{12}} \sum_i c_{ji} \chi_j(1) dv_1 dv_2
\end{aligned}$$

令

$$P_{ji} = 2 \sum_i c_{ji}^* c_{ji} \quad (2-64)$$

$$(mn | Is) = \int \chi_m^*(1) \chi_n(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(2) \chi_j(2) dv_1 dv_2 \quad (2-65)$$

$$(ms | In) = \int \chi_m^*(1) \chi_n(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(2) \chi_j(2) dv_1 dv_2 \quad (2-66)$$

则

$$\begin{aligned}
H_{mn}^{EF} &= H_{mn}^N + \sum_i \sum_j P_{ji} \left[ (mn | Is) - \frac{1}{2} (ms | In) \right] \\
&= H_{mn}^N + G_{mn} \quad (2-67)
\end{aligned}$$

上式中  $G_{mn}$  的意义是显然的,  $P_{ji}$  为电子密度矩阵元。不同的近似方法对以上这些积分做不同的近似处理。下面我们就讨论这些近似方法。

### 1. 价电子近似\*

在原子形成分子的过程中, 原子中内层电子的变化很小。因此可以把原子中的电子分成两组: 内层电子 (或称为原子实电子) 和价电子, 然后把内层电子与价电子分开处理, 这种近似称

\* 关于价电子近似, CNDO 和 NDDO 方法请参见 [Pople, J. A., Santry, D. P. and Segal, G. A., J. Chem. Phys. 43, S129 (1965)]。

为价电子近似。在价电子近似下，价电子在一个简单的合势场中运动， $H_{mn}^N$  的形式为

$$H_{mn}^N = \int \chi_m^* \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A V_A(r_1) \right] \chi_n dv_1 \quad (2-68)$$

其中  $V_A(r_1)$  是原子  $A$  的核与内层电子对价电子的作用势。

## 2. 忽略双原子微分重叠法 (NDDO)

NDDO 法是在价电子近似的基础上，又令

$$S_{mn} = \delta_{mn}$$

而且还忽略了全部的三中心和四中心积分，只保留了双中心和单中心积分，即只有当  $m$  和  $n$  属于相同的原子  $A$  以及  $l$  和  $s$  属于相同的原子  $B$  时，积分  $(m_A n_A | l_B s_B)$  不为零，其余双电子积分全部取为零，即

$$(m_A n_A | l_B s_B) = \delta_{AC} \delta_{BD} \gamma_{AB}$$

不为零的双中心和单中心积分 ( $\gamma_{AB}$  和  $\gamma_{AA}$ )，用经验参数代替，或者选用小的基集计算出来。

## 3. 全略微分重叠法 (CNDO)

CNDO 法是常被采用的一种量子化学计算方法。它在 NDDO 法的基础上又做了进一步近似，即

$$(m_A n_A | l_B s_B) = \delta_{mn} \delta_{ls} \gamma_{mn}$$

这是一个很大的近似，在这个近似下连某些单中心积分，如

$$(2s_A 2p_{xA} | 2s_A 2p_{xA})$$

也被忽略了。在此近似的基础上可以求解 LCAO-SCF 方程，通过计算或者从实验值估计所需要的积分。

CNDO 法在计算分子的几何构型和电荷分布等方面有广泛的应用，是一种常用的半经验计算方法。

## 4. 推广的 Hückel 方法 (EH)\*

\* 参见 [Hoffmann, R., J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963)]。



另一种常用的半经验计算方法是 EH 方法。EH 方法同样应用 Roothaan 方程 (2—24)，只是不具体定义 Hamilton 算符  $\hat{h}$  的形式，因此， $H_{mn}$  也没有明确的表达式。其轨道能量  $\epsilon_i$  也同样由久期方程

$$\det |H_{mn} - \epsilon S_{mn}| = 0$$

解出，其中  $H_{mn}$  借助于经验参数确定。一般  $H_{mn}$  用适当的原子价轨道电离能的负值来近似，如

$$H_{nn}(H_{11}) = -13.6\text{eV}$$

而  $H_{nn}$  通常近似地表示为

$$H_{nn} = 0.5K(H_{nn} + H_{nn})S_{nn}$$

式中  $K$  为常数； $S_{nn}$  由选定的原子轨道和核间距直接计算出来。在  $H_{nn}$  和  $S_{nn}$  确定之后，可由久期方程解出轨道能量  $\epsilon_i$ ，再由 Roothaan 方程求得展开系数  $c_{in}$ ，从而确定分子轨道  $\phi_i$ 。

在 EH 方法中，由于矩阵元  $H_{nn}$  的确定不需要用待求的轨道  $\phi_i$ ，因此其计算不需要用自洽场方法。尽管 EH 理论看起来很粗糙，但由于矩阵元直接取自实验数据，从而增加了其计算结果的可靠性。实际上，EH 方法被广泛地应用于确定分子轨道能级次序和电荷分布的计算，是一种实用的半经验计算方法。

## 参 考 文 献

- [1] Richards, W. G. and Horsley, J. A., "Ab initio Molecular Orbital Calculations for Chemists", Clarendon Press, Oxford (1970).
- [2] Slater, J. C., "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 1, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1963); Vol. 4, (1974).
- [3] 周世勋, 《量子力学》, 上海科学技术出版社 (1961).
- [4] Steiner, E., "The Determination and Interpretation of Molecular Wave Functions", Cambridge University Press (1976).
- [5] Csizmadia, I. G., "Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules", Elsevier Scientific Publishing Company (1976). 中译本: 戴乾国等译, 《有机分子轨道计算的理论和实践》, 科学出版社 (1980).
- [6] 王志中, 李向东, 《半经验分子轨道理论与实践》, 科学出版社 (1981).

## 第三章 $X_\alpha$ 方法

本章从 Hartree—Fock 方程开始，对交换作用势采用统计平均近似，从而导出  $X_\alpha$  方程；接着讨论 Slater 过渡态理论， $X_\alpha$  方法中的 Virial 定理和 Hellmann—Feynman 定理；最后讨论自旋限制和非限制的  $X_\alpha$  方程求解问题。

### 3.1 交换势的直观解释

$X_\alpha$  计算方法是 Slater 在 1951 年首先提出的<sup>[1]</sup>，他对 Hartree—Fock 方程中的电子交换作用势采用了统计平均近似，从而将 Hartree—Fock 方程简化成  $X_\alpha$  方程，建立起一套完整的量子化学计算方法—— $X_\alpha$  方法<sup>[2]</sup>。

Slater 的思想是基于对电子交换势的 Fermi 穴解释。在每个电子周围的小区域内（Fermi 穴内），其它相同自旋电子的电荷密度较小，同自旋的电子倾向于彼此回避，因而电子之间的排斥作用能相应变小，Hartree—Fock 方程中的电子交换作用势正是反映了电子之间的这种相关效应。Slater 提议用自由电子气的模型来模拟原子和分子体系中的电子，采用统计平均的方法把电子交换作用势表示成电子密度的函数。Slater 的这种处理方法克服了计算大量的 Hartree—Fock 交换积分的困难，为量子化学的计算开辟了一条切实可行的新途径。

在这节中，我们将对电子交换作用势做一个直观的描述，为此，我们先从 Hartree—Fock 方程开始。在  $X_\alpha$  方法中，通常采用原子单位，但能量却以 rydberg 为单位

$$1 \text{ rydberg} = \frac{1}{2} \text{ hartree} = 13.6 \text{ eV}.$$

在这个单位制下，单电子的能量算符（代表其它电子不在时的单电子能量）为

$$\mathbf{H}_1^N = -\nabla_1^2 - \sum_{\nu} \frac{2Z_{\nu}}{r_{\nu 1}} \quad (3-1)$$

其中  $\nu$  为体系中原子核的数目。如果用自旋轨道

$$u = \phi \eta \quad (3-2)$$

代替 Hartree—Fock 方程 (2-18) 中的  $\phi$ ，用  $d\tau = dv dm$ ，代替 (2-18) 中  $dv$ ，由于自旋函数  $\eta$  的正交性，交换项求和  $\Sigma'$  上的“'”可以去掉，则 Hartree—Fock 方程为

$$\left[ -\nabla_1^2 - \sum_{\nu} \frac{2Z_{\nu}}{r_{\nu 1}} + \sum_i n_i \int u_i^*(2) u_i(2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_2 \right] u_i(1) - \sum_j n_j \left[ \int u_j^*(2) u_j(2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_2 \right] u_i(1) = \epsilon_i^{HF} u_i(1) \quad (3-3)$$

其中  $n_i$  为自旋轨道上的电子占据数， $n_i = 1$  对应于占据的自旋轨道， $n_i = 0$  对应于空的自旋轨道。显然，方程 (3-3) 与方程 (2-18) 等价。用  $V_c(1)$  表示 Coulomb 作用势，即

$$V_c(1) = - \sum_{\nu} \frac{2Z_{\nu}}{r_{\nu 1}} + \sum_i n_i \int u_i^*(2) u_i(2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_2, \quad (3-4)$$

设  $u_i$  为自旋向上的轨道，用  $V_{xHF \uparrow}(1)$  表示交换势，则可以把交换势写成

$$V_{xHF \uparrow}(1) = - \frac{\sum_{j \uparrow} n_j \int u_j^*(1) u_j^*(2) u_j(1) u_j(2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_2}{u_i^*(1) u_i(1)} \quad (3-5)$$

于是自旋向上的 Hartree—Fock 方程为

$$[-\nabla_1^2 + V_c(1) + V_{xHF \uparrow}(1)] u_i(1) = \epsilon_i^{HF} u_i(1) \quad (3-6)$$

方程 (3—6) 与方程 (2—53) 中的第一个方程等价。

Slater<sup>[8,9]</sup> 在 Wigner 和 Seitz<sup>[6]</sup> 用能带论处理固体问题的基础上, 对交换势和 Fermi 穴提出了直观解释。为了便于理解交换势和 Fermi 穴的物理意义, 我们从自由电子气的模型讨论起。

考察由  $N$  个电子组成的自由电子气体, 其中有  $N\uparrow$  个自旋向上的电子,  $N\downarrow$  个自旋向下的电子, 这些电子都均匀地分布着, 即电荷密度  $\rho\uparrow$  和  $\rho\downarrow$  都是常数。对于任一自旋向上的电子  $A$ , 在远离电子  $A$  的区域, 其它同自旋电子的电荷密度仍为  $\rho\uparrow$ , 在电子  $A$  附近, 其它同自旋电子的电荷密度变小, 在电子  $A$  的位置上变为零。电子  $A$  附近的电荷密度变化曲线见图 3.1。

在电子  $A$  附近, 所缺少的其它同自旋电子的电荷量恰为一个电子。这就是说, 除了电子  $A$  之外, 还有  $N\uparrow - 1$  个自旋向上的

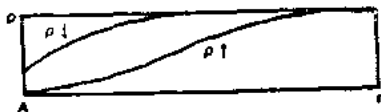


图 3.1<sup>[5]</sup>

电子。曲线  $\rho\uparrow$  所表示的同自旋电子的缺乏就是所谓的 Fermi 穴。在电子  $A$  附近, 自旋向下的电子不该受到扰动, 但实际上, 由于电子之间的静电排斥, 在电子  $A$  附近也缺少自旋向下的电子。自旋向下电子的电荷密度曲线由图 3.1 中的  $\rho\downarrow$  所示。

为了模拟多原子分子体系中的电子, 再假定有均匀分布的正电荷存在于自由电子气中, 其正电荷密度恰好抵消了电子气的电荷密度, 即对应于  $\rho\uparrow$ , 有一个数值相等的正电荷密度  $\rho\uparrow^+$ ,  $\rho\uparrow^+$  模拟了体系中的原子核。在这种模型中, 自旋向上的电子  $A$  将不受任何来自 Fermi 穴之外的静电作用, 这是由于在 Fermi 穴之外, 所有正负电荷都互相抵消了。但由于在电子  $A$  的 Fermi 穴之内缺少一个同自旋的电子, 因此, 在  $A$  的 Fermi 穴内剩下了一个未抵消的正电荷, 电荷密度为  $\rho\uparrow^+$ , 电子  $A$  只受  $\rho\uparrow^+$  引起的静电作用。如果我们把 Fermi 穴设想为半径为  $r_0$  的球体, 则球内电量在数值上等于一个电子, 即

$$\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho \uparrow = 1 \quad (3-7)$$

所以

$$r_0 = \left( \frac{3}{4\pi \rho \uparrow} \right)^{1/3} \quad (3-8)$$

于是 Fermi 球中心的电子 1 所具有的静电势能为

$$V \uparrow = - \int_0^{r_0} \frac{2\rho \uparrow 4\pi r^2 dr}{r} = - \left( \frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho \uparrow \right) \frac{3}{r_0}$$

将 (3-7) 式代入上式, 得

$$V \uparrow = - \frac{3}{r_0} \quad (3-9)$$

由 (3-8) 式, 得

$$V \uparrow = - 3 \left( \frac{4\pi}{3} \rho \uparrow \right)^{1/3} \quad (3-10)$$

显然, 这种处理方法是过于简化了, 实际上图 3.1 中所示的 Fermi 穴不应该有一个明确的半径, 但这个简单的处理方法却揭示了一个正确的比例关系, 即 Fermi 穴所引起的能量与同自旋电子电荷密度的  $\frac{1}{3}$  次方成正比。这个能量是由同自旋电子之间的相关效应

引起的, 应该是电子交换势  $V_{XHF, \uparrow}$ , 由 (3-10) 式, 得

$$V_{XHF, \uparrow}(1) = C(\rho \uparrow)^{1/3} \quad (3-11)$$

因为上述的处理方法过于粗糙, 所以在上式中引入了一个待定系数  $C$ 。

由以上的讨论可知, Hartree—Fock 方程 (3-6) 中交换势  $V_{XHF, \uparrow}$  相当于一个正电荷对电子 1 产生的势, 这个正电荷称为交换相关电荷 (Exchange-Correlation Charge), 是由电子 1 的 Fermi 穴引起的, 其电量恰好等于一个电子的电荷, 其电荷密度恰好抵消电子 1 所在位置上的电荷密度。在对交换势的 Fermi 穴

理解的基础上, Hartree—Fock 方程 (3—6) 中的各项势能算符都有了明确的解释: 单电子在原子核和所有电子所产生的势场中运动, 这个势场被该电子 Fermi 穴中的交换相关电荷所产生的势场削弱。在这种解释之下, 交换势可以表示成电子电荷密度的函数[见 (3—11) 式], 下一节我们将给出这二者之间明确的函数关系。

### 3.2 交换势的统计平均近似和 $X\alpha$ 方程

上节我们曾写出了电子交换势  $V_{XHF, \uparrow}$  的表达式 (3—5)。从 (3—5) 式可以看出, 对于不同的自旋轨道  $u_i$ ,  $V_{XHF, \uparrow}$  具有不同的形式, 这引起了计算上的麻烦。若采用统计平均的处理方法, 可以消除  $V_{XHF, \uparrow}$  对  $u_i$  的依赖关系。

设  $u_i$  是一个自旋向上的自旋轨道,  $u_i$  上的电子在位置 1 的电荷密度为  $n_i u_i^*(1) u_i(1)$ , 那么, 在位置 1 总的自旋向上电荷密度为

$$\rho_{\uparrow}(1) = \sum_{k \uparrow} n_k u_k^*(1) u_k(1) \quad (3-12)$$

在位置 1 的电子占据  $u_i$  的几率为

$$\frac{n_i u_i^*(1) u_i(1)}{\sum_{k \uparrow} n_k u_k^*(1) u_k(1)} \quad (3-13)$$

$V_{XHF, \uparrow}(1)$  的统计平均值为

$$[V_{XHF, \uparrow}(1)]_{av} = \sum_{i \uparrow} V_{XHF, \uparrow}(1) \frac{n_i u_i^*(1) u_i(1)}{\sum_{k \uparrow} n_k u_k^*(1) u_k(1)}$$

将  $V_{XHF, \uparrow}(1)$  的表达式 (3—5) 式代入上式, 得

$$[V_{XHF\uparrow}(1)]_{..} = \frac{\sum_{i \uparrow} \sum_{j \uparrow} n_i n_j \int u_i^*(1) u_j^*(2) u_i(1) u_j(2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_2}{\sum_{k \uparrow} n_k u_k^*(1) u_k(1)} \quad (3-14)$$

对于自旋向下的  $[V_{XHF\downarrow}(1)]_{..}$  也有一个类似上式的表达式。

经统计平均之后，交换势的平均值  $[V_{XHF\uparrow}(1)]_{..}$  不再依赖于  $u_i$ ，但从 (3-14) 式可以看出， $[V_{XHF\uparrow}(1)]_{..}$  的表达式仍然太复杂，以致不能用其简化求解 Hartree—Fock 方程，还须将 (3-14) 式的右端进一步化简，这需要给出自旋轨道  $u_i$  的具体形式。我们继续采用自由电子气的模型，描述自由电子气的  $u_i$  是平面波，具有如下形式：

$$u_i(1) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_1} \quad (3-15)$$

其中  $\mathbf{k}_i$  为波矢； $\mathbf{r}_1$  是电子 1 的位置矢量； $V$  是体系的体积，在这个体积中波函数被归一化。将 (3-15) 式代入到 (3-14) 式中，经过不太复杂的计算[可参见文献 [3] 中的 323~332 页]，可以得到

$$[V_{XHF\uparrow}(1)]_{..} = -6 \left[ \frac{3}{4\pi} \rho \uparrow(1) \right]^{1/2} \equiv V_{XS\uparrow}(1) \quad (3-16)$$

上式中的  $\rho \uparrow(1)$  如 (3-12) 式所示。我们注意到， $V_{XS\uparrow}(1)$  与用 Fermi 球模型推导出的  $V_{XHF\uparrow}(1)$  [见 (3-11) 式] 具有相同的函数形式。 $V_{XS\uparrow}(1)$  就是在统计平均近似下自由电子气体体系的交换势。如果用  $V_{XS\uparrow}(1)$  代替原子或分子体系中的电子交换势  $V_{XHF\uparrow}(1)$ ，便得到统计平均近似下的 Hartree-Fock 方程

$$[-\nabla^2 + V_c(1) + V_{XS\uparrow}(1)] u_i(1) = \epsilon_i u_i(1) \quad (3-17)$$

显然，上式是自旋非限制性的方程， $u_i$  表示自旋向上的自旋轨道。用相同的方法可以得到对应的自旋向下的方程。由 (3-16)

式可知，在统计平均近似下的电子交换势  $V_{xs\uparrow}(1)$  是由定域的电荷密度  $\rho\uparrow(1)$  确定的，这给自洽场的计算带来很大的方便。方程 (3—17) 曾被广泛地应用于晶体问题的计算[参见文献[6]]和元素周期表中所有原子的计算[参见文献[7]]，并得到了相当满意的结果。

尽管应用统计平均近似的电子交换势  $V_{xs\uparrow}(1)$  做了很多成功的计算，但是，Gaspar<sup>[8]</sup>、Kohn 和 Sham<sup>[9]</sup> 曾怀疑  $V_{xs\uparrow}(1)$  表达式中数字系数的准确性，并提议用  $\frac{2}{3}V_{xs\uparrow}(1)$  来代替方程

(3—17) 中的  $V_{xs\uparrow}(1)$ 。这个建议引起了人们的重视，从而在  $V_{xs\uparrow}(1)$  的表达式中引入了一个可调参数  $\alpha$ ，于是得到了  $X_\alpha$  电子交换势  $V_{x\alpha\uparrow}(1)$ ，即

$$V_{x\alpha\uparrow}(1) = \alpha V_{xs\uparrow}(1) = -6\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho\uparrow(1) \right]^{1/3} \quad (3-18)$$

其中下标  $X$  表示交换势， $\alpha$  表示可调参数，这就是  $X_\alpha$  方法这个名称的由来。若将  $X_\alpha$  交换势  $V_{x\alpha\uparrow}(1)$  代替统计平均交换势  $V_{xs\uparrow}(1)$ ，则方程 (3—17) 就变成  $X_\alpha$  方程

$$[-\nabla^2 + V_c(1) + V_{x\alpha\uparrow}(1)]u_i(1) = \epsilon_i^x u_i(1) \quad (3-19)$$

显然，方程 (3—19) 是自旋非限制的  $X_\alpha$  方程。若将  $X_\alpha$  方程中的  $\alpha$  参数取为 1，则  $X_\alpha$  方程还原为方程 (3—17)。同 Hartree-Fock 方法一样， $X_\alpha$  方法的核心问题就是求解  $X_\alpha$  方程。我们暂且不讨论  $X_\alpha$  方程的求解问题，而先来讨论 Gaspar 等人的处理方法，这对于深入理解  $X_\alpha$  方法是必要的。

Gaspar 等人采用了不同于 Slater 的推导步骤，从而得到了  $\alpha = \frac{2}{3}$ ；按照 Slater 的推导步骤，得到的却是  $\alpha = 1$ 。我们下面

来探讨这二者的差别，为此先来回顾一下 Slater 的处理方法。Slater 从 Hartree-Fock 方程出发，把其中的电子交换势



$V_{xHF\uparrow\uparrow}(1)$  做了统计平均近似, 得到了  $[V_{xHF\uparrow\uparrow}(1)]_{..}$ , 进而计算出  $[V_{xHF\uparrow\uparrow}(1)]_{..} = V_{xs\uparrow}(1)$ , 即  $\alpha=1$ 。而 Gaspar 等却从 Hartree-Fock 总能量表达式 (2—10) 式出发。在 (2—10) 式中, 如果以 rydberg 为能量单位, 用自旋轨道  $u$  代替轨道  $\phi$ , 引入轨道占据数  $n$ , 并将交换能写成自旋向上和自旋向下两部分, 则 Hartree-Fock 总能量为

$$\begin{aligned} E_{HF} = & \sum_i n_i \int u_i^*(1) H_1^N u_i(1) d\tau_1 \\ & + \frac{1}{2} \int \left[ \sum_i n_i u_i^*(1) u_i(1) \right] \left[ \sum_j n_j u_j^*(2) u_j(2) \right] \frac{2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ & - \frac{1}{2} \int \sum_{i\uparrow} \sum_{j\uparrow} n_i n_j u_i^*(1) u_j^*(2) u_i(1) u_j(2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ & - \frac{1}{2} \int \sum_{i\downarrow} \sum_{j\downarrow} n_i n_j u_i^*(1) u_j^*(2) u_i(1) u_j(2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

如用电荷密度代入上式, 则

$$\begin{aligned} E_{HF} = & \sum_i n_i \int u_i^*(1) H_1^N u_i(1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \int \rho(1) \rho(2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ & + \frac{1}{2} \int \left[ \rho\uparrow(1) U_{xHF\uparrow\uparrow}(1) + \rho\downarrow(1) U_{xHF\downarrow\downarrow}(1) \right] d\tau_1 \end{aligned} \quad (3-20)$$

其中

$$U_{xHF\uparrow\uparrow}(1) = - \frac{\sum_{i\uparrow} \sum_{j\uparrow} \int n_i n_j u_i^*(1) u_j^*(2) u_i(1) u_j(2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_2}{\sum_{k\uparrow} n_k u_k^*(1) u_k(1)} \quad (3-21)$$

$$\rho(1) = \sum_i n_i u_i^*(1) u_i(1) \quad (3-22)$$

$\rho \uparrow(1)$  由 (3—12) 式定义,  $\rho \downarrow(1)$  是 (3—12) 式自旋向下的对应式,  $U_{xHF \uparrow}(1)$  是 (3—21) 式的对应式。

Gaspar 等人注意到 (3—21) 式和 (3—14) 式相同, 并由 (3—16) 式, 得

$$U_{xHF \uparrow}(1) = [V_{xHF \uparrow}(1)]_{\alpha\alpha} = -6 \left[ \frac{3}{4\pi} \rho \uparrow(1) \right]^{1/3} \equiv V_{x\uparrow}(1) \quad (3-23)$$

他们用  $V_{x\uparrow}(1)$  代替总能量表达式 (3—20) 中的  $U_{xHF \uparrow}(1)$ , 应用变分原理, 得到类似于 (3—17) 式的方程, 只是  $V_{x\uparrow}(1)$  带有  $\frac{2}{3}$  的因子, 即  $\alpha = \frac{2}{3}$ 。

综上所述, Slater 用的方法是在由变分原理得到的 Hartree-Fock 方程中引入了统计平均交换势  $V_{x\uparrow}(1)$ , 实际上是先用变分原理, 后用  $V_{x\uparrow}(1)$ ; 而 Gaspar 等人却是通过相反的过程: 先将  $V_{x\uparrow}(1)$  引入到总能量表达式中, 再用变分原理。两种方法所得到的  $\alpha$  值不同, 说明变分总能量和用统计平均值代替交换势这两个操作并不对易。但 Gaspar 等人的方法更为合理, 我们下面用这一方法推导  $X_\alpha$  方程。

如果把  $\alpha$  看成是可调参数包括在 Gaspar 等人的推导中, 则交换能  $U_{xHF \uparrow}(1)$  应由

$$U_{x_\alpha \uparrow}(1) = -9\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho \uparrow(1) \right]^{1/3} \quad (3-24)$$

来代替。当  $\alpha = \frac{2}{3}$  时, 上式就是 Gaspar 等人所用的  $U_{xHF \uparrow}(1)$

[见 (3—23) 式]。将  $U_{x_\alpha \uparrow}(1)$  代替 (3—20) 式中的  $U_{xHF \uparrow}(1)$ , 则 Hartree-Fock 总能量  $E_{HF}$  变成成为  $X_\alpha$  总能量  $E_{x_\alpha}$ , 其表达式为

$$E_{x_\alpha} = \sum_i n_i \int u_i^*(1) H_1 u_i(1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \int \rho(1) \rho(2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$-\frac{9}{2}\alpha\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\int\{[\rho\uparrow(1)]^{4/3}+[\rho\downarrow(1)]^{4/3}\}d\tau_1 \quad (3-25)$$

应用变分原理，变化自旋轨道以使  $E_{X_\alpha}$  取极小值，可得到非限制的  $X_\alpha$  方程

$$[-\nabla_1^2 + V_c(1) + V_{X_\alpha}(1)]u_i(1) = \epsilon_i^X u_i(1) \quad (3-26)$$

其中交换势

$$V_{X_\alpha}(1) = -6\alpha\left[\frac{3}{4\pi}\rho\uparrow(1)\right]^{1/2} \quad (3-27)$$

从 (3-25) 式到 (3-26) 式，完全类似于我们在第二章中推导 Hartree-Fock 方程 (2-18) 的过程；对  $[\rho\uparrow(1)]^{4/3}$  的变分出现了因子  $\frac{4}{3}$  和  $[\rho\uparrow(1)]^{1/2}$ ，于是得到了  $V_{X_\alpha}(1)$  的系数  $6\alpha$

$$\frac{9}{2}\alpha \times \frac{4}{3} = 6\alpha$$

如果限制自旋不同的电子对占据同一空间轨道，则

$$\rho\uparrow(1) = \rho\downarrow(1) = \frac{1}{2}\rho(1) \quad (3-28)$$

于是 (3-27) 式成为

$$V_{X_\alpha}(1) = -6\alpha\left[-\frac{3}{8\pi}\rho(1)\right]^{1/2} \quad (3-29)$$

由此可得自旋限制的  $X_\alpha$  方程

$$[-\nabla_1^2 + V_c(1) + V_{X_\alpha}(1)]u_i(1) = \epsilon_i^X u_i(1) \quad (3-30)$$

将 (3-28) 式代入能量表达式 (3-25)，可得自旋限制的  $X_\alpha$  总能量

$$E_{X_\alpha} = \sum_i n_i \int u_i^*(1) H_i^X u_i(1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \int \rho(1) \rho(2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ - \frac{9}{2}\alpha\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \int [\rho(1)]^{4/3} d\tau_1 \quad (3-31)$$

在  $X_\alpha$  方法中, 解  $X_\alpha$  方程 (3—26) 或 (3—30), 即可得到轨道  $u_i$  和能量本征值  $\epsilon_i^{\chi_\alpha}$ 。因为  $X_\alpha$  方程中的  $V_c$  和  $V_{X_\alpha}$  含有待求的轨道  $u_i$ , 所以  $X_\alpha$  方程也只能用自洽场的方法求解。

### 3.3 $\alpha$ 值的确定

在  $X_\alpha$  方程中和  $X_\alpha$  总能量的表达式中都含有可调参数  $\alpha$ , 取不同的  $\alpha$  值对  $u_i$ ,  $\epsilon_i^{\chi_\alpha}$  和  $E_{X_\alpha}$  都有影响。因此, 适当地选取  $\alpha$  值对精确的  $X_\alpha$  计算是必要的。在这一节中, 我们来讨论  $\alpha$  值的选取问题。

由 (3—31) 式可知,  $X_\alpha$  总能量  $E_{X_\alpha}$  与  $\alpha$  成线性关系, 而且  $\alpha$  值越大总能量越低, 变化  $\alpha$  值可使总能量在一个较大的范围内变化。这意味着不能采用使总能量最低的方法来确定  $\alpha$ , 因为当  $\alpha$  变化时, 作为  $\alpha$  函数的总能量并不出现极小值, 因而必须应用别的标准来确定  $\alpha$  值。下面介绍几种确定  $\alpha$  值的方法。

1. 由解  $X_\alpha$  方程所得到的轨道  $u_i^{\chi_\alpha}$  造出体系的波函数  $\Psi(u_i^{\chi_\alpha})$ , 将其代入正确的总能量表达式

$$E(u_i^{\chi_\alpha}) = \langle \Psi(u_i^{\chi_\alpha}) | \mathbf{H} | \Psi(u_i^{\chi_\alpha}) \rangle \quad (3-32)$$

其中  $\mathbf{H}$  为精确的 Hamilton 算符。将能量  $E(u_i^{\chi_\alpha})$  对  $\alpha$  变分以求其极小值, 即

$$\left. \frac{\partial E(u_i^{\chi_\alpha})}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=\alpha_{\min}} = 0 \quad (3-33)$$

由上式确定的  $\alpha$  值记为  $\alpha_{\min}$ , 用这个方法所确定的不同原子的  $\alpha_{\min}$  并不相同,  $\alpha_{\min}$  随着原子序数的增加而变小, 从轻原子的 0.77 变到重原子的 0.69。用  $\alpha_{\min}$  所计算出来的  $E(u_i^{\chi_\alpha})$  仅比精确的 Hartree-Fock 总能量  $E_H$  高百分之几, 其误差可以与从头计算的双  $\zeta$  基的误差相比拟。

2. 可以根据 Virial 定理[见 (1—70) 式]来确定  $\alpha$  值, 由这种方法确定的  $\alpha$  值记为  $\alpha_{v..}$  通过分别计算体系的动能和势能, 使

$$\eta(\alpha_{v..}) = \frac{-V(u_i^{\alpha})}{2T(u_i^{\alpha})} \Big|_{\alpha=\alpha_{v..}} = 1 \quad (3-34)$$

从而确定  $\alpha_{v..}$  这个方法是由 Berrondo 和 Goscinski<sup>[10]</sup> 首先建议的, 在计算  $V(u_i^{\alpha})$  和  $T(u_i^{\alpha})$  时, 他们用的是  $X_{\alpha}$  轨道  $u_i^{\alpha}$  和精确的势能算符。用这种方法得到的  $\alpha_{v..}$  值与用第一种方法得到的  $\alpha_{mn}$  值非常接近。因此, 适当地选择  $\alpha$  值, 使  $E(u_i^{\alpha})$  接近于总能量的 Hartree-Fock 极限, 而  $\eta(\alpha)$  接近于 1 是可能的; 于是  $V(u_i^{\alpha})$  和  $T(u_i^{\alpha})$  将分别接近于 Hartree-Fock 势能  $V_{HF}$  和动能  $T_{HF}$ 。  $V(u_i^{\alpha})$  和  $T(u_i^{\alpha})$  对于  $u_i^{\alpha}$  的变化相当敏感, 这说明优化的  $X_{\alpha}$  轨道  $u_i^{\alpha}$  和 Hartree-Fock 轨道  $u_i^{HF}$  几乎相等, 即  $X_{\alpha}$  方法可以给出精确的轨道  $u_i^{\alpha}$ 。然而, 这个结论只适用于占据轨道, 对于空轨道,  $X_{\alpha}$  方法和 Hartree-Fock 方法的结果是很不一致的。

3. 使  $X_{\alpha}$  总能量等于 Hartree-Fock 总能量, 以此确定的  $\alpha$ , 记为  $\alpha_{HF}$ , 即

$$E_{X_{\alpha}}(\alpha_{HF}) = E_{HF} \quad (3-35)$$

$\alpha_{HF}$  的值也是随着原子序数的增加而变小, 从轻原子的 0.78 变到重原子的 0.69。由此可见, 上述三种方法确定的  $\alpha$  值基本上相同。

关于孤立原子体系的  $\alpha$  值的选取问题曾被仔细地研究过; 但对于分子和固体, 则没有被深入地研究。这主要是由于在处理分子或固体体系时, 不论  $X_{\alpha}$  方法还是 Hartree-Fock 方法都有困难。在实际计算中, 对于多原子分子体系, 通常采用组成该体系的各原子的  $\alpha$  值, 在体系的某些区域中, 也采用相关原子  $\alpha$  值的价电子权重平均。

Schwarz<sup>[11]</sup>系统地研究了 $\alpha$ 值的确定问题,得到了优化的原子 $\alpha$ 值,现选择一些列在表3-1中。在计算分子体系时,可以利用计算程序调用这些 $\alpha$ 值。如果把表中的 $\alpha$ 值代入到 $X_\alpha$ 方程中,可以解出精确的自旋轨道 $\alpha_i^x$ ,并由此得到精确的总能量 $E_{X_\alpha}$ <sup>[11]</sup>。

表 3-1 Schwarz 确定的 $\alpha$ 值

Z 原子	$\alpha$	Z 原子	$\alpha$	Z 原子	$\alpha$	Z 原子	$\alpha$
1 H	0.77725	22 Ti	0.71695	43 Tc	0.70299	64 Gd	0.69566
2 He	0.77298	23 V	0.71556	44 Ru	0.70253	65 Tb	0.69525
3 Li	0.78147	24 Cr	0.71352	45 Rh	0.70217	66 Dy	0.69453
4 Be	0.76823	25 Mn	0.71279	46 Pd	0.70158	67 Ho	0.69419
5 B	0.76531	26 Fe	0.71151	47 Ag	0.70145	68 Er	0.69385
6 C	0.75928	27 Co	0.71018	48 Cd	0.70114	69 Tm	0.69351
7 N	0.75197	28 Ni	0.70896	49 In	0.70102	70 Yb	0.69317
8 O	0.74447	29 Cu	0.70697	50 Sn	0.70078	71 Lu	0.69324
9 F	0.73732	30 Zn	0.70673	51 Sb	0.70055	72 Hf	0.69322
10 Ne	0.73081	31 Ga	0.70690	52 Te	0.70031	73 Ta	0.69319
11 Na	0.73115	32 Ge	0.70684	53 I	0.70008	74 W	0.69317
12 Mg	0.72913	33 As	0.70665	54 Xe	0.69984	75 Re	0.69315
13 Al	0.72853	34 Se	0.70638	55 Cs	0.69961	76 Os	0.69313
14 Si	0.72751	35 Br	0.70606	56 Ba	0.69927	77 Ir	0.69310
15 P	0.72620	36 Kr	0.70574	57 La	0.69898	78 Pt	0.69306
16 S	0.72475	37 Rb	0.70553	58 Ce	0.69845	79 Au	0.69301
17 Cl	0.72325	38 Sr	0.70504	59 Pr	0.69765	80 Hg	0.69290
18 Ar	0.72177	39 Y	0.70465	60 Nd	0.69718	81 Tl	0.69289
19 K	0.72117	40 Zr	0.70424	61 Pm	0.69670		
20 Ca	0.71984	41 Nb	0.70383	62 Sm	0.69623		
21 Sc	0.71841	42 Mo	0.70341	63 Eu	0.69575		

我们记得, $X_\alpha$ 方程中的交换势,是用均匀分布的自由电子气模型,经统计平均和变分原理计算出来的。显然,自由电子气的模型是粗糙的,因为实际的孤立原子和多原子分子体系中的电子分布决不可能是均匀的,电子的运动也不可能是自由的。用这

样粗糙的模型，却可以得到精确的  $u_i$  和  $E_{x_\alpha}$ ，这应归因于可调参数  $\alpha$ 。在优选  $\alpha$  值时，用的是变分原理和 Virial 定理等方法，这些方法都与自由电子气的模型毫不相关。因此，用优化的  $\alpha$  值解  $X_\alpha$  方程，本身就包含了对自由电子气模型的修正。由表 3—1 中的  $\alpha$  值可以看出，随着原子序数的增加， $\alpha$  值越来越接近于自由电子气体系的  $\alpha$  值  $\left(-\frac{2}{3}\right)$ ，这正体现了  $\alpha$  对自由电子气模型的修正作用。

另外，在  $X_\alpha$  方法中，对电子交换势的计算用的是统计平均的处理方法。我们知道，统计平均方法只适用于由大量的粒子所组成的体系。在这个意义上，体系的电子数目越大，用  $X_\alpha$  方法计算出的结果应该越精确。事实也是如此， $X_\alpha$  方法更适用于计算由重原子组成的多原子分子体系，这与 Hartree-Fock 方法正好相反，因此， $X_\alpha$  方法可与从头计算法相辅相成。

### 3.4 $X_\alpha$ 能量本征值与总能量之间的关系

由于在  $X_\alpha$  方法中用到了统计平均近似，所以能量本征值  $\epsilon_i^{x_\alpha}$  与总能量  $E_{x_\alpha}$  的关系不同于 Hartree-Fock 方法中二者之间的关系，所以须另加讨论。

用  $u_i^*(1)$  左乘  $X_\alpha$  方程 (3—26)，在整个空间积分，并设  $u_i(1)$  是归一化的，得

$$\epsilon_i^{x_\alpha} = \int u_i^*(1) [-\nabla_1^2 + V_c(1) + V_{x_\alpha}(1)] u_i(1) d\tau_1 \quad (3-36)$$

由 (3—1)、(3—4)、(3—27) 和 (3—12) 式，上式可以写为

$$\epsilon_i^{x_\alpha} = \int u_i^*(1) H_1^N u_i(1) d\tau_1$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_i n_i \int u_i^*(1) u_i(1) u_i^*(2) u_i(2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
& - 6\alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \int u_i^*(1) u_i(1) \left[ \sum_{j \neq i} n_j u_j^*(1) u_j(1) \right]^{1/2} d\tau_1
\end{aligned}
\quad (3-37)$$

将 (3-25) 式对自旋轨道  $u_i$  上的电子占据数  $n_i$  求偏导数, 得

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E_{X_\alpha}}{\partial n_i} &= \int u_i^*(1) H_1^N u_i(1) d\tau_1 \\
& + \sum_j n_j \int u_i^*(1) u_i(1) u_j^*(2) u_j(2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
& - 6\alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \int u_i^*(1) u_i(1) \left[ \sum_{j \neq i} n_j u_j^*(1) u_j(1) \right]^{1/2} d\tau_1
\end{aligned}
\quad (3-38)$$

由 (3-37) 式和 (3-38) 式立刻得到

$$\epsilon_i^{X_\alpha} = \frac{\partial E_{X_\alpha}}{\partial n_i} \quad (3-39)$$

(3-39) 式表示了  $X_\alpha$  方法中的轨道能量本征值是总能量对该轨道上电子占据数的偏导数。这与 Hartree-Fock 方法中的轨道能量本征值和总能量之间的关系不同。在 2.5 节, 我们曾得到了在 Koopmans 近似下的 Hartree-Fock 方法中的能量本征值和总能量之间的关系

$$\epsilon_i^{HF} = -I_i = E_{HF}(n_i=1) - E_{HF}(n_i=0) \quad (3-40)$$

在  $X_\alpha$  方法中和 Hartree-Fock 方法中,  $\epsilon_i$  和  $E$  之间关系的不同引起了新的问题。因为当优选  $\alpha$  值以保证  $\epsilon_i^{X_\alpha}$  足够精确地接近于  $\epsilon_i^{HF}$ , 以致  $E_{X_\alpha}$  足够精确地接近于  $E_{HF}$  时,  $\epsilon_i^{X_\alpha}$  和  $\epsilon_i^{HF}$  一般相差较大。表 3-2 列出了碳原子的  $I_i$ 、 $\epsilon_i^{HF}$  和  $\epsilon_i^{X_\alpha}$  的数



值及总能量  $E_{HF}$  和  $E_{X_\alpha}$  的数值。其中计算  $\epsilon_i^{\alpha}$  时, 采用了  $\alpha_c = 0.77$ ; 计算  $E_{X_\alpha}$  时, 采用了  $\alpha_c = 0.75847$ 。

表 3—2<sup>[5]</sup> 碳原子的能量本征值和总能量

轨 道	电离能的实验值 $I_i$	$\epsilon_i^{HF}$	$\epsilon_i^{\alpha} (\alpha=0.77)$
1s	21.6	-22.67682	-20.21537
2s	1.43	-1.42412	-0.99831
2p	0.79	-0.81380	-0.38518
总能量 E		$E_{HF} = -75.3194$	$E_{X_\alpha} = -75.3087$ ( $\alpha=0.75847$ )

注: 单位为 rydberg.

从表 3—2 的数据可以看出, 当选用  $\alpha_c = 0.75847$  时, 碳原子总能量的两种计算结果  $E_{X_\alpha}$  和  $E_{HF}$  非常接近, 这说明  $\epsilon_i^{\alpha}$  和  $\epsilon_i^{HF}$  也非常接近。但  $\epsilon_i^{HF}$  和  $\epsilon_i^{\alpha}$  则相差甚远 (如果计算  $\epsilon_i^{\alpha}$  时采用  $\alpha_c = 0.75847$ , 则  $\epsilon_i^{HF}$  和  $\epsilon_i^{\alpha}$  会相差更大)。其中  $\epsilon_i^{HF}$  非常接近  $-I_i$ , 这说明 Koopmans 定理在 Hartree-Fock 方法中是适用的, 尽管 Koopmans 定理采用了冻结条件, 忽略了电子跃迁过程的弛豫效应, 一般给出了比实验值略大的电离能。与此相反, 由于  $\epsilon_i^{\alpha}$  与  $-I_i$  相差比较大, 以致完全不能用 Koopmans 定理把二者等同起来。这就是说, 在  $X_\alpha$  方法中, Koopmans 定理已不再适用, 必须引入新的方法来计算电离能和激发能, 这个新的方法称之为 Slater 过渡态方法, 我们将在下节讨论。

### 3.5 过 渡 态

在  $X_\alpha$  方法中, 总能量  $E_X$  是轨道上电子占据数的函数 [参见 (3—25) 式], 可将  $E_{X_\alpha}$  记之为  $E_{X_\alpha}(n_i)$ 。轨道  $\alpha_i$  上的一

个电子电离，其电离能为

$$I_i = E_{X_a}(n_i=0) - E_{X_a}(n_i=1) \quad (3-41)$$

可以分别计算  $E_{X_a}(n_i=0)$  和  $E_{X_a}(n_i=1)$ ，然后相减得到  $I_i$ 。这样做在理论上是严格的，但在实际计算中有些困难。一是要经过两次自洽场运算，以得到  $E_{X_a}(n_i=0)$  和  $E_{X_a}(n_i=1)$ ，所花费的计算量太大；二是  $E_{X_a}(n_i=0)$  和  $E_{X_a}(n_i=1)$  是几乎相等的两个大数，为要得到其精确的差，需要太高的精确度，这在计算上是困难的。因此，实际上并不直接用 (3-41) 式计算电离能。

因为  $E_{X_a}$  是  $n_i$  的函数，由 (3-37) 式知， $\epsilon_i^{X_a}$  也是  $n_i$  的函数，可将 (3-39) 式写成

$$\epsilon_i^{X_a}(n_i) = \frac{\partial E_{X_a}(n_i)}{\partial n_i} \quad (3-42)$$

即  $\epsilon_i^{X_a}(n_i)$  是  $E_{X_a}(n_i)$  曲线的斜率。如果  $E_{X_a}(n_i)$  是  $n_i$  的一次函数，则  $\epsilon_i^{X_a}(n_i)$  将等于  $E_{X_a}(n_i=1) - E_{X_a}(n_i=0)$ ，即  $\epsilon_i^{X_a}(n_i)$  将等于  $-I_i$ 。但从表 3-2 可知， $\epsilon_i^{X_a}(n_i)$  和  $-I_i$  并不相等，这说明  $E_{X_a}(n_i)$  通常不是  $n_i$  的一次函数。下面我们将会看到， $E_{X_a}(n_i)$  一般近似为  $n_i$  的二次函数，以致 Koopmans 定理不能应用于  $X_a$  方法。而  $\epsilon_i^{X_a}(n_i)$  则通常近似为  $n_i$  的一次函数，这导致了在电子跃迁的过程中 ( $n_i$  变化)， $\epsilon_i^{X_a}(n_i)$  也随着线性变化，于是处理电离能和激发能的问题变得复杂了。但由于在  $X_a$  方法中用到了统计平均近似，这就允许了  $n_i$  是 0 和 1 之间的某些小数的可能性，因此，可将  $E_{X_a}(n_i)$  在  $n_i$  的某个点展开，以得到 (3-41) 式的近似表达式。

在  $n_i = \frac{1}{2}$  点将  $E_{X_a}(n_i)$  展开成 Taylor 级数，即

$$\begin{aligned}
E_{x_a}(n_i) = & E_{x_a}\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{\partial E_{x_a}}{\partial n_i} \bigg|_{\frac{1}{2}} \left(n_i - \frac{1}{2}\right) \\
& + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{x_a}}{\partial n_i^2} \bigg|_{\frac{1}{2}} \left(n_i - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 E_{x_a}}{\partial n_i^3} \bigg|_{\frac{1}{2}} \left(n_i - \frac{1}{2}\right)^3 + \dots
\end{aligned}
\quad (3-43)$$

将 (3-43) 式代入到 (3-41) 式, 得

$$\begin{aligned}
I_i = & \left[ E_{x_a}\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{\partial E_{x_a}}{\partial n_i} \bigg|_{\frac{1}{2}} \left(0 - \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{x_a}}{\partial n_i^2} \bigg|_{\frac{1}{2}} \left(0 - \frac{1}{2}\right)^2 \right. \\
& + \left. \frac{1}{6} \frac{\partial^3 E_{x_a}}{\partial n_i^3} \bigg|_{\frac{1}{2}} \left(0 - \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \right] - \left[ E_{x_a}\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{\partial E_{x_a}}{\partial n_i} \bigg|_{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{1}{2}\right) \right. \\
& + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{x_a}}{\partial n_i^2} \bigg|_{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 E_{x_a}}{\partial n_i^3} \bigg|_{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \right] \\
= & - \frac{\partial E_{x_a}}{\partial n_i} \bigg|_{\frac{1}{2}} - \frac{1}{24} \frac{\partial^3 E_{x_a}}{\partial n_i^3} \bigg|_{\frac{1}{2}} - \dots
\end{aligned}$$

由 (3-42) 式, 得

$$I_i = -\epsilon_i^{\text{as}}\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{24} \frac{\partial^3 E_{x_a}}{\partial n_i^3} \bigg|_{\frac{1}{2}} - \dots$$

若忽略三次项及高次项, 可得轨道  $u_i$  上电子电离能的近似表达式

$$I_i = -\epsilon_i^{\text{as}}\left(\frac{1}{2}\right) \quad (3-44)$$

$\epsilon_i^{\text{as}}\left(\frac{1}{2}\right)$  代表半个电子从  $u_i$  上电离, 半个电子留在  $u_i$  上的轨道能量, 这种中间状态称为 Slater 过渡态 (Transition State)。

(3-44) 式表示, 电离能可以用过渡态能量的负值来表示。

图 3.2 示出了氯原子中一个  $3p$  电子电离过程的总能量变化

曲线。图 3.2 中的曲线是用  $X_\alpha$  方法经自洽计算得到的<sup>[11]</sup>。氯原子的基态由  $n_{3,p}=5$  表示，氯离子由  $n_{3,p}=4$  表示。由原子到离子， $E_{x_\alpha}$  越来越正， $E_{x_\alpha}$  曲线也越来越陡。能量本征值  $\epsilon_{3,p}^{x_\alpha}$  是  $E_{x_\alpha}$  曲线的斜率 [见 (3—42) 式]，随着从原子到离子  $E_{x_\alpha}$  曲线越来越陡， $\epsilon_{3,p}^{x_\alpha}$  也越来越负。这反映了在电子的电离过程中，原子核对其余电子的束缚越来越紧。

电子的电离能可由 (3—41) 式确定，Cl<sub>1s</sub> 电子的电离能可写为

$$I_{1s} = E_{x_\alpha}(n_{3,p}=4) - E_{x_\alpha}(n_{3,p}=5) = \Delta E$$

由图 3.2 可以看出， $I_{1s}$  恰是割线斜率  $\Delta E / \Delta n$  的负值（因为  $\Delta n = -1$ ），即

$$I_{1s} = -\Delta E / \Delta n$$

而斜率  $\Delta E / \Delta n$  非常接近于过曲线中点的切线斜率，该切线的斜率就是过渡态能量

$$\epsilon_{3,p}^{x_\alpha}(4.5) = \left. \frac{\partial E_{x_\alpha}}{\partial n_{3,p}} \right|_{4.5}$$

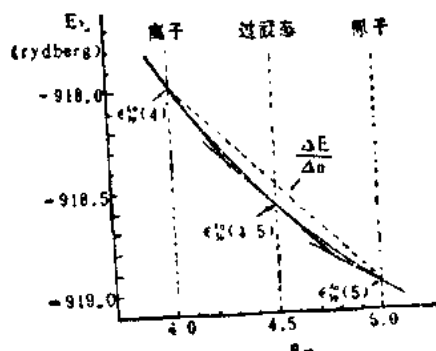


图 3.2(1)

由此得到电离能的近似表达式

$$I_{1s} = -\epsilon_{3,p}^{x_\alpha}(4.5) \quad (3-45)$$

如果总能量  $E_{x_\alpha}(n_i)$  的曲线是抛物线，则割线的斜率将等于曲线中点的切线斜率，即 (3—44) 式精确成立。实际上，在  $E_{x_\alpha}(n_i)$  的表达式中，由于 Coulomb 能比交换能的贡献大，所以  $E_{x_\alpha}(n_i)$  近似是  $n_i$  的二次函数。但由于内层轨道上的电子与原子核的相

互作用占绝对优势，所以  $E_{x_a}(n_i)$  几乎是内层轨道电子占据数的一次函数。如果  $E_{x_a}(n_i)$  是  $n_i$  的一次函数，显然 (3—44) 式精确成立。Slater 等曾证明<sup>[14]</sup>，在  $E_{x_a}(n_i)$  关于  $n_i$  的展开式中， $n_i$  的三次项及高次项一般是很小的。因此，过渡态能量的负值确实是电离能的很好近似。

过渡态的方法不仅可以用来计算电子的电离能，而且可以用来计算电子的激发能。考虑自旋轨道  $u_i^{\gamma\alpha}$  上的一个电子跃迁到空的自旋轨道  $u_j^{\gamma\alpha}$  上，其中  $\epsilon_i^{\gamma\alpha} < \epsilon_j^{\gamma\alpha}$ ，这种激发过程涉及到电子占据数  $n_i$  和  $n_j$  的变化，总能量从始态的  $E_{x_a}(n_i=1, n_j=0)$  变到终态的  $E_{x_a}(n_i=0, n_j=1)$ 。因此，须将  $E_{x_a}(n_i, n_j)$  在  $n_i = \frac{1}{2}$

和  $n_j = \frac{1}{2}$  点展开成 Taylor 级数，即

$$\begin{aligned} E_{x_a}(n_i, n_j) = & E_{x_a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) + \frac{\partial E_{x_a}}{\partial n_i} \bigg|_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \left(n_i - \frac{1}{2}\right) \\ & + \frac{\partial E_{x_a}}{\partial n_j} \bigg|_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \left(n_j - \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 E_{x_a}}{\partial n_i^2} \bigg|_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \left(n_i - \frac{1}{2}\right)^2 \right. \\ & + 2 \frac{\partial^2 E_{x_a}}{\partial n_i \partial n_j} \bigg|_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \left(n_i - \frac{1}{2}\right) \left(n_j - \frac{1}{2}\right) + \left. \frac{\partial^2 E_{x_a}}{\partial n_j^2} \bigg|_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \left(n_j - \frac{1}{2}\right)^2 \right] \\ & + \dots \end{aligned} \quad (3-46)$$

由 (3—46) 式可得电子从  $u_i^{\gamma\alpha}$  跃迁到  $u_j^{\gamma\alpha}$  的激发能

$$\begin{aligned} \Delta E_{i \rightarrow j} = & E_{x_a}(n_i=0, n_j=1) - E_{x_a}(n_i=1, n_j=0) \\ = & - \frac{\partial E_{x_a}}{\partial n_i} \bigg|_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} + \frac{\partial E_{x_a}}{\partial n_j} \bigg|_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} - \frac{1}{24} \left[ \frac{\partial^3 E_{x_a}}{\partial n_i^3} \bigg|_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -3 \frac{\partial^3 E_{x_a}}{\partial n_i^2 \partial n_j} \bigg|_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} + 3 \frac{\partial^3 E_{x_a}}{\partial n_i \partial n_j^2} \bigg|_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \\
& - \frac{\partial^3 E_{x_a}}{\partial n_j^3} \bigg|_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \bigg] + \dots \quad (3-47)
\end{aligned}$$

Slater 等<sup>[1]</sup>曾计算了很多例子，发现(3-47)式中的三次项约为  $0.01\alpha.u.$ ，因而可以被忽略。于是激发能近似为

$$\begin{aligned}
\Delta E_{i \rightarrow j} &= \frac{\partial E_{x_a}}{\partial n_j} \bigg|_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} - \frac{\partial E_{x_a}}{\partial n_i} \bigg|_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \\
&= \epsilon_j^x \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) - \epsilon_i^x \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad (3-48)
\end{aligned}$$

即当一个电子由  $\mu_i^x$  跃迁到  $\mu_j^x$  时，其激发能近似地等于过渡态（半个电子在  $\mu_i^x$  上，半个电子在  $\mu_j^x$  上）的两个轨道能量之差。

用过渡态计算原子和分子体系的电离能和激发能是  $X_a$  方法最成功的应用。由于这个理论把始态和终态混合成为过渡态，从而有效地考虑了电子跃迁过程的弛豫效应，修正了 Koopmans 定理的近似。因此，用过渡态所计算出来的电离能和激发能，一般要比从头算的计算结果精确。特别是对于内层轨道，因为其电子跃迁的弛豫效应尤为显著，所以内层轨道过渡态的计算结果要比从头算的结果好得多。

另外，过渡态方法用的是单电子轨道能量  $\epsilon_i^x$  来计算电离能和激发能，这在实际的计算中是方便的，因为并不涉及两个大数相减的问题。在  $X_a$  方法中，毫无例外地应用过渡态计算电离能和激发能。

为了定量地说明用  $X_a$  过渡态方法计算电离能比从头算和其它半经验方法的计算结果精确，表 3-3 列出了作者<sup>[12]</sup>用  $X_a$  过渡态计算出来的  $\text{CH}_3\text{F}$  和  $\text{CH}_3\text{Cl}$  的电离能。为了便于比较，也

列出了从头算和 CNDO/2 的计算结果及电离能的实验值。

表 3—3 CH<sub>3</sub>F 和 CH<sub>3</sub>Cl 的电离能<sup>[1]</sup>

分子	电离能 (eV)		
	实验结果	其它计算结果	X <sub>α</sub> 过渡态结果
CH <sub>3</sub> F	12.74 e	14.43 e*	12.775 e
	16.22 e	18.00 e	16.106 e
	17.10 a <sub>1</sub>	18.89 a <sub>1</sub>	17.001 a <sub>1</sub>
	22.70 a <sub>1</sub>	26.13 a <sub>1</sub>	22.164 a <sub>1</sub>
CH <sub>3</sub> Cl	11.28 e	14.31 e**	10.947 e
	13.92 a <sub>1</sub>	16.18 a <sub>1</sub>	13.616 a <sub>1</sub>
	15.00 e	19.48 e	14.657 e
	21.50 a <sub>1</sub>	25.40 a <sub>1</sub>	20.527 a <sub>1</sub>

\* 为从头算的计算结果；

\*\* 为 CNDO/2 的计算结果。

从表 3—3 中电离能的数值可以看出，X<sub>α</sub> 过渡态的计算结果比从头算和 CNDO/2 的计算结果更接近实验值。特别是对于弛豫效应大的深能级，X<sub>α</sub> 过渡态的计算方法更为优越。作者及其合作者<sup>[16,17,18,24]</sup> 曾用 X<sub>α</sub> 过渡态方法计算了大量分子的电离能，其计算结果都优于其它方法的计算结果。

### 3.6 X<sub>α</sub> 方法中的 Virial 定理

在 X<sub>α</sub> 方法中，如果体系中的 α 是常数，则 Virial 定理 [见 (1—70a) 式] 成立，即动能与势能之比为  $-\frac{1}{2}$ 。现证明如下：

设体系中电子的坐标为  $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots$ ，原子核的坐标为  $X_1, Y_1, Z_1, X_2, \dots$ 。当把这些坐标的标度改变，使其放大 λ 倍时，则自旋轨道可以写成如下形式：

$$u_i(1) = \lambda^{3/2} u'_i(\lambda x_1, \lambda y_1, \lambda z_1, \lambda X_1, \dots, \lambda X_2, \dots) \quad (3-49)$$

式中  $\lambda^{3/2}$  是归一化常数，因为

$$\begin{aligned}\int u_i^*(1) u_i(1) d\mathbf{v}_1 &= 1 = \lambda^3 \int u_i'^*(1) u_i'(1) d\mathbf{v}_1 \\ &= \int u_i'^*(\lambda x_1, \dots) u_i'(\lambda x_1, \dots) d(\lambda x_1) d(\lambda y_1) d(\lambda z_1)\end{aligned}$$

应用 (3-49) 式，则动能表达式由如下一些项组成：

$$\begin{aligned}&\int u_i^*(1) \left( -\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \right) u_i(1) dx_1 dy_1 dz_1 \\ &= \lambda^3 \int u_i'^*(\lambda x_1, \dots) \left[ -\frac{\partial^2}{\partial (\lambda x_1)^2} \right] u_i'(\lambda x_1, \dots) \\ &\quad d(\lambda x_1) d(\lambda y_1) d(\lambda z_1)\end{aligned}$$

因而，坐标标度的改变，电子总动能为

$$\langle T \rangle = \lambda^2 T'(\lambda X_1, \lambda Y_1, \dots, \lambda X_n, \dots) \quad (3-50)$$

应用 (3-49) 式，则电子间的 Coulomb 相互作用能含有如下一些项：

$$\begin{aligned}&\int u_i^*(1) u_i(1) u_j^*(2) u_j(2) \frac{2}{r_{12}} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \\ &= \lambda \int u_i'^*(\lambda x_1, \dots) u_i'(\lambda x_1, \dots) u_j'^*(\lambda x_2, \dots) u_j'(\lambda x_2, \dots) \frac{2}{\lambda r_{12}} \\ &\quad d(\lambda x_1) d(\lambda y_1) \dots d(\lambda x_2)\end{aligned}$$

同样，电子与原子核的相互作用能和原子核之间的相互作用能也含有因子  $\lambda$ 。其电子间的  $X_\sigma$  交换能含有如下一些项：

$$\begin{aligned}&\int [u_i^*(1) u_i(1)]^{4/3} dx_1 dy_1 dz_1 \\ &= \lambda^4 \int [u_i'^*(\lambda x_1, \dots) u_i'(\lambda x_1, \dots)]^{4/3} d(\lambda x_1) d(\lambda y_1) d(\lambda z_1) \\ &= \lambda \int [u_i'^*(\lambda x_1, \dots) u_i'(\lambda x_1, \dots)]^{4/3} d(\lambda x_1) d(\lambda y_1) d(\lambda z_1)\end{aligned}$$

由此可见，坐标标度的改变，在各项势能中都含有因子  $\lambda$ ，因此总势能可以写成



$$\langle V \rangle = \lambda V'(\lambda X_1, \lambda Y_1, \dots, \lambda X_r, \dots) \quad (3-51)$$

由 (3-50) 式和 (3-51) 式, 可得体系的总能量

$$E_{x_a} = \lambda^2 T'(\lambda X_1, \lambda Y_1, \dots, \lambda X_r, \dots) \\ + \lambda V'(\lambda X_1, \lambda Y_1, \dots, \lambda X_r, \dots) \quad (3-52)$$

由 (3-52) 式, 得

$$\frac{\partial E_{x_a}}{\partial X_r} = \lambda^2 \frac{\partial}{\partial(\lambda X_r)} T'(\lambda X_1, \lambda Y_1, \dots, \lambda X_r, \dots) \\ + \lambda^2 \frac{\partial}{\partial(\lambda X_r)} V'(\lambda X_1, \lambda Y_1, \dots, \lambda X_r, \dots) \quad (3-53)$$

$$\frac{\partial E_{x_a}}{\partial \lambda} = 2\lambda T'(\lambda X_1, \dots) + \lambda^2 \sum_r X_r \frac{\partial}{\partial(\lambda X_r)} T'(\lambda X_1, \dots) \\ + V'(\lambda X_1, \dots) + \lambda \sum_r X_r \frac{\partial}{\partial(\lambda X_r)} V'(\lambda X_1, \dots) \quad (3-54)$$

根据 (3-53) 式, 可把上式变为

$$\frac{\partial E_{x_a}}{\partial \lambda} = 2\lambda T' + V' + \frac{1}{\lambda} \sum_r X_r \frac{\partial E_{x_a}}{\partial X_r} \quad (3-55)$$

如果适当地选取  $u_i$ , 使  $E_{x_a}$  取极小值, 则  $E_{x_a}$  对任意参数的变分都应为零, 即

$$\frac{\partial E_{x_a}}{\partial \lambda} = 0 \quad (3-56)$$

当体系平衡时, 有

$$\frac{\partial E_{x_a}}{\partial X_r} = 0 \quad (3-57)$$

令  $\lambda=1$ , 得

$$\left. \begin{aligned} \langle T \rangle &= T' \\ \langle V \rangle &= V' \end{aligned} \right\} \quad (3-58)$$

将 (3—56) 式、(3—57) 式、(3—58) 式代入到 (3—55) 式中, 得

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle \quad (3-59)$$

这就是 Virial 定理, 其中  $\langle T \rangle$  为电子总动能,  $\langle V \rangle$  为体系总势能 (包括核间排斥能)。在证明过程中, 假定了在整个空间  $\alpha$  都是相同的。可以利用总能量  $E_{X_\alpha}$  (这里的  $E_{X_\alpha}$  包括原子核之间的相互作用能) 把 Virial 定理写成等价的形式。因为

$$\langle T \rangle + \langle V \rangle = E_{X_\alpha}$$

由 (3—59) 式, 得

$$\langle T \rangle = -E_{X_\alpha} \quad (3-60)$$

(3—59) 式和 (3—60) 式是常用的 Virial 定理的表达式。

在  $X_\alpha$  方法中, Virial 定理的成立, 为检验计算结果的可靠性提供了理论依据。由于种种原因, 例如计算中某些参数选择不当, 或者计算程序本身出了毛病, 都会影响计算结果的准确性, 因此, 在计算结束后, 需要检验计算结果。根据 Virial 定理 (3—60) 式, 应该有  $|E_{X_\alpha}| / \langle T \rangle = 1$ 。一般说来, 对于分子的计算, 比值  $|E_{X_\alpha}| / \langle T \rangle$  一般应该在 0.98~1.02 之间。但如果用  $X_\alpha$  方法计算出来的  $|E_{X_\alpha}|$  和  $\langle T \rangle$  相差较大, 则说明计算结果是不可靠的, 应该检查原因。

### 3.7 $X_\alpha$ 方法中的 Hellmann-Feynman 定理

在  $X_\alpha$  方法中, 如果体系中的  $\alpha$  是常数, 则 Hellmann-Feynman 定理 [见 (1—89) 式] 成立。证明如下:

我们仍然设体系中电子的坐标为  $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots$ , 原子核的坐标为  $X_1, Y_1, Z_1, X_2, \dots$ 。  $X_\alpha$  总能量 (包括原子核之间的相互作用能)

为

$$\begin{aligned}
 E_{x_a} = & \sum_i n_i \int u_i^*(1) (-\nabla_1^2) u_i(1) dv_1 \\
 & + \sum_i n_i \int u_i^*(1) \left[ -\sum_p \frac{2Z_p}{r_{p1}} \right] u_i(1) dv_1 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j n_i n_j \int u_i^*(1) u_i(1) u_j^*(2) u_j(2) \frac{2}{r_{12}} dv_1 dv_2 \\
 & - \frac{9}{2} \alpha \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \left[ \sum_k n_k u_k^*(1) u_k(1) \right]^{1/2} dv_1 + \sum_{p>q} \sum \frac{2Z_p Z_q}{R_{pq}}
 \end{aligned} \tag{3-61}$$

由 (3-61) 式, 得

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E_{x_a}}{\partial X_p} = & \sum_i n_i \left\{ \frac{\partial u_i^*(1)}{\partial X_p} (-\nabla_1^2) u_i(1) \right. \\
 & + u_i^*(1) (-\nabla_1^2) \frac{\partial u_i(1)}{\partial X_p} + \frac{\partial u_i^*(1)}{\partial X_p} \left[ -\sum_p \frac{2Z_p}{r_{p1}} \right] u_i(1) \\
 & + u_i^*(1) \frac{\partial}{\partial X_p} \left[ -\sum_p \frac{2Z_p}{r_{p1}} \right] u_i(1) + u_i^*(1) \left[ -\sum_p \frac{2Z_p}{r_{p1}} \right] \\
 & \frac{\partial u_i(1)}{\partial X_p} + \sum_j n_j \int \frac{\partial u_j^*(1)}{\partial X_p} u_j(1) u_j^*(2) u_j(2) \frac{2}{r_{12}} dv_2 \\
 & + \sum_j n_j \int u_j^*(1) \frac{\partial u_j(1)}{\partial X_p} u_j^*(2) u_j(2) \frac{2}{r_{12}} dv_2 \\
 & - 6\alpha \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \left[ \sum_k n_k u_k^*(1) u_k(1) \right]^{1/2} \left[ -\frac{\partial u_i^*(1)}{\partial X_p} u_i(1) \right. \\
 & \left. + u_i^*(1) \frac{\partial u_i(1)}{\partial X_p} \right] \left. \right\} dv_1 + \sum_{q(\neq p)} \frac{\partial}{\partial X_p} \left[ \frac{2Z_p Z_q}{R_{pq}} \right] \tag{3-62}
 \end{aligned}$$

利用  $X_a$  方程 (3-30), 可将 (3-62) 式简化成

$$\frac{\partial E_{x_a}}{\partial X_p} = \sum_i n_i \left\{ \frac{\partial u_i^*(1)}{\partial X_p} \epsilon_i^2 u_i(1) \right.$$

$$+u_i^*(1)\epsilon_i^{\alpha}\frac{\partial u_i(1)}{\partial X_p}\}d\nu_1+\sum_i n_i\int u_i^*(1)\frac{\partial}{\partial X_p}\left[-\sum_p\frac{2Z_p}{r_{p1}}\right]u_i(1)d\nu_1+\sum_{q(\neq p)}\frac{\partial}{\partial X_p}\left[\frac{2Z_pZ_q}{R_{pq}}\right] \quad (3-63)$$

设  $u_i(1)$  是归一化的, 得

$$\text{即} \quad \frac{\partial}{\partial X_p}\int u_i^*(1)u_i(1)d\nu_1=0$$

$$\int\left\{\frac{\partial u_i^*(1)}{\partial X_p}u_i(1)+u_i^*(1)\frac{\partial u_i(1)}{\partial X_p}\right\}d\nu_1=0 \quad (3-64)$$

利用上式, 可把 (3-63) 式变为

$$-\frac{\partial E_{X_a}}{\partial X_p}=\sum_i n_i\int u_i^*(1)\frac{\partial}{\partial X_p}\left[\sum_p\frac{2Z_p}{r_{p1}}\right]u_i(1)d\nu_1$$

$$-\sum_{q(\neq p)}\frac{\partial}{\partial X_p}\left[\frac{2Z_pZ_q}{R_{pq}}\right] \quad (3-65)$$

同理, 可导出  $-\frac{\partial E_{X_a}}{\partial Y_p}$  和  $-\frac{\partial E_{X_a}}{\partial Z_p}$ , 利用 (1-83 A) 式和 (1-84 A) 式, 按照 1.11 节的方法可得作用在核  $P$  上的力的矢量形式, 即

$$\mathbf{F}_p=-\nabla_p E_{X_a}=\int\frac{2Z_p}{r_{p1}^3}\rho(1)\mathbf{r}_{p1}d\nu_1-\sum_{q(\neq p)}\frac{2Z_pZ_q}{R_{pq}^3}\mathbf{R}_{pq} \quad (3-66)$$

(3-66) 式与 (1-89) 式等价 (因子 2 的出现是由于在这里用的能量单位是 rydberg), 即在  $X_a$  方法中, Hellmann-Feynman 定理成立。(3-66) 式中的第一项表示总的电子电荷对核  $P$  的作用力, 第二项表示其它核对核  $P$  的作用力。

在上述的推导过程中, 假定了在整个空间中  $\alpha$  都是相同的。实际上在多原子分子体系中, 组成体系的各个原子的  $\alpha$  值并不相同, 在不同的区间中体系的  $\alpha$  值不再相等, 在这种情况下, 如果要精

确计算作用在核  $P$  上的力, 须引进与  $\nabla, \alpha$  有关的修正项。

在  $X_\alpha$  方法中 Hellmann-Feynman 定理的成立为计算作用在原子核上的力提供了方便, 在  $X_\alpha$  方法的计算程序中, 往往包括了 Hellmann-Feynman 力的计算。然而, 与其它方法一样, 用  $X_\alpha$  方法所计算出来的 Hellmann-Feynman 力的精确程度完全由  $u_i^\alpha$  的精确度所决定。在第六章介绍的  $X_\alpha$  计算程序中, 对 Hellmann-Feynman 力的计算, 采用的是自洽轨道  $u_i^\alpha$ , 是在电荷分割近似 (将在第五章中讨论) 的基础上进行的。

### 3.8 球对称势场体系的 $X_\alpha$ 方程求解问题

闭壳层孤立原子体系的势场被证明是球对称的 [参见文献 [19] 中的 Chap. 14]。在多重散射  $X_\alpha$  方法中, 多原子体系的各个原子周围的势场也近似地处理为球对称的 [见第四章]。本节所要讨论的内容, 就是这些球对称势场体系的  $X_\alpha$  方程的数字求解问题。尽管本节所讨论的内容只是基本的, 但这些内容对于正确地使用  $X_\alpha$  程序计算孤立原子或多原子体系是完全必要的, 更详细的讨论请参考文献 [5] 和 [7]。

在  $X_\alpha$  方程 (3—30) 中, 如令

$$V = -[V_c(1) + V_{x_\alpha}(1)] \quad (3-67)$$

则  $X_\alpha$  方程变为

$$[-\nabla^2 - V]u_i(1) = \epsilon_i^\alpha u_i(1) \quad (3-68)$$

在  $V$  是球对称的情况下 ( $V = V(r)$ ), 可以在球坐标系中, 采用分离变量的方法求解  $X_\alpha$  方程 (3—68), 可将  $u_i$  写成为径向函数  $R_i(r)$  和球谐函数  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  的乘积, 即

$$u_i = R_i(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3-69)$$

在球坐标系中, 算符  $\nabla^2$  的形式为

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (3-70)$$

将 (3-70) 式和 (3-69) 式代入到 (3-68) 式中, 得

$$\begin{aligned} & \frac{1}{R_l} \left[ \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_l}{dr} \right) + \left( \epsilon_l^2 + V(r) \right) r^2 R_l \right] \\ &= - \frac{1}{Y_{lm}} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_{lm}}{\partial \phi^2} \right] \end{aligned} \quad (3-71)$$

若令 (3-71) 式两边都等于常数  $l(l+1)$ , 则可分离变量变成两个方程, 即

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_{lm}}{\partial \phi^2} + l(l+1) Y_{lm} = 0 \quad (3-72)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_l}{dr} \right) + \left[ \epsilon_l^2 + V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l = 0 \quad (3-73)$$

方程 (3-72) 只含有角度变量  $\theta$  和  $\phi$ , 该方程的解是球谐函数, 其性质不在此讨论。方程 (3-73) 只含有径向变量  $r$ , 常称为径向  $X_\alpha$  方程。径向  $X_\alpha$  方程既可以用解析方法求解, 也可以用数字方法求解。在解析方法中, 径向波函数  $R_l(r)$  被展开成解析基函数的线性组合, 典型的基函数形式是  $r^\alpha e^{-\zeta r}$ , 于是径向  $X_\alpha$  方程的求解问题化成了矩阵问题, 线性组合系数可由标准的矩阵方法得到。解析方法的精确度依赖于基函数的选取。在实际的计算中, 所选取基函数的数目总是有限的, 于是基函数中的参数  $\alpha$  和  $\zeta$  的选取往往很重要, 但对于这些量的选取却没有统一的标准, 通常需要反复试验来确定最好的选取方式。因此, 尽管径向  $X_\alpha$  方程 (3-73) 的解析解法有很多优点, 但却不如数字解法方

便。因为数字解法可以用完全相同的方式计算所有的原子和离子。

在附录 3 和附录 4 中的  $X_\alpha$  计算程序, 对径向  $X_\alpha$  方程的求解, 采用的是数字解法。

在数字解法中,  $V(r)$  和  $R_i(r)$  等函数是由一系列径向网格点上的数值来表示的, 最后的计算结果是这些函数在径向网格点上的数值表而不是解析表达式。数字计算的精确度是由网格点的数目、分布方式以及采用的数字计算公式所决定的。

由径向函数  $R_i(r)$  随  $r$  的变化曲线可知, 当  $r$  值不大时,  $R_i(r)$  的曲线是振荡的; 当  $r$  大于某一数值之后,  $R_i(r)$  呈指数衰减。为了在数字计算上反映这种变化规律, 当  $r$  较小时, 径向网格点应该取得很密, 并随着  $r$  的增加而越来越疏。在  $X_\alpha$  计算程序中, 径向网格点的数目有两种选法, 一种是选取 110 个网格点, 一种是选取 441 个网格点。在每种选法中, 网格点都被分成 11 个区域, 在每个区域中网格点之间的间隔为常数, 相邻区域中的网格点间隔随  $r$  的增加而加倍。

因为径向  $X_\alpha$  方程 (3-73) 中的  $V(r)$  含有待求的波函数, 所以须采用自洽场的方法数字求解方程 (3-73)。首先需要选取试探本征值  $\epsilon_i^{(0)}$  和试探势  $V^{(0)}(r_1), V^{(0)}(r_2), \dots$ , 其中  $r_1, r_2, \dots$  表示径向网格点。由这些起始数值数字求解方程 (3-73), 解出  $\epsilon_i^{(1)}$  和  $R_i^{(1)}(r_1), R_i^{(1)}(r_2), \dots$ 。由  $R_i^{(1)}(r_1), R_i^{(1)}(r_2), \dots$  造出新的势  $V^{(1)}(r_1), V^{(1)}(r_2), \dots$ , 再由  $\epsilon_i^{(1)}$  和  $V^{(1)}(r_1), V^{(1)}(r_2), \dots$  解出新的  $\epsilon_i^{(2)}$  和  $R_i^{(2)}(r_1), R_i^{(2)}(r_2), \dots$ , 如此叠代下去。当做了  $m$  次叠代后, 若

$$\beta_n \geq \max |r_n V^{(m-1)}(r_n) - r_n V^{(m)}(r_n)| \quad (3-74)$$

成立, 则叠代达到了自洽。其中  $\beta_n$  为计算者预先指定的自洽标准阈值, 通常取为  $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 。(3-74) 式右边表示在所有径向网格点  $r_n$  上,  $n$  个差  $r_n V^{(m-1)}(r_n) - r_n V^{(m)}(r_n)$  中绝对值的最大值。

在  $X_\alpha$  方法中, 通常采用 Noumerov 数字积分的方法求解径向  $X_\alpha$  方程 (3—73)。如令

$$p_l(r) = r R_l(r) \quad (3-75)$$

则方程 (3—73) 变成

$$\frac{d^2 p_l(r)}{dr^2} = g(r) p_l(r) \quad (3-76)$$

其中

$$g(r) = - \left[ \epsilon_l^2 + V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \quad (3-77)$$

定义

$$y_n = p_n - \frac{\hbar^2 p_n''}{12} \quad (3-78)$$

其中  $p_n = p_l(r_n)$ ,  $\hbar = r_{n+1} - r_n = r_n - r_{n-1}$  为网格点之间的间隔。在  $r_n$  点将  $y_{n+1}$  和  $y_{n-1}$  做 Taylor 展开, 得

$$\begin{aligned} y_{n\pm 1} = & y_n \pm \hbar y_n' + \frac{\hbar^2}{2} y_n'' \pm \frac{\hbar^3}{6} y_n''' + \frac{\hbar^4}{24} y_n^{(4)} \\ & \pm \frac{\hbar^5}{120} y_n^{(5)} + \frac{\hbar^6}{720} y_n^{(6)} \pm \dots \end{aligned} \quad (3-79)$$

由 (3—79) 式, 得

$$y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1} = \hbar^2 y_n'' + \frac{\hbar^4}{12} y_n^{(4)} + \frac{\hbar^6}{360} y_n^{(6)} + \dots \quad (3-80)$$

将 (3—78) 式代入 (3—80) 式, 得

$$y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1} = \hbar^2 p_n'' - \frac{\hbar^6}{240} p_n^{(6)} + \dots \quad (3-81)$$

略去 (3—81) 式中的高次项, 由 (3—76) 式和 (3—78) 式, 得

$$y_{n+1} = \left( 2 + \frac{g_n \hbar^2}{1 - g_n \hbar^2 / 12} \right) y_n - y_{n-1} \quad (3-82)$$



在选定初始值  $\epsilon_i^{(0)}$  和  $V^{(0)}(r)$  之后, 可先由 (3-77) 式将  $g_i \hbar^2/12$  列成表, 再将  $p_i(r)$  在核附近展开成  $r$  的幂级数, 并由此幂级数确定  $y_1$  和  $y_2$  等少数点, 然后再反复利用递推公式 (3-82), 可得到所有的  $y_i$  值, 进而由 (3-76) 式和 (3-78) 式得到所有的  $p_i$  值。由  $p_i$  可以得到  $V^{(1)}(r)$  和确定正确的本征值  $\epsilon_i^{(1)}$ , 从而使叠代进行下去。

由以上的讨论可知, 对于孤立原子或离子的闭壳层体系, 由于其势场的球对称性, 直接应用  $X_\alpha$  方法并没有原则上的困难, 只要数字求解径向  $X_\alpha$  方程就可以了。Herman 和 Skillman<sup>[7]</sup> 用  $X_\alpha$  方法计算了所有的孤立原子体系 (他们在计算中, 把所有原子的  $\alpha$  值都取为 1)。我们将他们所计算出的原子轨道能量列在附录 1 中。在计算多原子体系时, 由这些数据可以确定各个原子内层轨道起始能量的范围。

对于分子和固体这些多原子体系, 势场已不再是球对称的, 这给数字积分带来了困难, 以致不能直接应用  $X_\alpha$  方法计算这些体系, 须在交换势统计平均近似的基础上再引进新的近似以发展  $X_\alpha$  方法。我们将在第四章讨论用  $X_\alpha$  方法处理分子和固体的问题。

### 3.9 自旋极化的 $X_\alpha$ 计算

上一节讨论的是孤立原子或离子体系的限制性计算问题。这种限制包括两个方面, 一是限制了轨道  $u_i$  是径向函数和球谐函数乘积  $R_i(r)Y_{l_i m_i}(\theta, \phi)$  的形式, 即  $R_i(r)$  与磁量子数  $m_i$  无关; 二是限制了两个自旋配对的电子占据相同的空间轨道  $u_i$ , 即  $u_i$  与自旋量子数  $m_i$  无关。对于闭壳层的孤立原子或离子体系, 由于势场是球对称的, 而且体系中自旋向上和自旋向下的电子两两配对, 因此, 可以采用限制性的计算。

对于开壳层的孤立原子或离子体系，不能保证自旋向上的电子数目等于自旋向下的电子数目，由于电子交换作用能只存在于自旋相同的电子之间，因而不能保证两种自旋的电子具有相同的空间轨道和相同的能量本征值。这就需要解除“自旋配对电子占据相同的空间轨道”这一限制，对两种自旋的空间轨道和能量本征值分别加以计算，这就是非限制性的计算，在  $X_\alpha$  方法中，常称作为自旋极化的计算。事实上，在某些孤立原子或离子开壳层体系的多重态中，只有部分  $m_l$  值的轨道才被电子占据，这使得这些多重态的电荷分布不是精确球对称的，势场将不是严格的中心势场，精确的空间轨道  $u_i$ ，也不会是径向函数和球谐函数的乘积。因此，精确的计算也应该解除“空间轨道  $u_i$  是径向函数与球谐函数的乘积”这个限制。然而，解除这个限制将会给数字求解  $X_\alpha$  方程带来相当大的困难，以致在实际的计算中总是保留这种限制，仍然用径向函数和球谐函数的乘积来表示开壳层孤立原子或离子体系的空间轨道  $u_i$ 。但如果解除第一个限制，即分别计算两种自旋的空间轨道和能量本征值，则不会引起太大的计算困难。在自旋极化的  $X_\alpha$  计算中，通常只解除这个限制，而保留空间轨道是径向函数和球谐函数乘积的形式。

我们已经导出了自旋非限制的  $X_\alpha$  方程 (3—26)，可以直接利用方程 (3—26) 和对应的自旋向下的方程来做自旋极化的计算。计算程序和计算方法都与上节讨论的自旋限制的计算相同，只需要对应于两种自旋输入两系列参数进行自旋极化的计算。其计算结果为两系列能量本征值  $\epsilon_{\uparrow i}^x$  和  $\epsilon_{\downarrow i}^x$ ，以及对应的两系列本征函数  $u_{\uparrow i}$  和  $u_{\downarrow i}$ ， $u_{\uparrow i}$  和  $u_{\downarrow i}$  都具有径向函数与球谐函数乘积的形式。体系的多电子波函数可由这些自旋轨道构成的单 Slater 行列式来近似表示。

开壳层的孤立原子或离子体系的计算，也可以采用自旋限制的方法，直接利用自旋限制的  $X_\alpha$  方程 (3—30) 进行计算，其中

交换势  $V_{x_c}(1)$  的表达式 (3—29) 中的电荷密度  $\rho(1)$ , 是两种自旋电子的电荷密度之和。这种计算忽略了自旋不配对电子的影响, 其计算结果为单一系列轨道和能量本征值。

在  $X_c$  方法中, 虽然开壳层体系自旋极化的计算保留了中心势场的限制, 但由于自旋不同的电子占据了不同的空间轨道, 其计算结果比对应的开壳层体系限制性的计算结果精确。在研究物质的磁性等与电子自旋相关联的性质时, 须采用自旋极化的计算。关于开壳层体系  $X_c$  计算的详细讨论请参考文献 [2] 中的 Chap.3 和文献 [20]、[21]、[22]、[23]。

### 参 考 文 献

- [1] Slater, J. C., Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [2] Slater, J. C., "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 4, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1974).
- [3] Slater, J. C., "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol. 2, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1960).
- [4] Wigner, E. and Seitz, F., Phys. Rev. 43, 804 (1933), 46, 509 (1934); Wigner, E., Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- [5] Slater, J. C., "The Calculation of Molecular Orbitals", A Wiley-Interscience Publication (1979).
- [6] Slater, J. C., "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 2, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1965).
- [7] Herman, F. and Skillman, S., "Atomic Structure Calculations", Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. J. (1963).
- [8] Gaspar, R., Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 3, 263 (1954).
- [9] Kohn, W. and Sham, L. J., Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [10] Berrondo, M. and Goscinski, O., Phys. Rev. 184, 10 (1969).
- [11] Schwarz, K., Phys. Rev. B5, 2466 (1972); Theor. Chim. Acta (Berl.) 34, 225 (1974).
- [12] Schwarz, K. and Connolly, J. W. D., J. Chem. Phys. 55, 4710 (1971).
- [13] Weinberger, P. and Schwarz, K., "Theoretical Chemistry", Vol. 1, Chap. 8, (Buckingham, A. D. and Coulson, C. A., editors), Butterworths (1975).
- [14] Slater, J. C. and Wood, J. H., Int. J. Quantum Chem. 4s, 3

(1971) .

- [15] Slater, J. C., Mann, J. B., Wilson, T. C., Mann, J. B., Wilson, T. M. and Wood, J. H., Phys. Rev. 184, 672 (1969) .
- [16] 李俊清、李笃、祝继康、潘毓刚, 科学通报, 6, 348 (1983) .
- [17] 李俊清、戴树珊、祝继康、李笃, 分子科学与化学研究, 3, 51 (1982) .
- [18] Li, D., Zhu, J. K., Li, J. Q., Pan, Y. K., Chem. Phys. Letters 87, 463 (1982) .
- [19] Slater, J. C., "Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1960) .
- [20] Pratt, G. W. Jr., Phys. Rev. 102, 1303 (1956)
- [21] Wood, J. H. and Pratt, G. W. Jr., Phys. Rev. 107, 995 (1957) .
- [22] Watson, R. E., Phys. Rev. 118, 1036(1960), 119, 1934(1960), Watson, R. E. and Freeman, A. J., Phys. Rev. 120, 1125, 1134 (1960) ; 123, 521, 2027 (1961) , 124, 1117 (1961) .
- [23] Goodings, D. A., Phys. Rev. 123, 1706 (1961) .
- [24] Zhu, J. K., Li, D., Li, J. Q., Pan, Y. K., Theoret. Chim. Acta (Berl.) 63, 223 (1983)

## 第四章 多重散射 $X_\alpha$ 方法

本章在第三章的基础上系统地讨论了多重散射  $X_\alpha$  方法。所讨论的内容包括：muffin-tin 近似，多重散射  $X_\alpha$  方程的解，久期方程的推导，在 muffin-tin 近似下的诸区域的势能表达式，体系总能量的计算，重叠球近似以及参数的选择。

### 4.1 引言

在第三章中，我们曾讨论了球对称势场的  $X_\alpha$  方程求解问题，从而可以把  $X_\alpha$  方法应用于孤立原子或离子体系的计算。然而，在实际的研究工作中，所需要的往往不是计算孤立原子或离子体系，而是计算较大的分子和固体等多原子体系的构结与性质。例如，对于生物大分子和高聚物分子的研究，晶体中杂质和缺陷的研究，无定形材料的研究等。多重散射  $X_\alpha$  方法<sup>[4~6]</sup> (Multiple-Scattering  $X_\alpha$  Method, 简称 MS- $X_\alpha$  方法)，或者称为自洽场  $X_\alpha$  散射波方法 (SCF- $X_\alpha$ -Scattered Wave Method, 简称 SCF- $X_\alpha$ -SW 方法)，是研究这些领域的最成功方法之一。

在第二章中，我们曾讨论了从头计算方法和半经验计算方法。把分子轨道表示成原子轨道的线性组合是从头计算和其它半经验计算方法的基础。为了做精确的从头计算，必须采用大量的原子轨道，计算大量的多中心积分，从而限制了把从头计算法应用于较重的或较大的多原子体系。半经验计算方法是用经验参数代替主要的多中心积分，虽然其计算量大为减少，但对于多原子体系的精确研究说来，半经验方法的精确度却嫌不足。对于固体

的研究,传统的理论方法是以能带论为基础的,但对于单位晶胞中含有较多原子的晶体,或者对于含有杂质的晶体,用能带理论来处理也存在着若干困难。

自1965年以来,经Slater<sup>[1]</sup>建议,由Johnson<sup>[2]</sup>和Smith<sup>[3]</sup>建立起来的多重散射 $X_\alpha$ 方法,能够弥补传统的分子轨道理论和能带理论的种种不足,可以用来精确计算多原子分子及固体的结构与性质,其计算量仅为从头算的百分之一。因此,多重散射 $X_\alpha$ 方法广泛地应用在很多领域中,并取得了丰硕的成果。

多重散射 $X_\alpha$ 方法把待研究的物质分成原子簇(cluster)加以计算。每个原子簇或者是气体中的一个完整分子,或者是生物大分子或高聚物分子中的一部分,或者是固体中的部分原子集合体。原子簇所含原子的种类和数目应能反映物质结构的本质。在多重散射 $X_\alpha$ 方法中采用了muffin-tin近似,把要计算的原子簇人为地划分成三个区域,在每个区域中都采用了交换势的 $X_\alpha$ 统计平均近似,并对各个区域中的单电子势或者采用球平均近似或者采用体积平均近似。在muffin-tin近似下,利用三个区域的波函数及其一阶导数在区域的边界上连续的这一边界条件,周围环境对原子簇的影响也可以通过边界条件加以考虑,由此可以得到久期方程。数字求解久期方程即可得到能量本征值和分子轨道。与从头算比较,多重散射 $X_\alpha$ 方法中的矩阵元相对地容易计算,并不涉及多中心积分的问题,完全的数字积分被反复重复,应用每次叠代中得到的波函数去计算电荷密度和新的势能,直到达到自洽为止。

借助于Slater的过渡态理论,可以用多重散射 $X_\alpha$ 方法精确计算由较重原子所构成的较大体系的电子电离能。由于在计算中包含了对弛豫效应的部分修正,因此,用多重散射 $X_\alpha$ 方法所计算出的电离能优于其它分子轨道方法的计算结果。对于晶体的计算,可以把单个晶胞取作为原子簇。由于可以采用各种各样的

边界条件和选取由较多原子构成的原子簇，因此可以用多重散射  $X_\alpha$  方法计算各种晶体的结构与性质。而且，由于原子簇的模型并不受体系中原子的种类和排列方式的限制，因此，同样可以用多重散射  $X_\alpha$  方法研究含有杂质和缺陷的晶体以及无定形材料的结构与性质。用多重散射  $X_\alpha$  方法可以计算多原子体系的总能量，并由此可以绘出体系总能量随核间距变化的曲线，从而得到体系的结合能。与其它大部分自洽场方法不同，多重散射  $X_\alpha$  方法包括了长程相关作用，当核间距离无限增加时，作为核间距函数的总能量将自动趋近于孤立原子能量的和<sup>[7]</sup>。因此，多重散射  $X_\alpha$  方法所给出的结合能应该更为精确。

尽管多重散射  $X_\alpha$  方法成功地应用在很多领域中，但由于 muffin-tin 近似的引入，使得  $X_\alpha$  方法产生了额外误差。正象从头计算法的精确性依赖于基函数的选取一样，在多重散射  $X_\alpha$  方法中，各原子球半径的选取对计算结果也颇有影响。通常采用重叠球近似<sup>[8]</sup>和 Norman 规则<sup>[9]</sup>选取原子球半径，尽管所计算出的结果一般都与实验值符合，但还有两个理论问题需要进一步探讨：一是重叠区域的波函数没有被唯一定义；二是重叠区域的电荷被计算两次。到目前为止，原子球半径的选取问题尚未最后解决。另外，体系性质的确定涉及到各种力学量平均值的计算，需要利用多重散射  $X_\alpha$  波函数做各种积分，muffin-tin 近似的本质使这些积分难于计算。因此，要计算体系的性质，不得不引入新的近似（例如电荷分割近似<sup>[11]</sup>），从而又增加了计算量。

源自固体物理的多重散射  $X_\alpha$  方法与传统的分子轨道方法不同，其分子轨道并不采用原子轨道的线性组合（LCAO）。如前所述，这种独特的处理方法有很多优点，以致应用得相当广泛。但这种方法也存在着若干不足之处，这都是由于 muffin-tin 近似的缺陷引起的。为了避免使用 muffin-tin 近似，几种不同的  $X_\alpha$  方法相继发展起来。这主要是分立变分  $X_\alpha$  方法<sup>[12]</sup>（Discr-

ete Variational  $X_\alpha$  Method, 简称 DVM- $X_\alpha$  方法) 和 LCAO- $X_\alpha$  方法<sup>[1,2]</sup>。这些方法都不采用 muffin-tin 近似, 而是采用把分子轨道表示成原子轨道线性组合的传统方法。虽然这些方法克服了多重散射  $X_\alpha$  方法的某些缺点, 但却是以增加计算量为代价的。因此, 这些方法多用于计算中等大小的多原子体系。除此之外还有其它的改进方法<sup>[2,3]</sup>, 不在此一一讨论。

多重散射  $X_\alpha$  方法对于大部分的应用说来其结果是足够精确的, 但还不能对多重散射  $X_\alpha$  方法的精确度做一个一般性的结论。这一方面是由于物质结构的多样性, 另一方面是由于缺乏可靠的从头计算结果和实验数据, 以致无法做明确的比较。在对很多问题的处理上, 多重散射  $X_\alpha$  方法的结果明显优于 Hartree-Fock 方法的结果, 然而, 对这两种方法做出恰如其分的评价尚为时过早。

## 4.2 muffin-tin 近似

用  $X_\alpha$  方法计算多原子体系的核心问题是求解  $X_\alpha$  方程 (3—30), 即

$$[-\nabla_i^2 + V_c(1) + V_{X_\alpha}(1)] u_i(1) = \epsilon_i^{X_\alpha} u_i(1)$$

以得到能量本征值  $\epsilon_i^{X_\alpha}$  和分子轨道  $u_i(1)$ 。为了采用文献中的常用符号, 令

$$\begin{aligned} V(r) &= V_c(1) + V_{X_\alpha}(1) \\ u_i(1) &= \Psi \\ \epsilon_i^{X_\alpha} &= \epsilon \\ \nabla_i^2 &= \nabla^2 \end{aligned} \quad (4-1)$$

则  $X_\alpha$  方程变为

$$[-\nabla^2 + V(r)] \Psi = \epsilon \Psi \quad (4-2)$$

在多原子体系中, 势场不是球对称的, 这给解  $X_\alpha$  方程带来了困难, 为了能用  $X_\alpha$  方法处理多原子体系, 须引进新的近似。



多重散射  $X$ 。方法是在交换势的统计平均近似 ( $X$ 。近似) 基础上, 又引进了 muffin-tin 近似。这两个近似是相互独立的, muffin-tin 近似的引入完全是为了计算上的方便。muffin-tin 近似是把多原子体系人为地分成三个区域: 原子内区 I、原子间区 II 和原子外区 III, 如图 4.1 所示。原子内区 I 是以各个原子核为中心的球, 相邻的原子球彼此相切。原子外区 III 是与边缘原子球相切的外球以外的区域。外球以内和各原子球以外的区域为原子间区 II。各原子球的半径  $b_i$  和外球半径  $b_0$  均为可调参数, 这些半径的选取会影响计算结果。

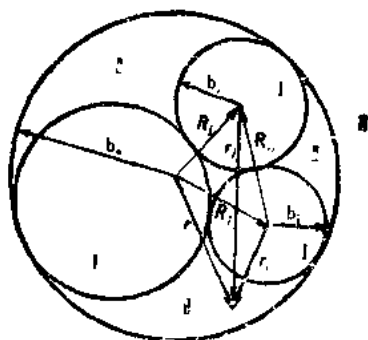


图 4.1

图 4.1 看起来很象圆罐头盒中的圆饼, 这正是 muffin-tin 这一名称的由来。图 4.1 是一个平面图, 实际的 muffin-tin 模型应该类似蓝球中装进一些网球。因此, 真实的 II 区体积比例比图 4.1 为大, 一般 II 区的体积约为 I 区体积 (各个原子球体积之和) 的三倍。

在各个区域中, 对势能作如下近似: 在 I 区的每个原子球内, 将其势能对以该球心为原点的方向  $\theta$  和  $\phi$  作平均, 得到的平均势能仅是  $r_i$  的函数, 具有球对称性。在 II 区, 作类似于 I 区的近似, 将势能以外球中心作球平均, 其平均势能也仅是  $r_0$  的函数。在 III 区, 将势能作体积平均, 从而产生一个常数势。在 muffin-tin 近似下, 势能具有如下形式:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V^i(r_i); & r_i = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| \leq b_i, \quad i=1, 2, \dots \quad (\text{I 区}) \\ V^0(r_0); & r_0 = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_0| > b_0. \quad (\text{II 区}) \\ \bar{V} & ; \text{其余空间} \quad (\text{III 区}) \end{cases}$$

(4-3)

由图 4.1 可知,  $\mathbf{R}_i$  为原子球  $i$  中心的位置矢量, 坐标原点选在外球中心, 即  $\mathbf{R}_0=0$ 。

I 区势能  $V^I(r_i)$  不仅包括了来自原子  $i$  的贡献, 而且也包括了来自所有其它原子的贡献, 但前者的贡献显然是主要的, 因此, I 区势能的球平均近似不会引起很大误差。在计算中, 原子球  $i$  内的  $\alpha_i$  通常取作为孤立原子  $i$  的  $\alpha$  值。

II 区势能  $V^0(r_0)$  的球平均近似在物理上也是合理的, 因为远离分子中心的势场应该接近于球对称的。 $V^0(r_0)$  来自于各个原子的贡献, 所以其  $\bar{\alpha}$  值往往取作为体系中各个原子  $\alpha$  值的价电子权重平均, 即

$$\bar{\alpha} = \frac{\sum_i n_i \alpha_i}{\sum_i n_i} \quad (4-4)$$

其中  $n_i$  为原子  $i$  的价电子数,  $\alpha_i$  为原子  $i$  的  $\alpha$  值。

III 区的势能为常数  $\bar{V}$ , 这在物理上未免有些荒谬, 常数势能的近似是粗糙的。但由于 II 区的形状非常不规则, 它不仅与分子的构型和组成有关, 而且与原子球半径选取方式有关, 这给计算带来了困难, 常数势的近似仅仅是为了计算上的方便。幸好分子中的电荷并不是均匀地分布在整个分子中, 大部分电荷集中在原子内区 (I 区)。II 区中的电荷通常只占总电荷的十分之一, 而且在含有重原子的分子中, II 区中的电荷比例更小, 因此 II 区常数势能的近似也不会引起太大的误差。多重散射  $X_\alpha$  方法的误差主要是由 II 区常数势能的近似引起的。同 III 区一样, II 区的  $\alpha$  值通常也取作为  $\bar{\alpha}$  [由 (4-4) 式定义]。

### 4.3 多重散射 $X_\alpha$ 方程的解

经 muffin-tin 近似后, 须在三个区域分别求解  $X_\alpha$  方程

(4—2)，从而得到不同形式的波函数。

### 1. I 区的解

在 I 区的原子球  $i$  内，势能为  $V^i(r_i)$ ，所以  $X_a$  方程(4—2)为

$$[-\nabla^2 + V^i(r_i)]\Psi_i^i = \epsilon\Psi_i^i \quad (4-5)$$

其中  $\Psi_i^i$  表示在 I 区原子  $i$  内的对应于能量本征值  $\epsilon$  的分子轨道。由于  $V^i(r_i)$  是以原子球  $i$  为中心的球对称势能，所以方程(4—5)的一般解具有径向函数与球谐函数乘积的单中心形式，即

$$\Psi_i^i = \sum_L G_L^i R_L^i(r_i, \epsilon) Y_L(r_i) \quad 0 \leq r_i \leq b_i \quad (4-6)$$

式中  $G_L^i$  为待定系数。求和指标  $L = (l, m)$ ，表示求和遍及角量子数  $l$  和磁量子数  $m$ ，属于  $l$  的  $2l+1$  个  $m$  值具有相同的径向函数  $R_L^i(r_i, \epsilon)$ ，但具有不同的实球谐函数  $Y_L(r_i)$ ，符号  $Y_L(r_i)$  等价于  $Y_{lm}(\theta_i, \phi_i)$ 。(4—6) 式中的求和实际上只含有有限的几项，其项数由  $L_{\max}$  所选取的数值决定（我们将在 4.7 节讨论  $L_{\max}$  的选取问题）。(4—6) 式中的  $R_L^i(r_i, \epsilon)$  是径向方程

$$\left[ -\frac{1}{r_i^2} \frac{d}{dr_i} r_i^2 \frac{d}{dr_i} + \frac{l(l+1)}{r_i^2} + V^i(r_i) - \epsilon \right] R_L^i(r_i, \epsilon) = 0 \quad (4-7)$$

的解。在点  $r_i = 0$ ， $R_L^i(r_i, \epsilon)$  必须是有限的。对于每一组  $\epsilon$  和  $l$ ， $R_L^i(r_i, \epsilon)$  可由 Noumerov 数字积分[见 3.8 节]得到。

### 2. II 区的解

在 II 区，类似于 I 区，势能  $V^0(r_a)$  也是球对称的， $X_a$  方程为

$$[-\nabla^2 + V^0(r_a)]\Psi_a^0 = \epsilon\Psi_a^0 \quad (4-8)$$

其一般解可以写为

$$\Psi_{\mathbf{r}}^0 = \sum_L C_L^0 R_l^0(r_0, \epsilon) Y_L(\mathbf{r}_0) \quad b_0 \leq r_0 < \infty \quad (4-9)$$

其中  $L = (l, m)$ ;  $C_L^0$  为待定系数;  $Y_L(\mathbf{r}_0)$  为实球谐函数;  $R_l^0(r_0, \epsilon)$  是方程

$$\left[ -\frac{1}{r_0^2} \frac{d}{dr_0} r_0^2 \frac{d}{dr_0} + \frac{l(l+1)}{r_0^2} + V^0(r_0) - \epsilon \right] R_l^0(r_0, \epsilon) = 0 \quad (4-10)$$

的解。当  $r_0$  足够大时,  $R_l^0(r_0, \epsilon)$  呈指数衰减。对每一组  $\epsilon$  和  $l$ ,  $R_l^0(r_0, \epsilon)$  可由 Noumerov 数字积分由无穷远向里推得到。

### 3. I 区的解

在 I 区, 势能  $\bar{V}$  是常数,  $X_a$  方程 (4-2) 简化成通常的波动方程

$$[-\nabla^2 + \bar{V} - \epsilon] \Psi_{\mathbf{r}} = 0 \quad (4-11)$$

因为常数势能  $\bar{V}$  可以看成是特殊的球对称势能, 球对称势场中的波函数总是可以写成 (4-6) 式和 (4-9) 式的形式, 因此可以将  $\Psi_{\mathbf{r}}$  写为

$$\Psi_{\mathbf{r}} = \sum_L D_L R_l(r) Y_L(\mathbf{r}) \quad (4-12)$$

但常数势能  $\bar{V}$  的特殊性, 使得  $R_l(r)$  须满足特殊的径向方程

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} + \left[ \epsilon - \bar{V} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (4-13)$$

上式称为  $l$  阶的球 Bessel 方程。

若  $\epsilon \geq \bar{V}$ , 可设

$$k^2 = \epsilon - \bar{V} \quad (4-14)$$

$$kr = x \quad (4-15)$$

$$R(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} y(x) \quad (4-16)$$

于是球 Bessel 方程 (4-13) 可以化为  $l + \frac{1}{2}$  阶的 Bessel 方程

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} + \left[ x^2 - \left( l + \frac{1}{2} \right)^2 \right] y = 0 \quad (4-17)$$

Bessel 方程 (4-17) 线性无关的解可在下面四个函数中任选两个:

$$J_m(x) = \sum_{v=0}^{\infty} \frac{(-1)^v}{v! \Gamma(m+v+1)} \left( \frac{x}{2} \right)^{m+2v} \quad (4-18)$$

$$N_m(x) = \frac{J_m(x) \cos m\pi - J_{-m}(x)}{\sin m\pi} \quad (4-19)$$

$$H_m^{(1)}(x) = J_m(x) + i N_m(x) \quad (4-20)$$

$$H_m^{(2)}(x) = J_m(x) - i N_m(x) \quad (4-21)$$

其中  $m = l + \frac{1}{2}$ ,  $J_m(x)$  称为 Bessel 函数,  $N_m(x)$  称为 Neumann

函数,  $H_m^{(1)}(x)$  和  $H_m^{(2)}(x)$  分别称为第一类和第二类 Hankel 函数。由 (4-15) 式和 (4-16) 式, 可得球 Bessel 方程 (4-13) 的解  $R(r)$  为

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad (4-22)$$

$$n_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} N_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad (4-23)$$

$$h_l^{(1)}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} H_{l+\frac{1}{2}}^{(1)}(x) \quad (4-24)$$

$$h_l^{(2)}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} H_{l+\frac{1}{2}}^{(2)}(x) \quad (4-25)$$

$j_l(x)$ ,  $n_l(x)$ ,  $h_l(x)$  分别称为球 Bessel 函数、球 Neumann 函

数和球 Hankel 函数。在这些函数系列中，最常用的是  $l=0, 1, 2$  所对应的函数，其解析表达式为

$$\begin{cases} j_0(x) = \frac{\sin x}{x} \\ j_1(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2} \\ j_2(x) = \frac{3(\sin x - x \cos x) - x^2 \sin x}{x^3} \end{cases} \quad (4-26)$$

$$\begin{cases} n_0(x) = -\frac{\cos x}{x} \\ n_1(x) = -\frac{\cos x + x \sin x}{x^2} \\ n_2(x) = -\frac{3(\cos x + x \sin x) - x^2 \cos x}{x^3} \end{cases} \quad (4-27)$$

$$\begin{cases} h_0^{(1)}(x) = -i \frac{1}{x} e^{i x} \\ h_1^{(1)}(x) = \left( -i \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{i x} \\ h_2^{(1)}(x) = \left( -i \frac{3}{x^3} - \frac{3}{x^2} + i \frac{1}{x} \right) e^{i x} \end{cases} \quad (4-28)$$

$$\begin{cases} h_0^{(2)}(x) = i \frac{1}{x} e^{-i x} \\ h_1^{(2)}(x) = \left( i \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{-i x} \\ h_2^{(2)}(x) = \left( i \frac{3}{x^3} - \frac{3}{x^2} - i \frac{1}{x} \right) e^{-i x} \end{cases} \quad (4-29)$$

当  $\epsilon > \mathcal{D}$  时， $j_l(x)$ ， $n_l(x)$ ， $h_l^{(1)}(x)$ ， $h_l^{(2)}(x)$  中的任意两个都是球 Bessel 方程 (4-13) 的线性无关的解。通常取实函数  $j_l(x)$  和  $n_l(x)$  作为方程 (4-13) 的解。如果选取原子球  $i$  的中

心为原点, 则 I 区的一般解 (4-12) 式可以写为

$$\Psi_{\mathbf{r}} = \sum_L B_L^i j_L(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i) + \sum_L A_L^n n_L(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i), \quad \epsilon > \bar{V} \quad (4-30)$$

$j_L(x)$  与  $n_L(x)$  在点  $x=0$  附近的曲线如图 4.2 所示。由图 4.2 可以看出,  $j_L(x)$  在  $x=0$  是收敛的, 而  $n_L(x)$  在  $x=0$  是发散的, 于是 I 区波函数  $\Psi_{\mathbf{r}}$  表达式 (4-30) 中的第一项可以理解为入射波  $\Psi_{\mathbf{r}}^{i,c}$ , 随  $r_i$  变小而减弱, 第二项可以理解为散射波  $\Psi_{\mathbf{r}}^{s,c}$ , 随  $r_i$  变小而增强。即入射波为

$$\Psi_{\mathbf{r}}^{i,c} = \sum_L B_L^i j_L(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i), \quad \epsilon > \bar{V} \quad (4-31)$$

散射波为

$$\Psi_{\mathbf{r}}^{s,c} = \sum_L A_L^n n_L(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i), \quad \epsilon > \bar{V} \quad (4-32)$$

于是  $\Psi_{\mathbf{r}}$  为入射波和散射波之和

$$\Psi_{\mathbf{r}} = \Psi_{\mathbf{r}}^{i,c} + \Psi_{\mathbf{r}}^{s,c}, \quad \epsilon > \bar{V} \quad (4-33)$$

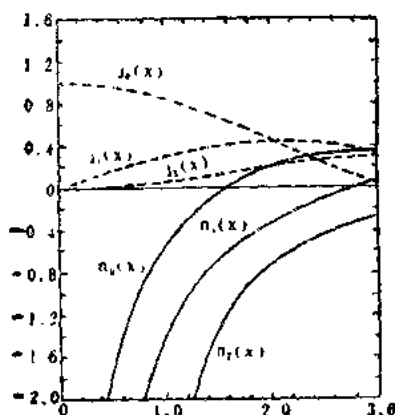


图 4.2[5]

$\Psi_{\mathbf{r}}$  也可以以外球中心为原点来表示。但由于  $R_L^0(r_o, \epsilon)$  须满足条件

$$\lim_{r_o \rightarrow \infty} R_L^0(r_o, \epsilon) = 0 \quad (4-34)$$

所以入射波应该理解为

$$\Psi_{\mathbf{r}}^{i,c} = \sum_L B_L^0 n_L(kr_o) Y_L(\mathbf{r}_o), \quad \epsilon > \bar{V} \quad (4-35)$$

而散射波应该理解为

$$\Psi_0^{e,c} = \sum_L A_L^0 j_l(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0), \quad \epsilon > \bar{V} \quad (4-36)$$

从而得到了以外球中心为原点的 I 区波函数

$$\Psi_{\text{I}} = \Psi_0^{i,c} + \Psi_0^{e,c}, \quad \epsilon > \bar{V} \quad (4-37)$$

当  $\epsilon < \bar{V}$  时, 设

$$(ik)^2 = \epsilon - \bar{V} \quad (4-38)$$

这时, 方程 (4-13) 的两个实的线性无关的解为

$$i_l(kr) = i^{-l} j_l(ikr) \quad (4-39)$$

$$h_l^{(1)}(kr) = -i^{-l} h_l^{(1)}(ikr) \quad (4-40)$$

其中  $j_l(ikr)$  和  $h_l^{(1)}(ikr)$  可分别由 (4-22) 式和 (4-24) 式将  $x$  换成虚宗量  $ikr$  而得到。 $i_l(kr)$  的表达式为

$$i_l(kr) = \frac{(kr)^l}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l+1)} \left[ 1 + \frac{(kr)^2}{2(2l+3)} + \frac{(kr)^4}{2 \cdot 4 \cdot (2l+3)(2l+5)} + \cdots \right] \quad (4-41)$$

$l=0, 1, 2$  时的  $h_l^{(1)}(kr)$  表达式为

$$\begin{cases} h_0^{(1)}(kr) = \frac{e^{-kr}}{kr} \end{cases} \quad (4-42)$$

$$\begin{cases} h_1^{(1)}(kr) = -\frac{e^{-kr}}{kr} \left( 1 + \frac{1}{kr} \right) \end{cases} \quad (4-43)$$

$$\begin{cases} h_2^{(1)}(kr) = \frac{e^{-kr}}{kr} \left[ 1 + \frac{3}{kr} + \frac{3}{(kr)^2} \right] \end{cases} \quad (4-44)$$

$i_l(x)$  和  $h_l^{(1)}(x)$  在  $x=0$  附近的曲线如图 4.3 所示。

在  $\epsilon < \bar{V}$  时, 如选取原子球  $i$  的中心为原点, 则 I 区的波函数  $\Psi_{\text{I}}$  为

$$\Psi_{\text{I}} = \sum_L B_L^i i_l(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i) + \sum_L A_L^i h_l^{(1)}(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i), \quad \epsilon < \bar{V} \quad (4-45)$$



其中入射波为

$$\Psi_i^{inc} = \sum_L B_L^i i_L(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i), \quad \epsilon < \bar{V} \quad (4-46)$$

散射波为

$$\Psi_i^c = \sum_L A_L^i k_L^{(1)}(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i), \quad \epsilon < \bar{V} \quad (4-47)$$

若以外球中心为原点,  
则  $\Psi_{\mathbf{r}}$  为

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{r}} = & \sum_L B_L^0 k_L^{(1)}(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0) \\ & + \sum_L A_L^0 i_L(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0), \quad \epsilon < \bar{V} \end{aligned} \quad (4-48)$$

其中入射波为

$$\Psi_0^{inc} = \sum_L B_L^0 k_L^{(1)}(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0), \quad \epsilon < \bar{V} \quad (4-49)$$

散射波为

$$\Psi_0^c = \sum_L A_L^0 i_L(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0), \quad \epsilon < \bar{V} \quad (4-50)$$

综合本节的讨论,在多重散射  $X_a$  方法中,  $X_a$  方程 (4-2) 的解为三个区域解的和,即

$$\Psi = \sum_i \Psi_i^i + \Psi_{\mathbf{r}} + \Psi_{\mathbf{r}}^0 \quad (4-51)$$

由 (4-6) 式和 (4-9) 式可知

$$\Psi_i^i = \sum_L C_L^i R_L^i(r_i, \epsilon) Y_L(\mathbf{r}_i), \quad 0 \leq r_i \leq b_i \quad (4-52)$$

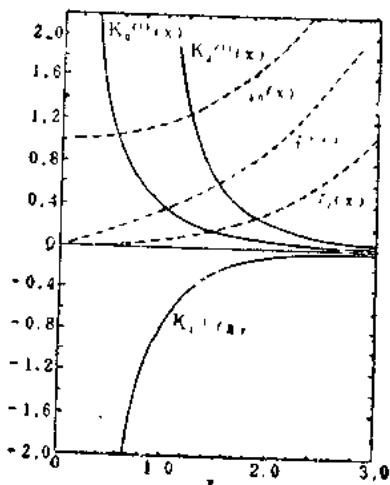


图 4.3(5)

$$\Psi_{\mathbf{I}}^0 = \sum_L C_L^0 R_L^0(r_0, \epsilon) Y_L(\mathbf{r}_0), \quad b_0 \leq r_0 < \infty \quad (4-53)$$

若以原子球  $i$  的中心为原点, 由 (4-30) 式和 (4-45) 式可知

$$\Psi_{\mathbf{I}} = \begin{cases} \sum_L B_L^i j_i(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i) + \sum_L A_L^i n_i(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i), & \epsilon > \bar{V} \\ \sum_L B_L^i i_i(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i) + \sum_L A_L^i k_i^{(1)}(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i), & \epsilon < \bar{V} \end{cases} \quad (4-54)$$

若以外球中心为原点, 由 (4-37) 式、(4-36) 式、(4-35) 式和 (4-48) 式可知

$$\Psi_{\mathbf{I}} = \begin{cases} \sum_L B_L^0 n_i(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0) + \sum_L A_L^0 j_i(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0), & \epsilon > \bar{V} \\ \sum_L B_L^0 k_i^{(1)}(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0) + \sum_L A_L^0 i_i(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0), & \epsilon < \bar{V} \end{cases} \quad (4-55)$$

$\Psi_{\mathbf{I}}$  的两个表达式 (4-54) 和 (4-55) 是等价的。

在上面  $\Psi$  的表达式中,  $Y_L(\mathbf{r})$ ,  $j_i(kr)$ ,  $n_i(kr)$ ,  $i_i(kr)$  和  $k_i^{(1)}(kr)$  都是已知的解析函数, 在计算中只需指定求和指标  $L$ , 即可得到其对应的解析表达式。径向函数  $R_L^i(r_i, \epsilon)$  和  $R_L^0(r_0, \epsilon)$  可由数字积分得到。尚需确定的是能量本征值  $\epsilon$  和系数  $C_L^i$ ,  $C_L^0$ ,  $B_L^i$ ,  $A_L^i$ ,  $B_L^0$  及  $A_L^0$ , 这些量的确定留待下一节讨论。

在这里还应该指出, 尽管  $\mathbf{I}$  区的波函数  $\Psi_{\mathbf{I}}$  被表示成为入射波和散射波的叠加 [见 (4-54) 式], 但原子球  $i$  的入射波是其它球散射波的和。因此,  $\Psi_{\mathbf{I}}$  实际上是来自所有球的散射波的叠加 [见 (5-4) 式], 这就是多重散射  $X_\alpha$  方法这一名称的由来。在分子的稳定态中,  $\Psi_{\mathbf{I}}$  代表了一系列球面驻波。

## 4.4 久期方程

### 1. $A_L, B_L, C_L$ 之间的关系

在每个原子球  $i$  的球面上 ( $r_i = b_i$ )  $\Psi$  及其一阶导数是连续的。当  $\epsilon < \bar{V}$  时, 这个边界条件可以写为

$$C_L^i R_i^i(b_i, \epsilon) = B_L^i i_i(kb_i) + A_L^i k_i^{(1)}(kb_i) \quad (4-56)$$

$$C_L^i \left. \frac{dR_i^i(r_i, \epsilon)}{dr_i} \right|_{r_i=b_i} = B_L^i \left. \frac{di_i(kr_i)}{dr_i} \right|_{r_i=b_i} + A_L^i \left. \frac{dk_i^{(1)}(kr_i)}{dr_i} \right|_{r_i=b_i} \quad (4-57)$$

其中  $b_i$  为原子球  $i$  的半径。将上面两式相除, 可得  $A_L^i$  和  $B_L^i$  之间的关系式

$$A_L^i = \tau_i^i(\epsilon) B_L^i \quad (4-58)$$

当  $\epsilon > \bar{V}$  时,  $A_L^i$  和  $B_L^i$  之间的关系也满足上式, 只是对应于  $\epsilon < \bar{V}$  和  $\epsilon > \bar{V}$  两种情况,  $\tau_i^i(\epsilon)$  具有两种形式, 即

$$\tau_i^i(\epsilon) = \begin{cases} -\frac{[i_i(kb_i), R_i^i(b_i, \epsilon)]}{[k_i^{(1)}(kb_i), R_i^i(b_i, \epsilon)]}, & \epsilon < \bar{V} \\ -\frac{[j_i(kb_i), R_i^i(b_i, \epsilon)]}{[n_i(kb_i), R_i^i(b_i, \epsilon)]}, & \epsilon > \bar{V} \end{cases} \quad (4-59)$$

上式用到了 Wronskian 符号  $[ \ ]$ , 其定义为

$$[F(x), G(x)] = F(x) \frac{dG(x)}{dx} - G(x) \frac{dF(x)}{dx} \quad (4-60)$$

将 (4-58) 式代入到 (4-56) 式中, 可得

$$A_L^i = \frac{R_i^i(b_i, \epsilon)}{[\tau_i^i(\epsilon)]^{-1} i_i(kb_i) + k_i^{(1)}(kb_i)} C_L^i$$

将 (4-59) 式代入上式, 并利用等式

$$[i, (kb_i), k_i^{(1)}(kb_i)] = \frac{(-1)^{i+1}}{kb_i^2} \quad (4-61)$$

$$[j, (kb_i), n_i(kb_i)] = \frac{1}{kb_i^2} \quad (4-62)$$

可得

$$A_L^i = kb_i^2 C_L^i \times \begin{cases} (-1)^{i+1} [i, (kb_i), R_i^i(b_i, \epsilon)], & \epsilon < \nabla \\ [j, (kb_i), R_i^i(b_i, \epsilon)], & \epsilon > \nabla \end{cases} \quad (4-63)$$

在外球的表面上 ( $r_0 = b_0$ ),  $\Psi$  及其一阶导数也是连续的, 用类似的方法可得

$$A_L^0 = \epsilon_i^0(\epsilon) B_L^0 \quad (4-64)$$

$$A_L^0 = kb_0^2 C_L^0 \times \begin{cases} (-1)^{i+1} [R_i^0(b_0, \epsilon), k_i^{(1)}(kb_0)], & \epsilon < \nabla \\ [R_i^0(b_0, \epsilon), n_i(kb_0)], & \epsilon > \nabla \end{cases} \quad (4-65)$$

其中

$$\epsilon_i^0(\epsilon) = \begin{cases} -\frac{[k_i^{(1)}(kb_0), R_i^0(b_0, \epsilon)]}{[i, (kb_0), R_i^0(b_0, \epsilon)]}, & \epsilon < \nabla \\ -\frac{[n_i(kb_0), R_i^0(b_0, \epsilon)]}{[j, (kb_0), R_i^0(b_0, \epsilon)]}, & \epsilon > \nabla \end{cases} \quad (4-66)$$

由  $A_L$ ,  $B_L$ ,  $C_L$  之间的关系可知,  $B_L$  和  $C_L$  可由  $A_L$  确定。 $A_L$  可由下面导出的久期方程解出。

根据入射波和散射波的物理意义, 原子球  $i$  的入射波等于所有其它球 (包括外球) 散射波之和。当  $\epsilon < \nabla$  时, 利用 (4-58) 式、(4-47) 式和 (4-50) 式, 可将 (4-46) 式展开成散射波的和:

$$\Psi_i^{(0)} = \sum_L A_L^i [\epsilon_i^i(\epsilon)]^{-1} i_i(kr_i) Y_L(r_i)$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_i (1 - \delta_{i,i}) \sum_{L'} A_{L'}^i k_i^{(1)}(kr_i) Y_{L'}(\mathbf{r}_i) \\
&\quad + \sum_{L'} A_{L'}^0 i_{L'}(kr_0) Y_{L'}(\mathbf{r}_0), \quad \epsilon < \bar{V} \quad (4-67)
\end{aligned}$$

当  $\epsilon > \bar{V}$  时, 利用 (4-58) 式、(4-32) 式和 (4-36) 式, 可将 (4-31) 式展开成散射波的和,

$$\begin{aligned}
\Psi_i^{i\bullet\bullet} &= \sum_L A_L^i [t_i^i(\epsilon)]^{-1} j_L(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i) \\
&= \sum_i (1 - \delta_{i,i}) \sum_{L'} A_{L'}^i n_{L'}(kr_i) Y_{L'}(\mathbf{r}_i) \\
&\quad + \sum_{L'} A_{L'}^0 j_{L'}(kr_0) Y_{L'}(\mathbf{r}_0), \quad \epsilon > \bar{V} \quad (4-68)
\end{aligned}$$

(4-67) 和 (4-68) 式中的  $\delta_{i,i}$  表示求和中不包括原子球  $i$  本身的散射波。同样, 外球的入射波等于所有原子球散射波之和,

$$\begin{aligned}
\Psi_0^{i\bullet\bullet} &= \sum_L A_L^0 [t_0^0(\epsilon)]^{-1} k_0^{(1)}(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0) \\
&= \sum_i \sum_{L'} A_{L'}^i k_i^{(1)}(kr_i) Y_{L'}(\mathbf{r}_i), \quad \epsilon < \bar{V} \quad (4-69)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Psi_0^{i\bullet\bullet} &= \sum_L A_L^0 [t_0^0(\epsilon)]^{-1} n_L(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0) \\
&= \sum_i \sum_{L'} A_{L'}^i n_{L'}(kr_i) Y_{L'}(\mathbf{r}_i), \quad \epsilon > \bar{V} \quad (4-70)
\end{aligned}$$

为了求出  $A_L^i$  和  $A_L^0$  所应满足的方程, 需要以单中心将 (4-67) 式~(4-70) 式的右边展开, 即把 (4-67) 式和 (4-68) 式右边以原子球  $i$  为中心展开, 把 (4-69) 式和 (4-70) 式右边以外球为中心展开。为此, 需要讨论展开定理。

## 2. 散射波的展开定理

当  $\epsilon > \bar{r}$  时, 方程 (4-11) 的一般解为 (4-30) 式, 式中  $j_l(kr)Y_L(\mathbf{r})$  和  $n_l(kr)Y_L(\mathbf{r})$  代表各种模式的球面波。可以验证,  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  也是方程 (4-11) 的解, 所以  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  也可以用函数系  $j_l(kr)Y_L(\mathbf{r})$  和  $n_l(kr)Y_L(\mathbf{r})$  展开。由于  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  在  $r=0$  点收敛, 因此展开式中不包含  $n_l(kr)$  系列。平面波  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  的展开式为

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_L i^l j_l(kr) Y_L(\mathbf{r}) Y_L(\mathbf{k}) \quad (4-71)$$

利用上式, 可以用两种等价的方式展开平面波  $e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)}$ :

$$e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)} = 4\pi \sum_L i^l j_l(k|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1|) Y_L(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1) Y_L(\mathbf{k}) \quad (4-72)$$

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)} &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} \cdot e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} \\ &= 4\pi \sum_{L'} i^{l'} j_{l'}(kr_2) Y_{L'}(\mathbf{r}_2) Y_{L'}(\mathbf{k}) \\ &\quad \times 4\pi \sum_{L''} i^{-l''} j_{l''}(kr_1) Y_{L''}(\mathbf{r}_1) Y_{L''}(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (4-73)$$

使上面两式的右端相等, 并同时乘以  $Y_L(\mathbf{k})$ , 对立体角

$$d\Omega(\mathbf{k}) = \sin\theta_k d\theta_k d\phi_k \quad (4-74)$$

积分, 利用球谐函数  $Y_L(\mathbf{k})$  的正交归一化性质, 得

$$\begin{aligned} &4\pi i^l j_l(k|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1|) Y_L(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1) \\ &= (4\pi)^2 \sum_{L'} \sum_{L''} i^{l'-l''} I_L(L', L'') j_{l'}(kr_2) j_{l''}(kr_1) \cdot \\ &\quad \cdot Y_{L'}(\mathbf{r}_2) Y_{L''}(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (4-75)$$

式中

$$I_L(L', L'') = \int Y_L(\mathbf{k}) Y_{L'}(\mathbf{k}) Y_{L''}(\mathbf{k}) d\Omega(\mathbf{k}) \quad (4-76)$$

上式积分中的三个指标  $L, L', L''$  是等价的。整理 (4—75) 式，可得展开公式

$$\begin{aligned} & j_1(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) Y_L(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \\ &= 4\pi \sum_{L'} i^{l'-l} \sum_{L''} i^{-l''} I_L(L', L'') j_{1'}(kr_2) j_{1''}(kr_1) \cdot \\ & \quad \cdot Y_L(\mathbf{r}_2) Y_{L''}(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (4-77)$$

利用展开式

$$e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 4\pi \sum_L (-1)^l i_l(kr) Y_L(\mathbf{r}) Y_L(\mathbf{k}) \quad (4-78)$$

用类似的方法可得到展开公式

$$\begin{aligned} & i_1(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) Y_L(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \\ &= 4\pi \sum_{L'} (-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_L(L, L') i_{1'}(kr_2) i_{1''}(kr_1) \cdot \\ & \quad \cdot Y_L(\mathbf{r}_2) Y_{L''}(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (4-79)$$

同样地，也可以把球面波展开，其展开式为

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1}}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} &= ik \sum_L h_L^{(1)}(kr_1) j_1(kr_2) Y_L(\mathbf{r}_1) Y_L(\mathbf{r}_2), \\ & \quad r_1 > r_2 \end{aligned} \quad (4-80)$$

用  $ik$  代替上式中的  $k$ ，利用  $h_L^{(1)}(kr)$  和  $i_1(kr)$  的定义式 (4—39) 和 (4—40)，上式变为

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi k} \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1}}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} &= \sum_L (-1)^l h_L^{(1)}(kr_1) i_l(kr_2) Y_L(\mathbf{r}_1) Y_L(\mathbf{r}_2), \\ & \quad r_1 > r_2 \end{aligned} \quad (4-81)$$

利用 (4—81) 式，下面的球面波可有两种等价的展开式：

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4\pi k} \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3}}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|} \\ &= \sum_L (-1)^l h_L^{(1)}(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) i_l(kr_3) Y_L(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) Y_L(\mathbf{r}_3), \end{aligned}$$

$$|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| > r_2 \quad (4-82)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4\pi k} \frac{e^{-k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|}}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|} \\ &= \sum_{L''} (-1)^{l''} k_i^{(1)}(kr_1) i_{l''}(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|) Y_{L''}(\mathbf{r}_1) Y_{L''}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3), \\ & \quad r_1 > |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3| \quad (4-83) \end{aligned}$$

由 (4-79) 式, 得

$$\begin{aligned} & i_{l''}(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|) Y_{L''}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3) \\ &= 4\pi \sum_{L'} (-1)^{l''+l'} \sum_L I_{L''}(L, L') i_{l'}(kr_2) i_l(kr_3) \cdot \\ & \quad \cdot Y_{L'}(\mathbf{r}_2) Y_L(\mathbf{r}_3) \quad (4-84) \end{aligned}$$

将 (4-84) 式代入到 (4-83) 式中, 得

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4\pi k} \frac{e^{-k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|}}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|} \\ &= 4\pi \sum_{L''} (-1)^{l''} k_i^{(1)}(kr_1) Y_{L''}(\mathbf{r}_1) \sum_L \sum_{L'} (-1)^{l''+l'} \cdot \\ & \quad I_{L''}(L, L') i_{l'}(kr_2) i_l(kr_3) Y_{L'}(\mathbf{r}_2) Y_L(\mathbf{r}_3), \\ & \quad r_1 > r_2, \quad r_1 > r_3 \quad (4-85) \end{aligned}$$

因 (4-85) 式等于 (4-82) 式, 所以

$$\begin{aligned} & k_i^{(1)}(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) Y_L(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \\ &= 4\pi \sum_{L'} (-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') k_i^{(1)}(kr_1) i_{l'}(kr_2) \\ & \quad Y_{L''}(\mathbf{r}_1) Y_{L'}(\mathbf{r}_2), \quad r_1 > r_2 \quad (4-86) \end{aligned}$$

用类似上面的方法还可以得到下面三个展开式:

$$\begin{aligned} & k_i^{(1)}(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) Y_L(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \\ &= 4\pi \sum_{L'} (-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') i_{l''}(kr_1) \\ & \quad Y_{L''}(\mathbf{r}_1) k_i^{(1)}(kr_2) Y_{L'}(\mathbf{r}_2), \quad r_1 < r_2 \quad (4-87) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& n_i(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1i}) Y_L(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \\
&= 4\pi \sum_{L'} i^{L'-L} \sum_{L''} i^{-L''} I_{L''}(L, L') n_{1i}(kr_1) Y_{L''}(\mathbf{r}_1) j_{L'}(kr_2) \\
& \quad Y_{L'}(\mathbf{r}_2), \quad r_1 > r_2, \quad (4-88)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& n_i(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1i}) Y_L(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \\
&= 4\pi \sum_{L'} i^{L'-L} \sum_{L''} i^{-L''} I_{L''}(L, L') j_{L''}(kr_1) \\
& \quad Y_{L''}(\mathbf{r}_1) n_{1i}(kr_2) Y_{L'}(\mathbf{r}_2), \quad r_1 < r_2, \quad (4-89)
\end{aligned}$$

利用上面这些展开式，可以得到多重散射  $X_\alpha$  方法中的久期方程。

### 3. 久期方程

由图 4.1 可得到向量间的如下关系：

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{r}_i &= \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{i,i} = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i \\ \mathbf{r}_0 &= \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{i,0} \end{aligned} \right\} \quad (4-90)$$

式中  $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}$ ,  $\mathbf{R}_{i,0} = -\mathbf{R}_i$ ,  $\mathbf{R}_i$  和  $\mathbf{R}_j$  是以外球中心为原点的  $i$  和  $j$  原子球中心的位置向量； $\mathbf{R}_{i,i}$  和  $\mathbf{R}_{i,0}$  是以原子球  $i$  中心为原点的原子球  $j$  中心和外球中心的位置向量。在体系的构型和外球中心确定之后，向量  $\mathbf{R}_i$ ,  $\mathbf{R}_j$ ,  $\mathbf{R}_{i,i}$ ,  $\mathbf{R}_{i,0}$  都是已知的常向量。

利用 (4-90) 式、(4-86) 式和 (4-79) 式，可将 (4-67) 式右边以原子球  $i$  中心为原点展开

$$\begin{aligned}
\Psi_i^{(0)} &= \sum_L A_L^i [t_i^i(\epsilon)]^{-1} i_i(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i) \\
&= \sum_i (1 - \delta_{i,i}) \sum_{L'} A_{L'}^i k^{(1)} (k|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{i,i}|) Y_{L'}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{i,i}) \\
& \quad + \sum_{L'} A_{L'}^0 i_{i'}(k|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{i,0}|) Y_{L'}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{i,0}) \\
&= \sum_i \sum_{L'} A_{L'}^i (1 - \delta_{i,i}) 4\pi \sum_L (-1)^{L+L'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L')
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& k_i^{(1)}(kR_{i1}) i_{i'}(kr_i) Y_{L''}(\mathbf{R}_{i1}) Y_L(\mathbf{r}_i) \\
& + \sum_{L'} A_{L'}^0 4\pi \sum_L (-1)^{i+i'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') i_{i'}(kr_i) \\
& i_{i''}(kR_{i0}) Y_L(\mathbf{r}_i) Y_{L''}(\mathbf{R}_{i0}), \\
& r_i < R_{i1}, \quad \epsilon < \bar{V} \quad (4-91)
\end{aligned}$$

令

$$\begin{aligned}
G_{LL'}^{ij} &= (1 - \delta_{ij}) 4\pi \times \\
& \times \begin{cases} (-1)^{i+i'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') k_i^{(1)}(kR_{i1}) Y_{L''}(\mathbf{R}_{i1}), & \epsilon < \bar{V} \\ i^{i-i'} \sum_{L''} i^{-i''} I_{L''}(L, L') n_{i''}(kR_{i1}) Y_{L''}(\mathbf{R}_{i1}), & \epsilon > \bar{V} \end{cases} \\
& (4-92)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{LL'}^{i0} &= 4\pi \times \\
& \times \begin{cases} (-1)^{i+i'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') i_{i''}(kR_{i0}) Y_{L''}(\mathbf{R}_{i0}), & \epsilon < \bar{V} \\ i^{i-i'} \sum_{L''} i^{-i''} I_{L''}(L, L') i_{i''}(kR_{i0}) Y_{L''}(\mathbf{R}_{i0}), & \epsilon > \bar{V} \end{cases} \\
& (4-93)
\end{aligned}$$

比较 (4-91) 式中  $i_{i'}(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i)$  的系数, 得

$$A_L^i [t_i^i(\epsilon)]^{-1} = \sum_i \sum_{L'} G_{LL'}^{ij} A_{L'}^j + \sum_{L'} S_{LL'}^{i0} A_{L'}^0, \quad (4-94)$$

利用 (4-90) 式和 (4-87) 式, 可将 (4-69) 式右边以外球中心为原点展开

$$\begin{aligned}
\Psi_0^{i0} &= \sum_L A_L^0 [t_i^0(\epsilon)]^{-1} k_i^{(1)}(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0) \\
&= \sum_i \sum_{L'} A_{L'}^j k_i^{(1)}(k|\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}_j|) Y_{L'}(\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}_j) \\
&= \sum_i \sum_{L'} A_{L'}^j 4\pi \sum_L (-1)^{i+i'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') i_{i''}(kR_j) \\
& \quad \times Y_{L''}(\mathbf{R}_j) k_i^{(1)}(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0),
\end{aligned}$$

$$r_0 > R_I, \quad \epsilon < \bar{V} \quad (4-95)$$

利用 (4-93) 式, 比较 (4-95) 式中  $k_l^{(1)}(k_l^0) Y_L(\mathbf{r}_0)$  的系数, 得

$$A_L^0 [t_l^0(\epsilon)]^{-1} = \sum_j \sum_{L'} S_{LL'}^0 A_{L'}^j \quad (4-96)$$

式中的  $S_{LL'}^0$ , 涉及到向量  $\mathbf{R}_{0j}$  [见  $S_{LL'}^0$  的定义式 (4-93)],  $\mathbf{R}_{0j}$  表示从外球中心到原子球  $j$  中心的向量, 即  $\mathbf{R}_{0j} = \mathbf{R}_j$ .

(4-94) 式和 (4-96) 式就是多重散射  $X_\alpha$  方法中的久期方程。这些方程虽然是在  $\epsilon < \bar{V}$  时推导出来的, 但可以验证, 当  $\epsilon > \bar{V}$  时, 这些方程仍然成立, 只是对应于  $\epsilon < \bar{V}$  和  $\epsilon > \bar{V}$  两种情况,  $G_{LL'}^0$  和  $S_{LL'}^0$  具有不同的表达式 [见 (4-92) 式和 (4-93) 式]。可以将久期方程 (4-94) 和 (4-96) 写成下面的形式:

$$\left. \begin{aligned} \sum_i \sum_{L'} \{ [t_i^0(\epsilon)]^{-1} \delta_{iL} \delta_{LL'} - G_{LL'}^0 \} A_{L'}^i - \sum_{L'} S_{LL'}^0 A_{L'}^0 &= 0 \\ \sum_i \sum_{L'} S_{LL'}^0 A_{L'}^i - \sum_{L'} [t_L^0(\epsilon)]^{-1} \delta_{LL} A_L^0 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4-97)$$

久期方程 (4-97) 有非零解的条件是其系数行列式 (即久期行列式) 为零, 但由于  $t_l^0(\epsilon)$ ,  $G_{LL'}^0(\epsilon)$ ,  $S_{LL'}^0(\epsilon)$  等系数均与能量本征值  $\epsilon$  有关, 因此由久期行列式为零可解出  $\epsilon$ , 再将  $\epsilon$  代回到 (4-97) 式中可解出  $A_L^i$  和  $A_L^0$ , 由 (4-58) 式, (4-64) 式, (4-63) 式, (4-65) 式可确定  $B_L^i$ ,  $B_L^0$ ,  $C_L^i$ ,  $C_L^0$ , 从而最后确定了  $\psi_i$ ,  $\psi_\Sigma$  和  $\psi_\Delta$ 。

## 4.5 价轨道和内层轨道的计算

在多重散射  $X_\alpha$  方法中, 通常对内层轨道 (Core Orbital) 和

价轨道 (Valence Orbital) 分别加以处理。价轨道指的是通常的分子轨道, 而内层轨道指的是分子中原子的内层轨道, 如  $C_2H_2$  中 C 的  $1s$  轨道,  $SO_2$  中 O 的  $1s$  轨道和 S 的  $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$  轨道都看成为内层轨道。内层轨道在形成分子的过程中不会发生很大的变化, 因此, 可以应用类似处理孤立原子的  $X_\alpha$  方法近似地对 这些轨道作定域计算。

在开始计算时, 不论是内层轨道的计算还是价轨道的计算, 都需要有起始势能。对于内层轨道的计算, 只需要有该内层轨道所属原子球内的起始势能; 对于价轨道的计算, 则需采用非定域的方式, 因此需要有 I 区、II 区和 III 区的起始势能。起始势能来源于对孤立原子或离子的  $X_\alpha$  计算, 利用所计算出来的各个孤立原子或离子的电荷密度或势能, 经重叠和适当的球平均 (I、II 区) 或体积平均 (III 区), 即可得到整个分子体系的 muffin-tin 近似下的起始势能。

在每个原子球内部, 通常采用 Schwarz 确定的该原子的  $\alpha$  值 (见表 3—1); 在 II 区和 III 区, 通常采用平均的  $\alpha$  值 [见 (4—4) 式]。在建立 muffin-tin 势时, 需在不同的区域应用不同的  $\alpha$  值。

在多重散射  $X_\alpha$  方法中, 不仅需要有起始势能, 而且需要有起始的单电子能量  $\epsilon$ 。因为分子轨道中的径向部分依赖于该轨道的单电子能量。起始能量  $\epsilon$  是由尝试法确定的。由于多重散射  $X_\alpha$  方法的计算量不大, 这种尝试不致引起计算上的困难。

### 1. 价轨道的计算

非定域的价轨道的计算, 首先需要解久期方程以确定  $\epsilon$ 。解久期行列式的方法一般为尝试法, 即指定  $\epsilon$  的某些数值或某一数值范围, 将这些数值代入到久期行列式中尝试。如果在  $\epsilon'$  和  $\epsilon' + \Delta\epsilon$  两点行列式值的符号相反, 则说明在  $\epsilon'$  和  $\epsilon' + \Delta\epsilon$  之间可能存在行列式的零点, 于是采用内推的方法在  $\epsilon'$  和  $\epsilon' + \Delta\epsilon$  之间确

定正确的  $\epsilon$ ，以使行列式为零。图 4.4 示出了  $\text{Cl}_2$  分子久期行列式的值随  $2\pi$  轨道尝试能量  $\epsilon$  的变化曲线。在  $\epsilon$  确定之后，I 区和 II 区的分子轨道径向部分  $R_I^i(r_i, \epsilon)$  和  $R_{II}^i(r_i, \epsilon)$ ，可由数字积分径向  $X_r$  方程 (4—7) 和 (4—10) 得到。每个原子球内的价轨道，数字积分单方向进行，即由该原子核开始向外推。在 II 区，数字积分也是单方向进行，即从最远的一点开始向内推，直到外球表面。

将  $\epsilon$  代回到久期方程中，可以解出  $A_L^i$  和  $A_L^0$ ，进而求得  $B_L^i, B_L^0, C_L^i$  和  $C_L^0$ ，由这些量完全可以确定分子的价轨道。

## 2. 内层轨道的计算

分子中原子的内层轨道，其径向波函数  $R_I^i(r_i, \epsilon)$  在其原子球的表面 ( $r_i = b_i$ ) 几乎减少到零，可以近似地把内层轨道定域在原子球内进行计算。其数字积分须从两个方向进行：从里向外推和从外向里推。在球内的某一点，函数  $r_i R_I^i(r_i, \epsilon)$  的曲率改变符号，这时函数  $r_i R_I^i(r_i, \epsilon)$  进入指数衰减的“尾巴”。在这一点上，如果向外推的函数和向里推的函数及其一阶导数相等，则说明尝试能量  $\epsilon$  是正确的。由这种方法可以确定内层轨道的能量  $\epsilon$ ，而不必求解久期方程。而且，由于原子的内层轨道近似地处理为定域在原子球内，因此，其系数  $C_L^i$  [见 (4—52) 式或 (4—6) 式] 可以用对称性和归一化条件确定，也不必由解久期方程确定。

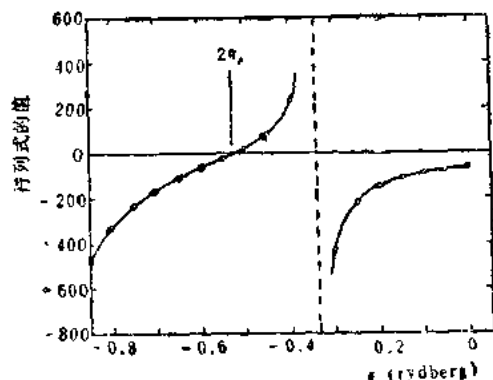


图 4.4(5)

多重散射  $X$ 。方法对内层轨道的这种处理方法,特别有利于计算由重原子组成的分子,这是因为重原子的大部分轨道是内层轨道,对内层轨道的计算比对价轨道的计算要容易,前者的计算并不需要解高阶久期行列式。

## 4.6 muffin-tin 势的表达式和体系总能量的计算[22]

在分子轨道被计算出来之后,可以利用其中的占据轨道建立起下一次叠代的 muffin-tin 势。虽然分子轨道是 muffin-tin 近似下的解,但用其中占据轨道所计算出来的电荷密度一般并不具有 muffin-tin 的特征,例如其电荷密度一般并不以任何中心为球对称的。因此,为了构成新的 muffin-tin 势,需要对所计算出来的电荷密度进一步采用 muffin-tin 近似,即在 I 区和 II 区对电荷密度作球平均,在 II 区作体积平均。于是原子球  $i$  中球对称的电荷分布意味着在球内产生一个 muffin-tin 势。但是,球  $i$  仍然被非球对称分布的其它原子核及其电子所包围,为了使这部分电荷在原子球  $i$  内所产生的势同样具有球对称性,对这部分势也要作球平均。在统计平均的  $X$  近似下,交换势是定域的,所以球  $i$  以外的电荷在球  $i$  内产生的势具有经典的 Coulomb 势的形式(若以 rydberg 为单位,其形式为  $\frac{2}{r}$ ),而且,由于在分子各处的电荷分布都是球对称的(I 区均匀电荷分布是球对称的特例),因此,球  $i$  以外的电荷在球  $i$  内所产生的势的球平均总是等于在球  $i$  中心所产生的势,而与球  $i$  的半径  $r_i$  无关。由此可以写出各个区域的 muffin-tin 势。

### 1. I 区的 muffin-tin 势

在 muffin-tin 近似下,在原子球  $i$  内  $r_i$  点的势能(以

rydberg 为单位, 下同) 为

$$V^i(r_i) = -\frac{2Z_i}{r_i} + \frac{2}{r_i} \int_0^{r_i} 4\pi r^2 \rho_i(r) dr + \int_{r_i}^{b_i} 4\pi r^2 \frac{2}{r} \rho_i(r) dr \\ - 6\alpha_i \left[ \frac{3}{8\pi} \rho_i(r_i) \right]^{1/3} + V_i^M \quad (4-98)$$

其中  $\rho_i(r)$  表示球  $i$  内部的球平均的电荷密度, 第一项表示球  $i$  中心的核电荷  $Z_i$  在  $r_i$  产生的势; 第二项和第三项分别表示位于小于  $r_i$  和大于  $r_i$  处的  $\rho_i(r)$  在  $r_i$  产生的势; 第四项为在  $r_i$  的定域交换势;  $\alpha_i$  表示原子  $i$  的  $\alpha$  值;  $V_i^M$  表示球  $i$  以外的球平均分布的所有电荷在球  $i$  内所产生的势的球平均。球平均的结果使得  $V_i^M$  为一常数, 与  $r_i$  无关:

$$V_i^M = \sum_{i \neq j} \frac{2}{R_{ij}} (Q_j - Z_j) + \int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{2}{r} \rho_{\text{e}}(r) dr + V_i^{\text{I}} \quad (4-99)$$

其中

$$Q_i = \int_0^{b_i} 4\pi r^2 \rho_i(r) dr \quad (4-100)$$

表示球  $i$  中的电子电荷。(4-99) 式中的第一项表示球  $i$  中的核电荷和电子电荷在球  $i$  中心产生的势; 第二项是外球电荷产生的势;  $V_i^{\text{I}}$  是 I 区电荷产生的势, 即

$$V_i^{\text{I}} = \left\{ \frac{2}{R_i} \int_0^{R_i} 4\pi r^2 dr + \int_{R_i}^{b_0} \frac{2}{r} 4\pi r^2 dr - \int_0^{b_i} \frac{2}{r} 4\pi r^2 dr \right. \\ \left. - \sum_{i \neq j} \left[ \frac{2}{R_{ij}} \int_0^{b_j} 4\pi r^2 dr \right] \rho_{\text{I},\text{I}} \right. \\ \left. = \left( b_0^2 - b_i^2 - \frac{1}{3} R_i^2 - \frac{2}{3} \sum_{i \neq j} \frac{b_j^3}{R_{ij}} \right) 4\pi \rho_{\text{I},\text{I}} \right. \quad (4-101)$$

其中  $\rho_{\text{I},\text{I}}$  代表 I 区的电荷密度, 是常数。上式中的前两项表示, 假定半径为  $b_0$  的外球内完全由均匀分布着的电荷 (密度为  $\rho_{\text{I},\text{I}}$ )

所充满, 这些电荷在球  $i$  中心 ( $r_i=0$ ) 所产生的势。但实际上外球内还有其它原子球, 因此第三项和第四项是减掉所有原子球 (电荷密度为  $\rho_{i..}$ ) 在  $r_i=0$  点所产生的势。Ⅰ区常数的电荷密度为

$$\rho_{i..} = Q_{i..} / Vol_{i..} \quad (4-102)$$

其中  $Q_{i..}$  表示Ⅰ区的总电荷;  $Vol_{i..}$  表示Ⅰ区的体积, 即

$$Vol_{i..} = \frac{4}{3}\pi \left[ b_0^3 - \sum_i b_i^3 \right] \quad (4-103)$$

## 2. Ⅰ区的 muffin-tin 势

Ⅰ区的 muffin-tin 势表达式为

$$V^*(r_0) = \frac{2}{r_0} \left\{ \sum_i (Q_i - Z_i) + Q_{i..} + \int_{b_0}^{r_0} 4\pi r^2 \rho_0(r) dr \right\} \\ + \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r^2 \frac{2}{r} \rho_0(r) dr - 6\bar{\alpha} \left[ \frac{3}{8\pi} \rho_0(r_0) \right]^{1/3} \quad (4-104)$$

式中花括号内表示以  $r_0$  为半径的球内的净电荷; 第二项表示以  $r_0$  为半径的球外的电荷产生的势; 最后一项表示交换势,  $\bar{\alpha}$  表示  $\alpha$  的平均值。对于中性分子, 当  $r_0 \rightarrow \infty$  时,  $V^*(r_0)$  趋于零。

用 (4-104) 式可以说明在多重散射  $X_\alpha$  方法中采用一个外球包围整个分子体系的原因, 这样做可以保证  $r_0$  趋于无穷大时其势能平缓地趋于零, 从而使  $\epsilon > \bar{V}$  时的束缚态波函数不致于振荡到无穷大。

在多重散射  $X_\alpha$  方法中, 在整个分子体系中都采用了球平均的势 (因为体平均也是一种球平均), 这使得调节这个球平均势以模拟被晶体格子包围的原子簇离子的稳定性成为可能。对于一个带有电荷  $Q$  的原子簇离子, 可以在Ⅰ区加一个无限薄的带有电荷  $-Q$  的球壳包围整个体系, 这个球壳称为 Watson 球<sup>[14]</sup>, 通常取 Watson 球与外球重合。在 Watson 球之外, 势能仍然平缓地趋于零。由 Watson 球在各个区域所产生的势的明确表达式不



在这里给出, 仿照由Ⅰ区所产生的势的处理方法, 容易得到 Watson 球所产生的势。

### 3. Ⅰ区的 muffin-tin 势

Ⅰ区常数势的表达式相对比较复杂。首先想象半径为  $b_0$  的外球内的电荷是均匀分布的, 电荷密度为Ⅰ区的常数电荷密度  $\rho_{i..}$ 。在这种人为的假定下, 这些电荷在距离外球中心为  $r_{i..}$  处所产生的势为

$$\begin{aligned} V_{i..}(r_{i..}) &= \left\{ \frac{2}{r_{i..}} \int_0^{r_{i..}} 4\pi r^2 dr + \int_{r_{i..}}^{b_0} 4\pi r^2 \frac{2}{r} dr \right\} \rho_{i..} \\ &= \left( b_0^2 - \frac{1}{3} r_{i..}^2 \right) 4\pi \rho_{i..} \end{aligned} \quad (4-105)$$

由图 4.5 知

$$\begin{aligned} r_{i..}^2 &= (R_i + r_i \cos \theta_i)^2 \\ + (r_i \sin \theta_i)^2 &= R_i^2 + r_i^2 + 2R_i r_i \cos \theta_i \end{aligned} \quad (4-106)$$

为了在Ⅰ区体积  $Vol_{i..}$  内平均  $V_{i..}(r_{i..})$ , 需要减掉各个原子球内的积分

$$\begin{aligned} &\int_{Vol_{i..}} V_{i..}(r_{i..}) dv \\ &= \int_0^{b_0} \left[ 4\pi \rho_{i..} \left( b_0^2 - \frac{1}{3} r_{i..}^2 \right) \right] \\ &4\pi r_{i..}^2 dr_{i..} - \sum_i 2\pi \int_0^{b_i} \int_0^{b_i} \left\{ 4\pi \rho_{i..} \left[ b_0^2 - \frac{1}{3} (R_i^2 + r_i^2 \right. \right. \\ &\left. \left. + 2R_i r_i \cos \theta_i) \right] \right\} r_i^2 \sin \theta_i dr_i d\theta_i = 4\pi \rho_{i..} \left\{ \frac{16}{15} \pi b_0^5 \right. \\ &\left. - \sum_i \left[ \frac{4}{3} \pi b_i^3 b_0^2 - \frac{4}{9} \pi b_i^3 R_i^2 - \frac{4}{15} \pi b_i^5 \right] \right\} \end{aligned} \quad (4-107)$$

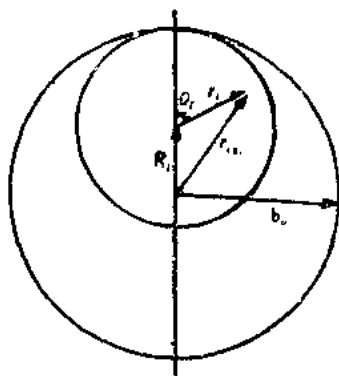


图 4.5

上式除以Ⅰ区体积  $V_{ol_{i..}}$  [見 (4—103) 式], 即是  $V_{i..}(r_{i..})$  在Ⅰ区的平均值

$$\begin{aligned} \bar{V}_{i..} = 4\pi\rho_{i..} \left\{ \frac{4}{3}\pi b_0^3 \left( \frac{4}{5}b_0^2 \right) - \sum_i \frac{4\pi}{3} b_i^3 \left[ b_0^2 - \frac{1}{3}R_i^2 \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{5}b_i^2 \right] \right\} / V_{ol_{i..}} = 4\pi\rho_{i..} \left\{ b_0^2 - \frac{4\pi}{3} \left[ \frac{1}{5}b_0^5 - \sum_i \left( \frac{1}{3}b_i^3 R_i^2 \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \frac{1}{5}b_i^5 \right) \right] \right\} / V_{ol_{i..}} \end{aligned} \quad (4-108)$$

这个势能的平均值还需要进一步修正, 因为实际上每个原子球  $i$  内的电荷密度并不是  $\rho_{i..}$ , 其所含的电荷也不是  $\frac{4}{3}\pi b_i^3 \rho_{i..}$ , 而是电子的电荷  $Q_i$  和核电荷  $Z_i$ . 可以利用 (4—101) 式来修正Ⅰ区的平均势  $\bar{V}_{i..}$ . (4—101) 式表示Ⅰ区的电荷在球  $i$  的中心所产生的势, 可以把 (4—101) 式写成更直观的形式

$$V_{i..}^{(1)} = Q_{i..} \cdot \left\langle \frac{2}{r_{i..}} \right\rangle_i \quad (4-109)$$

其中

$$\left\langle \frac{2}{r_{i..}} \right\rangle_i = 4\pi \left\{ b_0^2 - b_i^2 - \frac{1}{3}R_i^2 - \frac{2}{3} \sum_{j \neq i} \frac{b_j^3}{R_{ij}} \right\} / V_{ol_{i..}} \quad (4-110)$$

原子核  $Z_i$  在这个势场中的能量为

$$E_{Z_i}^{(1)} = -Z_i Q_{i..} \left\langle \frac{2}{r_{i..}} \right\rangle_i \quad (4-111)$$

上式具有两个点电荷相互作用能的形式:

$$E = Q_1 Q_2 \frac{2}{r_{12}} \quad (4-112)$$

(4—112) 式表示  $Q_2$  在  $Q_1$  点产生的势为  $Q_2 \frac{2}{r_{12}}$ , 而  $Q_1$  在  $Q_2$

点产生的势为  $Q_i \frac{2}{r_{i..}}$ , 由 (4-111) 式可知,  $Z_i$  在 I 区所产生的平均势为  $-Z_i \left\langle \frac{2}{r_{i..}} \right\rangle_i$ . 从而最后得到了 I 区的常数势  $\bar{V}_i$ :

$$\bar{V} = \bar{V}_{i..} + \sum_i \left( Q_i - Z_i - \frac{4}{3} \pi \delta_i^3 \rho_{i..} \right) \left\langle \frac{2}{r_{i..}} \right\rangle_i - 6\bar{\alpha} \left( \frac{3}{8\pi} \rho_{i..} \right)^{1/3} + \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r^2 \frac{2}{r} \rho_0(r) dr \quad (4-113)$$

式中的第一项为外球内部密度为  $\rho_{i..}$  的均匀分布的电荷在 I 区产生的势的平均值, 其表达式为 (4-108) 式; 第二项为各个原子球内的电荷在 I 区产生的势, 并减掉了原来假定的均匀电荷充满这些球而产生的势; 第三项为 I 区的交换势,  $\bar{\alpha}$  为  $\alpha$  的平均值; 最后一项为 I 区的电荷所产生的势。

(4-98) 式、(4-104) 式和 (4-113) 式是由 muffin-tin 近似下的多重散射  $X_\alpha$  波函数定义的新的 muffin-tin 势。在叠代运算中, 只把这个新势的一部分加到上一次叠代的势中, 用这个混合的势求解多重散射  $X_\alpha$  方程以确定新的  $\epsilon$  和  $\psi$ , 再用  $\psi$  经 (4-98) 式、(4-104) 式、(4-113) 式定义更新的 muffin-tin 势。这种叠代运算一直进行下去, 直到分子中每一点的两次叠代的势能差都在预先指定的阈值之内。

由各个区域的 muffin-tin 势可以直接计算总能量。为了得到总势能, 可以用局部电荷密度乘以每一个势能  $V$  的表达式, 然后在整个空间积分, 其中电子之间的静电相互作用能项要除以 2, 这是因为每对电子被计算了两次; 电子之间的交换作用能项要乘以因子 3/4 [请参见 (3-31) 式]。

总动能可以通过计算每一个轨道的积分得到,

$$\int \Psi_k^*(\mathbf{r}) [-\nabla^2] \Psi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4-114)$$

但这必须计算每个原子球内的数字表示的径向函数的导数，而且要计算Ⅱ区的球面波函数导数的积分。在实际的计算中，往往采用更简便的方法计算总动能。如果方程(4-2)中的 $\Psi$ 是第 $k$ 个轨道，记为 $\Psi_k$ ，设 $\Psi_k$ 是归一化的，其上的电子占据数为 $n_k$ ，则 $X_\alpha$ 方程(4-2)变为

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\Psi_k = \epsilon_k \Psi_k \quad (4-115)$$

由上式左乘 $\Psi_k^*$ ，并积分，得

$$\int \Psi_k^* [-\nabla^2] \Psi_k d\mathbf{v} = \epsilon_k - \int \Psi_k^* V(\mathbf{r}) \Psi_k d\mathbf{v} \quad (4-116)$$

总动能为

$$\begin{aligned} T &= \sum_k n_k \int \Psi_k^* [-\nabla^2] \Psi_k d\mathbf{v} = \sum_k n_k \epsilon_k - \sum_k n_k \int \Psi_k^* V(\mathbf{r}) \Psi_k d\mathbf{v} \\ &= \sum_k n_k \epsilon_k - \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{v} \end{aligned} \quad (4-117)$$

应用 muffin-tin 势，则电子的总动能为

$$\begin{aligned} T &= \sum_k n_k \epsilon_k - \sum_i \int_0^{r_i} 4\pi r_i^2 \rho_i(r_i) V^i(r_i) dr_i \\ &\quad - \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r_0^2 \rho_0(r_0) V^0(r_0) dr_0 - Q_{i,0} V \quad (4-118) \end{aligned}$$

在实际计算中，通常用上式计算体系中电子的总动能。

## 4.7 重叠球近似和参数的选择

借助于原子球内波函数的直观而定域的解释，多重散射 $X_\alpha$ 方法是一个方便而有效的计算分子轨道及其能量的方法。例如，体系中原子的内层轨道的处理完全是按照孤立原子的处理方式进行的，这些轨道并不出现在多重散射的方程之中。再如，借助于Slater的 $X_\alpha$ 过渡态理论，多重散射 $X_\alpha$ 方法以非常简洁的方式处理了电离能和激发能问题，由于顾及了跃迁过程的弛豫效应，

因而所给出的结果与实验符合得很好。但势能的 muffin-tin 近似也有着明显的缺点，这主要是多重散射  $X_\alpha$ 。波函数含有通常分子轨道的角度部分，这些波函数及其由它们产生的电子电荷密度是连续的，并且平缓地经过每个球的边界。然而，在实际计算轨道及其能量的时候，用的却是在球的表面上并不连续的 muffin-tin 势，其 muffin-tin 电荷密度分布也与角度无关。而且，Ⅱ区的常数势近似是 muffin-tin 近似的最薄弱部分，这种近似未免过于粗糙，因此，曾用很多方法改进 muffin-tin 近似。然而，到目前为止，最成功而简单易行的是重叠球近似<sup>[15-17]</sup>方法。

重叠球近似只是简单地加大各个原子球的半径，使各个原子球相互重叠，而由相切球模型推导出来的所有方程和公式，包括球间区体积的公式（4—103），在重叠球近似下，通常都不做任何改动。显然，重叠球的引入使Ⅱ区的体积减小了，移去了Ⅱ区的部分电荷，从而使常数势所占的比例缩小了，这是对 muffin-tin 近似的一种改进。虽然重叠球近似使得Ⅱ区的物理图象变得模糊起来，但其计算结果却有所改进；特别是经适当的重叠所得到的轨道能量，比相应的相切球多重散射  $X_\alpha$  的结果要精确。在多重散射  $X_\alpha$  计算中，大多采用重叠球近似。

如果把各个原子球的半径缩小到零，同时把外球的半径加大到某一较大的数值，在这种极限的情况下，所有的电子都在Ⅱ区常数势的作用下运动，由于这时已不存在屏蔽原子核的内层电子，所以Ⅱ区的常数势将变得很深（即绝对值很大），分子轨道将近似地变为一系列球面波，轨道能级将变为很深的能带。这时体系已失掉了分子结构的特征，而更接近于金属的结构。当逐渐增加原子球的半径使相邻的原子球相切时，大部分电子又被封进原子球中，原子的壳层结构又逐渐被恢复，这些原子将又结合成分子，这时能级也会发生变化；能带的能量将升高，并逐渐分

裂成分子的轨道能级。在对 muffin-tin 近似的这种理解的基础上, 最适合的原子球半径不一定就是相切球半径。实际的计算结果表明, 当相邻原子球之间的重叠为 20%~30% 时, 所得到的结果较好。当重叠量过大的时候, 将会把额外的近似带到散射方程中, 其结果反而抵销了减少 I 区电荷的优点。

引入 muffin-tin 近似的同时, 也带进了一些参数, 这主要是原子球的半径  $b_i$ 。在某些分子中, 相切球的模型本身就明确定义了一套原子球半径。例如, 同核双原子分子, 每个原子球的半径必须是键长的一半。但异核分子中原子球半径的确定则没有统一的标准。特别是重叠球模型的引入, 使原子球半径的选取更加困难, 即使对于同核分子, 其原子球的半径也不是明确的。一般说来, 分子中对称性等价的原子必须具有相同的半径, 但其半径的大小尚需要由重叠量决定。

对应于 Schwarz 优化的  $\alpha$  值, 人们<sup>[9,16,17,18]</sup>一直不断地努力寻找某些规则, 以明确选取原子球的半径。理想的选择原子球半径的规则应该满足各个原子球表面自洽后的势能相等的条件。在这种情况下, I 区常数势所引起的误差应该较小, 然而这种选取半径的规则在实际上无法应用, 因为只有在指定原子球半径并完成叠代计算之后, 才知道各原子球表面的势。

一种成功的并广泛应用的选取原子球半径的规则是 Norman 规则<sup>[9,18]</sup>。Norman 规则是在把分子中各原子的电荷分布叠加成分子的电荷分布的基础上, 以各原子核为中心作球, 使球内所包围的电子数刚好等于该原子的核电荷数, 以此确定各个原子球半径的相对大小, 然后保持各个原子球半径的比例, 调节原子球间的重叠量以使 Virial 定理满足得最好, 并以此确定原子球半径的绝对大小。用 Norman 规则所选取的原子球半径以化学直观的方式依赖于分子的环境。对电离能和分子性质的计算, Norman 半径一般是可靠的。由于 Norman 半径的确定是以 Virial 定理

为标准的，只有在叠代计算结束之后才能根据总能量和总动能的值来判断 Virial 定理满足的程度[参见 (3—60) 式]，这给 Norman 规则的应用带来了困难。经验表明，当原子球间的重叠量为 25% 左右时，Virial 定理一般都满足得较好。在实际计算中，总是先根据经验指定 Norman 半径减缩因子这个参数，然后用这套半径作叠代计算。叠代收敛之后，如果所得到的总能量的绝对值与总动能之比在 0.98~1.02 之间，则说明所选取的 Norman 半径是合理的。如果比值偏离 1 较大，则需要改变 Norman 半径减缩因子重新进行计算，或者检查其它方面的原因。由于 Norman 规则依赖于 Virial 定理，所以 Norman 规则最适合应用于接近平衡构型的分子体系。

Norman 规则包含了明显的近似，它假定了起始的电荷分布与叠代收敛的电荷分布没有多大差别，这种近似不致于引起太大的误差，因为用 Norman 规则所得到的计算结果一般比较可靠。除了用 Norman 规则选取原子球半径之外，还有一些其它确定原子球半径的方法。例如，在较早的计算中，通常根据经验的原子或离子半径确定原子球半径的比例。最近也有人<sup>[19]</sup>把固定数目的电子（略少于核电荷数）封进原子球中，并以此确定原子球的半径。

在某些情况下，原子球的半径可以在很大的范围内变化，其计算结果并不受显著影响<sup>[15, 20, 19, 21]</sup>。但一般说来，特别是对于复杂体系的计算，原子球半径的变化常常引起能级顺序的改变。因此在计算中，应该仔细地选取原子球的半径。

在实际计算中，还有两个参数需要选取。一个参数是  $\alpha$  值，在 I 区通常采用 Schwarz 确定的孤立原子的  $\alpha$  值[见表 3—1]，在 II 区和 III 区，通常采用各原子  $\alpha$  值的价电子权重平均[见 (4—4) 式]。另一个需要选取的参数是久期方程 (4—97) 中的求和指标  $L$  的最大值，记为  $L_{\max}$ 。 $L_{\max}$  的选取对计算结果影响不

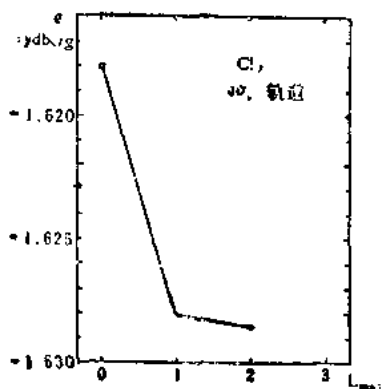


图 4.6[5]

大。图 4.6 画出了  $L_{max}=0,1,2$  时所对应的  $Cl_2$  分子  $4\sigma_g$  的轨道能量  $\epsilon$ 。由图 4.6 可知,  $Cl$  的  $L_{max}$  取为 1 或 2 时,  $\epsilon$  的变化很小。在实际计算中, 大部分原子的  $L_{max}$  可取为 1 或 2; 过渡金属原子的  $L_{max}$  可取为 2 或 3; 外球的  $L_{max}$  通常取为等于或大于任何两个原子  $L_{max}$  和的最大值, 通常取作为 4 或 5。当把  $L_{max}$  值取大时, 久期行列式的阶

数会随之增加, 从而引起计算量增大。

## 参 考 文 献

- [1] Slater, J. C., J. Chem. Phys. 43, S228 (1965).
- [2] Johnson, K. H., J. Chem. Phys. 45, 3085 (1966); Int. J. Quantum Chem. 1S, 361 (1967); 2S, 233 (1968); 4S, 153 (1971).
- [3] Johnson, K. H. and Smith, F. C. Jr., Phys. Rev. Lett. 24, 139 (1970); Chem. Phys. Lett. 7, 541 (1970).
- [4] Johnson, K. H., Advan. Quantum Chem. 7, 143 (1973) (Löwdin, P. O. editor), Academic Press, New York.
- [5] Weinberger, P. and Schwarz, K., Theoretical Chemistry, Vol. 1, 255 (1975) (Buckingham, A. D. and Coulson, C. A., editors), Butterworths, London and Boston.
- [6] 唐敏庆, 杨忠志, 李前树, 《量子化学》10, 327 (1982), 科学出版社.
- [7] Slater, J. C. and Johnson, K. H., Phys. Rev. B5, 844 (1972).
- [8] Röscher, N., Klemperer, W. and Johnson, K. H., Chem. Phys. Lett. 23, 149 (1973).
- [9] Norman, J. G. Jr., Mol. Phys. 31, 1191 (1976).
- [10] Case, D. A., Ann. Rev. Phys. Chem. 33, 151 (1982).
- [11] Case, D. A., Karplus, M., Chem. Phys. Lett. 39, 33 (1976); J. Am. Chem. Soc. 99, 6182 (1977).
- [12] Baerends, E. J., Ellis, D. E. and Ros, P., Chem. Phys. 2, 41



- (1973).
- [13] Sambe, H. and Felton, R. H., J. Chem. Phys. 62, 1122 (1975).
  - [14] Watson, R. E., Phys. Rev. 111, 1108 (1958).
  - [15] Herman, F., Williams, A. R. and Johnson, K. H., J. Chem. Phys. 61, 3508 (1974).
  - [16] Rösch, N., Smith, V. H. Jr. and Whangbo, M. H., J. Am. Chem. Soc. 96, 5985 (1974).
  - [17] Schwarz, K., Pechter, K. and Neckel, J., J. Phys. C 8, 1663 (1975).
  - [18] Norman, J. G. Jr., J. Chem. Phys. 61, 4630 (1974).
  - [19] Bloor, J. E., Sherrod, R. E., J. Am. Chem. Soc. 102, 4333 (1980).
  - [20] Case, D. A., Cook, M. and Karplus, M., J. Chem. Phys. 73, 3294 (1980).
  - [21] Salahub, D. R., Messmer, R. P. and Johnson, K. H., Mol. Phys. 31, 529 (1976).
  - [22] Cook, M., Ph. D. Thesis, Harvard University (1981).
  - [23] 孙家钟、苏湛, 中国科学, 2, 171 (1978)。

## 第五章 多重散射 $X_\alpha$ 方法的应用

多重散射  $X_\alpha$  方法被广泛地应用在化学、化学物理、固体物理、表面科学和生物等学科。人们曾用多重散射  $X_\alpha$  方法计算了大量的分子和原子簇体系的结构与性质，本章列举了其中的一部分，并讨论了轨道电负性和电荷分割近似。

### 5.1 小分子的计算

多重散射  $X_\alpha$  方法的主要优点是易于处理复杂的多原子分子，对这些分子的计算，量子化学中的从头计算法往往难于实现，尽管如此，最初还是应用了多重散射  $X_\alpha$  方法计算了大量的分子体系，目的是通过与从头计算的结果比较，以检验多重散射  $X_\alpha$  方法的精确程度。例如，用最初的 muffin-tin 模型计算了大量的双原子分子，其中包括  $H_2^{[1]}$ 、 $H_2^{[2]}$ 、 $Li_2^{[2]}$ 、 $C_2^{[1]}$ 、 $N_2^{[3,4,5]}$ 、 $O_2^{[2]}$ 、 $F_2^{[3]}$ 、 $Ne_2^{[6]}$ 、 $S_2^{[7]}$ 、 $Cl_2^{[8]}$ 、 $Ni_2^{[9]}$ 、 $LiH^{[1]}$ 、 $CO^{[3,10,4]}$  和  $NO^{[3,4]}$ 。借助于 Slater 过渡态理论，用多重散射  $X_\alpha$  方法所得到的关于上述体系电子结构的计算结果，一般都与能谱和光谱的实验值符合。所计算出来的  $H_2^+$ 、 $H_2$ 、 $Li_2$  和  $LiH$  的势能曲线也与实验符合得很好，其中  $Li_2^{[2]}$  的势能曲线比 HF-SCF-LCAO 的计算结果还要好。对于其它的双原子分子，由于 muffin-tin 近似的误差，所计算出来的势能曲线不太令人满意。

Danese 和 Connolly<sup>[11,12]</sup> 曾建立一套微扰方法，以修正 muffin-tin 近似。用这套方法计算  $C_2$  和  $Ne_2$  等双原子分子的势能曲线，其计算结果明显得到改进，可以与 LCAO 组态相互作用

用<sup>[13]</sup>的计算结果相比拟。把重叠球近似应用于双原子分子(如CO<sup>[13]</sup>)的计算,其总能量和电离能的计算结果都有所改进。

在用多重散射X $\alpha$ 方法研究的三原子分子中有H<sub>2</sub>O<sup>[14,15]</sup>、CO<sub>2</sub><sup>[31]</sup>和N<sub>2</sub>O<sup>[31]</sup>。这些体系的过渡态的计算结果定量地与光电子能谱(E SCA)数据相符合。文献[15]所报道的工作第一次证明了用多重散射X $\alpha$ 过渡态方法能够精确描述分子的Rydberg态,而用HF-SCF-LCAO理论计算空轨道时所得到的结果往往只能粗糙地描述这些态。用多重散射X $\alpha$ 方法计算了作为H-O键长函数的H<sub>2</sub>O基态势能曲线,得到了较为精确的H-O键的力常数<sup>[14]</sup>。但是,如果不对muffin-tin近似作进一步修正,则得不到H<sub>2</sub>O的正确键角。在相切球模型下,CO<sub>2</sub>的计算结果<sup>[31]</sup>表明:碳原子球和氧原子球半径的改变对价轨道能级的影响较大。

## 5.2 多原子分子和基团的计算

用多重散射X $\alpha$ 方法曾计算了大量的多原子分子和基团,现在把其中的一部分(不包括过渡金属化合物)列在下面: SO<sub>2</sub><sup>[-16,17]</sup>、ClO<sub>2</sub><sup>[-15,77]</sup>、SF<sub>4</sub><sup>[18,19]</sup>、SeF<sub>6</sub><sup>[18]</sup>、TeF<sub>6</sub><sup>[17]</sup>、CH<sub>4</sub><sup>[20]</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>[14]</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>[21]</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>[13]</sup>、P<sub>4</sub><sup>[21]</sup>、P<sub>2</sub><sup>[21]</sup>、NH<sub>3</sub><sup>[3,23]</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[24]</sup>、XeF<sub>4</sub><sup>[23]</sup>、SiH<sub>4</sub><sup>[24]</sup>、GeH<sub>4</sub><sup>[24]</sup>、PH<sub>3</sub><sup>[25]</sup>、HPO<sub>2</sub><sup>[-12]</sup>、C(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>[2]</sup>、H<sub>2</sub>CO<sup>[26]</sup>、TCNQ<sup>[27,28]</sup>、(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>[29]</sup>、CH<sub>3</sub>F<sup>[30]</sup>、CH<sub>3</sub>Cl<sup>[30]</sup>、CH<sub>3</sub>Br<sup>[30]</sup>、CH<sub>3</sub>I<sup>[30]</sup>、C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>[1]</sup>、C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>[31]</sup>、C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>[31]</sup>、C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>[31]</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[32]</sup>、CCl<sub>4</sub><sup>[32]</sup>、四甲基四面体烷<sup>[75]</sup>、四特丁基四面体烷<sup>[75]</sup>、四面体烷<sup>[75,76]</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup><sup>[-77]</sup>、Fe<sub>4</sub><sup>[78]</sup>、NH<sub>2</sub>-Br<sub>2</sub><sup>[79]</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N-ICl<sup>[79]</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N-Br<sub>2</sub><sup>[79]</sup>、CH<sub>3</sub>F<sub>2</sub><sup>\*</sup>、CH<sub>3</sub>Br<sub>2</sub><sup>\*</sup>、CH<sub>3</sub>I<sub>2</sub><sup>\*</sup>、CHF<sub>3</sub><sup>\*</sup>、CHBr<sub>3</sub><sup>\*</sup>、CHI<sub>3</sub><sup>\*</sup>、CF<sub>4</sub><sup>\*</sup>、CBr<sub>4</sub><sup>\*</sup>、Cl<sub>4</sub><sup>\*</sup>、CFCl<sub>3</sub><sup>\*</sup>、CFBr<sub>3</sub><sup>\*</sup>、CClF<sub>3</sub><sup>\*</sup>、CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>\*</sup>、CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub><sup>\*</sup>、SiF<sub>4</sub><sup>\*</sup>、GeF<sub>4</sub><sup>\*</sup>、SiCl<sub>4</sub><sup>\*</sup>、GeCl<sub>4</sub><sup>\*</sup>、SnCl<sub>4</sub><sup>\*</sup>、SiBr<sub>4</sub><sup>\*</sup>、GeBr<sub>4</sub><sup>\*</sup>、SnBr<sub>4</sub><sup>\*</sup>、

\* 以下这些分子是笔者及其合作者祝继康、李筠等共同计算的,其结果将予报道。

$C_4Li_4$ 、 $(LiCH_3)_4$ 。

对于含有第二周期原子的分子和原子基团的电子结构和化学键问题,人们曾争论过其 d 轨道的参与是否是重要的<sup>[33~35]</sup>。含有第二周期原子的多原子体系的多重散射  $X\alpha$  计算结果表明<sup>[25,19]</sup>, d 轨道(即对应于散射波表示中的  $l=2$  的子波)并不明显影响这些体系中的电子电荷分布和化学键的本质。

$p_z$ 和 $p_x$ 的计算结果表明<sup>[2]</sup>,正六面体构型的分子磷在能量上比通常观察到的正四面体构型稳定,但在动力学上可能不利于  $P_6$  形成。 $C_2H_4$  内旋转势垒的计算结果<sup>[21]</sup>与观察到的值符合得相当好,而对某些分子势垒的计算则须对 muffin-tin 近似进行修正,否则其结果将是不可靠的。大量的计算结果表明<sup>[36~32]</sup>,采用重叠球近似和用 Norman 规则选择原子球半径,并通过调节原子球半径从而优化  $I$  区体积可以减少计算误差,其计算结果可以精确描述体系的电子结构和化学键。借助于 Slater 的过渡态理论,用多重散射  $X\alpha$  方法所计算出来的多原子体系电子的电离能一般都与能谱的实验值相符合,其精确程度一般比从头算的结果要好。计算电子的电离能是多重散射  $X\alpha$  方法最成功的应用。

### 5.3 过渡金属络合物和化合物的计算

与从头算比较,多重散射  $X\alpha$  方法在处理含有重原子的体系时,计算量的增加相对较少。因此,多重散射  $X\alpha$  方法更适用于对过渡金属络合物的研究,其计算结果比半经验的方法更为可靠。用多重散射  $X\alpha$  方法曾计算了大量的无机和有机过渡金属络合物,如  $MnO_4^-$ <sup>[36]</sup>、 $CuCl_4^{2-}$ <sup>[36]</sup>、 $PtCl_4^{2-}$ <sup>[37~38]</sup>、 $PdCl_4^{2-}$ <sup>[37]</sup>、 $TiF_6^{3-}$ <sup>[41]</sup>、 $CrF_6^{3-}$ <sup>[41]</sup>、 $CrF_6^{3-}$ <sup>[41]</sup>、 $MnF_6^{2-}$ <sup>[41]</sup>、 $MnF_6^{2-}$ <sup>[41]</sup>、 $FeF_6^{3-}$ <sup>[41]</sup>、 $NiF_6^{2-}$ <sup>[41]</sup>、 $NiF_6^{2-}$ <sup>[41]</sup>、 $Pt(CN)_4^{2-}$ <sup>[41]</sup>、 $Pt(PH_3)_2O_2$ <sup>[41]</sup>、 $Ni(CO)_4$ <sup>[38]</sup>、 $Mo_2Cl_8^{4-}$ <sup>[44~45]</sup>、 $Re_2Cl_8^{2-}$ <sup>[46]</sup>、 $UF_6$ <sup>[47]</sup>、 $Pt(C_2H_5)_4Cl_2$ <sup>[48]</sup>、

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{[47]}$ 。

从以上这些体系的计算结果表明,多重散射  $X\alpha$  方法在计算过渡金属络合物的激发电子态、光学性质和光化学性能方面是相当成功的。例如,正方形构型的  $\text{PtCl}_4^{2-}$  和  $\text{PdCl}_4^{2-}$  的自旋非限制的过渡态计算结果,可以分辨单态和三重态的跃迁,从而可以精确分析其吸收光谱<sup>[47]</sup>。实验观察到这两种络合物在近紫外区有强弱两个吸收谱带,这可以从配位体到金属的电荷转移跃迁和  $d-d$  跃迁的计算结果得到解释<sup>[47]</sup>。

过渡金属羰基络合物  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$  和  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$  电子结构的多重散射  $X\alpha$  计算结果<sup>[48]</sup> 与这些络合物的光学性质、光电子能谱的实验值完全符合。例如,根据计算结果,这些络合物紫外区的强吸收谱带可以解释为电子从金属的占据  $d$  轨道到空的  $\text{CO } \pi^*$  轨道的跃迁。计算结果还表明,用轨道再杂化 (rehybridization) 的观点来解释过渡金属羰基络合物化学键的本质,比电子从配位体转移到金属原子再从金属原子返回到配位体这种授受解释更为合理<sup>[48]</sup>。

过渡金属氧化物等含有过渡金属的化合物,光诱导的电子跃迁是定域跃迁,即跃迁的始态和终态所涉及到的自旋轨道是定域在一个原子上或小的原子簇上<sup>[49]</sup>。过渡金属化合物的  $X$  射线光电子能谱所涉及到的电子跃迁通常也是定域跃迁<sup>[52,53]</sup>。为了定量解释这些化合物的光谱和能谱,只需要考虑由少数原子所构成的原子簇的定域电子结构。如对  $\text{NiO}$  晶体的计算,可以取  $\text{NiO}_4^{4-}$  为模型,周围晶体格子的影响可以等效成一个带正电荷的 Watson 球 [见 4.6 节] 所产生的电场<sup>[54]</sup>, 由此得到的计算结果可以圆满解释实验数据。

## 5.4 固体材料的计算

固体材料电子结构的理论研究的传统方法是以能带理论为基础的,但当涉及到无序现象时,例如,半导体中的杂质、缺陷及非晶结构等,在这些情况下,长程有序的点阵结构不再存在,传统形式的 Bloch 定理和能带理论不能简单地被应用,而用多重散射  $X_\alpha$  方法处理这类问题则比较简单,可以在固体中选出一个原子簇作为实际计算体系。当原子簇中的原子数增加时,原子簇的性质会逐渐接近固体的性质,原子簇的能级分布会逐渐接近固体的能带。虽然在理论上原子簇选得越大越好,但如果原子簇选得过大则会引起计算上的困难。因为当原子数增加时,能级的数目和密度都会增加。能级数目的增加会加大计算量,能级密度的增加则很难找到久期行列式的零点。

在实际的计算中,如果选取十个左右的原子构成原子簇,其计算结果一般都能与实验结果相符合,因此并不需要把原子簇选得很大。用这种由少数原子所构成的原子簇模型来计算其电子结构,并以此来描述固体的性质,这就需要认真考虑固体的其余部分对原子簇的影响,即要给原子簇加上适当的边界条件。对于离子晶体,可以用 Watson 球[见 4.6 节]来模拟原子簇周围环境的影响。人们曾在离子半导体  $\text{ZnS}$  和  $\text{PbS}$  的多重散射  $X_\alpha$  计算中引入了 Watson 球,其所得到的原子簇能级分布很接近这两种半导体的能带<sup>[60, 61]</sup>。

对于用原子簇的模型研究共价晶体,需要给原子簇接上一些氢原子或类氢原子,这样可以避免出现悬挂键和表面态,以模拟共价晶体的其余部分对原子簇的饱和作用。例如,为了用多重散射  $X_\alpha$  方法计算共价金刚石晶体的能带结构,可以采用正四面配位的原子簇  $\text{C}_3\text{H}_4$ <sup>[56]</sup>。在计算硅晶体和锗晶体的能带时,同样可

以选取 5 个原子四面体构型的原子簇，用氢原子端接在原子簇周围<sup>[57]</sup>。用这些原子簇模型计算出来的能级都具有其对应晶体能带结构的本质特征。

采用原子簇的模型和适当的边界条件，可以用多重散射  $X_\alpha$  方法计算含有杂质和缺陷的晶体的能级结构。例如，ZnS 晶体中若含有少量的杂质 Mn，则会引起 ZnS 能级的改变，用多重散射  $X_\alpha$  方法的计算结果可以理解含 Mn 的 ZnS 晶体的发光性质。<sup>[52,53]</sup> Cartling 等<sup>[51]</sup>曾计算了晶体硅中含有杂质铁或硫的体系，其计算结果也与实验结果相符。Watkins 等<sup>[55]</sup>曾计算了金刚石中的空位问题，采用的是 4 个碳原子或 16 个碳原子正四面体配位的原子簇模型，拿掉了中心碳原子。由此计算出了含有空位金刚石的能级结构。

对于分子晶体和聚合物的计算，需要对多重散射  $X_\alpha$  方法略加改进。由于这些体系一般比较大，所以除了应用重叠球近似以外，还需将所计算的体系分割成相互作用的分子单位，分别加以计算。然后再把各个部分拼到一起，利用重叠原子球和局部原子间势，进行各部分之间的总体叠代运算，直到自洽为止。利用每一部分分子的局部对称性，可以进一步简化计算，使其总的计算量不致于很大。用这种分割的方法曾计算了水的三聚体  $(H_2O)_3$ 。<sup>[29,50]</sup>

## 5.5 轨道电负性和催化剂的计算

催化剂的活性与催化剂的电子结构密切相关。确定催化剂和吸附分子的能级对催化机理的研究无疑是重要的。用多重散射  $X_\alpha$  方法研究催化剂的性质主要是计算催化剂和吸附分子的能级，并通过比较其能级的特点，进而探讨催化作用的本质。

催化过程涉及到电子的迁移，这种迁移是发生在催化剂和吸

附分子之间。从分子轨道的观点看来，电子的迁移是在轨道之间进行的。为了描述电子的迁移规律，需要有一个标度来衡量各个轨道接受电子的能力，这个标度就是轨道电负性。Henze 等提出了轨道电负性的概念<sup>[58,59]</sup>，轨道  $i$  的电负性可以定义为<sup>[60]</sup>

$$X_i = -\frac{\partial E}{\partial n_i} \quad (5-1)$$

式中  $E$  为总能量； $n_i$  为轨道  $i$  的电子占据数。轨道电负性的意义是该轨道上电子占据数的增加使总能量降低的速率。在轨道电负性的定义中，暗含了两个假设：一是轨道占据数可以是非整数；二是总能量  $E$  是轨道占据数的连续可微函数。在  $X_\alpha$  方法中，轨道占据数  $n_i$  和总能量  $E_{X_\alpha}$  满足这两个条件，而且轨道能量  $\epsilon_i^{X_\alpha}$  和总能量  $E_{X_\alpha}$  的关系 [见 (3-39) 式] 为：

$$\epsilon_i^{X_\alpha} = \frac{\partial E_{X_\alpha}}{\partial n_i} \quad (5-2)$$

由 (5-1) 式和 (5-2) 式可知，在  $X_\alpha$  方法中，轨道能量的负值即为该轨道的电负性。

在自旋极化的计算中，对应有两种自旋的轨道能量  $\epsilon_i^{\uparrow}$  和  $\epsilon_i^{\downarrow}$ ，如果把自旋轨道能量的负值与轨道电负性等同起来，便得到自旋轨道电负性。自旋轨道电负性表示一个自旋轨道接受电子的能力。

催化剂和吸附分子之间的电子迁移是在其前线轨道上进行的。如果催化剂和吸附分子的前线轨道的对称性相匹配，轨道电负性又相近，则催化剂和吸附分子之间的电子迁移将容易进行。由前面的讨论可知，在  $X_\alpha$  方法中，轨道能量的负值为轨道电负性。因此，可以通过计算催化剂和吸附分子的轨道能量，由能级的分布来判断其催化性能。例如，用多重散射  $X_\alpha$  方法曾计算了合成氨的催化剂  $\text{Fe}^{[58]}$ ，采用的原子簇为  $\text{Fe}_9$ 。其计算结果表



明, 原子簇  $\text{Fe}_n$  在 Fermi 能级附近的态密度很大, 而且  $\text{Fe}_n$  的 Fermi 能级接近于  $\text{N}_2$  的反键轨道 (最低空轨道) 能级, 因此当  $\text{N}_2$  接近  $\text{Fe}$  时,  $\text{Fe}$  上的电子容易迁移到  $\text{N}_2$  的反键轨道上, 从而削弱了  $\text{N}\equiv\text{N}$  键。  $\text{Fe}$  的催化作用就是这种电荷迁移的结果。因此, 计算不同催化剂的能级就可以判断其催化性能的好坏。这种方法也适用于某些化学反应机理的研究<sup>[50]</sup>。

## 5.6 电荷分割近似和单电子性质的计算

在前面所讨论的多重散射  $X_\alpha$  方法的应用中, 主要是计算轨道能级, 并以此来解释各种有关现象。除了利用波函数输出电荷分布的等密度线<sup>[27,50]</sup>以外, 很少利用波函数本身来计算体系的各种性质, 这主要是由于利用波函数计算体系力学量的平均值比较困难。在 muffin-tin 模型下,  $\text{I}$  区的形状非常不规则, 而且其中电荷密度的梯度又很大, 这给数字积分带来了困难。到目前为止, 直接利用多重散射  $X_\alpha$  波函数计算体系的性质还只限于双原子分子和三原子分子<sup>[11,12,41~44]</sup>。

实际上, 在每个原子球内部, 利用多重散射  $X_\alpha$  波函数计算单电子算符的平均值是简单的: 球谐函数部分的角度积分可以解析进行, 一维径向函数部分的积分可以用数字积分完成。为了避免在  $\text{I}$  区上积分的困难, Case 和 Karplus<sup>[15]</sup>提出了电荷分割近似 (Charge-Partitioning Approximation), 通过把各原子球的径向变量  $r_i$  延伸到原子球半径  $b_i$  以外的区域, 把  $\text{I}$  区的电荷分割给各个原子, 即用表达式 (4-52) 形式的和来近似  $\text{I}$  区的波函数, 而忽略了原子球间电荷分布的重叠。这个方法类似于  $X_\alpha$  波函数计算中的重叠球近似。

为了把  $\text{I}$  区电荷分割给各个原子球, 需要有一个分割方法和在  $r_i > b_i$  的区域适当选择  $R_i^j(r_i)$  的函数形式。由于  $\text{I}$  区

的电荷大部分集中分布于各原子球的表面附近, 因此各个原子球所得到的电荷应该与该原子球表面的平均电荷密度成正比, 与该原子球暴露在 I 区的表面积成正比。原子球  $i$  内的波函数为 [见 (4—52) 式]:

$$\Psi_i = \sum_L C_L^i R_L^i(r_i) Y_L(\mathbf{r}_i), \quad 0 \leq r_i \leq b_i \quad (5-3)$$

由 (4—33) 式、(4—32) 式、(4—68) 式和 (4—45) 式、(4—46) 式、(4—67) 式, 可将 I 区的波函数写为

$$\psi_{\mathbf{r}} = \begin{cases} \sum_i \sum_L A_L^i n_i(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i) + \sum_L A_L^o j_L(kr_o) Y_L(\mathbf{r}_o), & \epsilon > \bar{V} \\ \sum_i \sum_L A_L^i k_L^{(0)}(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i) + \sum_L A_L^o i_L(kr_o) Y_L(\mathbf{r}_o), & \epsilon < \bar{V} \end{cases} \quad (5-4)$$

外球并不代表任何物理实体, 而且外球通常是弱散射子, 所以可以把上式中的第二项略去, 得

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{r}} &= \begin{cases} \sum_i \sum_L A_L^i n_i(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i), & \epsilon > \bar{V} \\ \sum_i \sum_L A_L^i k_L^{(0)}(kr_i) Y_L(\mathbf{r}_i), & \epsilon < \bar{V} \end{cases} \\ &\equiv \sum_i \sum_L A_L^i J_L(r_i) Y_L(\mathbf{r}_i) \end{aligned} \quad (5-5)$$

其中  $J_L(r_i)$  的意义是显然的。分子轨道  $\Psi_i$  中脚标为  $i$  的子波在球面一点  $\mathbf{b}_i$  上的电荷密度为

$$\rho_i^i(\mathbf{b}_i) = \sum_m [C_{im}^i Y_{im}(\mathbf{b}_i)]^2 [R_i^i(b_i)]^2 \quad (5-6)$$

将上式对整个立体角积分并除以  $4\pi$ , 根据球谐函数的归一性, 得

$$\rho_i^i(b_i) = \sum_m [C_{im}^i R_i^i(b_i)]^2 / 4\pi \quad (5-7)$$

上式是原子球 $i$ 表面上子波 $l$ 的平均电荷密度。

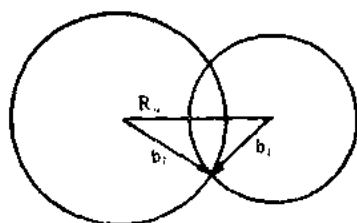


图 5.1

在重叠球的模型下，由于球 $j$ 的存在，球 $i$ 被割掉的面积为（见图5.1）：

$$A = 2\pi b_{ij} [b_i - (R_i^2 + b_i^2 - b_{ij}^2) / 2 R_{ij}] \quad (5-8)$$

被割掉的面积与球的表面积之比为

$$f_{ij} = \frac{A}{4\pi b_i^2} = \frac{1}{2} - (R_i^2 + b_i^2 - b_{ij}^2) / 4 R_{ij} b_i \quad (5-9)$$

球 $i$ 暴露在Ⅰ区的表面积为

$$S^i = 4\pi b_i^2 \left( 1 - \sum_{j \neq i} f_{ij} \right) \quad (5-10)$$

把Ⅰ区的电荷分割给各个原子球，子波 $l$ 所得到的电荷为

$$\begin{aligned} \Delta Q_l^i &= N^{-1} Q_{i..} \rho_l^i(b_i) S^i \\ &= N^{-1} Q_{i..} b_i^2 \left[ 1 - \sum_{j \neq i} f_{ij} \right] \sum_m [C_{lm}^i R_l^i(b_i)]^2 \end{aligned} \quad (5-11)$$

其中

$$N = \sum_i \sum_m b_i^2 \left[ 1 - \sum_{j \neq i} f_{ij} \right] [C_{lm}^i R_l^i(b_i)]^2 \quad (5-12)$$

$Q_{i..}$ 为Ⅰ区的总电荷。

在每个原子球的附近( $r_i > b_i$ )，延伸的径向函数可以写成

$$R_l^i(r_i) = B J_l(r_i), \quad b_i < r_i \leq b_i^l \quad (5-13)$$

其中 $J_l(r_i)$ 由(5-5)式定义，常数 $B$ 由在球表面上连续的条件求出，即

$$B = R_l^i(b_i) / J_l(b_i) \quad (5-14)$$

$b_i^l$ 表示径向函数延伸的范围，在半径为 $b_i$ 和 $b_i^l$ 的二球间所含的电荷恰是 $\Delta Q_l^i$ ，并由此可以确定 $b_i^l$

$$\Delta Q_i^i = \int_{b_i^i}^{\infty} \rho_i^i(r_i) 4\pi r_i^2 dr_i$$

$$= \sum_m [C_{im}^i]^2 \int_{b_i^i}^{\infty} r_i^2 [R_i^i(r_i)]^2 dr_i \quad (5-15)$$

在以  $b_i^i$  为半径的球之外，径向函数为零。

采用电荷分割近似下的多重散射  $X_\alpha$  波函数计算体系的单电子性质相对比较容易。在计算单电子算符矩阵元时，通常采用忽略双原子微分重叠的方法(NDDO)(见2.10节)。LiH 的计算结果表明，用这个方法所引起的误差不大于多重散射近似本身的误差<sup>[66]</sup>。小分子计算结果的精确度介于 Hartree-Fock 方法中的极小基和双  $\zeta$  基的计算结果之间<sup>[55~57]</sup>。

用电荷分割方法所计算的单电子性质主要包括各个原子上的电荷分布、体系的偶极矩、四极矩、电场、电场梯度、作用在各个原子核上的 Hellmann-Feynman 力等。另外，还可以用来计算分子的超极化率<sup>[68]</sup>，以及用稍微不同的方法计算  $C^{13}$  的 NMR 化学位移。电荷分割近似的缺点主要是所计算出来的电荷分布一般过于紧凑（即平均值  $\langle r^* \rangle$  太小），氢原子的电场梯度的计算结果往往不好。尽管如此，对于大分子的计算结果还是可以解释磁共振谱等实验数据<sup>[55~72]</sup>。

从这些计算结果可以得到关于球半径影响计算结果的一般性结论：增加分子中一个原子球的半径（相对其它原子球），更多的电荷将被拉进那个原子球，好象其电负性增加一样。如果增加重叠量，以相同的比例增加所有原子球的半径，则使电荷分布趋向于均一，好象原子间的电负性差被减少一样。在计算中，分子中的氢原子似乎最难于处理，尽管 Norman 规则是很好的选择原子球半径的方法，但 Norman 规则所给出的氢原子半径似乎过大<sup>[73]</sup>。

Cook 和 Karplus 已经把电荷分割方法推广到双电子算

符平均值的计算<sup>[4]</sup>。例如,可以采用 Hartree-Fock Hamilton 算符和电荷分割近似下的多重散射  $X_\alpha$  波函数,计算  $O_2$  的 Coulomb 积分和交换积分。其计算结果与 Hartree-Fock 的计算结果相符合。这为采用多重散射  $X_\alpha$  波函数进行组态相互作用(CI)的计算开辟了一条新途径<sup>[5]</sup>。虽然也可以用这个方法计算总能量,但其计算量太大,至少在目前很难实现。

### 参 考 文 献

- [1] Smith, F. C., Johnson, K. H., Phys. Rev. Lett. 22, 1168 (1969).
- [2] Johnson, K. H., Norman, J. G., Connolly, J. W. D., Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids, ed. F. Herman, A. D. McLean, R. K. Nesbet, 161-201, New York: Plenum, 396 pp (1973).
- [3] Connolly, J. W. D., Siegbahn, H., Gelius, U., Nordling, C., J. Chem. Phys. 58, 4265 (1973).
- [4] Connolly, J. W. D., Int. J. Quantum Chem. 6S, 201 (1972).
- [5] Weinberger, P., Konowalow, D. D., Int. J. Quantum Chem. 7S, 353 (1973).
- [6] Konowalow, D. D., Weinberger, P., Connolly, J. W. D., Calais, J. L., Chem. Phys. Lett. 16, 81 (1972).
- [7] Johnson, K. H., Smith, F. C., Phys. Rev. Lett. 24, 139 (1970).
- [8] Schwarz, K., Weinberger, P., Chem. Phys. Lett. 27, 415 (1974).
- [9] Rösch, N., Rhodin, T. N., Phys. Rev. Lett. 32, 1189 (1974).
- [10] Rösch, N., Klemperer, W. G., Johnson, K. H., Chem. Phys. Lett. 23, 149 (1973).
- [11] Danese, J. B., Connolly, J. W. D., J. Chem. Phys. 61, 3063 (1974).
- [12] Danese, J. B., J. Chem. Phys. 61, 3071 (1974).
- [13] Fougere, P. F., Nesbet, R. K., J. Chem. Phys. 44, 285 (1966).
- [14] Connolly, J. W. D., Sabin, J. R., J. Chem. Phys. 56, 5529 (1972).
- [15] Boring, M., Wood, J. H., Moskowitz, J. W., Connolly, J. W. D., J. Chem. Phys. 58, 5163 (1973).
- [16] Smith, F. C., Johnson, K. H., Chem. Phys. Lett. 7, 541 (1970).
- [17] Johnson, K. H., Smith, F. C., Int. J. Quantum Chem. 5S, 429 (1971).

- [18] Connolly, J. W. D., Johnson, K. H., Chem. Phys. Lett. 10, 616 (1971).
- [19] Rösch, N., Smith, V. H., Whangbo, M. H., J. Am. Chem. Soc. 96, 5984 (1974).
- [20] Danese, J. B., Int. J. Quantum Chem. 6S, 209 (1972).
- [21] Wahlgren, U., Johnson, K. H., J. Chem. Phys. 56, 3715 (1972).
- [22] Wahlgren, U., Chem. Phys. Lett. 20, 246 (1973).
- [23] Phillips, E. W., Connolly, J. W. D., Trickey, S. B., Chem. Phys. Lett. 10, 616 (1972).
- [24] Sink, M. L., Juras, G. E., Chem. Phys. Lett. 20, 474 (1973).
- [25] Norman, J. G., J. Chem. Phys. 61, 4630 (1974).
- [26] Batra, I. P., Robaus, O., Chem. Phys. Lett. 28, 529 (1974).
- [27] Herman, F., Williams, A. R., Johnson, K. H., J. Chem. Phys. 61, 3506 (1974).
- [28] Herman, F., Batra, I. P., Phys. Rev. Lett. 33, 94 (1974).
- [29] Kjellander, R., Chem. Phys. Lett. 29, 270 (1974).
- [30] 李俊清、李笃、祝继康、潘毓刚, 科学通报, 6, 348 (1983)
- [31] 李俊清、戴树珊、祝继康、李笃, 分子科学与化学研究 3, 51 (1982).
- [32] Li, D., Zhu, J. K., Li, J. Q., Pan, Y. K., Chem. Phys. Lett. 87 463 (1982).
- [33] Craig, D. P., Maccoll, A., Nyholm, R. S., Orgel, L. E., Sutton, L. E., J. Chem. Soc., 332 (1954).
- [34] Coulson, C. A., J. Chem. Soc., 1442 (1964).
- [35] Ratner, M. A., Sabin, J. R., J. Am. Chem. Soc. 93, 3542 (1971).
- [36] Johnson, K. H., Wahlgren, U., Int. J. Quantum Chem. 6S, 243 (1972).
- [37] Messmer, R. P., Interrante, L. V., Johnson, K. H., J. Am. Chem. Soc. 96, 3847 (1974).
- [38] Messmer, R. P., Wahlgren, U., Johnson, K. H., Chem. Phys. Lett. 18, 7 (1973).
- [39] Messmer, R. P., Int. J. Quantum Chem. 7S, 371 (1973).
- [40] Larsson, S., Connolly, J. W. D., Chem. Phys. Lett. 20, 323 (1973).
- [41] Larsson S., Phys. Lett. A45, 185 (1973).
- [42] Interrante, L. V., Messmer, R. P., Chem. Phys. Lett. 26, 225 (1974).
- [43] Norman, J. G., J. Am. Chem. Soc. 96, 3327 (1974).
- [44] Norman, J. G., Kolari, H. J., Chem. Commu. 303 (1974).
- [45] Norman, J. G., Kolari, H. J., J. Am. Chem. Soc. 97, 33 (1975).
- [46] Mortola, A. P., Moskowitz, J. W., Rösch, N., Int. J. Quantum

- Chem. 8S, 161 (1974) .
- [47] Schneider, B., Boring, A. M., Cohen, J. S., Chem. Phys. Lett. 27, 577 (1974) .
  - [48] Rösch, N., Messmer, R. P., Johnson, K. H., J. Am. Chem. Soc. 96, 3855 (1974) .
  - [49] Rösch, N., Johnson, K. H., Chem. Phys. Lett. 24, 179 (1974) .
  - [50] Johnson, K. H., Ann. Rev. Phys. Chem. 26, 39 (1975) .
  - [51] Powell, R. J., Spicer, W. E., Phys. Rev. B2, 2182 (1970) .
  - [52] Wertheim, G. K., Hüfner, S., Phys. Rev. Lett. 28, 1028 (1972) .
  - [53] Wertheim, G. K., Guggenheim, H. J., Hüfner, S., Phys. Rev. Lett. 30, 1050 (1973) .
  - [54] Johnson, K. H., Messmer, R. P., Connolly, J. W. D., Solid State Commun. 12, 313 (1973) .
  - [55] Johnson, K. H., J. Phys. Paris 3, 195 (1972) .
  - [56] Watkins, G. D., Messmer, R. P., Phys. Rev. Lett. 32, 1244 (1974) .
  - [57] Cartling, B., Roos, B., Wahlgren, U., Chem. Phys. Lett. 21, 380 (1973) .
  - [58] Johnson, K. H., Int. J. Quantum Chem. Symp. 11, 39 (1977) .
  - [59] Hinze, J., Whitehead, M. A., Jaffe, H. H., J. Am. Chem. Soc. 85, 148 (1963) .
  - [60] 唐敖庆、杨忠志、李前树, 《量子化学》 10, 327 (1982), 科学出版社.
  - [61] Danese, J. B., Chem. Phys. Lett. 45, 150 (1977) .
  - [62] Li, C. H., Int. J. Quantum Chem. Symp. 10, 193 (1976) .
  - [63] Woodruff, S. B., Wolfsberg, M., J. Chem. Phys. 65, 3687 (1976) .
  - [64] Woodruff, S. B., Wolfsberg, M., Chem. Phys. Lett. 56, 125 (1978) .
  - [65] Case, D. A., Karplus, M., Chem. Phys. Lett. 39, 33 (1976) .
  - [66] Cook, M., Karplus, M., J. Chem. Phys. 72, 7 (1980) .
  - [67] Case, D. A., Cook, M., Karplus, M., J. Chem. Phys. 73, 3294 (1980) .
  - [68] Bergman, J. G., Ginsberg, A. P., Maurin, M., J. Am. Chem. Soc. 102, 118 (1980) .
  - [69] Aizman, A., Case, D. A., Inorg. Chem. 20, 528 (1981) .
  - [70] Case, D. A., Karplus, M., J. Am. Chem. Soc. 99, 6182 (1977).
  - [71] Sontum, S. F., Case, D. A., J. Chem. Phys. 86, 1596 (1982).
  - [72] Case, D. A., Huynh, B. H., Karplus, M., J. Am. Chem. Soc. 101, 4433 (1979).
  - [73] Case, D. A., Ann. Rev. Phys. Chem. 33, 151 (1982).

- [74] Cook, M., Karplus, M., Chem. Phys. Lett. 84, 565 (1981).
- [75] 丁德增、张明瑜、于微舟、江元生、唐敖庆, 全国量子化学论文报告会文摘汇编 (1983) .
- [76] 邱文元、李俊清、彭周人、韩应建, 全国量子化学论文报告会文摘汇编 (1983)
- [77] 于微舟、丁德增、张明瑜、江元生, 全国量子化学论文报告会文摘汇编 (1983)
- [78] 李俊清、陈念貽、曹必松、洪小雨、熊权、潘毓刚, 全国量子化学论文报告会文摘汇编 (1983) .
- [79] 万超志、高小平、李俊清、刘凡镇、何天敬、辛厚文, 全国量子化学论文报告会文摘汇编 (1983) .



## 第六章 多重散射 $X_\alpha$ 计算程序说明

在附录 3、4 中,列出了多重散射  $X_\alpha$  计算程序 XASW 版本的主要部分。XASW 程序是在 K. H. Johnson 和 F. C. Smith Jr. 所编写的多重散射  $X_\alpha$  程序(经 J. G. Norman Jr. 和 I. P. Batra 修改过的)版本基础上,由 M. Cook 和 D. A. Case 修改而成的。作者及其合作者对此程序也做过一些修改,并延用了 XASW 的版本名称。XASW 程序曾在 VAX、IBM 和 SIEMENS 计算机上成功地运行过。

XASW 程序由六部分组成。下面分别介绍每一部分程序的功能、输入数据、主要输出数据及文件结构,并介绍具体的计算实例。

### 6.1 原子的 $X_\alpha$ 程序(XATOM)说明

XATOM 程序是用  $X_\alpha$  方法计算孤立原子的总能量、轨道能量及原子周围的势  $V(r)$  和电荷密度  $\rho(r)$  等。在计算中采用了球对称势和交换势的统计平均近似( $X_\alpha$  近似)。在对分子体系的多重散射  $X_\alpha$  计算中,XATOM 程序主要用于计算分子中各原子的  $\rho(r)$  (可用于自旋限制或自旋极化的计算),或  $\rho^\uparrow(r)$  和  $\rho^\downarrow(r)$  (只用于自旋极化的计算),为计算起始的 muffin-tin 势提供输入数据。

#### 输入数据卡片

【卡片 1】 (20A4)

1~80 IHDR (1—20) 给输出文件指定的名称。

【卡片 2】 (4F10.5)

- 1~10 EXFACT 所计算原子的  $\alpha$  值。
- 11~20 FRACU 取为 0.2 左右。每次叠代所得到的新势能混到原势能中的分数。
- 21~30 RADION Watson 球半径。若取为 0.0, 则表示不采用 Watson 球。
- 31~40 RATIO 离子电荷被 Watson 球上电荷所抵消的分数。若不采用 Watson 球, 则取为 0.0; 若采用 Watson 球, 则通常取为 1.0, 以使体系保持电中性。

**【卡片 3】 (1015)**

- 1~5 IPRT 输出文件的打印控制
- =0 打印每次叠代势能的最大变化点和轨道能量, 收敛的总能量、径向网格点、势能、电荷密度。
  - =1 还打印每次叠代时计算轨道能量等信息。这是通常的选择。
- 6~10 KEY 起始势能的输入模式
- =0 起始势能从文件 10 (其它相近原子势能的 X。计算结果) 输入。
  - =1 起始势能由卡片 4 输入, 并对所有的原子都输入相同值。这是通常的选择。
- 11~15 NTOL 势能收敛的指数阈值, 常取为 -3 或 -4。
- 16~20 NTHRS 轨道能量收敛的指数阈值, 常取为 -5 或 -6。
- 21~25 MESH 原子径向网格点的数目, 取为 441。
- 26~30 MAXIT 允许的叠代次数, 可取为 50 左右。
- 31~35 NZ 该原子 (或离子) 的原子序数。
- 36~40 ION 离子上的电荷数 (不包括 Watson 球所带的

电荷), 对于中性原子取为 0。

41~45 NSTS 轨道能级的数目。

46~50 NSPINS=1 表示自旋限制的计算。

=2 表示自旋极化(自旋非限制)的计算。

【卡片 4】 (F8.5, 9F7.5) 起始势能的输入卡片。仅当  
KEY=1 时使用。

【卡片 5】 (2I5, 2F10.0) 每个能级一张卡片。

1~5 NL(NST) 轨道指标。 $NL=100 \times n + 10 \times l$ , 其中  $n$   
为主量子数,  $l$  为角量子数。

6~10 NSPIN(NST)=1 自旋向上(或自旋限制的计算)。  
=2 自旋向下。

11~20 OCUP(NST) 轨道上的电子占据数。

21~30 E(NST) 起始轨道能量, 可采用附录 1 的数据  
或更负的数据。

### 输入文件和输出文件的结构

ITAPE (文件 10) 起始的输入势能, 来自对其它原子的  
 $x_\alpha$  计算结果的 JTAPE (文件 11)。只有当 KEY=0 时使用。

JTAPE (文件 11) 收敛的势能输出文件。文件中包括 441  
个径向网格点上的势能和电荷密度等。

KTAPE (文件 12) 收敛的电荷密度输出文件。在多重散  
射  $x_\alpha$  计算中, 这些数据可用于计算分子体系的起始电荷密度。  
其结构如下:

【卡片 1】 (2I5, 3F10.6)

1~5 NZ 原子(或离子)的原子序数。

6~10 NSPINS =1 自旋限制的原子。

=2 自旋极化的原子。

11~20 XION 原子上的电荷。

21~30 SPNUP 自旋向上的电子电荷。对于自旋限制的  
计算, 此为总电荷。

31~40 SPNDN 自旋向下的电子电荷。对于自旋限制的  
计算, 其值为 0。

【卡片 2】(5X, 1P5D15.8) 440 个径向点的电荷密度 (不  
包括  $r=0$  点)。每种自旋 88 张卡片。

RHOSP(K,IS), K=1, 440, IS=1, NSPINS。

### XATOM 程序输入数据示例

【例 1】磷原子基态自旋极化的计算。起始势能从卡片输入  
(KEY=1), 输入数据如下:

```

5   10   15   20   25   30   35   40   45   50   55   60   65   70*
:   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :
:   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :
PHOSPHORUS SPIN-POLARIZED GROUND STATE
0.72569      0.20
1      1      -4      -6 441      60      15      0      9      2
1.000 0.995 0.990 0.985 0.980 0.975 0.970 0.965 0.960 0.955
0.950 0.945 0.940 0.935 0.930 0.925 0.920 0.915 0.910 0.905
0.900 0.895 0.890 0.885 0.880 0.875 0.870 0.865 0.860 0.855
0.850 0.845 0.840 0.835 0.830 0.825 0.820 0.815 0.810 0.800
0.795 0.790 0.785 0.780 0.775 0.770 0.765 0.760 0.755 0.750
0.745 0.740 0.735 0.730 0.725 0.720 0.715 0.710 0.705 0.700
0.695 0.690 0.685 0.680 0.675 0.670 0.665 0.660 0.655 0.650
0.645 0.640 0.635 0.630 0.625 0.620 0.615 0.610 0.605 0.600
0.595 0.590 0.585 0.580 0.575 0.570 0.565 0.560 0.555 0.550
0.545 0.540 0.535 0.530 0.525 0.520 0.515 0.510 0.505 0.500
0.495 0.490 0.485 0.480 0.475 0.470 0.465 0.460 0.455 0.450
100 1 1.0 -195.0
200 1 1.0 -41.8
210 1 3.0 -40.4
300 1 1.0 -20.0
310 1 3.0 -18.0
100 2 1.0 -195.0
200 2 1.0 -41.8
210 2 3.0 -40.0
300 2 1.0 -20.0

```

\* 为卡片上格子的顺序号, 用以定位输入数据, 下同。

【例 2】氧原子基态自旋极化的计算。(例 1) 磷原子势能

$V(r)$ 的计算结果作为氧原子的起始势能(KEY=0)，输入数据如下：

```

5      10      15      20      25      30      35      40      45      50      55      60      65      70
:      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :
:      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :
OXYGEN SPIN-POLARIZED GROUND STATE
0.74447      0.20
0      0      -4      -6      441      60      8      0      6      2
100      1      1.0      -35.0
200      1      1.0      -5.8
210      1      3.0      -1.4
100      2      1.0      -35.0
200      2      1.0      -5.8
210      2      1.0      -1.0

```

注：在计算中要注意文件之间的衔接，即氧原子的文件10应从磷原子的文件11读数据。

【例3】 氯离子基态自旋限制的计算。起始势能从卡片输入(KEY=1)。采用 Watson 球，其上所带电荷为 +1，半径为 5.93au(取的是 KCl 晶体中 K 和 Cl 之间的距离)。如果不采用 Watson 球，则最高的轨道能量将是正的，而使计算无法完成。输入数据如下：

```

5      10      15      20      25      30      35      40      45      50      55      60      65      70
:      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :
:      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :
CHLORIDE ION SPIN-RESTRICTED GROUND STATE
0.72325      0.20      5.93      1.0
0      1      -4      -6      441      60      17      -1      5      1
1.000 0.995 0.990 0.985 0.980 0.975 0.970 0.965 0.960 0.955
0.950 0.945 0.940 0.935 0.930 0.925 0.920 0.915 0.910 0.905
0.900 0.895 0.890 0.885 0.880 0.875 0.870 0.865 0.860 0.855
0.850 0.845 0.840 0.835 0.830 0.825 0.820 0.815 0.810 0.800
0.795 0.790 0.785 0.780 0.775 0.770 0.765 0.760 0.755 0.750
0.745 0.740 0.735 0.730 0.725 0.720 0.715 0.710 0.705 0.700
0.695 0.690 0.685 0.680 0.675 0.670 0.665 0.660 0.655 0.650
0.645 0.640 0.635 0.630 0.625 0.620 0.615 0.610 0.605 0.600
0.595 0.590 0.585 0.580 0.575 0.570 0.565 0.560 0.555 0.550
0.545 0.540 0.535 0.530 0.525 0.520 0.515 0.510 0.505 0.500
0.495 0.490 0.485 0.480 0.475 0.470 0.465 0.460 0.455 0.450
100      1      2.0      -195.0
200      1      2.0      -41.8
210      1      6.0      -40.4
300      1      2.0      -20.0
310      1      6.0      -18.0

```

## 6.2 原子的电荷密度数据库(XATOMRHO)

XATOMRHO 是一个包含了 53 个原子的电荷密度  $\rho(r)$  的数据库, 它是把 XATOM 程序所计算出来的 53 个原子的电荷密度 (在 KTAPE 上) 集中而成的。在应用中, 这个数据库可以被扩充和缩减, 其所包含的原子列在表 6—1 中。对于由这些原子所构成分子体系的自旋限制和自旋极化的多重散射 X<sub>a</sub> 计算, 都可以

表 6—1 数据库中的原子

符号	Z	符号	Z	符号	Z
H	1	Zn	30	Li	3
C	6	Ag	47	Rb	37
N	7	Au	79	Cs	55
O	8	Hg	80	Gc	32
P	15	Sn	50	Ga	31
S	16	Sb	51	Sc	21
Cl	17	Al	13	As	33
Br	35	Si	14	Se	34
I	53	V	23	Cd	48
Fe	26	Ti	22	Sr	38
Cu	29	Pt	78	Ba	56
Cr	24	Pd	46	Zr	40
Ni	28	B	5	Nb	41
Mo	42	F	9	Ru	44
W	74	Ca	20	Rh	45
Mg	12	Na	11	In	49
Mn	25	K	19	Ce	58
Co	27	Be	4		

直接调用 XATOMRHO 中的电荷密度以计算起始的 muffin-tin 势, 而不必用 XATOM 程序再计算这些原子的电荷密度。

在用多重散射  $X_\alpha$  方法计算分子体系时, 如果 XATOMRHO 中不包含该分子中的某些原子, 则需要把这些原子电荷密度的 XATOM 计算结果 (KTAPE 上的数据) 加到 XATOMRHO 中。XATOMRHO 的结构为:

```

1111
  H原子 KTAPE 上的数据。
1111
  C原子 KTAPE 上的数据 •
1111
  :
1111
  Ce原子 KTAPE 上的数据。
1111
1111

```

由此不难发现扩充数据库 XATOMRHO 的方法。

### 6.3 对称性程序(XASYMFN)说明

程序 XASYMFN 的作用是从分子波函数的球谐函数部分中投影出对称性匹配的基函数, 以简化多重散射久期行列式的计算。这个程序除了不能应用于  $T$  群和  $T_d$  群的体系外, 其余体系均可使用。但对于具有复数特征标的点群, 用此程序时须注意该程序打印出的信息。

#### 输入据数卡片

【卡片 1】 (20A4)

1~80 IHDR(1—20) 给输出文件指定的名称。

【卡片 2】 (5I5)

### 1~5 IPRT 打印控制

- =0 打印输入的原子坐标和标准方位的原子坐标, 对称性等价表, 分子的对称性操作, 分子所属点群的特征标表, 对称性匹配基函数等。这是通常的选择。
- =1 还打印用于产生不可约表示和投影基函数的  $D$  矩阵。

### 6~10 MDIN 输入模式控制。

- =0 分子的几何构型, NZ, NEQ 等数据用卡片输入。
- =1 部分输入数据从 XAINPOT 程序的 JTAPE 读进 (见 6.4 节)。

### 11~15 MDOU 输出模式控制。

- =0 仅输出每一简并不可约表示的第一列。这一模式适合于 SCF 的计算。
- =1 输出简并不可约表示的所有列, 这一模式适合于单电子性质的计算。

对于大分子单电子性质的计算, 为了节省计算机时间, 可使计算分两步进行: 先取  $MDOU=0$ , 用 XASCF 程序计算出 SCF 的结果; 再取  $MDOU=1$ , 用 XASYMFN 程序再计算一次, 并用 XASCF 程序再做两次叠代, 即可产生适用于单电子性质计算的 SCF 结果。

### 16~20 MDCO 原子内层轨道对称块输出模式控制。

- =0 所有对称性等价原子的同一内层轨道构成一个对称块。这一模式适用于 SCF 计算。
- =1 每个原子的每一内层轨道构成一个对称块。这一模式 (与  $MDOU=1$  一起) 适



用于单电子性质的计算。

21~25 MDEQ 对称性等价系列的模式控制。

=0 是一般的选择。由程序计算对称性等价原子系列并确定其点群,卡片4的NEQ取为0。

=1 程序所计算出来的对称性等价原子系列并不取代其输入值。若MDIN=1,则程序自动使MDEQ=1,因为起始势能的形式与对称性等价的原子有关。

下面的输入数据依赖于MDIN的值。

若MDIN=0,则所有数据都用卡片输入,

【卡片3】 (2I5)

1~5 NAT 分子中原子的数目加1。

6~10 NOUT=0 不采用外球。

=1 是通常的选择,采用外球。

【卡片4】 (1X, A4, I5, 3F10.0, 3I5) 外球一张卡片,每个原子各一张卡片。

2~5 NSYMBL (NA) 原子或外球的标识。

6~10 NZ(NA) 原子的原子序数,外球取为0。

11~20 XV(NA)  
21~30 YV(NA)  
31~40 ZV(NA) } 原子或外球的坐标(原子单位)。

41~45 NEQ(NA) 按对称性将原子编号。若MDEQ=0,则所有NEQ(NA)=0;若MDEQ=1,则每一对称性等价原子组的第一个原子(记为NDA),其NEQ=0,与NDA等价的原子一律为NDA的顺序号。

46~50 LMAX(NA) 原子或外球的 $L_{\max}$ 值。

51~55 NCORES (NA) 原子内层轨道的壳层数目。若  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$  为内层轨道, 则 NCORES=3, 其余可由此类推。

在以上这些卡片 4 中, 外球的卡片须首先输入, 其余原子的卡片可以以任何顺序输入。

若 MDIN=1, 则仅须输入:

【卡片 3】 (4I5)

1~5 NAT 分子中原子的数目加 1。

6~10 NDAT 分子中对称性等价原子组的数目加 1。

11~15 NOUT 取为 1, 外球的数目。

16~20 NSPINS=1 自旋限制的计算。

=2 自旋极化的计算。

【卡片 4】 (2I5) 每个原子一张卡片, 外球一张卡片。

1~5 LMAX (NA) 外球或原子的  $L_{\max}$  值。

6~10 NCORES (NA) 原子内层轨道的壳层数。

卡片 4 的顺序是: 外球、NDA 原子、与 NDA 对称性等价的原子。

### 输入文件和输出文件的结构

ITAPE (文件 10) 分子势能的输入文件, 仅在 NDIN=1 时使用。或者是起始的分子势能 (来自于程序 XAINPOT 的文件 11, 见 6.4 节), 或者是经若干次叠代后输出的分子势能 (用作继续叠代的起始势能)。

JTAPE (文件 11) ITAPE 上的输入分子势能的输出形式。但原子坐标可能已被变换, 以适合于投影对称性匹配基函数的方位。仅当 MDIN=1 时使用。

KTAPE (文件 12) 对称性匹配的基函数的输出文件。其每一对称块(Block)的结构如下:

【卡片 1】 (2I5, 1X, A4)

1~5 NDIM (IBLK) 该对称块的维数, 即其对称性匹

配的基函数的数目。

6~10 ICOL 该对称块是其不可约表示的ICOL列。对于不可约表示 A 或 B, ICOL 为 1; E, ICOL 为 1 或 2; T, ICOL 为 1、2 或 3。

12~15 IRLBL (IRREP) 该对称块所属的不可约表示的 Mulliken 符号。原子内壳层对称块则记为该原子输入的标识 NSYMBL。

【卡片 2】 (2I5) 该对称块中的每个基函数一张卡片 2。

1~5 LQN (NBF) 该基函数的量子数  $l$ 。

6~10 NOCS (NBF) 该基函数的分量数目。

【卡片 3】 (2I5, F17.12) 基函数的每个分量一张卡片 3。

1~5 MQN (NC, NBF) 该基函数分量的量子数  $m$ 。

6~10 NA (NC, NBF) 该分量所属的原子编号。

11~27 CN (NC, NBF) 该分量在对称性匹配的轨道中的系数。

在 KTAPE 中, 每个价对称块至少要有有一个基函数属于外球。如果外球的  $L_{\max}$  取为 4 或 5 时, 某些价对称块仍然不含有外球的基函数, 则这些对称块通常不含有占据电子的价轨道能级, 在作 SCF 运算时, 可以简单地把这些对称块从文件中去掉。如果怀疑在这些对称块中可能有需要的轨道能级, 可以加大外球的  $L_{\max}$ , 重新进行 XASYMFN 运算, 以得到外球的基函数。但这样的对称块中的能级一般都不是束缚态的能级。

KTAPE 中的最后一个对称块必须至少含有任一原子的一个基函数分量。如果这一条件不满足, 必须将文件中的对称块进行重排, 把含有各个原子基函数分量的对称块放在最后。

经 XASCF 程序做了能量寻找运算以后, 如果发现某一对称块中并不含有任何轨道能级, 或者虽然其中含有轨道能级, 但

在 SCF 运算时将要把这些能级删除, 在这两种情况下, 进行 SCF 运算之前, 须把这样的对称块从 KTAPE 中去掉。

### XASYMFN 程序输入数据示例

【例 1】  $O_3$  分子的计算, 其输入数据如下:

```

S      10      15      20      25      30      35      40      45      50      55      60      65      70
:      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :
:      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :
OZONE SYMMETRY FILE CREATION
0      0      0      0      0
0      1
OUT
0      0.0      0.0      0.0      0      3      0
0      8      0.0      0.0      0.843642      0      2      1
0      8      0.0      -2.056981      -0.421821      0      2      1
0      8      0.0      2.056981      -0.421821      0      2      1

```

【例 2】  $C_6H_6$  分子的计算, 其输入数据如下:

```

S      10      15      20      25      30      35      40      45      50      55      60      65      70
:      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :
:      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :
:      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :
BENZENE POLARIZATION BASIS SYMMETRY FILE CREATION
0      0      0      0      0
13
OUT
C      6      0.0      0.0      0.0      0      4      0
C      6      0.0      0.0      2.6362      0      2      1
C      6      0.0      -2.2830      1.3181      0      2      1
C      6      0.0      -2.2830      -1.3181      0      2      1
C      6      0.0      0.0      -2.6362      0      2      1
C      6      0.0      2.2830      -1.3181      0      2      1
C      6      0.0      2.2830      1.3181      0      2      1
H      1      0.0      0.0      4.6866      0      1      0
H      1      0.0      -4.0587      2.3433      0      1      0
H      1      0.0      -4.0587      -2.3433      0      1      0
H      1      0.0      0.0      -4.6866      0      1      0
H      1      0.0      4.0587      -2.3433      0      1      0
H      1      0.0      4.0587      2.3433      0      1      0

```

$C_6H_6$  的输入坐标表示该分子在 YZ 平面, 程序在投影对称性函数之前先将其定位在 XY 平面。在输出文件 12 中, 对称块  $A_{1g}$  和  $A_{2g}$  中不含有外球的基函数, 在进行 SCF 运算之前须把这两个对称块从文件中去掉。

【例 3】  $O_3$  分子的计算, 其输出文件适用于单电子性质的计算。分子构型等输入数据是从 XASCF 程序对  $O_3$  分子计算结果的输出文件 (即 XASCF 程序的文件 11, 见 6.5 节) 读进的, 其余的输入数据如下:

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

SPIN-RESTRICTED OZONE SYMMETRY FILE (W/ SYM CORES, FOR PROPERTIES)

4	1	1	1
3	3	1	1
2	0		
2	1		
2	1		
2	1		

【例 4】  $C_6H_6$  分子的计算。其输出文件适用于单电子性质的计算。数据的输入方式与[例 3]相同。

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

BENZENE PDL BASIS SYMFILE CREATION, W/ SYM CORES & ALL COLS

13	1	1	1
4	3	1	1
2	0		
2	1		
1	0		
2	1		
2	1		
2	1		
2	1		
1	0		
1	0		
1	0		
1	0		

## 6.4 分子起始势的计算程序(XAINPOT)说明

程序 XAINPOT 的作用是把组成分子的諸原子的电荷密度叠加起来, 作球平均近似或体平均近似, 写出起始的 muffin-tin 势, 以开始多重散射  $X_\alpha$  的计算。原子的电荷密度可以用 XATOM 程序计算出来, 并扩充到数据库 XATOMRHO 中。如果该原子的电荷密度已包括在 XATOMRHO 中, 则可直接调用。除了电荷密度以外, 为了计算起始的 muffin-tin 势, 还需要输入如下数据:

输入数据卡片

【卡片 1】 (20A4)

1~80 IHDR (1—20) 给输出文件指定的名称。

【卡片 2】 (6(A4,6X))

1~4 ILKIN 输入数据打印控制。

空白 不打印输入的原子径向网格点及其电荷密度。

=LOOK 打印上面的数据。

11~14 ILOCO 外球中心的确定方式。

空白 采用输入的外球中心坐标。

=FOUT 由程序计算外球中心坐标。

21~24 INORM 球半径的选取方式

空白 程序计算 Norman 半径,但仍采用输入的原子球半径来建立起始势。

=NORM 采用 Norman 半径来建立起始势。

31~34 IWATS Watson 球控制。

空白 不采用 Watson 球。

=WATS 采用 Watson 球。

41~44 IVGEN 势能计算控制。

空白 不计算分子的起始势能。

=VGEN 是通常的选择,计算起始势能,并将其写到 JTAPE (文件 11) 上。

51~54 ILKOUT 输出数据打印控制。

空白 将起始势能写到 JTAPE 上,但不打印出来。

=LOOK 将起始势能写到 JTAPE 上,并打印出来。

【卡片 3】 (6I5,3F10.0)

1~5 NAT 分子中的原子数目加 1。

6~10 NDAT 分子中对称性等价原子组的数目加 1。

11~15 NSPINS=1 建立自旋限制的势能。

=2 建立自旋极化的势能。

16~20 NSPAT 建立分子势能所采用的原子电荷密度。

=1 采用自旋限制的原子电荷密度。

=2 采用自旋极化的原子电荷密度。

如果 NSPINS=1, 则程序自动使 NSPAT=1, 与其输入值无关。如果 NSPINS=2, NSPAT=1, 则产生自旋极化的分子势能, 但在每一网格点上两种自旋具有相同的电荷密度。如果 NSPINS=2, NSPAT=2, 则两种自旋的电荷密度不同, 因而需要对两种自旋的电荷密度的收敛情况先做出正确的判断, 否则会引起计算量的增加。通常不取 NSPAT=2。

21~25 NSTS 轨道能级数目, 在这里通常先取为 0, 留待 SCF 运算时再定。

26~30 ION 分子上所带的电荷 (不包括 Watson 球上的电荷)。

31~40 RADION=0 不采用 Watson 球。

>0 Watson 球半径, 通常取为外球半径。

41~50 OVOUT 外球与最远的原子球的重叠量, 一般取 0.1~0.2。

51~60 RFALL Norman 减缩因子。

=0 程序自动使其为 0.88。

>0 输入值。

【卡片 4】 (1X, A4, 3F10.0, 2I5, F5.0, 2F10.0, 2F5.0)  
外球及每种对称性等价原子组中的第一个原子 (NDA) 各一张卡片。

2~5 NSYMBL (NDA) NDA 原子的标识。

6~15 XV (NDA) }  
 16~25 YV (NDA) } NDA 的 X, Y, Z 坐标 (原子单位).  
 26~35 ZV (NDA) }

36~40 NZ (NDA) NDA 的原子序数, 外球取为 0.

41~45 NVALE (NDA) NDA 的价电子数.

46~50 CHG (NDA) NDA 所带的电荷, 一般都取为 0.0. 对于由离子组成的体系, 只有用 XATOM 程序计算出其离子的电荷密度, 并扩充到 XATOMRHO 中, 才可以取 CHG 为其所带电荷数, 这样做可使叠代收敛得快些.

51~60 RS (NDA) NDA 的球半径. 若采用 Norman 半径, 其值取为 0.0.

61~70 ALPHA (NDA) NDA 的  $\alpha$  值. 若取为 0.0, 则程序采用 Schwarz 的  $\alpha$  值; 对于外球, 程序会计算其平均值  $\bar{\alpha}$ .

71~75 REDF (NDA) NDA 的 Norman 减缩因子. 若取为 0.0, 则程序采用 RFALL 所取的值.

76~80 WATFAC (NDA) Norman 球中所包含的该原子电子数的分数. 一般取为 0.0, 程序将使其为 1.0.

【卡片 5】 (5X, 3F10.0) 每个与 NDA 对称性等价的原子一张卡片.

6~15 XV (NA) }  
 16~25 YV (NA) } 原子 NA 的坐标 X, Y, Z (原子单位).  
 26~35 ZV (NA) }



【卡片6】 (8F10.0) 这些卡片只有当卡片3中的  
NSTS $\neq$ 0时才使用, 每张卡片输入8  
个轨道能量 ESTATE (NST).

### 输入文件和输出文件的结构

ITAPE (文件10) 原子的电荷密度数据库 XATOMRHO.

JTAPE (文件11) 分子起始势能的输出文件.

### XAINPOT 程序输入数据示例

【例1】O<sub>3</sub>分子自旋限制起始势的计算。采用输入的原子球半径。其输入数据如下:

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

OZONE MOLECULE STARTING POTENTIAL

4	3	1	1										
OUT		0.0		0.0		0.0				3.5500		0.74447	
OC		0.0		0.0		0.843642	8	6		1.6000		0.74447	
OT		0.0	-2.056981		-0.421821		8	6		1.6000		0.74447	
		0.0	2.056981		-0.421821								

【例2】C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>分子自旋限制的起始势的计算。球半径用  
Norman 规则计算, 采用 Schwarz 的  $\alpha$  值, 外球的半径由程序计  
算, 且与H原子球的重叠量为 0.2au。其输入数据如下:

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

BENZENE STARTING POTENTIAL

LOOK	13	3	1	1									
										0.20		0.85	
OUT		0.0		0.0		0.0							
OC		0.0		-2.6362		0.0	6	4					
		-2.2830		1.3181		0.0							
		-2.2830		-1.3181		0.0							
		0.0		-2.6362		0.0							
		2.2830		-1.3181		0.0							
		2.2830		1.3181		0.0							
H		0.0		4.6866		0.0	1	1					
		-4.0587		2.3433		0.0							
		-4.0587		-2.3433		0.0							
		0.0		-4.6866		0.0							
		4.0587		-2.3433		0.0							
		4.0587		2.3433		0.0							

【例 3】O<sub>3</sub> 分子自旋极化的起始势的计算。由于采用 NSPAT=1 的模式，所以氧原子两种自旋的电荷密度都可以从数据库 XATOMRHO 读进，且两种自旋的输出势能相等。其输入数据如下：

```

5      10      15      20      25      30      35      40      45      50      55      60      65      70
:      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :
:      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :      :
OZONE MOLECULE SPIN-POLARIZED STARTING POTENTIAL
                                VGEN          LOOK
4      3      2      1
OUT    0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      3.5500      0.74447
OC      0.0      0.0      0.0      0.843642      8      6      1.6000      0.74447
OT      0.0      -2.056981      -0.421821      8      6      1.6000      0.74447
      0.0      2.056981      -0.421821

```

## 6.5 自洽场程序(XASCF)说明

XASCF 程序分两步运行：(1)寻找起始轨道能量的计算，记为 ESEARCH。其作用是找出满足起始久期方程的所有可能的轨道能量。(2)自洽场运算，记为 SCF。计算者可从 ESEARCH 所得到的能级中选出适当的占据轨道和空轨道，将占据轨道填上电子，并与空轨道一起作为起始轨道进行叠代运算。

### 输入数据卡片

【卡片 1】 (I1, 1X, 39A2)

1 ICOM(1)=0 SCF 运算。

=1 ESEARCH 运算。

3~80 ICOM (2-40) 为输出文件指定的名称。

【卡片 2】 (I5, 2F10.0)

1~5 IOFL 打印控制。

=-1 是通常的选择。打印每次叠代中各个能级的能量和原子球内的电荷。

=0 还打印寻找每个轨道能量的信息。

=1 还打印轨道的本征向量。

=2 还打印某些久期矩阵。

后三种打印模式的输出文件的页数非常多，一般不要采用。

- 6~15 RADION=0.0 不采用 Watson 球。  
                   >0.0 Watson 球半径。通常取外球半径。  
 16~25 QION Watson 球所带的电荷。如果不采用 Watson  
           球，其值取为0.0。

【卡片3】 (4I5, F10.0, I5)

- 1~5 NAT 分子中原子的数目加1。  
 6~10 NDAT 分子中对称性等价原子组的数目加1。  
 11~15 NOUT=1 外球的数目。  
 16~20 IN 势能输入控制。  
           =2 分子势能用卡片输入。  
           =3 是一般的选择，分子势能用 KTAPE (文  
               件10) 输入。  
 21~30 FXFACO I区的 $\alpha$ 值，通常取外球的平均 $\alpha$ 值  
           ( $\bar{\alpha}$ )。  
 31~35 NSPINS=1 自旋限制的计算。  
           =2 自旋极化的计算。

以上这三张卡片对于 SCF 运算和 ESEARCH 运算都是相  
 同的(除了 ICOM(1) 不同以外)。

对于 ESEARCH 运算，还需要输入如下数据：

【卡片4】 (2I5, 4F10.0, I5) 每个对称块一张卡片。

- 1~5 MD=3 是通常的选择，进行寻找能级的计算。  
           =4 主要用来检查是否漏掉了能级。  
 6~10 NNS=1 自旋向上的轨道(或自旋限制的计算)。  
           =2 自旋向下的轨道。  
 11~20 DE 寻找能量时所用的步长。  
 21~30 EMAX 能量寻找范围  
           的上限。  
 31~40 EMIN 能量寻找范围的  
           下限。  
 41~50 ARG TOL  $K \times RAB$  的最大值，一般取为0.0，程  
           序使其为  $10^6$ 。

} 可参考附录1的轨道能量。

51~55 ICORE=0 表示价轨道对称块。  
=1 表示内层轨道对称块。

【卡片 5】 (2I5) 将各个卡片 4 分开。

$\left. \begin{array}{ll} 1 \sim 5 & =0 \\ 6 \sim 10 & =1 \end{array} \right\}$  表示读下一个卡片 4。  
 $\left. \begin{array}{ll} 1 \sim 5 & =0 \\ 6 \sim 10 & =0 \end{array} \right\}$  表示输入结束。

对于 SCF 运算, 需要再输入如下数据:

【卡片 4】 (6I5, 2F10.0, 2I5)

1~5 IOSKIP 输入势能打印控制。  
=0 不打印输入势能。  
=1 打印输入势能。

6~10 IWVF 性质文件打印控制。  
=0 不建立计算单电子性质所需要的文件。  
=4 将计算单电子和双电子性质所需要的所有数据写到 JTAPE (文件 14) 上。

11~15 IXCPR 本征矢量打印控制, 取为 0。

16~20 NLAB 任何两个不同的  $L_{\text{max}}$  和中的最大值。

21~25 IOENER 轨道能量输入控制。  
=0 用卡片 6 输入轨道能量。  
=2 从输入势能文件 10 中读到轨道能量。

26~30 NCHGAV 电荷平均控制, 取为 0。

31~40 VOL=0 是通常的选择, 由程序计算 I 区体积。  
>0 输入的 I 区体积, 并被采用。

41~50 ARG TOL  $K \times RAB$  的最大值, 一般取为 0.0, 程序使其为  $10^5$ 。

51~55 IQINT=0 不接受 I 区电荷为负的能级。若 I 区

电荷为负, 则计算不再进行。

=1 是通常的选择。接受Ⅱ区电荷为负的能级, 并使这些能级的Ⅱ区电荷为0。如果某一能级主要定域在原子球内, 则可能出现Ⅱ区略微含有负电荷的误差, 这种选择方式使程序忽略这种误差。

56~60 IQPR=0 打印每次叠代的各轨道来自每个原子的电子电荷。

=1 是通常的选择, 仅打印最后一次叠代的各轨道来自每个原子的电子电荷。

【卡片5】 (8I5, F10.0)

1~5 NSTS 计算者选取的包括空轨道在内的所有能级数目。

6~10 NITER 允许的最大叠代次数。叠代了NITER次之后, 程序将把新的势能写在LTAPE (文件11) 上, 并结束运行。

11~15 IPR 打印势能的方式, 取为0。

16~20 IPU 写势能的方式, 取为1。

21~25 NTHR 轨道能量收敛的阈值为 $10^{-NTHR}$ , 通常NTHR取为5或6。

26~30 NTOL 势能收敛的阈值为 $10^{-NTOL}$ , 通常NTOL取为3或4。

31~35 NLINEQ 找任一能级所允许计算行列式的最大次数, 通常取为40~50。

36~40 NFAILS 寻找能级所允许的失败次数, 通常取为1。

41~50 ALPH1 在每次叠代时, 新势能混到原来势能中的分数, 常取为0.1~0.2。

【卡片6】 (4I5, 3F10.0) 每个能级(NST)一张卡片。

1~5 IRUN(NST)=0 是通常的选择, 计算该轨道的能量。

=1 采用输入的轨道能量。

6~10 ISACOR(NST)=0 NST 是价轨道。

=1 NST 是内层轨道。

11~15 NSYM(NST) 轨道按对称块编号。

16~20 NSPIN(NST)=1 自旋向上的轨道 (或自旋限制的计算)。

=2 自旋向下的轨道。

21~30 OCUP(NST) 轨道上的电子占据数。

31~40 DEST(NST) 计算轨道能量所用的步长。对子价轨道可取为 0.002~0.008; 对于内层轨道可取得大些。

41~50 ESTATE(NST) 起始轨道能量, 选自子 ESE-ARCH 的计算结果。如果卡片 4 的 IOENER=2, 则 ESTATE 将从本程序的文件 10 中读到, 而不必输入。

### 输入文件和输出文件的结构

KTAPE (文件 10) 输入分子势能的文件。在开始 SCF 运算时, 起始分子势能总是取自于 XAINPOT 程序的计算结果。在叠代过程中, 输入分子势能往往是前面叠代所产生的新的分子势能 [写在 LTAPE (文件 11) 上], 从而可使 SCF 计算分步进行; 应用前面叠代的输出势能作为后面叠代的输入势能。

LTAPE (文件 11) SCF 运算所输出的分子势能。只有当叠代收敛时, 或者当叠代次数 NITER 完成时, 程序才将分子势能写在 LTAPE 上。

NTAPE (文件 18) 叠代过程中的中间数据文件。

MTAPE (文件 15) 同于 XASYMFN 程序的对称性匹配基函数的输出文件 12 (KTAPE)。

JTAPE (文件 14) 计算单电子和双电子性质所需要的数据文件。只有当 IWVF=4 时, 这些数据才被写到该文件上。这个文件所占的储存空间很大, 因为几乎计算分子性质所需要全部数据都在这一文件中。

### XASCF 程序输入数据示例 (ESEARCH 运算)

【例 1】寻找自旋限制的  $O_3$  分子轨道能量的计算。起始势采用 6.4 节 [例 1] 的计算结果, 对称性匹配的基函数采用 6.3 节 [例 1] 的计算结果。其输入数据如下:

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

1      OZONE MOLECULE ENERGY SEARCH

-1				
4	3	1	3 0.74447	1
3	1	0.10	-37.10	-38.10
0	1			
3	1	0.10	-37.10	-38.10
0	1			
3	1	0.05	-0.37	-2.70
0	1			
3	1	0.05	-0.37	-2.70
0	1			
3	1	0.05	-0.37	-2.70
0	1			
3	1	0.05	-0.37	-2.70

【例 2】寻找自旋限制的  $C_6H_6$  分子轨道能量的计算。起始势采用 6.4 节 [例 2] 的计算结果, 对称性匹配的基函数采用 6.3 节 [例 2] 的计算结果。其输入数据为 183 页第一组数据。

在这个例子中, 由于  $A_{1g}$  和  $A_{2g}$  对称块中不含有外球的基函数, 所以在计算之前已将这两个对称块从对称性文件中去掉了。

### XASCF 程序输入数据示例 (SCF 运算)

【例 1 A】 $O_3$  分子自旋限制的 SCF 运算。所采用的对称性匹配的基函数和起始势都与 [例 1] 相同。起始的轨道能量是从 [例

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

# 1 BENZENE MOLECULE ENERGY SEARCH

-1												
13	3	1	3	0.76287	1							
3	1	0.20		-19.00	-21.00							
0	1											
3	1	0.10		-0.30	-2.70							
0	1											
3	1	0.10		-0.30	-2.70							
0	1											
3	1	0.10		-0.30	-2.70							
0	1											
3	1	0.10		-0.30	-2.70							
0	1											
3	1	0.10		-0.30	-2.70							
0	1											
3	1	0.10		-0.30	-2.70							
0	1											
3	1	0.10		-0.30	-2.70							
0	1											
3	1	0.10		-0.30	-2.70							
0	1											
3	1	0.10		-0.30	-2.70							

1] 的计算结果中挑选出来的。其输入数据如下:

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

# 0 OZONE CONVERGENCE TO SELF-CONSISTENCY

-1													
4	3	1	3	0.74447	1	0							
0	0	0	6	0	0	0.0		0.0		1			
12	40	0	1	8	4	40	1	0.29					
0	1	1	1	2.0	0.15			-37.91					
0	1	2	1	4.0	0.15			-37.99					
0	0	3	1	2.0	0.005			-0.803					
0	0	4	1	2.0	0.005			-1.062					
0	0	4	1	0.0	0.005			-0.513					
0	0	6	1	2.0	0.005			-2.153					
0	0	6	1	2.0	0.005			-1.256					
0	0	6	1	2.0	0.005			-0.763					
0	0	9	1	2.0	0.005			-2.349					
0	0	9	1	2.0	0.005			-1.562					
0	0	9	1	2.0	0.005			-1.117					
0	0	9	1	2.0	0.005			-0.749					

【例 2 A】 $C_3H_4$  分子自旋限制的 SCF 运算。所采用的起始势与 [例 2] 相同, 起始的轨道能量是从 [例 2] 的计算结果中挑选出来的。由于  $B_{11}$  和  $B_{22}$  对称块中的能级较高, 都没有被



用作为 SCF 运算的起始轨道能量, 因此也要把  $B_{1g}$  和  $B_{2g}$  对称块从对称性文件中去掉。其余的对称块都与 [例 2] 的相同。其输入数据如下:

```

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70
: : : : : : : : : : : : :
: : : : : : : : : : : : :

0 BENZENE CONVERGENCE TO SELF-CONSISTENCY

-1
13 3 1 3 0.76287 1
0 0 0 6 0 0.0 0.0 1 1
11 40 0 1 8 4 40 1 0.34
0 1 1 1 12.0 0.15 -20.97
0 0 2 1 2.0 0.005 -1.892
0 0 3 1 2.0 0.005 -1.350
0 0 4 1 4.0 0.005 -1.186
0 0 5 1 2.0 0.005 -1.771
0 0 6 1 2.0 0.005 -2.510
0 0 6 1 2.0 0.005 -1.823
0 0 8 1 4.0 0.005 -2.350
0 0 8 1 4.0 0.005 -1.713
0 0 10 1 4.0 0.005 -2.096
0 0 10 1 4.0 0.005 -1.644

```

【例 3】用  $X_{\alpha}$  过渡态方法计算 O<sub>3</sub> 分子 1A<sub>2</sub> 轨道上电子的电离能。利用 [例 1 A] 的计算结果, 即采用收敛的轨道能量和分子势能 (取 IOENER=2) 作为输入数据, 使 1A<sub>2</sub> 轨道上的电子占据数为 1.5, 即可开始过渡态的叠代计算, 其叠代次数与 [例 1 A] 的叠代次数差不多。对于其它过渡态的计算, 如果利用第一次过渡态计算 (收敛的) 结果作为输入数据, 其叠代次数要少

```

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70
: : : : : : : : : : : : :
: : : : : : : : : : : : :

0 OZONE 1A2 SPIN-RESTRICTED TRANSITION STATE

-1
4 3 1 3 0.74447 1 0
0 0 0 6 2 0 0.0 0.0 1 1
12 40 0 1 8 4 40 1 0.29
0 1 1 1 2.0 0.15 -37.91
0 1 2 1 4.0 0.15 -37.99
0 0 3 1 1.5 0.005 -0.803
0 0 4 1 2.0 0.005 -1.062
0 0 4 1 0.0 0.005 -0.513
0 0 6 1 2.0 0.005 -2.153
0 0 6 1 2.0 0.005 -1.256
0 0 6 1 2.0 0.005 -0.763
0 0 9 1 2.0 0.005 -2.549
0 0 9 1 2.0 0.005 -1.562
0 0 9 1 2.0 0.005 -1.117
0 0 9 1 2.0 0.005 -0.749

```

得多。其输入数据为184页第二组数据。

【例4】O<sub>3</sub>分子第一激发态自旋极化的计算。起始势采用6.4节【例3】的计算结果，对称性文件同于O<sub>3</sub>分子自旋限制的SCF计算所用的对称性文件，即6.3节【例1】的计算结果。本例所计算的O<sub>3</sub>分子第一激发态是由1A<sub>1</sub>→2B<sub>1</sub>跃迁所形成的三重态B<sub>1</sub>。通过改变轨道占据数，我们可以按照这种方法计算任一自旋极化的组态。其输入数据如下：

```

5   10  15  20  25  30  35  40  45  50  55  60  65  70
:   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :
:   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :
0   OZONE SPIN-POLARIZED TRIPLET B2 EXCITED STATE
-1
4   3   1   3  0.74447   2
0   0   0   6   0   0   0.0   0.0   1   1
24  40  0   1   8   4   40   1   0.29
0   1   1   1   1.0   0.15  -37.91
0   1   1   2   1.0   0.15  -37.91
0   1   3   1   2.0   0.15  -37.99
0   1   3   2   2.0   0.15  -37.99
0   0   5   1   1.0   0.005 -0.803
0   0   5   2   0.0   0.005 -0.803
0   0   7   1   1.0   0.005 -1.062
0   0   7   2   1.0   0.005 -1.062
0   0   7   1   1.0   0.005 -0.513
0   0   7   2   0.0   0.005 -0.513
0   0   11  1   1.0   0.005 -2.153
0   0   11  2   1.0   0.005 -2.153
0   0   11  1   1.0   0.005 -1.256
0   0   11  2   1.0   0.005 -1.256
0   0   11  1   1.0   0.005 -0.763
0   0   11  2   1.0   0.005 -0.763
0   0   17  1   1.0   0.005 -2.549
0   0   17  2   1.0   0.005 -2.549
0   0   17  1   1.0   0.005 -1.562
0   0   17  2   1.0   0.005 -1.562
0   0   17  1   1.0   0.005 -1.117
0   0   17  2   1.0   0.005 -1.117
0   0   17  1   1.0   0.005 -0.749
0   0   17  2   1.0   0.005 -0.749

```

【例5】O<sub>3</sub>分子自旋限制的第二次SCF计算，以建立计算单电子性质所需要的文件。起始势采用【例1A】的计算结果，对称性文件则采用6.3节【例3】的计算结果。由于轨道的排列发生了变化，所以不能取IOENER=2，轨道能量须由卡片输入（轨道能量也须采用【例1A】的计算结果，以与输入的分子势

相对应)。其计算只需要两次叠代即可完成。输入数据如下:

```

5   10  15  20  25  30  35  40  45  50  55  60  65  70
:   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :
:   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :

SPIN-RESTRICTED OZONE, WRITE OF PROPERTIES FILE

-1
4   3   1   3   0.74447   1
0   4   0   6   0   0   0.0   0.0   1   1
12  40  0   1   8   4   40  1   0.29
0   1   1   1   2.0   0.15   -38.14
0   1   2   1   2.0   0.15   -37.75
0   1   3   1   2.0   0.15   -37.75
0   0   4   1   2.0   0.005  -0.661
0   0   5   1   2.0   0.005  -1.041
0   0   6   1   2.0   0.005  -2.048
0   0   6   1   2.0   0.005  -1.162
0   0   6   1   2.0   0.005  -0.617
0   0   9   1   2.0   0.005  -2.517
0   0   9   1   2.0   0.005  -1.486
0   0   9   1   2.0   0.005  -1.090
0   0   9   1   2.0   0.005  -0.640

```

【例 6】 $C_6H_6$  分子自旋限制的第二次 SCF 运算, 以建立计算单电子性质所需要的文件。起始势和起始轨道能量均采用 [例 2 A] 的计算结果, 其输入方式同于上例。对称性文件则采用 6.3 节 [例 4] 的计算结果。其输入数据如下:

```

5   10  15  20  25  30  35  40  45  50  55  60  65  70
:   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :
:   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :

BENZENE, WRITE OF PROPERTIES FILE

-1
13  3   1   3   0.76287   1
0   4   0   6   0   0   0.0   0.0   1   1
21  40  0   1   8   4   40  1   0.34
0   1   1   1   2.0   0.15   -19.88
0   1   2   1   2.0   0.15   -19.88
0   1   3   1   2.0   0.15   -19.88
0   1   4   1   2.0   0.15   -19.88
0   1   5   1   2.0   0.15   -19.88
0   1   6   1   2.0   0.15   -19.88
0   0   7   1   2.0   0.005  -0.873
0   0   8   1   2.0   0.005  -0.616
0   0   9   1   2.0   0.005  -0.426
0   0  10   1   2.0   0.005  -0.426
0   0  11   1   2.0   0.005  -0.926
0   0  12   1   2.0   0.005  -1.586
0   0  12   1   2.0   0.005  -0.987
0   0  14   1   2.0   0.005  -1.413
0   0  14   1   2.0   0.005  -0.831
0   0  16   1   2.0   0.005  -1.413
0   0  16   1   2.0   0.005  -0.831
0   0  18   1   2.0   0.005  -1.163
0   0  18   1   2.0   0.005  -0.716
0   0  20   1   2.0   0.005  -1.163
0   0  20   1   2.0   0.005  -0.716

```

## 6.6 单电子性质程序(XAONELP)说明

XAONELP 程序用来计算分子的单电子性质。几乎所有的输入数据都来自于 XASCF 程序的输出文件 14 (ITAPE), 只需要输入 4 张卡片:

### 输入数据卡片

【卡片 1】 (20A4)

1~80 IHDR (20) 给输出文件指定的名称。

【卡片 2】 (2I5)

1~5 IPRT 打印控制。

=0 打印分子的几何构型、径向函数的展开信息、各分子轨道对单电子性质的贡献和单电子性质。

=1 还打印轨道的各原子分量对单电子性质的贡献。

6~10 NDO 将要计算其性质的原子数目。通常取为体系中等价原子组的数目, 也可以把外球包括进去, 即取  $NDO = NDAT$ 。

【卡片 3】 (14I5) 将要计算其性质的原子 (NDA) 序号。每张卡片可容纳 14 个原子 NDA 的序号。例如可取为

1~5 IDO (1) = 1

6~10 IDO (2) = 2

:

【卡片 4】 (1X, A4)

2~5 ISHIFT 质心控制。

空白 不移动分子的坐标原点。

**= SHIF** 程序将把分子的坐标原点移到分子的质心上，然后再开始分子性质的计算。

### 输入文件

**JTAPE (文件 14)** 此文件即是 XASCF 的输出文件 14 (JTAPE)。

### XAONELP 程序输入数据示例

**【例 1】** O<sub>3</sub> 分子自旋限制的单电子性质计算。输入文件是 6.5 节 [例 5] 的输出文件 14 (JTAPE)。其输入数据如下：

```

5   10   15   20   25   30   35   40   45   50   55   60   65   70
:   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :
:   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :
      SPIN-RESTRICTED OZONE ONE-ELECTRON PROPERTIES
1      2
2      3
SHIFT

```

**【例 2】** C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 分子自旋限制的单电子性质的计算。输入文件是 6.5 节 [例 6] 的输出文件 14 (JTAPE)。其输入数据如下：

```

5   10   15   20   25   30   35   40   45   50   55   60   65   70
:   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :
:   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :   :
      SPIN-RESTRICTED BENZENE ONE-ELECTRON PROPERTIES
1      2
2      3
SHIFT

```

## 附录 1

### 102个原子的 $X_\alpha$ 轨道能量表\*

He 2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9
1s <sup>a</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
-C(単位: rydberg):							
1s	1.721	4.398	8.698	21.378	29.737	39.456	50.538
2s	0.4039	0.6012	0.9239	1.2895	1.6959	2.1440	2.6349
2p			0.4898	0.6603	0.8445	1.0409	1.2502

Ne 10	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17
1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	[Ne]3s <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>
-C:							
1s	62.99	78.05	113.66	134.04	156.11	179.89	205.36
2s	3.168	4.723	6.552	8.715	11.087	13.684	16.510
2p	1.471	2.669	4.144	5.947	7.954	10.180	12.628
3s		0.3777	0.5051	0.7445	0.9975	1.2588	1.5300
3p			0.3582	0.4802	0.6139	0.7562	0.9067

-E,	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>									
	Ar 18	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24			
	[Ar]4s <sup>1</sup>	[Ar]4s <sup>1</sup>	[Ar]4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>			
1s	232.54	262.09	293.52	326.29	360.77	396.95	434.45			
2s	22.865	27.060	31.627	35.973	40.521	45.289	49.823			
2p	18.207	22.008	26.180	30.130	34.279	38.646	42.779			
3s	2.1068	2.9521	3.8750	4.4308	4.9813	5.5371	5.7114			
3p	1.0653	1.7328	2.4823	2.8631	3.2760	3.6704	3.6910			
3d	0.	0.	0.	0.5308	0.6279	0.7183	0.4789			
4s	0.3068	0.3068	0.3987	0.4309	0.4578	0.4819	0.4312			

-E,	[Ar]3d <sup>9</sup> 4s <sup>2</sup>									
	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31			
	[Ar]3d <sup>9</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>			
1s	474.47	515.81	558.89	603.7	649.7	698.4	749.2			
2s	55.509	60.957	66.648	72.57	78.15	85.12	92.64			
2p	48.050	53.084	58.358	63.86	69.02	75.55	82.62			
3s	6.6804	7.2691	7.8785	8.500	8.634	9.793	11.238			
3p	4.4776	4.8912	5.3200	5.756	5.709	6.661	7.892			
3d	0.8859	0.9625	1.0415	1.1151	0.7431	1.2582	2.0400			
4s	0.5253	0.5451	0.5647	0.5831	0.5091	0.6185	0.8377			
4p							0.3619			



$-\epsilon$	Ge 32 [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	As 33 [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	Se 34 [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	Br 35 [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	Kr 36 [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
1s	801.8	856.3	912.5	970.7	1030.6
2s	100.51	108.73	117.30	126.24	135.53
2p	90.05	97.82	105.95	114.43	123.25
3s	12.762	14.375	16.074	17.857	19.728
3p	9.197	10.587	12.058	13.611	15.249
3d	2.8901	3.8229	4.8340	5.9245	7.0975
4s	1.0571	1.2754	1.4953	1.7185	1.9456
4p	0.4683	0.5826	0.7015	0.8247	0.9519

$-\epsilon$	Rb 37 [Kr]5s <sup>1</sup>	Sr 38 [Kr]5s <sup>2</sup>	Y 39 [Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	Zr 40 [Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	Nb 41 [Kr]4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>
1s	1092.9	1157.2	1223.0	1290.7	1359.9
2s	145.68	156.27	166.97	177.97	189.03
2p	132.94	143.06	153.29	163.83	174.41
3s	22.203	24.820	27.285	29.797	32.100
3p	17.487	19.866	22.089	24.358	26.415
3d	8.869	10.777	12.528	14.322	15.901
4s	2.6124	3.3055	3.7821	4.2339	4.4359
4p	1.4775	2.0351	2.3929	2.7285	2.8271
4d	0	0	0.4088	0.5159	0.4478
5s	0.2905	0.3682	0.4069	0.4359	0.4019

	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47
	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>
1s	1431.2	1504.6	1579.2	1656.0	1734.3	1815.0
2s	200.68	212.98	224.97	237.63	250.28	263.96
2p	185.58	197.41	208.92	221.09	233.26	246.45
3s	34.711	37.720	40.156	42.990	45.558	48.886
3p	28.780	31.539	33.725	36.305	38.619	41.691
3d	17.785	20.063	21.761	23.853	25.674	28.253
4s	4.8484	5.5469	5.6733	6.0877	6.185	6.925
4p	3.1252	3.6974	3.7207	4.0197	4.009	4.624
4d	0.5261	0.8259	0.6857	0.7663	0.5861	0.9300
5s	0.4169	0.4980	0.4424	0.4533	0	0.4724

-e:

	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53
	[Kr] $4d^{10}5s^2$ [Kr] $4d^{10}5s^25p^1$ [Kr] $4d^{10}5s^25p^2$ [Kr] $4d^{10}5s^25p^3$ [Kr] $4d^{10}5s^25p^4$ [Kr] $4d^{10}5s^25p^5$					
-E <sub>1</sub>						
1s	1897.7	1982.5	2069.1	2157.6	2248.0	2340.3
2s	278.08	292.76	307.82	323.27	339.13	355.39
2p	260.08	274.27	288.83	303.78	319.14	334.90
3s	52.393	56.173	60.068	64.091	68.245	72.529
3p	44.940	48.459	52.093	55.853	59.743	63.761
3d	31.005	34.025	37.159	40.417	43.802	47.314
4s	7.745	8.743	9.761	10.812	11.899	13.023
4p	5.313	6.178	7.060	7.973	8.921	9.903
4d	1.3439	1.9269	2.5262	3.1564	3.8208	4.5206
5s	0.5670	0.7451	0.9192	1.0898	1.2594	1.4296
5p		0.3452	0.4370	0.5337	0.6328	0.7341

-E:

	Xe 54 [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	Cs 55 [Xe]6s <sup>1</sup>	Ba 56 [Xe]6s <sup>2</sup>	La 57 [Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Ce 58 [Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Pr 59 [Xe]4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
1s	2434.4	2530.9	2629.3	2729.5	2830.2	2933.4
2s	372.05	389.53	407.44	425.55	442.70	460.82
2p	351.05	368.03	385.44	403.04	419.70	437.33
3s	76.945	81.91	87.03	92.07	95.70	100.12
3p	67.910	72.60	77.45	82.23	85.59	89.74
3d	50.955	55.138	59.479	63.743	66.605	70.247
4s	14.184	15.793	17.465	18.970	19.196	20.046
4p	10.923	12.388	13.916	15.275	15.378	16.093
4d	5.2570	6.437	7.679	8.751	8.625	9.079
4f					0.7446	0.8102
5s	1.6004	2.1187	2.6393	2.9767	2.8258	2.9108
5p	0.8368	1.2543	1.6800	1.9372	1.7894	1.8372
5d		0	0	0.4552	0	0
6s		0.2620	0.3280	0.3577	0.3375	0.3417

-E,	Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64	
	[Xe]4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	
1s	3038.5	3145.3			3254.1	3364.6			3477.7	
2s	479.28	498.08			517.23	536.72			557.23	
2p	455.29	473.60			492.26	511.25			531.26	
3s	104.59	109.14			113.76	118.45			123.95	
3p	93.95	98.22			102.57	106.98			112.21	
3d	73.944	77.709			81.539	85.438			90.14	
4s	20.894	21.741			22.591	23.444			24.956	
4p	16.804	17.515			18.226	18.939			20.302	
4d	9.528	9.974			10.418	10.862			11.933	
4f	0.8678	0.9191			0.9642	1.0040			1.5912	
5s	2.9917	3.0717			3.1491	3.2251			3.5683	
5p	1.8814	1.9249			1.9660	2.0057			2.2693	
5d	0	0			0	0			0.4363	
6s	0.3455	0.3493			0.3530	0.3565			0.3878	

-E,

	Tb 65 [Xe]4f <sup>9</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Dy 66 [Xe]4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Ho 67 [Xe]4f <sup>11</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Er 68 [Xe]4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Tm 69 [Xe]4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
1s	3591.3	3707.4	3825.4	3945.2	4066.9
2s	576.74	597.27	618.14	639.38	661.00
2p	550.29	570.32	590.70	611.44	632.57
3s	128.04	132.96	137.94	143.01	148.19
3p	116.03	120.66	125.36	130.16	135.06
3d	93.44	97.56	101.73	106.00	110.37
4s	25.165	26.034	26.907	27.797	28.702
4p	20.377	21.102	21.829	22.572	23.328
4d	11.751	12.196	12.642	13.099	13.565
4f	1.0702	1.0968	1.1170	1.1418	1.1677
5s	3.3743	3.4480	3.5194	3.5937	3.6651
5p	2.0819	2.1189	2.1538	2.1908	2.2248
5d	0	0	0	0	0
6s	0.3633	0.3666	0.3697	0.3731	0.3759

-E:

-E,

	Yb 70 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Lu 71 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Hf 72 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	Ta 73 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	W 74 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
1s	4190.3	4316.4	4444.3	4574.0	4705.8
2s	682.89	705.89	729.27	753.08	777.29
2p	653.96	676.45	699.33	722.62	746.32
3s	153.38	159.46	165.68	172.04	178.55
3p	139.96	145.75	151.68	157.75	163.97
3d	114.74	119.99	125.37	130.89	136.56
4s	29.593	31.211	32.878	34.597	36.367
4p	24.069	25.530	27.037	28.594	30.199
4d	14.013	15.164	16.355	17.593	18.875
4f	1.1748	1.8092	2.4819	3.199	3.961
5s	3.7389	4.1225	4.4903	4.8525	5.2126
5p	2.2612	2.5588	2.8401	3.1151	3.3875
5d	0	0.3905	0.4902	0.5875	0.6841
6s	0.3794	0.4160	0.4437	0.4664	0.4858
6p					0

	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79
	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>8</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
1s	4839.4	4974.9	5112.3	5251.3	5392.1
2s	801.90	826.92	852.34	877.83	903.98
2p	770.42	794.92	819.83	844.80	870.43
3s	185.20	191.99	198.92	205.65	212.81
3p	170.33	176.82	183.45	189.88	196.75
3d	142.36	148.29	154.35	160.22	166.52
4s	38.185	40.048	41.956	43.580	45.557
4p	31.851	33.547	35.287	36.740	38.546
4d	20.201	21.568	22.976	24.095	25.565
4f	4.765	5.610	6.497	7.095	8.044
5s	5.5715	5.9297	6.2892	6.3498	6.6945
5p	3.6583	3.9281	4.1986	4.1816	4.4370
5d	0.7806	0.8771	0.9745	0.8373	0.9200
6s	0.5027	0.5177	0.5311	0.4693	0.4775
6p	0	0	0	0	0

-E:



	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84
	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$				
-E:					
1s	5535.7	5681.5	5828.9	5978.1	6129.5
2s	930.98	958.55	986.5	1014.9	1043.7
2p	896.92	923.96	951.4	979.2	1007.5
3s	220.49	228.47	236.59	244.87	253.31
3p	204.12	211.80	219.61	227.59	235.72
3d	173.33	180.43	187.67	195.07	202.63
4s	47.934	50.513	53.147	55.847	58.611
4p	40.749	43.155	45.614	48.137	50.724
4d	27.430	29.495	31.612	33.790	36.032
4f	9.386	10.927	12.521	14.175	15.893
5s	7.3714	8.1999	9.030	9.874	10.736
5p	5.0123	5.7368	6.461	7.198	7.952
5d	1.2703	1.7644	2.2588	2.7670	3.2927
6s	0.5653	0.7302	0.8889	1.0423	1.1934
6p	0	0.3393	0.4246	0.5133	0.6035

-E:	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup> [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>				[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup> [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>		[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup> [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	
	At 85	Rn 86	Fr 87	Ra 88	Ac 89			
1s	6232.6	6437.8	6595.2	6754.1	6915.0			
2s	1073.0	1102.7	1133.1	1164.0	1195.2			
2p	1036.3	1065.4	1095.4	1125.8	1156.4			
3s	261.91	270.67	279.97	289.43	298.89			
3p	244.02	252.48	261.46	270.62	279.77			
3d	210.35	218.22	226.62	235.20	243.77			
4s	61.443	64.342	67.675	71.087	74.394			
4p	53.377	56.097	59.249	62.481	65.607			
4d	38.338	40.708	43.510	46.392	49.165			
4f	17.674	19.520	21.797	24.154	26.402			
5s	11.617	12.517	13.802	15.118	16.281			
5p	8.724	9.515	10.689	11.895	12.946			
5d	3.8377	4.4020	5.3476	6.3248	7.1470			
6s	1.8435	1.4930	1.9516	2.4019	2.6951			
6p	0.6948	0.7867	1.1573	1.5258	1.7506			
6d			0	0	0.4294			
7s			0.2506	0.3119	0.3408			

-E-

	Th 90 [Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	Pa 91 [Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	U 92 [Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	Np 93 [Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	Pu 94 [Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>
1s	7077.8	7242.8	7409.2	7577.5	7747.2
2s	1226.8	1258.0	1289.9	1322.3	1354.5
2p	1187.5	1218.1	1249.5	1281.3	1313.1
3s	308.49	317.28	326.64	336.10	345.20
3p	289.06	297.53	306.58	315.73	324.51
3d	252.48	260.35	268.81	277.37	285.56
4s	77.750	80.22	83.16	86.12	88.63
4p	68.780	71.064	73.819	76.594	78.918
4d	51.885	53.910	56.308	58.725	60.689
4f	28.697	30.088	31.954	33.838	35.265
5s	17.447	17.767	18.490	19.205	19.467
5p	14.000	14.224	14.844	15.456	15.623
5d	7.9729	8.019	8.438	8.850	8.838
5f	0	1.0672	1.1830	1.2952	1.0727
6s	2.9759	2.8808	2.9631	3.0399	2.9033
6p	1.9652	1.8678	1.9181	1.9639	1.8311
6d	0.5158	0.4449	0.4494	0.4516	0
7s	0.3642	0.3492	0.3530	0.3564	0.3357

-E:

	Am 95 [Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	Cm 96 [Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	Bk 97 [Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	Cf 98 [Rn]5f <sup>6</sup> d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	E 99 [Rn]5f <sup>10</sup> d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
1s	7919.2	8093.6	8269.4	8447.2	8626.8
2s	1387.6	1421.6	1455.5	1489.8	1524.5
2p	1345.6	1379.1	1412.4	1446.2	1480.4
3s	354.89	365.21	375.15	385.21	395.39
3p	333.89	343.89	353.52	363.26	373.12
3d	294.34	303.75	312.77	321.92	331.18
4s	91.63	95.16	98.23	101.33	104.46
4p	81.734	85.078	87.960	90.873	93.815
4d	63.143	66.126	68.644	71.192	73.768
4f	37.184	39.633	41.613	43.622	45.657
5s	20.157	21.308	22.002	22.695	23.385
5p	16.209	17.251	17.842	18.432	19.019
5d	9.226	10.050	10.443	10.834	11.222
5f	1.1654	1.6156	1.7179	1.8190	1.9181
6s	2.9680	3.2515	3.3164	3.3795	3.4409
6p	1.8674	2.0876	2.1241	2.1595	2.1934
6d	0	0.4540	0.4526	0.4512	0.4490
7s	0.3387	0.3661	0.3690	0.3720	0.3749

-E,	Fm 100 [Rn]5f <sup>11</sup> 6d <sup>17</sup> s <sup>3</sup>	Mv 101 [Rn]5f <sup>11</sup> 6d <sup>17</sup> s <sup>3</sup>	No 102 [Rn]5f <sup>11</sup> 6d <sup>17</sup> s <sup>3</sup>	Lw 103 [Rn]5f <sup>11</sup> 6d <sup>17</sup> s <sup>3</sup>
1s	8808.4	8991.8	9177.1	9364.3
2s	1559.5	1595.0	1630.9	1667.1
2p	1514.9	1549.8	1585.2	1620.9
3s	405.69	416.11	426.66	437.33
3p	383.10	393.21	403.43	413.78
3d	340.56	350.06	359.68	369.41
4s	107.63	110.82	114.05	117.31
4p	96.79	99.79	102.83	105.90
4d	76.374	79.010	81.676	84.373
4f	47.720	49.811	51.931	54.080
5s	24.074	24.763	25.452	26.141
5p	19.605	20.190	20.775	21.369
5d	11.609	11.995	12.380	12.765
5f	2.0159	2.1122	2.2073	2.3011
6s	3.5008	3.5593	3.6167	3.6731
6p	2.2262	2.2578	2.2885	2.3183
6d	0.4463	0.4432	0.4397	0.4358
7s	0.3777	0.3805	0.3832	0.3859

• 表中数据取自Herman, F. and Skillman, S., "Atomic Structure Calculations", Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. J. (1963); 单位为 rydberg.

## 附录 2

### 化学上重要对称群的特征标表

## 1. 无轴群

$C_1$	$E$
$A$	1

$C_2$	$E$	$\sigma_h$		$C_2$	$E$	$i$		
$A'$	1	1	$x, y, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$	$A''$	1	1	$R_x, R_y, R_z$
$A''$	1	-1	$z, R_x, R_y$	$yz, xz$	$A_u$	1	-1	$x, y, z$

## 2. $C_2$ 群

$C_2$	$E$	$C_2$	
$A$	1	1	$z, R_z$
$B$	1	-1	$x, y, R_x, R_y$

$C_3$	$E$	$C_3$	$C_3^2$		$\epsilon = \exp(\pi i / 3)$
$A$	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^2 \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$			$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$

$C_4$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$		
$A$	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$				$(x, y)(R_x, R_y)$	$(yz, xz)$

$C_5$  群 (续)

$C_5$	$E$	$C_5$	$C_5^2$	$C_5^3$	$C_5^4$		$\epsilon = \exp(2\pi i/5)$
$A$	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E_F$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^2 & \epsilon^3 & \epsilon^4 \\ 1 & \epsilon^4 & \epsilon^3 & \epsilon^2 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y) (R_x, R_y)$		$(yz, xz)$			
$E_2$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon^2 & \epsilon^4 & \epsilon & \epsilon^3 \\ 1 & \epsilon^3 & \epsilon & \epsilon^4 & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$			$(x^2 - y^2, xy)$			

$C_6$	$E$	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C_3^2$	$C_6^5$		$\epsilon = \exp(2\pi i/6)$
$A$	1	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_1$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & -\epsilon^5 & -1 & -\epsilon & \epsilon^4 \\ 1 & \epsilon^5 & -\epsilon & -1 & -\epsilon^4 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y)$ $(R_x, R_y)$		$(xz, yz)$				
$E_2$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^5 & -\epsilon & 1 & -\epsilon^4 & -\epsilon \\ 1 & -\epsilon & -\epsilon^4 & 1 & -\epsilon^5 & -\epsilon^3 \end{Bmatrix}$			$(x^2 - y^2, xy)$				

$C_7$	$E$	$C_7$	$C_7^2$	$C_7^3$	$C_7^4$	$C_7^5$	$C_7^6$		$\epsilon = \exp(2\pi i/7)$
$A$	1	1	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E_1$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^2 & \epsilon^3 & \epsilon^4 & \epsilon^5 & \epsilon^6 \\ 1 & \epsilon^6 & \epsilon^5 & \epsilon^4 & \epsilon^3 & \epsilon^2 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y)$		$(R_x, R_y)$		$(xz, yz)$			
$E_2$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon^2 & \epsilon^3 & \epsilon^4 & \epsilon^5 & \epsilon^6 & \epsilon \\ 1 & \epsilon^3 & \epsilon^4 & \epsilon^5 & \epsilon^6 & \epsilon & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$			$(x^2 - y^2, xy)$					
$E_3$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon^3 & \epsilon^4 & \epsilon^5 & \epsilon^6 & \epsilon & \epsilon^2 \\ 1 & \epsilon^4 & \epsilon^5 & \epsilon^6 & \epsilon & \epsilon^2 & \epsilon^3 \end{Bmatrix}$								

$C_8$	$E$	$C_8$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$C_8^5$	$C_8^7$		$\epsilon = \exp(2\pi i/8)$
$A$	1	1	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	1	1	-1	-1		
$E_1$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & i & -1 & -i & -\epsilon^7 & -\epsilon & \epsilon^5 \\ 1 & \epsilon^7 & -i & -1 & i & -\epsilon & -\epsilon^5 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y)$ $(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$						
$E_2$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & 1 & -1 & -i & i & -i \\ 1 & -i & -1 & 1 & -1 & i & -i & i \end{Bmatrix}$		$(x^2 - y^2, xy)$						
$E_3$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon & i & -1 & -i & \epsilon^7 & \epsilon & -\epsilon^5 \\ 1 & -\epsilon^7 & -i & -1 & i & \epsilon & \epsilon^5 & -\epsilon \end{Bmatrix}$								



### 3 $D_n$ 群

$D_2$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
$A$	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$
$B_1$	1	1	-1	-1	$z, R_z$	$xy$
$B_2$	1	-1	1	-1	$y, R_y$	$xz$
$B_3$	1	-1	-1	1	$x, R_x$	$yz$
$D_3$	$E$	$2C_3$	$3C_2$			
$A_1$	1	1	1			$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$z, R_z$		
$E$	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$	
$D_4$	$E$	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2$	$2C_2'$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$z, R_z$
$B_1$	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$xy$
$E$	2	0	2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)(xz, yz)$
$D_5$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
$A_1$	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	$z, R_z$	
$E_1$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$D_6$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$
$A_1$	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	1	-1	-1	1
$E_1$	2	1	-1	-2	0	0
$E_2$	2	-1	-1	2	0	0
					$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
						$(x^2 - y^2, xy)$

#### 4. $C_{nv}$ 群

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$C_{6v}$	$E$	$2C_6$	$2C_3^2$	$5\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	$R_z$	
$E_1$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

$C_{6h}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_2$	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_1$	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2$	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

### 5. 结论

$C_{2h}$	$E$	$C_2$	$i$	$\sigma_h$		
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$	$xz, yz$
$A_u$	1	1	-1	-1	$z$	
$B_u$	1	-1	-1	1	$x, y$	

$C_{3h}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_h$	$S_6$	$S_6^5$		$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
$A'$	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E'$	1	$\epsilon$	$\epsilon^*$	1	$\epsilon$	$\epsilon^*$	$(x, y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$A''$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$	
$E''$	1	$\epsilon$	$\epsilon^*$	-1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$C_{4k}$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_2^3$	$i$	$S_4^5$	$\sigma_h$	$S_4$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_g$	$x^2 + y^2, z^2$
$B_g$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
$E_g$	$\begin{pmatrix} 1 & i & -1 & -i & 1 & -1 & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i & 1 & -1 & -1 & i \end{pmatrix}$								$(R_g, R_g)$	$(xz, yz)$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$B_u$	1	-1	1	-1	-1	1	1	1		
$E_u$	$\begin{pmatrix} 1 & i & -1 & -i & -1 & -1 & 1 & i \\ 1 & -i & -1 & i & -1 & -1 & 1 & -i \end{pmatrix}$								$(x, y)$	

[illegible]

（註）

$C_{6A}$	$E$	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C_3^2$	$C_6^5$	$C_2^5$	$C_3^4$	$C_6^5$	$I$	$S_1^2$	$S_1^3$	$\sigma_A$	$S_6$	$S_3$	$R_3$	$\epsilon = \exp(2\pi i/6)$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_3$	$x^2+y^2, z^2$
$B_g$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	$(R_3, R_3)$	$(xz, yz)$
$E_{1g}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$(R_3, R_3)$	$(xz, yz)$
$E_{2g}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$z$	$(x^2-y^2, xy)$
$A_u$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$B_u$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	$(x, y)$	
$E_{1u}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y)$	
$E_{2u}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$		

# 6. $D_{nh}$ 群

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y$	$xz$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x$	$yz$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y$	
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$x$	

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_6$	$3\sigma_v$		
$A_1'$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x, y)$	

$D_{\text{III}}$ 群(線)

$D_{\text{III}}$	$E$	$2C_3$	$2C_3^2$	$5C_2$	$\sigma_A$	$2S_5$	$2S_5^2$	$5\sigma_v$	
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	1	-1	1	1	1	-1	$R_z$
$E_1'$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(x, y)$
$E_2'$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	$(x^2 - y^2, xy)$
$A_1''$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$z$
$A_2''$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	$(R_x, R_y)$
$E_1''$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	-2	$-2\cos 72^\circ$	$-2\cos 144^\circ$	0	$(xz, yz)$
$E_2''$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	-2	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0	$(x^2 - y^2, xy)$

$D_{\text{III}}$	$E$	$2C_3$	$2C_3^2$	$5C_2$	$\sigma_A$	$2S_5$	$2S_5^2$	$5\sigma_v$	
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	1	-1	1	1	1	-1	$R_z$
$B_{1z}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$(xz, yz)$
$B_{2z}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	$(x^2 - y^2, xy)$
$E_{1z}$	2	$1 - 1 - 2$	0	0	2	$1 - 1 - 2$	0	0	$(R_x, R_y)$
$E_{2z}$	2	$-1 - 1$	3	0	0	$-2 - 1 - 1$	2	0	$z$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$(x, y)$
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	
$E_{1u}$	2	$1 - 1 - 2$	0	0	-2	$-1 - 1 - 2$	0	0	
$E_{2u}$	2	$-1 - 1$	3	0	0	$-2 - 1 - 1$	2	0	

$D_{2h}$  群 (续)

$D_{2h}$	$E$	$2C_2$	$2C_2'$	$2C_4$	$C_2$	$4C_2'$	$4C_2''$	$i$	$2S_4$	$2S_4^3$	$2S_4$	$\sigma_h$	$4\sigma_d$	$4\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$	
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_{1g}$	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1		
$B_{2g}$	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1		
$E_{1g}$	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_{2g}$	2	0	0	-2	2	0	0	2	0	0	-2	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_{3g}$	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0		
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$A_{2u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1		
$B_{1u}$	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$E_{1u}$	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	$(x, y)$	
$E_{2u}$	2	0	0	-2	2	0	0	-2	0	0	2	-2	0	0		
$E_{3u}$	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0		

# 7. $D_{2d}$ 群

$D_{2d}$	$E$	$2 S_4$	$C_2$	$2 C_2'$	$2 \sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$xy$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$z$	$xz, yz$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	

$D_{3d}$	$E$	$2 C_3$	$3 C_2$	$I$	$2 S_6$	$3 \sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	1	1	-1	$(R_x, R_y)$
$E_g$	2	-1	0	2	-1	0	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1	
$E_u$	2	-1	0	-2	1	0	$(x, y)$

$D_{4d}$	$E$	$2 S_4$	$2 C_4$	$2 S_4^3$	$C_2$	$4 C_2'$	$4 \sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	1	1	-1	
$B_2$	1	-1	1	-1	1	-1	1	
$E_1$	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	$(x, y)$
$E_2$	2	0	-2	0	2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3$	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0	$(xz, yz)$



D<sub>3d</sub> 群 (续)

$D_{3d}$	$E$	$2C_6$	$2C_3^2$	$5C_2$	$2S_6^5$	$2S_6$	$5\sigma_h$	$x^2+y^2, z^2$ $(xz, yz)$ $(x^2-y^2, xy)$
$D_{3d}$	$E$	$2C_6$	$2C_3^2$	$5C_2$	$2S_6^5$	$2S_6$	$5\sigma_h$	$x^2+y^2, z^2$ $(xz, yz)$ $(x^2-y^2, xy)$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	
$A_{2g}$	1	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$
$E_{1g}$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(R_x, R_y)$
$E_{2g}$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	
$A_{1u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	1	$z$
$E_{1u}$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$-2\cos 72^\circ$	$-2\cos 144^\circ$	0	$(x, y)$
$E_{2u}$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0	
$D_{3d}$	$E$	$2S_6$	$2C_6$	$2C_3$	$2S_6^5$	$C_2$	$6C_2'$	$6\sigma_d$
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	
$A_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	1	-1	1	-1	
$B_2$	1	-1	1	1	-1	1	1	$z$
$E_1$	2	$\sqrt{3}$	1	0	$-\sqrt{3}$	-2	0	$(x, y)$
$E_2$	2	1	-2	-1	1	2	0	
$E_3$	2	0	0	2	0	-2	0	$(x^2-y^2, xy)$
$E_4$	2	-1	-1	-1	-1	2	0	
$E_5$	2	$-\sqrt{3}$	1	-1	$\sqrt{3}$	-2	0	$(xz, yz)$

# 8 $S_n$ 群

$S_4$	$E$	$S_4$	$C_2$	$S_4^3$		
$A$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1	$z$	$x^2 - y^2, xy$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$				$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$S_6$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$i$	$S_6^5$	$S_6$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E_g$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$						$(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy),$ $(xz, yz)$
$A_u$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$	
$E_u$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$						$(x, y)$	

$S_8$	$E$	$S_8$	$C_4$	$S_8^3$	$C_2$	$S_8^5$	$C_4^3$	$S_8^7$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/8)$
$A$	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$z$	
$E_1$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & i & -\varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & -i & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & -i & -\varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & i & \varepsilon \end{Bmatrix}$								$(x, y),$ $(R_x, R_y)$	
$E_2$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i & 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i & 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$									$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon^* & -i & \varepsilon & -1 & \varepsilon^* & i & -\varepsilon \\ 1 & -\varepsilon & i & \varepsilon^* & -1 & \varepsilon & -i & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$									$(xz, yz)$

# 9 立方体群

$T$	$E$	$4 C_3$	$4 C_3^2$	$3 C_2$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
$A$	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$					$(2z^2 - x^2 - y^2),$ $x^2 - y^2$
$T$	3	0	0	-1	$(R_x, R_y, R_z)(x, y, z)$	$(xy, xz, yz)$

## 立方体群 (續)

$T_h$	$E$	$4C_3$	$4C_2$	$3C_2$	$I$	$4S_6$	$4S_6^5$	$3C_4$	$\psi = \exp(2\pi i/3)$
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_g$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
$E_g$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\varepsilon$	$\varepsilon^*$	1	1	$\varepsilon$	$\varepsilon^*$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
		$\varepsilon^*$	$\varepsilon$	1	1	$\varepsilon^*$	$\varepsilon$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	
$E_u$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\varepsilon$	$\varepsilon^*$	1	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$(xz, yz, xy)$
		$\varepsilon^*$	$\varepsilon$	1	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	
$T_g$	3	0	0	-1	1	0	0	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_u$	3	0	0	-1	-1	0	0	1	$(x, y, z)$
$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6C_2$				
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$			
$A_2$	1	1	1	-1	-1				
$E$	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$			
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$			
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$			

立方体群 (續)

O	E	8C <sub>4</sub>	3C <sub>2</sub> (=C <sub>4</sub> <sup>2</sup> )	8C <sub>3</sub>	6C <sub>2</sub>	
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	x <sup>2</sup> + y <sup>2</sup> + z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub>	1	-1	1	1	-1	(2z <sup>2</sup> - x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> , x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> )
E	2	0	2	-1	0	(xy, xz, yz)
T <sub>1</sub>	3	1	-1	0	-1	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> , R <sub>z</sub> ); (x, y, z)
T <sub>2</sub>	3	-1	-1	0	1	

O <sub>h</sub>	E	8C <sub>3</sub>	6C <sub>2</sub>	6C <sub>4</sub>	3C <sub>2</sub> (=C <sub>4</sub> <sup>2</sup> )	8S <sub>4</sub>	8S <sub>6</sub>	3σ <sub>h</sub>	6σ <sub>d</sub>	
A <sub>1g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x <sup>2</sup> + y <sup>2</sup> + z <sup>2</sup>
A <sub>2g</sub>	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	(2z <sup>2</sup> - x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> , x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> )
E <sub>g</sub>	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> , R <sub>z</sub> )
T <sub>1g</sub>	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	(x, y, z)
T <sub>2g</sub>	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	
A <sub>1u</sub>	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
A <sub>2u</sub>	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	
E <sub>u</sub>	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	
T <sub>1u</sub>	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	
T <sub>2u</sub>	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	

10. 线性分子的 $C_{\infty v}$ 群和 $D_{\infty h}$ 群

220

$C_{\infty v}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty C_2^{\phi}$	$\infty \sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	...	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	...	-1	$R_z$	$(xz, yz)$
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\phi$	...	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\phi$	...	0		
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\phi$	...	0		
...	...	...	...	...		

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty C_2^{\phi}$	$i$	$2S_{\infty}^{\phi}$	$\infty C_2$	
$\Sigma_g^+$	1	1	...	1	1	...	$x^2 + y^2, z^2$
$\Sigma_g^-$	1	1	...	1	1	...	$R_z$
$\Pi_g$	2	$2\cos\phi$	...	0	$-2\cos\phi$	...	$(R_x, R_y)$
$\Delta_g$	2	$2\cos 2\phi$	...	0	$2\cos 2\phi$	...	$(xz, yz)$
...	...	...	...	...	...	...	$(x^2 - y^2, xy)$
$\Sigma_u^+$	1	1	...	1	-1	...	$z$
$\Sigma_u^-$	1	1	...	1	-1	...	$(x, y)$
$\Pi_u$	2	$2\cos\phi$	...	0	$2\cos\phi$	...	
$\Delta_u$	2	$2\cos 2\phi$	...	0	$-2\cos 2\phi$	...	
...	...	...	...	...	...	...	

# 11. 二十面体群

$I_h$	$E$	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	$I$	$12S_6$	$12S_6^5$	$20S_4$	$15\sigma$		
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
$T_{1u}$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1		3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	1	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_{2u}$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1		3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1		
$G_4$	-1	-1	1	0		4	-1	-1	1	0		$(2z^2-x^2-y^2)$
$H_4$	0	0	-1	1		5	0	0	-1	1		$x^2-y^2$
												$xy, yz, zx$
$A_g$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1		
$T_{1g}$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1		-3	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	1	$(x \setminus y, z)$	
$T_{2g}$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1		-3	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	1		
$G_g$	-1	-1	1	0		4	1	1	-1	0		
$H_g$	0	0	-1	1		5	0	0	1	-1		

对于旋转群  $I$ , 左上角方框内是特征标表, 当然, 下标  $g$  应擦去, 并且  $(x, y, z)$  被指定为  $T_1$  表示的基。

## 附录 3

## 分子起始势的计算程序 (XAINPOT)

```

C      XALPHA MOLECULAR INPUT PROGRAM
C*****
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C      CALL INPUT
C      CALL AVRAVE
C      CALL RADII
C      CALL CUTTER
C      CALL VGENST
C      CALL OUTPUT
C      STOP
C      END

C      SUBROUTINE AVRAVE
C*****
C      FINDS THE SPHERICAL AVERAGE OF THE CHARGE DENSITY DUE TO
C      ATOM NA TAKEN OVER A SPHERE OF RADIUS R(K, NDA) ABOUT EACH OF
C      THE DISTINCT ATOMS NDA. THIS EXPONENTIAL TAIL CHARGE DENSITY
C      IS ADDED ONTO THE CHARGE RHO(K, NDA) CENTERED AT NDA.
C*****
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C      LOGICAL TOOBIG, LKIN, LOCOUT, NORMAN, WATSPH, DOVGEN, LKOUT
C      DIMENSION FN(440), RHOVER(440,16), RHOADD(440,16)
C      COMMON/APARMS/XV(40), YV(40), ZV(40), RS(40), ALPHA(40), REDF(40),
C      U Z(40), Q(40), QSPNT(2), QINT(2), WATFAC(40), ALPHAC(40), VOLINT, OVOUT,
C      U RMXOUT, NSYMBL(40), NZ(40), NEQ(40), KMAX(40), KPLACE(40), KTAU(16)
C      COMMON/DIMENS/MAT, NDA, NOUT, NSPINS, NSPAT, MESH, NMESH, NCUT
C      COMMON/LOGIC/LKIN, LOCOUT, NORMAN, WATSPH, DOVGEN, LKOUT

```



```

COMMON/MESHCH/HST(16),ICHG(12,16)
COMMON/RADMSH/R(440,16)
COMMON/RADRH0/RHO(440,16)
DATA ZERO,RTRRSH,TWO/0.000,0.00100,2.000/

```

```

C-----
C  CALCULATE RHO/R PARTIAL INTEGRAL ARRAYS FOR EACH NDA
C  (NEEDED FOR THE SPHERICAL AVERAGING ALGORITHM)
C-----

```

```

      RMXOUT=ZERO
      NASTRT=NOUT+1
      DO 25 NDA=NASTRT,NDAT
        NSDA=NDA
        DO 20 IS=1,NSPAT
          DO 10 K=1,MESH
            RHOADD(K,NSDA)=ZERO
            IF (RHO(K,NSDA).NE.ZERO) KMX=K
            FN(K)=RHO(K,NSDA)/R(K,NDA)
            CALL INTEGR(FN,R(1,NDA),MESH,ICHG(1,NDA),RHOVER(1,NSDA),1)
          10 RMX=R(KMX,NDA)
            IF (RMX.GT.RMXOUT) RMXOUT=RMX
        20 NSDA=NSDA+NDAT
      25 CONTINUE

```

```

C-----
C  SPHERICALLY AVERAGED CHARGE DENSITY DUE TO ATOM NA,
C  MEASURED ABOUT A SPHERE CENTERED ON ATOM NDA
C-----

```

```

      DO 100 NDA=NASTRT,NDAT
        NSDA=NDA

```

```

DO 50 IS=1,NSPAT
DO 40 NA=NASTRT,NAT
IF (NA.EQ.NDA) GO TO 40
RAB=DSORT((XV(NA)-XV(NDA))*2
+ (YV(NA)-YV(NDA))*2 + (ZV(NA)-ZV(NDA))*2)
U
NDB=NEQ(NA)
IF (NDB.EQ.0) NDB=NA
CUTOFF=R(MESH,NDB)-RAB
C
C----- IF NUCLEUS NDA NOT OVERLAPPED BY THE MESH ON NA, NA IS TOO
C FAR AWAY: SKIP IT -----
C
IF (CUTOFF.LT.ZERO) GO TO 40
C
C----- INTEGRAL ALGORITHM FOR SPHERICAL AVERAGE -----
C
NSDB=(IS-1)*NDAT+NDB
TWORAB=RAB+RAB
DO 30 K=1,MESH
RMINS=DABS(RAB-R(K,NDA))
RPLUS=RAB+R(K,NDA)
CALL FINDK(RMINS,HST(NDB),ICHG(1,NDB),MESH,KST1,TOOBIG)
IF (TOOBIG) GO TO 35
CALL INTERP(R(KST1,NDB),RHOVER(KST1,NSDB),7,
U RMINS,VALMIN,DUM,.FALSE.)
CALL FINDK(RPLUS,HST(NDB),ICHG(1,NDB),MESH,KST2,TOOBIG)
IF (TOOBIG) VALMAX=RHOVER(MESH,NSDB)
IF (.NOT.TOOBIG) CALL INTERP(R(KST2,NDB),RHOVER(KST2,NSDB),7,
U RPLUS,VALMAX,DUM,.FALSE.)
RHOADD(K,NSDA)=RHOADD(K,NSDA)+R(K,NDA)*(VALMAX-VALMIN)/TWORAB
30 CONTINUE
35 CONTINUE

```

```

40 CONTINUE
50 NSDA=NSDA+NDAT
C----- IF LOOK MODE, PRINT INPUT INFORMATION AND ADDED RHO -----
C
IF (.NOT.LKIN) GO TO 70
WRITE (6,500) NDA
WRITE (6,510)
CALL PARRAY(R(1,NDA),MESH)
NSDA=NDA
DO 60 IS=1,NSPAT
WRITE (6,520) IS
CALL PARRAY(RHO(1,NSDA),MESH)
WRITE (6,540) IS
CALL PARRAY(RHOADD(1,NSDA),MESH)
60 NSDA=NSDA+NDAT
C----- ADD THE OVERLAP RHO INTO RHO(NDA) -----
C
70 CONTINUE
NSDA=NDA
DO 90 IS=1,NSPAT
DO 80 K=1,MESH
80 RHO(K,NSDA)=RHO(K,NSDA)+RHOADD(K,NSDA)
90 NSDA=NSDA+NDAT
100 CONTINUE
C-----
C----- FIND SPHERICALLY AVERAGED CHARGE DENSITY IN THE OUTER SPHERE -----
C
NSOUT=NOUT
DO 165 IS=1,NSPAT

```

```

DO 110 K=1,MESH
110 RHO(K,NSOUT)=ZERO
DO 160 NDA=NASTRT,NDAT
DO 115 K=1,MESH
115 RHOADD(K,NSOUT)=ZERO
NSDA=(IS-1)*NDAT+NDA
RAB=DSQRT((XV(NOUT)-XV(NDA))**2
          +(YV(NOUT)-YV(NDA))**2 + (ZV(NOUT)-ZV(NDA))**2 )
U
  TWORAB=RAB+RAB
  IF (RAB.LT.RTHRS) GO TO 130
C----- INTEGRAL ALGORITHM FOR SPHERICAL AVERAGE ( IF NDA AND OUT
C          DO NOT HAVE THE SAME ORIGIN ) -----
C
DO 120 K=1,MESH
RMIN=DA8$(R(K,NOUT)-RAB)
RPLUS=RAB+R(K,NOUT)
CALL FINDK(RMIN,RHST(NDA),ICMG(1,NDA),MESH,KST1,TOOBIG)
IF (TOOBIG) GO TO 125
CALL INTERP(R(KST1,NDA),RHOVER(KST1,NSDA),7,
            RMIN,VALMIN,DUM,.FALSE.)
U
CALL FINDK(RPLUS,RHST(NDA),ICMG(1,NDA),MESH,KST2,TOOBIG)
IF (TOOBIG) VALMAX=RHOVER(MESH,NSDA)
IF (.NOT.TOOBIG) CALL INTERP(R(KST2,NDA),RHOVER(KST2,NSDA),7,
            RPLUS,VALMAX,DUM,.FALSE.)
U
IF (VALMAX.LT.VALMIN) GO TO 120
RHOADD(K,NSOUT)=RHOADD(K,NSOUT)+R(K,NOUT)*(VALMAX-VALMIN)/TWORAB
120 CONTINUE
125 CONTINUE
GO TO 145
C----- SIMPLE INTERPOLATION FOR SPHERICAL AVERAGE ( IF NDA AND OUT
C          DO NOT HAVE THE SAME ORIGIN ) -----
C

```

```

C      130 CONTINUE
      DO 140 K=1,MESH
        ROUT=R(K,NOUT)
        CALL FINDK(ROUT,HST(NDA),ICHG(1,NDA),MESH,KST,TOOBIG)
        IF (TOOBIG) GO TO 145
        CALL INTERP(R(KST,NDA),RHO(KST,NSDA),7,ROUT,VALNDA,DUM,.FALSE.)
        IF (VALNDA.LT.ZERO) GO TO 140
        RHOADD(K,NSOUT)=RHOADD(K,NSOUT)+VALNDA
      140 CONTINUE
      145 CONTINUE

C      C----- ADD CHG DENSITY INTO RHO(OUT): KTAU EXPLOITS THE FACT THAT
C      C      ALL ATOMS OF AN EQUIVALENT SET ARE EQUIDISTANT FROM OUT -----
C
      XTAU=DFLOAT(KTAU(NDA))
      DO 150 K=1,MESH
        RHO(K,NSOUT)=RHO(K,NSOUT)+XTAU*RHOADD(K,NSOUT)
      150 CONTINUE
      165 NSOUT=NSOUT+NDAT
      IF (.NOT.LKIN) GO TO 175
      WRITE (6,500) NOUT
      WRITE (6,510)
      CALL PARRAY(R(1,1),MESH)
      NSOUT=NOUT
      DO 170 IS=1,NSPAT
        WRITE (6,540) IS
        CALL PARRAY(RHO(1,NSOUT),MESH)
      170 NSOUT=NSOUT+NDAT

C      C-----
C      C      IF A SPN-UNRES POTENTIAL IS TO BE CREATED FROM SPN-RESTRICTED

```

C ATOMS, SPLIT THE ATOMIC EL CHG DENSITY IN HALF FOR EACH SPIN

175 IF (NSPINS.EQ.1) RETURN  
IF (NSPAT .EQ.2) RETURN

DO 190 NDA=1,NDAT

NSDA=NDA+NDAT

DO 180 K=1,MESH

RHO(K,NSDA)=RHO(K,NDA)/TWO

RHO(K,NDA)=RHO(K,NSDA)

180 CONTINUE

190 CONTINUE

RETURN

500 FORMAT ('1',40X,'\*\*\*\*\*',5X,'ATOMIC INFORMATION: ATOM #',

U 12,5X,'\*\*\*\*\*/41X,48(''')//)

510 FORMAT ('' RADIAL MESH: '//)

520 FORMAT ('//' FOUR\*PI\*(R\*\*2) \* (ATOMIC RHO), SPIN',13,' : '//)

540 FORMAT ('//' FOUR\*PI\*(R\*\*2) \* (ADDED RHO), SPIN',13,' : '//)

END

SUBROUTINE CUTTER

CUTS THE RADIAL AND CHARGE DENSITY MESHES FROM THE ATOMIC  
FORM (SMALL RADIAL INCREMENT) TO THE MOLECULAR FORM (LARGER  
RADIAL INCREMENT). NCUT IS THE FACTOR BY WHICH THE INCREMENT  
IS INCREASED.

ATOMIC MESH: 'MESH' POINTS, R(1,NDA)-R(2,NDA) = HST(NDA)  
MOLEC MESH: 'NMESH' POINTS, R(1,NDA)-R(2,NDA) = HST(NDA) \* NCUT

```

C
C      THIS VERSION ASSUMES MESH=440, NMESH=150, NCUT=2.
C
C*****
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C      LOGICAL LKIN,LOCOUT,NORMAN,WATSPH,DOVGEN,LKOUT
C      DIMENSION RHOT(440),A(440),KSTOP(2)
C      COMMON/APARMS/XV(40),YV(40),ZV(40),RS(40),ALPHA(40),REDF(40),
C      U Z(40),Q(40),QSPNT(2),QINT(2),WATFAC(40),ALPHA0,VOLINT,OVOUT,
C      U RMXOUT,NSYMBL(40),NZ(40),NEQ(40),KMAX(40),KPLACE(40),KTAU(16)
C      COMMON/DIMENS/NAT,NDAT,NCUT,NSPINS,NSPAT,MESH,NMESH,NCUT
C      COMMON/LOGIC/LKIN,LOCOUT,NORMAN,WATSPH,DOVGEN,LKOUT
C      COMMON/MESHCH/HST(16),ICHG(12,16)
C      COMMON/RADMSH/R(440,16)
C      COMMON/RADRHO/RHO(440,16)
C      COMMON/WATSON/RADION,QION,KION
C      DATA KSTOP/2*0/
C      DATA ZERO/D.000/
C
C      NICH=40/NCUT
C
C-----
C      CUT THE MESHES FOR ATOMS OTHER THAN THE OUTER SPHERE
C-----
C
C      DO 90 NDA=2,NDAT
C      KPLO=KPLACE(NDA)
C      KMXO=KPLO+3*NCUT
C      KMXN=KMXO/NCUT
C      KUP=KMXN
C      MODN=MOD(KMXN,NICH)
C      IF (MODN.LT.6.AND.MODN.GT.0) KUP=KMXN-MODN

```

```

C----- CUT THE MESHES UP TO KMAX(NDA), OR UP TO THE NEAREST
C      ICHG(N) IF THIS ICHG LIES WITHIN THE INTERPOLATION RANGE -----
C
      KO=0
      DO 10 K=1,KUP
      KO=KO+NCUT
      10 R(K,NDA)=R(KO,NDA)
      NSDA=NDA-
      DO 30 IS=1,NSPINS
      KO=0
      DO 20 K=1,KUP
      KO=KO+NCUT
      20 RHO(K,NSDA)=RHO(KO,NSDA)
      30 NSDA=NSDA+NDAT
      ICHG(1,NDA)=NICH
      DO 40 N=2,10
      ICHG(N,NDA)=ICHG(N-1,NDA)+NICH
      IF (ICHG(N,NDA).GE.KUP) ICHG(N,NDA)=200
      40 CONTINUE
      IF (KUP.EQ.KMXN) GO TO 80

C----- IF AN ICHG LIES WITHIN THE INTERP RANGE, REMOVE IT:
C      FIND THE NEW KMAX -----
C
      NSTEP=NCUT/2
      KUP1=KUP+1
      KMXN=0
      KO=KUP+NCUT
      DO 50 K=KUPP1,MESH
      KO=KO+NSTEP
      R(K,NDA)=R(KO,NDA)
      IF (K.EQ.KMXN) GO TO 55

```



```

IF (KMXN.NE.0) GO TO 50
IF (R(K,NDA).GT.RS(NDA)) KMXN=K+2
50 CONTINUE
55 NSDA=NDA
   DD 70 IS=1,NSPINS
   KO=XUP*NCUT
   DO 60 K=KUPP1,KMXN
   KO=XO+NSTEP
60 RHO(K,NSDA)=RHO(KO,NSDA)
70 NSDA=NSDA+NDAT
C----- SET KMAX AND KPLACE FOR THE NEW MOLECULAR MESH -----
C
80 KMAX(NDA)=KMXN
   KPLACE(NDA)=KMXN-3
90 CONTINUE
C-----
C----- CUT THE MESHES FOR THE OUTER SPHERE -----
C-----
C
   KPLO=KPLACE(1)
   KMINO=KPLO-3*NCUT
C-----
C----- FIND A STARTING KPLACE ON THE OLD MESH WHICH IS
C----- EVENLY DIVISIBLE BY NCUT -----
C
100 KPLN=KPLO/NCUT
   IF (KPLO.EQ.(NCUT*KPLN)) GO TO 105
   KPLO=KPLO+1
   GO TO 100
105 KPLMOD=MOD(KPLN,NICH)

```

```

IF (KPLMOD.LT.3)          GO TO 110
IF (KPLMOD.GT.(NICH-3)) GO TO 120

C----- START THE NEW MESH
C      (IF NO ICHG IS WITHIN THE INTERPOLATION RANGE: USUAL CASE) -----
C
NSTEP=NCUT
KMINO=KPLO-3*NCUT
KMINN=KMINO/NCUT
ICHG(1,1)=(NICH-MOD(KMINN,NICH))+1
ICH=ICHG(1,1)
GO TO 130

C----- START THE NEW MESH (REMOVING AN ICHG JUST BELOW KPLACE) -----
C
110 NSTEP=NCUT+NCUT
ICH=3-KPLMOD
KMINO=KPLO-(NCUT*KPLMOD+NSTEP*ICH)
ICH=ICH+1
ICHG(1,1)=ICH+NICH
GO TO 130

C----- START THE NEW MESH (REMOVING AN ICHG JUST ABOVE KPLACE) -----
C
120 NSTEP=NCUT+NCUT
KPLN=KPLO/NSTEP
IF (KPLO.NE.(NSTEP*KPLN)) KPLO=KPLO+NCUT
KMINO=KPLO-3*NSTEP
KMINN=KMINO/NSTEP
NICH2=NICH/2
ICH=(NICH2-MOD(KMINN,NICH2))+1
ICHG(1,1)=ICH+NICH

```

```

C----- FILL IN THE POINTS UP TO THE FIRST ICHG -----
C
130 KQ=KMINO
DO 140 K=1,ICH
R(K,1)=R(KQ,1)
KQ=KQ+NSTEP
140 CONTINUE
NSOUT=1
DO 160 IS=1,NSPINS
KQ=KMINO
DO 150 K=1,ICH
RHO(K,NSOUT)=RHO(KQ,NSOUT)
150 KQ=KQ+NSTEP
160 NSOUT=1+NDAT
KQ=KQ+NSTEP
C----- FIND THE MAXIMUM K FOR THE OUTER SPHERE -----
C
DO 170 K=KQ,MESH
IF (R(K,1).GT.RMXOUT) GO TO 180
170 CONTINUE
180 KMX=(K-KQ)/NCUT+ICH+1
KMX=MINQ(KMX,150)
C----- FILL IN THE REST OF THE OUTER SPHERE POINTS -----
C
ICHP1=ICH+1
KOLD=KQ
DO 200 K=ICHP1,KMX
KOLD=KOLD+NCUT
R(K,1)=R(KOLD,1)
200 CONTINUE

```

```

NSOUT=1
DO 220 IS=1,NSPINS
  KOLD=KO
  DO 210 K=1,CHP1,KMX
    KOLD=KOLD+NCUT
    RHO(K,NSOUT)=RHO(KOLD,NSOUT)
  210 CONTINUE
  220 NSOUT=1+NDAT
C----- SET THE OUTER SPHERE ICHG'S -----
C
DO 230 N=2,10
  ICHG(N,1)=ICHG(N-1,1)+NICH
  IF (1CHG(N,1).GE.KMX) ICHG(N,1)=200
  230 CONTINUE
C----- SET THE OUTER SPHERE KMAX AND KPLACE -----
C
      KMAX(1)=KMX
      KPLACE(1)=4
C-----
C FILL IN KMAX, KPLACE, AND RS FOR EQUIVALENT ATOMS
C-----
C
      IF (NAT.EQ.NDAT) GO TO 236
      NDATP1=NDAT+1
      DO 234 NA=NDATP1,NAT
        NDA=NEQ(NA)
        RS(NA)=RS(NDA)
        KMAX(NA)=KMAX(NDA)
        KPLACE(NA)=KPLACE(NDA)
      234 CONTINUE

```

236 CONTINUE

```
C-----
C
C SET WATSON SPHERE PARAMETERS ON THE NEW MESH
C-----
C
```

```
      IF (.NOT.WATSPH) RETURN
      KION=KPLACE(1)
      IF (RADION.EQ.ZERO) RADION=RS(1)
      IF (RADION.EQ.RS(1)) GO TO 250
      KMX=KMAX(1)
      DO 240 K=1,KMX
      KION=K
      IF (RADION.LE.R(K,1)) GO TO 250
240 CONTINUE
250 CONTINUE
      RETURN
      END
```

SUBROUTINE FINDK(RS,H,ICHG,MESH,KSTART,TOOBIG)

```
C*****
C
C FINDS THE K SUCH THAT R(K) < RS < R(K+1), WHERE
C R(K) IS ASSUMED TO BE A RADIAL MESH OF INITIAL INCREMENT H,
C WHICH DOUBLES AFTER EVERY ICHG(N).
C
C KSTART IS RETURNED AS K-(KITRP/2). MESH IS THE DIMENSION
C OF ARRAY R(K). IF RS IS GREATER THAN R(MESH), KSTART
C IS SET TO THE LARGEST POSSIBLE VALUE AND TOOBIG IS SET .TRUE.
C*****
C
```

```
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
```

```
LOGICAL TOOBIG
```

```
DIMENSION ICHG(12)
```

```
TOOBIG=.FALSE.
```

```
XNUMH=RS/H
```

```
NUMH=XNUMH
```

```
IFAC=1
```

```
X=0
```

```
----- SEARCH THE ICHG(N) TO FIND THE FIRST THAT CORRESPONDS TO
```

```
AN R(K) > RS
```

```
DO 10 N=1,12
```

```
ICH=ICHG(N)
```

```
NUMH=NUMH-IFAC*(ICH-K)
```

```
IF (NUMH.LE.0) GO TO 30
```

```
IFAC=IFAC+IFAC
```

```
K=ICH
```

```
IF (K.GE.MESH) GO TO 20
```

```
10 CONTINUE
```

```
----- HERE IF R IS GREATER THAN ANY R(K)
```

```
20 TOOBIG=.TRUE.
```

```
KSTART=MESH-5
```

```
RETURN
```

```
----- RS IS LESS THAN ICHG(N) HERE: FIND THE K SUCH THAT
```

```
R(K) < RS < R(K+1) AND RETURN
```

```

30 NUMH=NUMH+IFAC*(ICH-K)
   NUMH=NUMH/IFAC
   KSTART=K*NUMH-3
   IF (KSTART.GT.(MESH-6)) GO TO 20
   IF (KSTART.LT.1) KSTART=1
   RETURN
   END

C      SUBROUTINE INPUT
C
C*****
C      READS CARD INPUT DESCRIBING THE MOLECULAR GEOMETRY AND THE
C      ATOMIC PARAMETERS, SETS UP THE RADIAL MESH FOR EACH ATOM,
C      AND READS ATOMIC CHARGE DENSITIES FROM FILE ITAPE.
C*****
C
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C      LOGICAL LKIN,LOCOUT,NORMAN,WATSPH,DOVGEN,LKOUT,ALTA,ALOUT
C      DIMENSION QSPIN(16,2)
C      DIMENSION LHDR(20),NVALE(40),CHG(40),DIST(40),ALTA(40),ALPHAS(81)
C      COMMON/APARMS/XV(40),YV(40),ZV(40),RS(40),ALPHA(40),REDF(40),
C      U Z(40),Q(40),QSPNT(2),QINT(2),WATFAC(40),ALPHAQ,VOLINT,OVOUT,
C      U RMXOUT,NSYMBL(40),NZ(40),NEQ(40),KNAX(40),KPLACE(40),KTAU(16)
C      COMMON/DIMENS/NAT,NDAT,NOUT,NSPINS,NSPAT,MESH,NMESH,NCUT
C      COMMON/LOGICL/LKIN,LOCOUT,NORMAN,WATSPH,DOVGEN,LKOUT
C      COMMON/MESHCH/HST(16),ICHG(12,16)
C      COMMON/RADMSH/R(440,16)
C      COMMON/RADRHQ/RHQ(440,16)
C      COMMON/STATES/ESTATE(50),NSTS
C      COMMON/WATSON/RADION,DIOM,KION
C      DATA ZERO,THIRD,XINCR,CTFD,ONE,TWO,THRESH

```

[illegible]

READ HEADER AND MODE CONTROL CARDS

```
WATSPH=.FALSE.  
LKOUT=.FALSE.  
LKIN=.FALSE.  
LOCOUT=.FALSE.  
NORMAN=.FALSE.
```



```

DOVGEN=.FALSE.
NOUT=1
MESH=440
NMESH=150
NCUT = 2
READ (5,500) IHDR
WRITE (6,510) IHDR
READ (5,520) ILKIN,ILOCO,INORM,IWATS,IVGEN,ILKOUT
IF (ILKIN.EQ.ILOOKT) LKIN=.TRUE.
IF (ILOCO.EQ.ILOCOI) LKOUT=.TRUE.
IF (INORM.EQ.INORMT) NORMAN=.TRUE.
IF (IWATS.EQ.IWATST) WATSPH=.TRUE.
IF (IVGEN.EQ.IVGENT) DOVGEN=.TRUE.
IF (ILKOUT.EQ.ILOOKT) LKOUT=.TRUE.

C-----
C READ ATOMIC INFORMATION (POSITIONS, ETC.) FROM CARDS:
C EACH NDA IS FOLLOWED BY CARDS W/ X,Y,Z FOR NA IN ITS EQ SET
C-----

READ (5,530) NAT,NDAT,NSPINS,NSPAT,NSTS,ION,RADION,OVOUT,RFALL
IF (NSPINS.EQ.1) NSPAT=1
IF (RFALL.EQ.ZERO) RFALL=0.88D0
QION=-DFLOAT(ION)
NDA=0
NEQA=NDAT
DO 30 NA=1,NAT
READ (5,540) NSYMB,XVNA,YVNA,ZVNA,NZNA,NVALNA,CHGNA,
U RSNA,EXNA,RFNA,WATFNA
IF (NSYMB.EQ.IBLNK) GO TO 20
C-----
C INPUT A DISTINCT ATOM (FIRST OF AN EQUIVALENT SET) -----

```

```

NDA=NDA+1
NEQ(NDA)=0
KTAU(NDA)=1
NSYMBL(NDA)=NSYMB
XV(NDA)=XVNA
YV(NDA)=YVNA
ZV(NDA)=ZVNA
RS(NDA)=RSNA
NZ(NDA)=NZNA
Z(NDA)=DFLOAT(NZNA)
NVALE(NDA)=NVALNA
CHG(NDA)=CHGNA
ALPHA(NDA)=EXNA
REDF(NDA)=RFNA
IF (WATFNA.EQ.ZERO) WATFNA=ONE
WATFAC(NDA)=WATFNA
IF (EXNA.NE.ZERO.OR.NDA.EQ.NOUT) GO TO 10
ALPHA(NDA)=ALPHAS(NZ(NDA))
ALTB(NDA)=.TRUE.
10 IF (RFNA.EQ.ZERO) REDF(NDA)=RFALL
GO TO 30

```

```

C----- INPUT AN EQUIVALENT ATOM (NOT THE FIRST OF ITS SET) -----
C

```

```

20 NEQA=NEQA+1
NEQ(NEQA)=NDA
KTAU(NEQA)=KTAU(NDA)+1
NSYMBL(NEQA)=NSYMBL(NDA)
XV(NEQA)=XVNA
YV(NEQA)=YVNA
ZV(NEQA)=ZVNA
RS(NEQA)=RS(NDA)

```

```

NZ(NEQA)=NZ(NDA)
Z(NEQA)=Z(NDA)
NVALE(NEQA)=NVALE(NDA)
CHG(NEQA)=CHG(NDA)
ALPHA(NEQA)=ALPHA(NDA)
ALTAB(NEQA)=ALTAB(NDA)
REDF(NEQA)=REDF(NDA)
WATFAC(NEQA)=WATFAC(NDA)
30 CONTINUE
  REDF(1)=ZERO
  NZ(1)=1
  Z(1)=DFLOAT(NZ(1))
  ALPHA=ALPHA(1)
  IF (ALPHA(1).NE.ZERO) GO TO 50
C-----
C IF ALPHA(INT,OUT) NOT READ IN, CALCULATE AS A WEIGHTED AVERAGE
C OF THE ATOMIC ALPHAS
C-----
  ALOUT=.TRUE.
  ALPHA=ZERO
  VETOT=ZERO
  DO 40 NA=2,NAT
    VALE=DFLOAT(NVALE(NA))
    VETOT=VETOT+VALE
    ALPHA=ALPHA+VALE*ALPHA(NA)
  40 CONTINUE
  ALPHA=ALPHA/VETOT
  ALPHA(1)=ALPHA
  50 CONTINUE
  IF (.NOT.LOCOUT) GO TO 70

```

```

-----
C IF LOCOUT IS TRUE, FIND OUTER SPHERE POSITION AS AN AVERAGE
C OF THE ATOMIC COORDS
C-----

```

```

      XV(1)=ZERO
      YV(1)=ZERO
      ZV(1)=ZERO
      HEIGHT=DFLOAT(NAT-1)
      DO 60 NA=2,NAT
      XV(1)=XV(1)+XV(NA)
      YV(1)=YV(1)+YV(NA)
      ZV(1)=ZV(1)+ZV(NA)
60 CONTINUE
      XV(1)=XV(1)/WEIGHT
      YV(1)=YV(1)/WEIGHT
      ZV(1)=ZV(1)/WEIGHT
      IF (DABS(XV(1))-LT.THRESH) XV(1)=ZERO
      IF (DABS(YV(1))-LT.THRESH) YV(1)=ZERO
      IF (DABS(ZV(1))-LT.THRESH) ZV(1)=ZERO

```

```

70 CONTINUE

```

```

-----
C IF STATE ENERGIES ARE TO BE WRITTEN TO THE POTENTIAL,
C READ THEM IN FROM CARDS
C-----

```

```

      IF (INSTS.NE.Q) READ (5,550) (ESTATE(NST),NST=1,NSTS)

```

```

-----
C PRINT THE ATOMIC CARD INPUT
C-----

```

```

WRITE (6,560) NAT
WRITE (6,570)
DO 80 NA=1,NAT
  IF (.NOT.ALTA(B(NA))) WRITE (6,580) NA,NSYMBL(NA),NZ(NA),
    XV(NA),YV(NA),ZV(NA),RS(NA),NEQ(NA),ALPHA(NA)
  U
  IF (ALTA(B(NA))) WRITE (6,590) NA,NSYMBL(NA),NZ(NA),
    XV(NA),YV(NA),ZV(NA),RS(NA),NEQ(NA),ALPHA(NA)
  U
80 CONTINUE
  WRITE (6,600)
  WRITE (6,610)
  IF (ALOUT) WRITE (6,620)
  IF (LOCOUT) WRITE (6,630)
  IF (NORMAN) WRITE (6,640)
  IF (.NOT.NORMAN) WRITE (6,650)
  IF (RS(1).EQ.ZERO) WRITE (6,660)
  WRITE (6,670)

C-----
C READ AND PRINT SPIN-UP, SPIN-DOWN INFORMATION FOR ATOMIC POT'LS
C-----
C----- SPIN-RESTRICTED MOLECULAR POTENTIAL FROM SPIN-RESTRICTED ATOMS ---
C
  IF (NINSPI.EQ.2) GO TO 90
  WRITE (6,680)
  WRITE (6,690)
  GO TO 130
90 CONTINUE
C----- SPIN-UNRES MOLECULAR POTENTIAL FROM SPIN-RESTRICTED ATOMS -----
C

```

```

WRITE (6,700)
QNTOT=ZERO
DO 100 NDA=2,NDAT.
XTAU=DFLOAT(KTAU(NDA))
100 QNTOT=QNTOT+XTAU*Z(NDA)
QETOT=QNTOT/QION
IF (NSPAT.EQ.2). GO TO 110
WRITE (6,690)
QSPNT(1)=QETOT/TWO
QSPNT(2)=QETOT/TWO
GO TO 130.

C----- SPIN-UNRES MOLECULAR POTENTIAL FROM SPIN-UNRES ATOMS -----
C
110 WRITE (6,710)
QSPNT(1)=ZERO
QSPNT(2)=ZERO
DO 120 NDA=2,NDAT
READ (5,550) QSPIN(NDA,1),QSPIN(NDA,2)
WRITE (6,720) NDA,QSPIN(NDA,1),QSPIN(NDA,2)
QSPNT(1)=QSPNT(1)+QSPIN(NDA,1)
QSPNT(2)=QSPNT(2)+QSPIN(NDA,2)
120 CONTINUE
WRITE (6,730) QSPNT(1),QSPNT(2)
IF ((QSPNT(1)+QSPNT(2)).EQ.QETOT) GO TO 130
WRITE (6,735) QSPNT(1),QSPNT(2),QETOT
STOP
130 CONTINUE
C-----
C PRINT INTERATOMIC DISTANCES
C-----
C

```

```

WRITE (6,740)
DO 150 NA1=1,NAT
DO 140 NA2=1,NA1
  DIST(NA2)=DSQRT((XV(NA1)-XV(NA2))**2
    + (YV(NA1)-YV(NA2))**2 + (ZV(NA1)-ZV(NA2))**2 )
    U
140 CONTINUE
  WRITE (6,750) NA1,(DIST(NA2),NA2=1,NA1)
150 CONTINUE
C-----
C SET UP RADIAL MESH FOR EACH OF THE NDA
C-----
C
DO 280 NDA=1,NDAT
H=XINCR*CTFD/(Z(NDA)**THIRD)
HST(NDA)=H
R(1,NDA)=H
DO 160 N=1,12
  160 ICHG(N,NDA)=4Q*N
    N=1
DO 170 K=2,MESH
  R(K,NDA)=R(K-1,NDA)+H
  IF (K.LT.ICHG(N,NDA)) GO TO 170
  H=H+H
  N=N+1
170 CONTINUE
  IF (NDA.EQ.1.AND.NOUT.EQ.1) GO TO 280
C-----
C READ ATOMIC CHARGE DENSITIES FROM LIBRARY ON ITAPE
C-----
C

```

```

REVIND ITAPE
DO 200 LAT=1,106
DO 180 ICARD=1,1000
READ (ITAPE,760) ICOUNT
IF (ICOUNT.NE.0) GO TO 190

180 CONTINUE
190 READ (ITAPE,770) LZ,LSPINS,CHGL,SPNUPL,SPNDNL
IF (LZ.EQ.1111) GO TO 210
IF (LZ.NE.NZ(NDA)) GO TO 200
IF (LSPINS.NE.NSPAT) GO TO 200
IF (CHGL.NE.CHG(NDA)) GO TO 200
IF (LSPINS.EQ.1) GO TO 260
IF (DABS(SPNUPL-QSPIN(NDA,1))-LT.THRESH.AND.
U DABS(SPNDNL-QSPIN(NDA,2)).LT.THRESH) GO TO 260
200 CONTINUE

```

```

C----- THIS NDA WAS NOT FOUND IN THE LIBRARY: ERROR STOP -----
C

```

```

210 CONTINUE
WRITE (6,780) NZ(NDA),NSPINS,SPNUPL,SPNDNL,CHG(NDA),ITAPE
REVIND ITAPE
DO 240 LAT=1,106
DO 220 ICARD=1,1000
READ (ITAPE,760) ICOUNT
IF (ICOUNT.NE.0) GO TO 230

220 CONTINUE
230 READ (ITAPE,770) LZ,LSPINS,CHGL,SPNUPL,SPNDNL
IF (LZ.EQ.1111) GO TO 250
WRITE (6,790) LZ,LSPINS,CHGL,SPNUPL,SPNDNL
240 CONTINUE
250 CONTINUE
STOP

```



C----- NDA HAS BEEN FOUND: READ IN THE CHARGE DENSITY  
C IN FORM 4\*PI\*(R\*\*2) \* RHO -----

248

```

C
C
C      260 CONTINUE
      NSDA=NSDA
      DO 270 IS=1,NSPAT
      READ (ITAPE,800) (RHO(K,NSDA),K=1,MESH)
      270 NSDA=NSDA+NDAT
      280 CONTINUE
      RETURN

C      500 FORMAT (20A4)
      510 FORMAT ('1 XAINPOT VERSION 3, 22 NOV 1980: ',10X,20A4)
      520 FORMAT (6(A4,6X))
      530 FORMAT (6I5,3F10.0)
      540 FORMAT (1X,A4,3F10.0,2I5,F5.0,2F10.0,2F5.0)
      550 FORMAT (8F10.0)
      560 FORMAT (//38X,'NUMBER OF CENTERS=',I2,' OUTER SPHERE AT '
      U , 'CENTER 1'//)
      570 FORMAT (T53,'POSITION',/30X,'ATOM NO.',4X,'X',9X,'Y',9X,'Z',8X,
      U 'RADIUS',4X,'EQ',5X,'X-ALPHA',/)
      580 FORMAT (26X,I2,A6,I6,4F10.4,I6,F12.5)
      590 FORMAT (26X,I2,A6,I6,4F10.4,I6,F12.5,' *')
      600 FORMAT (/46X,6('*****'))
      610 FORMAT (//T52,'CALCULATED PARAMETERS',/T28,74('++')/T28,'++',
      U '100',++//T28,'++',2X,'STARRED ALPHAS HAVE BEEN TAKEN FROM',
      U ' THE INTERNAL SCHWARZ TABLE',T100,'++')
      620 FORMAT (T28,'++',T100,'++//T28,'++',2X,'ALPHA(OUT) HAS BEEN',
      U ' FOUND AS A WEIGHTED AVERAGE OF ATOMIC ALPHAS',T100,'++')
      630 FORMAT (T28,'++',T100,'++//T28,'++',2X,'X, Y, Z(OUT) HAVE',
      U ' BEEN CALCULATED AS AN AVERAGE OF ATOMIC COORDS',T100,'++')
      640 FORMAT (T28,'++',T100,'++//T28,'++',2X,'NORMAN CRITERION RADII',

```

```

U  . WILL BE CALCULATED AND USED FOR ALL ATOMS',T100,'+++')
650 FORMAT (T28,'+',T100,'+',T28,'+',T2X,'NORMAN CRITERION RADII',
U  . WILL BE CALCULATED',T100,'+',T28,'+',T2X,'BUT ARE OVER',
U  . RIDDEN BY INPUT ATOMIC RADII',T100,'+++')
660 FORMAT (T28,'+',T100,'+',T28,'+',T2X,'RS(OUT) WILL BE CALCUL',
U  .ATED TO BE',T100,'+',T28,'+',T2X,'APPROXIMATELY TANGENT',
U  . TO THE MOST DISTANT ATOM',T100,'+++')
670 FORMAT (T28,'+',T100,'+',T28,'+',T2X,'SPIN-RESTRICTED MOLECULAR POTENTIAL:',
680 FORMAT (//T44,'FROM SPIN-RESTRICTED MOLECULAR POTENTIALS',//)
690 FORMAT (T43,'FROM SPIN-RESTRICTED MOLECULAR POTENTIALS',//)
700 FORMAT (//T43,'SPIN-UNRESTRICTED MOLECULAR POTENTIAL:',
710 FORMAT (T41,'FROM SPIN-UNRESTRICTED MOLECULAR POTENTIALS',//T54,
U  .ATOM #',T64,'# SPNUP EL',T74,'# SPNDN EL'//)
720 FORMAT (T54,I5,I64,F9-2,T74,F9-2)
730 FORMAT (//T54,' TOTAL:',T64,F9-2,T74,F9-2//)
735 FORMAT (//,' ERROR STOP: THE TOTAL OF ATOMIC SPINS',F9-5,
U  . AND',F9-5,' ELECTRONS, DOES NOT EQUAL THE # OF ELECTRONS',
U  . IMPLIED BY "ION" :',F9-5,' ----- CHECK THE INPUT')
740 FORMAT (I1,I41X,'*****',5X,'INTERATOMIC DISTANCES (AO)',5X,
U  .*****//I41X,I48(' ')//,' ATOM # W/ AT5 1 -> NAT'//)
750 FORMAT (I5,5X,I1P8013-6,/(10X,I1P8013-6))
760 FORMAT (I1)
770 FORMAT (I15,3F10-0)
780 FORMAT (//T40,'Z(NDA)',T50,'# SPINS',T60,'# SPN-UP EL',
U  .T70,'# SPN-DN EL',T80,'CHG(NDA)',//T25,'ATOM NUMBER',I5,
U  .WITH PARAMETERS:',T40,I5,T50,I5,T63,F6-3,T73,F6-3,T81,
U  .F6-3,T100,'IS NOT IN THE ATOMIC LIBRARY ON TAPE',I3//
U  .T20,'ONLY THE FOLLOWING ATOMS ARE AVAILABLE: '/')
790 FORMAT (T40,I5,T50,I5,T63,F6-3,T73,F6-3,T81,F6-3)
800 FORMAT (5X,I1P5015-8)
      END

```

```

C*****
C      SUBROUTINE INTEGR(F,R,KMX,ICHG,A,MD)
C*****
C      INTEGRATES FUNCTION F ON 1-D MESH R BY QUADRATURES, STORES
C      PARTIAL INTEGRALS (INTEGRALS UP TO R(K)) IN A-
C      SEE: K S KUNZ, NUMERICAL ANALYSIS EQ. 7.36 FF
C*****
C      MODES:
C      MD=1, INTEGRATION STARTS AT R=D AND A IS NOT REVERSED.
C      MD=2, INTEGRATION STARTS AT FIRST MESH POINT AND MEMBERS
C      OF ARRAY A ARE SUBTRACTED FROM A(KMAX); A BECOMES THAT
C      FRACTION OF THE INTEGRAL BEYOND R(K).
C      MD=3, INTEGRATION STARTS AT FIRST MESH POINT AND A NOT REVERSED.
C*****
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      DIMENSION F(1),R(1),ICHG(12),A(1)
C      DATA S720,S646,S456,S346,S264,S251,S106,S74,S30,S25,S24,
C           S19,S11,S10,S9,S7,S6,S5,S4,S2
C           /720.00,646.00,456.00,346.00,264.00,251.00,106.00,74.00,
C           30.00,25.00,24.00,19.00,11.00,10.00,9.00,7.00,6.00,5.00,
C           4.00,2.00/
C      DATA ZERO/0.000/
C*****
C      H=R(2)-R(1)
C      IF (MD.NE.1) GO TO 10
C----- BEGIN INTEGRATION AT ZERO (FUNCTION MUST =0 AT 0) -----
C      KO=0
C      FO=ZERO

```

```

GO TO 20
C----- BEGIN INTEGRATION AT FIRST MESH POINT -----
C
10 K0=1
   A(1)=ZERO
   F0=F(1)
20 N=1
   KM3 =K0+1
   KM2 =K0+2
   KM1 =K0+3
   KFST=K0+4
C----- QUADRATURE FORMULAS Q41(0),Q41(1),Q41(2) FOR 1ST 3 PTS -----
C
   A(KM3)=H*(S251*F0+S646*F(KM3)-S264*F(KM2)+S106*F(KM1)
U      -S19*F(KFST))/S720
   A(KM2)=A(KM3)+H*(-S19*F0+S346*F(KM3)+S456*F(KM2)-S74*F(KM1)
U      +S11*F(KFST))/S720
   A(KM1)=A(KM2)+H*(S11*F0-S74*F(KM3)+S456*F(KM2)+S346*F(KM1)
U      -S19*F(KFST))/S720
C----- MAIN PART OF INTEGRATION: Q31(2) -----
C
30 KLST=MIN0(ICHG(N),KNX)
DO 40 K=KFST,KLST
   A(K)=A(KM1)+H*(S9*F(K)+S19*F(KM1)-S5*F(KM2)+F(KM3))/S24
   KM3=KM2
   KM2=KM1
   KM1=K
40 CONTINUE
C----- IF MESH INTERVAL HAS JUST CHANGED, SPECIAL FORMULAS -----
C

```

```

C      (WHICH WORK ONLY FOR DOUBLING OF THE INTERVAL): K=KLST+1 HERE
C
      IF (KLST.EQ.KMX) GO TO 50
      H=H+H
      A(K)=A(KM1)+H*(S2*F(K)+S7 *F(KM1)-S4*F(KM2)+F(KM3))/S6
      IF (K.EQ.KMX) GO TO 50
      KP1=K+1
      A(KP1)=A(K)+H*(S11*F(KP1)+S25*F(K)-S10*F(KM1)+S4*F(KM2))/S30
      IF (KP1.EQ.KMX) GO TO 50
      KM3=KLST
      KM2=K
      KM1=KP1
      XFST=KP1+1
      N=N+1
      GO TO 30
50 CONTINUE
      IF (MOD(MD,2).NE.0) RETURN
C----- IF MD IS EVEN, REVERSE A -----
      DO 60 K=1,KMX
      60 A(K)=A(KMX)-A(K)
      RETURN
      END
C
      SUBROUTINE INTERP(R,P,N,RS,PS,DPS,DERIV)
C*****
C      INTERPOLATES FUNCTION P ON THE 1-D MESH R BY NEWTONIAN DIVIDED
C      DIFFERENCES. SEE: APOSTOL V.2, EQ.8-60.
C      RS IS THE PT TO BE INTERPOLATED, PS IS THE INTERPOLATED VALUE
C

```

```

C      OF P AT RS.
C      DIF MUST BE DIMENSIONED .GE. N, # INTERP POINTS.
C
C*****
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      LOGICAL DERIV,NODRIV
C      DIMENSION R(1),P(1),DIF(7),R1(7)
C      DATA ZERO,ONE/0.0D0,1.0D0/
C
C      NODRIV=.NOT.DERIV
C      PS=P(1)
C      DPS=ZERO
C      RPROD=ONE
C      NM1=N-1
C
C----- ZEROTH ORDER DIFFERENCES -----
C
C      DO 10 I=1,N
C      IF (RS.EQ.R(I)) GO TO 50
C      10 DIF(I)=P(I)
C
C----- CYCLE OVER DIFFERENCE ORDERS -----
C
C      DO 40 I=1,NM1
C      NMI=N-I
C      IND=I+1
C
C----- COMPUTE I TH ORDER DIFFERENCES & PACK IN LOWEST (N-I) OF DIF -----
C
C      DO 20 J=1,NMI
C      JP1=J+1

```

```

      DIF(J)=(DIF(J)-DIF(JP1))/(R(J)-R(IND))
20  IND=IND+1
      RPROD=RPROD*(RS-R(I))
      RADD=RPROD*DIF(1)
      IF (MODIV) GO TO 40
      DO 30 K=1,I
30  DPS=DPS+RADD/(RS-R(K))
40  PS=PS+RADD
      RETURN
C----- THIS SECTION EXECUTED IF RS=R(I): (N-2)ND ORDER INTERP -----
C
50  J=1
      DO 70 I=1,N
      IF (RS.EQ.R(I)) GO TO 60
      DIF(J)=P(I)
      R1(J)=R(I)
      J=J+1
      GO TO 70
60  PS=P(I)
      IF (MODIV) RETURN
70  CONTINUE
      NM2=N-2
      DO 100 I=1,NM2
      NM1=NM1-I
      IND=I+1
      DO 80 J=1,NM1
      JP1=J+1
      DIF(J)=(DIF(J)-DIF(JP1))/(R1(J)-R1(IND))
80  IND=IND+1
      RPROD=RPROD*(RS-R1(I))
      RADD=RPROD*DIF(1)

```

```

90 90 K=1,I
90 DPS=DPS+RADD/(RS-R(K))
100 CONTINUE
RETURN
END

C
C SUBROUTINE OUTPUT
C *****
C PRINTS THE FINAL STARTING POTENTIAL ( IF LKOUT = .TRUE. )
C AND WRITES THE POTENTIAL ONTO JTape.
C *****
C *****
C IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C LOGICAL LKIN,LOCOUT,NORMAN,WATSPH,DOVGEN,LKOUT
C COMMON/APARMS/KV(40),YV(40),ZV(40),RS(40),ALPHA(40),REDF(40),
C U Z(40),Q(40),QSPNT(2),QINT(2),WATFAC(40),ALPHAQ,VOLINT,OVOUT,
C U RXOUT,NSYMBL(40),N2(40),NEQ(40),KMAX(40),KPLACE(40),KTAU(16)
C COMMON/DIMENS/NAT,NDAT,NOUT,NSPINS,NSPAT,MESH,NMESH,NCUT
C COMMON/LOGICL/LKIN,LOCOUT,NORMAN,WATSPH,DOVGEN,LKOUT
C COMMON/MESHCH/HST(16),ICHG(12,16)
C COMMON/RADMSH/R(40,16)
C COMMON/RADPOT/V(40,16),VCON(2)
C COMMON/STATES/ESTATE(50),NSTS
C DATA JTape/11/
C
C IF (.NOT.DOVGEN) GO TO 50
C IF (.NOT.LKOUT) GO TO 30
C
C ----- PRINT THE FINAL POTENTIAL, IF LKOUT IS TRUE -----
C

```



```

WRITE (6,500)
DO 20 NA=1,NAT
  WRITE (6,510) NA,NSYMBL(NA),NEQ(NA),NZ(NA),KMAX(NA),
  U KPLACE(NA),XV(NA),YV(NA),ZV(NA),RS(NA),ALPHA(NA)
  IF (NEQ(NA).NE.0) GO TO 20
  KMX=KMAX(NA)
  WRITE (6,520) (ICHG(N,NA),N=1,10)
  CALL PARRAY(R(1,NA),KMX)
  NSDA=NA
  DO 10 IS=1,NSPINS
    WRITE (6,540)
    CALL PARRAY(V(1,NSDA),KMX)
  10 NSDA=NSDA+NDAT
    WRITE (6,550)
  20 CONTINUE
  WRITE (6,570) (VCON(NS),NS=1,NSPINS)
  IF (NSTS.GT.0) WRITE (6,580) (ESTATE(NST),NST=1,NSTS)
  IF (NSTS.EQ.0) WRITE (6,590)

C----- THE FOLLOWING CARDS DO THE WRITE ONTO NEW FILE -----
C
30 CONTINUE
DO 40 NA=1,NAT
  WRITE (JTape) NSYMBL(NA),NEQ(NA),NZ(NA),KMAX(NA),
  U KPLACE(NA),XV(NA),YV(NA),ZV(NA),RS(NA),ALPHA(NA)
  IF (NEQ(NA).NE.0) GO TO 40
  KMX=KMAX(NA)
  NBIG=(NSPINS-1)*NDAT+NA
  WRITE (JTape) (ICHG(K,NA),K=1,10),(R(K,NA),K=1,KMX),
  U ((V(K,NSDA),K=1,KMX),NSDA=NA,NBIG,NDAT)
  40 CONTINUE
  WRITE (JTape) (VCON(I),I=1,NSPINS)

```

```

C
C      IF (NSTS.GT.0) WRITE (JTape) (ESTATE(NST),NST=1,NSTS)
C      RETURN
C----- NO POTENTIAL CALCULATED OR WRITTEN IF DOVGEM = .FALSE. -----
C
C      50 WRITE (6,600)
C      RETURN
C
C      500 FORMAT ('1',5X,'FINAL MOLECULAR STARTING POTENTIAL: '//)
C      510 FORMAT (7X,'CENTER NUMBER ',I5,' *****')
C      U //7X,'NSYMBOL',5X,'NEQ',6X,'N2',8X,'KMAX',
C      U 5X,'KPLACE',10X,'X',10X,'Y',10X,'Z',10X,'RS',7X,'ALPHA',//
C      U 9X,'A4',218,'12',110,5X,'5F11-6'///)
C      520 FORMAT (7X,'CHANGE POINTS: ',10I5//7X,'RADIAL PTS: '//)
C      540 FORMAT (//7X,'POTENTIAL: '//)
C      550 FORMAT ('1')
C      560 FORMAT ('1', CENTER ',I3,' EQUIVALENT TO CENTER ',I3//)
C      570 FORMAT ('1', INTERSPHERE POTENTIAL: ',1PD14-6/)
C      580 FORMAT (/, ENERGIES OF STATES: ',(8(1PD14-6)))
C      590 FORMAT (/, NO STATE ENERGIES ARE WRITTEN TO THE POTENTIAL')
C      600 FORMAT (//5X,'NO STARTING POTENTIAL WILL BE CALCULATED')
C      END
C
C      SUBROUTINE PARRAY(ARRAY,KMAX)
C
C*****
C      PRINTS ARRAYS WITH A K POINTER IN THE FAR LEFT COLUMN
C
C*****
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C      DIMENSION ARRAY(KMAX)

```



```

COMMON/DIMENS/NAT,NDAT,NOUT,NOUT,NSPINS,NSPAT,MESH,NMESH,NCUT
COMMON/LOGIC/LKIN,LOCOUT,NORMAN,WATSPH,DOVGEN,LKOUT
COMMON/MESHCH/HST(16),ICHG(12,16)
COMMON/RADMSH/R(440,16)
COMMON/RADPHO/RHO(440,16)
COMMON/WATSON/RADION,QION,KION
DATA ZERO,ONE,THREE,PI4/0.000,1.000,3.000,
U
12.5663706143591600/
C
C-----
C FIND RADIUS AND CHARGES FOR ATOMS OTHER THAN THE OUTER SPHERE
C-----
C
DO 60 NDA=2,NDAT
DO 10 K=1,MESH
10 RHO(K)=RHO(K,NDA)
IF (NSPINS.EQ.1) GO TO 30
NSDA=NDAT+NDA
DO 20 K=1,MESH
20 RHO(K)=RHO(K)+RHO(K,NSDA)
30 CONTINUE
CALL INTEGR(RHO,R(1,NDA),MESH,ICHG(1,NDA),A,1)
QNOR(NDA)=Z(NDA)*WATFAC(NDA)
DO 40 K=1,MESH
IF (A(K).GE.QNOR(NDA)) GO TO 50
40 CONTINUE
50 KSTRT=K-1
C
C----- FIND SPHERE RADIUS BY LINEAR INTERPOLATION -----
C-----
FRAC=(QNOR(NDA)-A(KSTRT))/(A(KSTRT+1)-A(KSTRT))

```

```

C      RSNOR(NDA)=R(KSTRT,NDA)+FRACT*(R(KSTRT+1,NDA)-R(KSTRT,NDA))
C----- MULTIPLY BY NORMAN REDUCTION FACTOR -----
C
C      RSRED(NDA)=RSNOR(NDA)*REDF(NDA)
C      CALL FINDK(RSRED(NDA),HST(NDA),ICHG(1,NDA),MESH,KST,TOOBIG)
C      CALL INTERP(F(KST,NDA),A(KST),7,RSRED(NDA),
U      QRED(NDA),DUM,.FALSE.)
C      KPLACE(NDA)=KST+3
C      Q(NDA)=QRED(NDA)
C      IF (NORMAN) RS(NDA)=RSRED(NDA)
C      IF (NORMAN) GO TO 60
C----- IF NORMAN CRITERION IS NOT TO BE USED, FIND CHG W/IN
C      THE INPUT RADIUS OF NDA -----
C
C      CALL FINDK(RS(NDA),HST(NDA),ICHG(1,NDA),MESH,KST,TOOBIG)
C      CALL INTERP(R(KST,NDA),A(KST),7,RS(NDA),Q(NDA),DUM,.FALSE.)
C      KPLACE(NDA)=KST+3
C      60 CONTINUE
C-----
C      C FIND THE OUTER SPHERE RADIUS AND CHARGE
C-----
C
C----- FIND GREATEST DISTANCE OF ANY ATOMIC SPHERE BOUNDARY
C      FROM THE ORIGIN OF THE OUTER SPHERE -----
C
C      CALOUT=.TRUE.
C      IF (RS(1).NE.ZERO) CALOUT=.FALSE.
C      NATMX=1
C      DISTM=ZERO
C      DO 70 NDA=2,NDAT

```

```

DIST=DSQRT((XV(NDA)-XV(1))**2
U      +(YV(NDA)-YV(1))**2 + (ZV(NDA)-ZV(1))**2 )
DIST=DIST+RSNOR(NDA)
IF (DIST.LT.DISTM) GO TO 70
DISTM=DIST
NATMX=NDA
70 CONTINUE
RSTANG=DISTM-OVOUT

C----- IF AN RS(OUT) HAS BEEN READ IN ON CARDS, USE IT:
C      OTHERWISE USE THE CALCULATED RADIUS -----
C
      RSNOR(1)=RSTANG
      RSRED(1)=RSTANG-RSNOR(NATMX)+RSRED(NATMX)
      IF (CALOUT) RS(1)=RSTANG-RSNOR(NATMX)+RS(NATMX)

C----- INTEGRATE FOR THE OUTER SPHERE CHARGE -----
C
DO 80 K=1,MESH
80  RHOT(K)=RHO(K,1)
    IF (NSPINS.EQ.1) GO TO 100
    NSOUT=NDAT+1

DO 90 K=1,MESH
90  RHOT(K)=RHOT(K)+RHO(K,NSOUT)
100 CONTINUE
    CALL INTEGR(RHOT,R(1,1),MESH,ICHG(1,1),A,1)
    CALL FINDK(RSNOR(1),HST(1),ICHG(1,1),MESH,KST,TOOBIG)
    KST=KST+1
    CALL INTERP(R(KST,1),A(KST),7,RSNOR(1),QTEMP,DUM,.FALSE.)
    QNOR(1)=A(MESH)-QTEMP
    CALL FINDX(RSRED(1),HST(1),ICHG(1,1),MESH,KST,TOOBIG)

```

```

KST=KST+1
CALL INTERP(R(KST,1),A(KST),7,RSRED(1),QTEMP,DUM,.FALSE.)
QRED(1)=A(MESH)-QTEMP
CALL FINDK(RS(1),HST(1),ICHG(1,1),MESH,KST,TOOBIG)
KST=KST+1
CALL INTERP(R(KST,1),A(KST),7,RS(1),QTEMP,DUM,.FALSE.)
KPLACE(1)=KST+3
Q(1)=A(MESH)-QTEMP

```

```

C-----
C FIND VOLUMES OF ATOMIC SPHERE, OUTER SPHERE, & INTERSPHERE REGIONS
C-----

```

```

C
VOLNOR(1)=PI4*(RSNOR(1)**3)/THREE
VINNOR=VOLNOR(1)
VOLRED(1)=PI4*(RSRED(1)**3)/THREE
VINRED=VOLRED(1)
VOL(1)=PI4*(RS(1)**3)/THREE
VOLINT=VOL(1)
QENOR=ZERO
QERED=ZERO
QETOT=ZERO
QNTOT=ZERO
DO 110 NDA=2,NDAT
VOLNOR(NDA)=PI4*(RSNOR(NDA)**3)/THREE
VOLRED(NDA)=PI4*(RSRED(NDA)**3)/THREE
VOL(NDA)=PI4*(RS(NDA)**3)/THREE
XTAU=DFLOAT(KTAU(NDA))
VINNOR=VINNOR+XTAU*VOLNOR(NDA)
VINRED=VINRED+XTAU*VOLRED(NDA)
VOLINT=VOLINT+XTAU*VOL(NDA)
QENOR=QENOR+XTAU*QENOR(NDA)
QERED=QERED+XTAU*QRED(NDA)

```

```

      QETOT=QETOT+XTAU*  Q(NDA)
      QNTOT=QNTOT+XTAU*  Z(NDA)
110  CONTINUE
      QINNOR=QNTOT-(QENOR+QNOR(1))+QION
      QINRED=QNTOT-(QERED+QRED(1))+QION
      QINTOT=QNTOT-(QETOT+Q(1)) +QION
      PCVNOR=VINNOR/VOLNOR(1)
      PCVRED=VINRED/VOLRED(1)
      PCVINT=VOLINT/VOL(1)
      PCENOR=QINNOR/(QNTOT+QION)
      PCERED=QINRED/(QNTOT+QION)
      PCEINT=QINTOT/(QNTOT+QION)
      C-----
      C PRINT SPHERE RADII AND ATOMIC CHARGES
      C-----
      C
      WRITE (6,500)
      WRITE (6,510)  OVOUT
      WRITE (6,520)
      WRITE (6,530)  (NDA,RSNOR(NDA),VOLNOR(NDA),QNOR(NDA),QENOR(NDA),REDF(NDA),
                     NDA=1,NDAT)
      U
      WRITE (6,540)  VINNOR,QINNOR,PCVNOR,PCENOR
      IF (NORMAN.AND..NOT.CALOUT) WRITE (6,550)
      WRITE (6,560)
      WRITE (6,570)  (NDA,RSRED(NDA),VOLRED(NDA),QRED(NDA),NDA=1,NDAT)
      WRITE (6,580)  NATMX
      WRITE (6,590)
      IF (NORMAN) WRITE (6,590)
      IF (NORMAN) GO TO 120
      WRITE (6,600)
      IF (.NOT.CALOUT) WRITE (6,550)
      IF (CALOUT)   WRITE (6,610)  OVOUT

```



```

WRITE (6,620)
WRITE (6,670) (NDA,RS(NDA),VOL(NDA),Q(NDA),NDA=1,NDAT)
WRITE (6,640) VOLINT,QINTOT,PCVINT,PCEINT

```

```

C-----
C  CALCULATE AND PRINT SPHERE OVERLAP INFORMATION
C-----

```

```

C
120 IF (NDAT.EQ.NAT) GO TO 140
    NDATP1=NDAT+1
    DO 130 NA=NDATP1,NAT
        NDA=NEQ(NA)
130 RS(NA)=RS(NDA)
140 CONTINUE
    WRITE (6,630)
    DO 150 NA1=3,NAT
        NAM1=NA1-1
        DO 150 NA2=2,NAM1
            RSUM=RS(NA1)+RS(NA2)
            RAB=DSQRT((XV(NA1)-XV(NA2))**2
                     +(YV(NA1)-YV(NA2))**2
                     + (ZV(NA1)-ZV(NA2))**2 )
            U
            IF (RSUM.LT.RAB) GO TO 150
            OVLP=RSUM/RAB
            RST1=RS(NA1)/OVLP
            RST2=RS(NA2)/OVLP
            OVLP=OVLP-ONE
            WRITE (6,640) NA1,NA2,RST1,RST2,OVLP
150 CONTINUE
    RETURN

```

```

C
500 FORMAT ('1',41X,'*****',6X,'SPHERE RADII AND CHARGES',6X,'*****',
           U 41X,48(' '),//)

```

```

510 FORMAT (35X,'THE NORMAN RS(OUT) WILL BE REDUCED FROM TANGENCY BY',
      U F6.2,' AO')
520 FORMAT (/T15,'NORMAN SPHERE RADII:',T45,'ATOM',T61,'RS(NDA)',
      U T75,'VOL(NDA)',T95,'E CHARGE',T114,'REDF(NDA)')
530 FORMAT (T45,I3,T55,F13.6,T70,F13.6,T90,F13.6,T110,F13.6)
540 FORMAT (/I15,'INT',T70,F13.6,T90,F13.6/T38,'% OF TOTAL',
      U T76,2PF7.3,T96,2PF7.3/)
550 FORMAT (T33,'THE INPUT VALUE OF RS(OUT) IS USED BELOW, NOT THE',
      U , 'CALCULATED VALUE')
560 FORMAT (/T7,'REDUCED NORMAN SPHERE RADII:',T45,'ATOM',
      U T61,'RS(NDA)',T75,'VOL(NDA)',T95,'E CHARGE')
570 FORMAT (T45,I3,T55,F13.6,T70,F13.6,T90,F13.6)
580 FORMAT (/I37X,'ATOM NUMBER' I4, ' IS THE FARTHEST FROM THE',
      U , ' OUTER SPHERE'///)
590 FORMAT (/T33,'THE NORMAN SPHERE RADII ARE TO BE USED IN ',
      U , 'SETTING UP THE POTENTIAL')
600 FORMAT (/T10,25(' '),7X,'THE NORMAN RADII ARE OVERRIDDEN BY',
      U , ' INPUT RADII:',7X,25(' ')/)
610 FORMAT (40X,'RS(OUT) WILL BE REDUCED FROM TANGENCY BY ',F5.2,
      U , ' AO')
620 FORMAT (/T11,'SPHERE RADII TO BE USED:',
      U T45,'ATOM',T61,'RS(NDA)',T75,'VOL(NDA)',T95,'E CHARGE')
630 FORMAT (/T13,'PERCENT SPHERE OVERLAP:',T65,'TANGENCY RADII',
      U , '(DEFINED AS (RS(NA1)+RS(NA2))/RAB)',T40,'NA1',T45,'NA2',
      U T61,'RS(NA1)',T76,'RS(NA2)',T95,'% OVERLAP')
640 FORMAT (T40,I3,T45,I3,T55,F13.6,T70,F13.6,T95,2PF8.3)
      END

```

C

      SUBROUTINE VGENST

C

C\*\*\*\*\*

C

      XALPHA MOLECULAR INPUT POTENTIAL GENERATOR SUBROUTINE:

C



```

C SPIN(2)=ZERO
C NSDAT=NSPINS*NDAT
C DO 20 NSDA=1,NSDAT
C   DO 10 K=1,NMESH
C     10 V(K,NSDA)=ZERO
C     20 CONTINUE
C     NASTRT=NOUT+1
C
C----- FACCON=6*(3/(2*PI4*PI4))**1/3 -----
C
C   FACV=FACCON*(SPINS**S103)
C   ROCT=ZERO
C
C-----
C
C----- CONTRIBUTION OF ATOMIC CHARGE -----
C
C-----
C
C   DO 180 NDA=NASTRT,NDAT
C     Q(NDA)=ZERO
C     KMX=KMAX(NDA)
C     KSTRT=KPLACE(NDA)-(KITRP/2)
C
C   C CALCULATE NEW COULOMB POT AT R DUE TO E CHARGE IN NDA -----
C
C----- RHOT= SUM OF UP AND DOWN E CHG DENSITIES*(R**2) -----
C
C
C   DO 40 K=1,KMX
C     40 RHOT(K)=ZERO
C     NSDA=NDA
C     DO 60 IS=1,NSPINS
C       DO 50 K=1,KMX
C         50 RHOT(K)=RHOT(K)+RHQ(K,NSDA)
C
C

```

```

C----- SET A=E CHG W/IN RADIUS R(K,NDA), Q=A(RS) -----
C
CALL INTEGR(RHO(1,NSDA),R(1,NDA),KMX,ICHG(1,NDA),A,1)
CALL INTERP(R(KSTRT,NDA),A(KSTRT),KITRP,RS(NDA),QTEMP,
              DUMDER,,FALSE.)
U
  QSPNDA(NDA,IS)=QTEMP
  QSPIN(IS)=QSPIN(IS)+QTEMP
  Q(NDA)=Q(NDA)+QTEMP
60 NSDA=NSDA+NDAT
  QETOT=QETOT+Q(NDA)
  QNTOT=QNTOT+Z(NDA)
  IF (NSPINS.EQ.2) CALL INTEGR(RHOT,R(1,NDA),KMX,ICHG(1,NDA),A,1)
  DO 80 K=1,KMX
80 RHOT(K)=RHOT(K)/R(K,NDA)
C----- P(K)=POT AT R(K,NDA) DUE TO E CHARGE FROM R TO KMAX -----
C
CALL INTEGR(RHOT,R(1,NDA),KMX,ICHG(1,NDA),P,2)
CALL INTERP(R(KSTRT,NDA),P(KSTRT),KITRP,RS(NDA),PSNDA,
              DUMDER,,FALSE.)
U
  DO 90 K=1,KMX
  P(K)=P(K)-PSNDA
90 V(K,NDA)=TWO*(A(K)/R(K,NDA))+P(K)
C----- CALCULATE EXCHANGE CONTRIBUTION TO THE POTENTIAL IN NDA -----
C
  FACVN=ALPHA(NDA)*FACV
  NSDA=NSDA+(NSPINS-1)*NDAT
  DO 170 IS=1,NSPINS
  DO 160 K=1,KMX
  RHOT(K)=FACVN*(RHO(K,NSDA)/(R(K,NDA)*R(K,NDA)))*S103
  V(K,NSDA)=V(K,NDA)-RHOT(K)-TWO*Z(NDA)/R(K,NDA)

```

```

160 CONTINUE
170 HSDA=NDA
180 CONTINUE

```

```

C----- CHARGES SUMMED IN ALL ATOMIC SPHERES -----
C
C

```

```

      NDATP1=NDAT+1
      IF (NDATP1.GT.NAT) GO TO 200
      DO 190 NA=NDATP1,NAT
        NDA=NEQ(NA)
        Q(NA)=Q(NDA)
        QNTOT=QNTOT+Z(NA)
        QETOT=QETOT+Q(NA)
        IF (NSPINS.EQ.1) GO TO 190
        QSPIN(1)=QSPIN(1)+QSPNDA(NDA,1)
        QSPIN(2)=QSPIN(2)+QSPNDA(NDA,2)
      190 CONTINUE
      200 PO=ZERO

```

```

C-----
C POTENTIAL OUTSIDE THE OUTER SPHERE
C-----
C

```

```

      IF (NOUT.EQ.0) GO TO 370
      Q(1)=ZERO
      KMX=KMAX(1)
      KSTRT=KPLACE(1)-(KXTRP/2)

```

```

C
C CALCULATE NEW COULOMB POT AT R DUE TO E CHARGE IN OUTER REGION -----
C

```

```

C----- SUN UP AND DOWN CHG DENSITIES*(R**2) -----
C

```

```

      DO 210 K=1,KMX

```

```

210 RHOT(K)=ZERO
    NSOUT=1
    DO 240 IS=1,NSPIN$
        DO 220 K=1,KMX
            220 RHOT(K)=RHOT(K)+RHO(K,NSOUT)
C----- INTEGRATE FOR OUTER CHARGE -----
C
        CALL INTEGR(RHO(1,NSOUT),R(1,1),KMX,ICHG(1,1),A,3)
        CALL INTERP(R(KSTRT,1),A(KSTRT),KITRP,RS(1),QTEMP,DUMDER,.FALSE.)
        DO 230 K=1,KMX
            230 A(K)=A(K)-QTEMP
                QTEMP=A(KMX)
                QSPNDA(1,IS)=QTEMP
                QSPIN(IS)=QSPIN(IS)+QTEMP
                Q(1)=Q(1)+QTEMP
        240 NSOUT=NSOUT+NDAT
            IF (NSPIN$-EQ-1) GO TO 250
            CALL INTEGR(RHOT,R(1,1),KMX,ICHG(1,1),A,3)
            CALL INTERP(R(KSTRT,1),A(KSTRT),KITRP,RS(1),QTEMP,DUMDER,.FALSE.)
            DO 245 K=1,KMX
                245 A(K)=A(K)-QTEMP
            250 CONTINUE
            DO 255 K=1,KMX
                255 RHOT(K)=RHOT(K)/R(K,1)
C----- P(K)=POT AT R(K,1) DUE TO E CHARGE FROM R TO INFTY -----
C
            CALL INTEGR(RHOT,R(1,1),KMX,ICHG(1,1),P,2)
            CALL INTERP(R(KSTRT,1),P(KSTRT),KITRP,RS(1),PO,DUMDER,.FALSE.)
            FACVN=ALPHA(1)*FACV
C

```

```

C----- FIND INTERSPHERE CHARGE BY SUBTRACTION OF SPHERES'
C      CHARGE FROM THE TOTAL -----
C
C      CONTINUE
C      IF (NSPINS.EQ.1) GO TO 260
C      QINT(1)=QSPNT(1)-QSPIN(1)
C      QINT(2)=QSPNT(2)-QSPIN(2)
C      QETOT=QETOT+QINT(1)+QINT(2)
C      GO TO 270
C
C      260 QINT(1)=QNTOT-(QETOT+Q(1))+QION
C      QETOT=QETOT+QINT(1)
C      270 IF (VOLINT.EQ.SIDM3) ROCT=(QINT(1)+QINT(2))/VOLINT
C
C----- CALCULATE COULOMB CONTRIBUTION TO POTENTIAL IN OUTER SPHERE -----
C
C      DO 280 K=1,KMX
C      280 V(K,1)=TWO*((QETOT+A(K))/R(K,1)+P(K))
C      NSDA=1+(NSPINS-1)*NDAT
C
C----- CALCULATE EXCHANGE CONTRIBUTION TO POTENTIAL IN OUTER SPHERE -----
C
C      DO 360 IS=1,NSPINS
C      DO 350 K=1,KMX
C      RHOT(K)=FACVW*(RHO(K,NSDA)/(R(K,1)+R(K,1)))*S103
C      V(K,NSDA)=V(K,1)-RHOT(K)-TWO*QNTOT/R(K,1)
C      350 CONTINUE
C      360 NSDA=1
C
C-----
C      CONTRIBUTION OF OTHER SPHERES AND INTERSPHERE CHARGE TO ATOMIC
C      POTENTIALS -----

```



```

C 370 DO 400 NDA=NASTRT,NDAT
      NSDA=NDA
      KMX=KMAX(NDA)
      XDAO=XV(NDA)-XV(1)
      YDAO=YV(NDA)-YV(1)
      ZDAO=ZV(NDA)-ZV(1)
      RNDAO2=XDAO*XDAO+YDAO*YDAO+ZDAO*ZDAO
      IF (NOUT.EQ.0) RNDAO2=ZERO
      SUM1=ZERO
      ZSUM=ZERO
      SUM2(NDA)=ZERO
      DO 380 NA=NASTRT,NAT
        IF (NA.EQ.NDA) GO TO 380
        XD=XV(NA)-XV(NDA)
        YD=YV(NA)-YV(NDA)
        ZD=ZV(NA)-ZV(NDA)
        RAB=DSQRT(XD*XD+YD*YD+ZD*ZD)
        SUM1=SUM1+Q(NA)/RAB
        ZSUM=ZSUM+Z(NA)/RAB
        SUM2(NDA)=SUM2(NDA)+RS(NA)**3/RAB
380    CONTINUE
      U    CONST=(RS(1)*RS(1)-RS(NDA)*RS(NDA)-RNDAO2/THREE
           -S203*SUM2(NDA))*PI4*ROCT+TWO*(PD+SUM1)
      DO 400 IS=1,NSPINS
        DO 390 K=1,KMX
390      V(K,NSDA)=V(K,NSDA)+CONST-TWO*ZSUM
400      NSDA=NSDA+NDAT
C
C-----
C  CONSTANT INTERSPHERE POTENTIAL
C-----
C

```

```

VCON(1)=ZERO
VCON(2)=ZERO
IF (VOLINT-LT.S10M3) GO TO 450
FACVN=ALPHA0*FACV
ROC(1)=QINT(1)/VOLINT
IF (NSPINS.EQ.2) ROC(2)=QINT(2)/VOLINT
SUM1=RS(1)**5/FIVE
SUM3=ZERO
SUM4=ZERO
ZSUM1=ZERO
DO 410 NA=2,NAT
  XDA0=XV(NA)-XV(1)
  YDA0=YV(NA)-YV(1)
  ZDA0=ZV(NA)-ZV(1)
  RNA02=XDA0*XDA0+YDA0*YDA0+ZDA0*ZDA0
  NDA=NA
  IF (NEQ(NA).NE.0) NDA=NEQ(NA)
  SUM1=SUM1-(RS(NA)**3)*(RS(NA)*RS(NA)/FIVE+RNA02/THREE)
  FAC=(RS(1)*RS(1)/TWO-RNA02/SIX-SUM2(NDA)/THREE-RS(NA)*RS(NA)/TWO)
  SUM3=SUM3+(RS(NA)**3)*FAC
  ZSUM1=ZSUM1+Z(NA)*FAC
  SUM4=SUM4+Q(NA)*FAC
410 SUM=ROCT*(RS(1)*RS(1)-PI4*(SUM1+SUM3+SUM3)/(THREE*VOLINT))
   +TWO*SUM4/VOLINT
U
VC=PI4*VC+TWO*PO
DO 420 IS=1,NSPINS
  VX0=FACVN*(ROC(IS)*PI4)**S103
  VCON(IS)=VC-VX0-TWO*PI4*ZSUM1/VOLINT
420 CONTINUE
C
C-----
C WATSON SPHERE CONTRIBUTION TO POTENTIAL
C-----

```

```

C 450 IF (.NOT.WATSPH) GO TO 510
    DVSPH=- (QION+QION)/RADION
    NSDA=1
    DO 500 IS=1,NSPINS
        KMX=KMAX(1)
        VCON(IS)=VCON(IS)+DVSPH
        DO 470 K=1,KMX
            IF (R(K,1).LT.RADION) GO TO 460
            V(K,NSDA)=V(K,NSDA)-(QION+QION)/R(K,1)
            GO TO 470
        460 V(K,NSDA)=V(K,NSDA)+DVSPH
        470 CONTINUE
        NSDA=NSDA+1
        DO 490 NA=NASTRT,NDAT
            KMX=KMAX(NA)
            DO 480 K=1,KMX
                V(K,NSDA)=V(K,NSDA)+DVSPH
            480 CONTINUE
            490 NSDA=NSDA+1
            500 CONTINUE
        C 510 CONTINUE
            RETURN
            END

```

## 附录 4

### 自治场程序 (XASCF)

```

C      MAIN XALPHA ROUTINE, DOUBLE PRECISION
C
C      CALLS: ESRCH, SCF
C
C*****
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      LOGICAL ELTV
C      INTEGER*2 IYL
C      DIMENSION ICOM(40)
C      DIMENSION S(3600)
C      COMMON/APARMS/RS(40),NEQ(40),LCORE(40),Z(40),
C      U NZ(40),NSYMBL(40)
C      COMMON/ATMCHG/RHDTOT(150,16)
C      COMMON/ATMDST/RAB(780)
C      COMMON/BDYVS/RAMP(60),Q(40),PS(30),BPS(30)
C      COMMON/BESSEL/SBFR(11),DSBFR(11),SBFIR(11),DSBFIR(11)
C      COMMON/COORDS/XV(40),YV(40),ZV(40),VOL
C      COMMON/CORERO/ROCORE(150,2)
C      COMMON/COUNT/ILINEQ,NLINEQ,ARGTOL,MATZER
C      COMMON/DIMENS/NDATOM,NDIM,NBFLS,NNS,LCORE,NAT,NDAT,NSPINS,
C      U NOUT,IOFL,IN,NACORE,LMAXX(16)
C      COMMON/EPARMS/XK,EMV,VCON,KONSW,ELTV
C      COMMON/EVECTS/XAC(60),XC(60)
C      COMMON/FCTRLS/FAC(21),IXP(21)
C      COMMON/GNTCOF/AI(1000)
C      COMMON/GNTIDX/INDEX(1000)
C      COMMON/IPLORD/KITRP
C      COMMON/MAXDIM/NATMX,NDATMX,NSDTMX,NDIMMX,NSTSMX,NCOMPW,NBFLMX,
C      U NLABMX,NCOFMX,INDEXX,IYLMX,IYLMX,NORMX
C      COMMON/MESHCH/VCONS(2),KPLACE(40),KMAX(40),ICHG(10,16),H(16)
C      COMMON/RADLFN/PC(150,30)

```

```

COMMON/RADMSH/R(150,16)
COMMON/RADPOT/V(150,16)
COMMON/SECULR/RHO(150,16)
COMMON/SPARMS/CN(120),ICPS(120),NBFNC(120),MQN(120),
U NCPS(40),NCTONA(40),NLEQ(40),LMAXN(40),
U LQN(60),
U KTAU(16)
COMMON/WATSON/RADWAT,RADION,QION,KION
COMMON/XALPHS/EXFACT(40),EXFACQ,FAC1
COMMON/YLMFNS/YL(5000)
COMMON/YLMIDX/IYL(780)
EQUIVALENCE (RHO(1,1),S(1))

```

```

KITRP=7
NATMX=40
NDATMX=16
NSDATM=16
NCORMX=2
NDIMMX=60
NSTSMX=200
NCOMPM=120
NBFLMX=30
NLBMX=10
NCOFMX=1000
INDEXX=1000
IYLMX=780
IYLMNX=5000

```

```

C----- READ CARD 1A -----
C

```

```

READ (5,500) (ICOM(I),I=1,40)
500 FORMAT (11,1X,39A2)
WRITE (6,501) (ICOM(I),I=1,40)

```

```

501 FORMAT ('1XSCF VERSION COOK6, SEP 78,MODE',I2.5X,39A2)
MXFCT=2*NLABMX+1
CALL CGCSET(MXFCT)
IF (ICOM(1).EQ.1) GO TO 10
CALL SCF
STOP
10 CALL ESRCH
STOP
END

C SUBROUTINE ESRCH
C *****
C NON-SELF-CONSISTENT XALPHA MULTIPLE SCATTERING SUBROUTINE:
C SPIN-UNRESTRICTED OPTION
C *****
C CALCULATES ONE-ELECTRON ENERGIES FOR GIVEN NUMERICAL
C POTENTIAL. USED TO START SCF CALCULATION.
C EXECUTED IN CALLING MODE 1
C
C CALLED BY: MAIN
C CALLS: EIGEN,INPUT,LINEQ,LLINEQ,NRMLIZ,OUTPUT,SETUP,SMAT
C & PROPS: PROP,PRSUM1,PRPLT
C *****
C IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON/BDYVVS/RANF(60),Q(40)
COMMON/COUNT/ILINEQ,NLINEQ,ARGTOL,MATZER
COMMON/DIMENS/NUATON,NDIM,NBFLS,NNS,ICORE,NAT,NDAT,NSPINS,

```

```

U  NOUT,IOFL
COMMON/EPARMS/XK,EMV,VCON,KONSW
COMMON/EVECTS/XA( 60),XC( 60)
COMMON/MAXDIM/NDUM(3),NDIMMX
COMMON/MESHCH/VCONS(2)
COMMON/SECULR/S(1)
DATA ZERO,S1DM8,S1DP5/O.DD0,1.O0-8,1.O05/

```

```

NEMAX=12
THRESH=S1DM8
NLINEQ=100
KONSW=1
CALL INPUT
CALL OUTPUT(1)
IF (IOFL.LT.O) IOFL=0
10 CALL SETUP

```

```

C----- READ RESEARCH CARD (3BE) FOR THIS REP -----
C
20 READ (5,500) MD,NNS,DE,EMAX,EMIN,ARGTOL,ICORE
IF (ARGTOL.LE.ZERO) ARGTOL=S1DP5
WRITE (6,510) ARGTOL
IF (MD.EQ.3) GO TO 30
IF (MD.EQ.4) GO TO 40

```

```

C----- IF CARD 3BE IS A BLANK, STOP -----
C
C

```

```

IF (NNS.EQ.O) GO TO 120

```

```

C----- IF CARD 3BE IS A (O-1) EXECUTE SETUP AGAIN -----
C

```

```

IF (NNS.EQ.1) GO TO 10

```



```

C----- DO ENERGY SEARCH IN THIS REP WITH EIGEN -----
C
30 IF (NNS.EQ.0) NNS=1
   VCON=VCONS(NNS)
   ILINEQ=0
   CALL EIGEN(NEMAX,MD,DE,EMAX,EMIN,THRESH,E)
   GO TO 20
C----- ENERGIES BY MATRIX DIAGONALIZATION -----
C
40 VCON=VCONS(NNS)
   E=EMIN
   IPRINT=2
   DO 70 I=1,100
C----- IF MAX ENERGY FOR THE SEARCH EXCEEDED, BEGIN NEXT REP -----
C
   IF (E.GT.EMAX) GO TO 20
   EMV=E-VCON
   CALL SMAT(SGNRF)
   CALL LLINEQ(DET,NZERO,NSCALE,IPRINT)
   E=E+DE
70 CONTINUE
120 CONTINUE
   RETURN
C
500 FORMAT (2I5,4F10.2,I5)
510 FORMAT (81X,'ARGUMENT TOLERANCE=',1PD16.7)
   END
C
SUBROUTINE SCF
C

```

```

*****
C      SELF-CONSISTENT FIELD XALPHA MULTIPLE SCATTERING SUBROUTINE:
C      SPIN-UNRESTRICTED OPTION.
C
C      CALCULATES SCF-XALPHA ONE-ELECTRON ENERGIES, STATISTICAL
C      TOTAL ENERGY, AND TOTAL KINETIC ENERGY.
C
C      EXECUTED IN CALLING MODE 0
C
C      CALLED BY: MAIN
C      CALLS:      EIGEN,INPUT,INTEGR,INTERP,NRMLIZ,OUTPUT,SETUP(AT SYMM
C                  & STRUCT),VGEN
C                  & PROPS: PRSUM(AT PRSUM1 & PRSUM2)
C
C*****
C      IMPLICIT REAL*(A-H,O-Z)
C      LOGICAL REC,DOVG,ELTV,EXTRIT
C      INTEGER*2 ILQ(200),IRUN(200),ISACOR(200)
C      INTEGER*2 MATZ(200),NSYM(200),NSPIN(200)
C      DIMENSION DEST(200),ESTATE(200),OCUP(200),TIMST(200)
C      DIMENSION ISTATE(580)
C      DIMENSION QE(16),QITOT(2)
C      DIMENSION VN(150,1),EINTEG(150)
C      DIMENSION #SPIN(16)
C      DIMENSION VCN(2),QIOLD(2)
C      DIMENSION IP(3)
C      COMMON/APARMS/RS(40),NEQ(40),LCORE(40)
C      COMMON/ATMCHG/RHOTOT(150, 1)
C      COMMON/BDRYVS/RAMF(40),Q(40),PS(30),DPS(30)
C      COMMON/COORDS/XV(40),YV(40),ZV(40),VOL
C      COMMON/CORERG/ROCORE(150, 1)

```

```

COMMON/COUNT/ILINEQ,NLINEQ,ARGTOL,MATZER
COMMON/DINENS/NUATOM,NDIM,NBFLS,NNS-ICORE,NAT,NDAT,NSPINS,
  U  NOUT,IQFL,IN,NACORE,LMAXX(16)
COMMON/EPARMS/XK,EMV,VCON,KONSV,ELTV
COMMON/EVECTS/XA( 60),XC( 60)
COMMON/PLORD/KITRP
COMMON/HAYDIM/NATMX,NDATMX,NSDATM,NDIMMX,NSTSMX,NCOMPW,NBFLMX,
  U  NLBMX,NCOFMX,INDEXX,IYLMX,IYLMX,NCOFMX
COMMON/MESHCH/VCONS(2),KPLACE(40),KMAX(40),ICHG(10,16),H(16)
COMMON/RADLFN/P(150, 2)
COMMON/RADMSH/R(150, 1)
COMMON/RADPOT/V(150, 1)
COMMON/SECULR/RHO(150, 1)
COMMON/SPARMS/CN(120),ICPS(120),NBENC(120),MGN(120),
  U  NCPS(40),NCTONA(40),NLEQ(40),LMAXN(40),
  U  LQN(60),
  U  XTAU(16)
EQUIVALENCE (EINTEG(1),P(1,1))
EQUIVALENCE (VN(1,1),P(1,2))
EQUIVALENCE (ISTATE(1),ICPS(1))
EQUIVALENCE (NUATOM,IP(1))
DATA REC,DOVG,EXTRIT, FALSE, TRUE, FALSE, /
DATA ZERO,S1DM5,S1DM2,HALF,ONE,TWO,THREE,TEN,S1DPS
  U  /0.000,1.00-5,1.00-2,0.500,1.000,2.000,3.000,10.000,1.005/
DATA JTAPE,KTAPE,LTAPE,NTAPE/14,10,11,18/
C
C
C-----
C READ INPUT DATA, SET UP BASIS FUNCTION AND STATE PARAMETERS, AND
C WRITE REPRESENTATION INFORMATION ONTO LTAPE.
C-----
C

```

```

KONSW=1
NFAIL=0
CALL INPUT ,
NSDAT=NSPINS*NDAT
IF (NSDAT.GT.NSDATM.OR.NSDAT.GE.NBFLMX) GO TO 580
IW=150*NDAT
IWS=150*NSDAT
READ (5,1500) IOSKIP,IWVF,IXCPR,NLAB,IOENER,
NCHGAV,VOL,ARGTOL,IQINT,IQPR
U
IF (NLAB.GT.NLABMX) GO TO 560
IF (ARGTOL.LE.ZERO) ARGTOL=S10P5
IF (IOSKIP.NE.0) CALL OUTPUT(1)
NSTS=NITER,IPR,IPU,NTHR,NTOL,NLINEQ,
NFAILS,NCORES,ALPH1
10 READ(5,1510)
U
IF (NSTS.GT.NSTSMX) GO TO 570
THRESH=TEN**(-NTHR)
IF (NTHR.EQ.0) THRESH=S1DM5
TOL=TEN**(-NTOL)
IF (NTOL.EQ.0) TOL=S1DM2
ECSUM=ZERO
IF (NCORES.EQ.0) GO TO 30
IF (NCORES.GT.NCORMX) GO TO 590
WRITE (6,1520)
DO 20 N=1,NCORES
READ (5,1530) ECORE,OCORE
WRITE (6,1540) ECORE,OCORE
20 ECSUM=ECSUM+ECORE*OCORE
30 IF (ALPH1.EQ.0) ALPH1=HALF
ALPH2=ONE-ALPH1
WRITE (6,1550) IOSKIP,IWVF,IXCPR,NLAB,IOENER,NCHGAV,
VOL,ARGTOL,IQINT,IQPR
U
WRITE (6,1560) NSTS,NITER,IPR,IPU,NTHR,NTOL,NLINEQ,NFAILS,
NCORES,ALPH1
U

```

```

DO 35 NST=1,NSTS
  READ (5,1565) IRUN(NST),ISACOR(NST),NSYM(NST),NSPIN(NST),
    OCUP(NST),DEST(NST),ESTATE(NST)
  U
35 CONTINUE
  DO 50 NST=1,NSTS
    IF (NSYM(NST).NE.NST) GO TO 40
    CALL SYMM
    WRITE (LTAPE) CM,ISTATE,IP
  40 CONTINUE
    WRITE (6,1570) NST,OCUP(NST),ESTATE(NST),DEST(NST),
      U NSYM(NST),NSPIN(NST),ISACOR(NST),IRUN(NST)
  50 CONTINUE
    IF (IOENER.EQ.0) GO TO 80
    IF (IOENER.EQ.2) READ(KTAPE) (ESTATE(NST),NST=1,NSTS)
    WRITE (6,1590)
    WRITE (6,1600) (ESTATE(NST),NST=1,NSTS)
  80 CALL STRUCT.

C-----
C SELF-CONSISTENT FIELD CALCULATION
C-----
C----- LOOP OVER ITERATIONS -----
C
  DO 510 ITER=1,NITER
  95 REWIND LTAPE
    IF (EXTRIT) WRITE (JTAPE) NAT,NDAT,NOUT,EXFACO,NSPINS,NSTS,
      U (OCUP(NST),ESTATE(NST),NSYM(NST),NSPIN(NST),NST=1,NSTS),
      U (KTAU(NDAT),LMAXX(NDAT),NDA=1,NDAT)
    IF (EXTRIT) CALL OUTPUT(7)
    DO 100 NDA=1,NDAT
  100 QSPIN(NDAT)=ZERO

```

```

C----- ADD CORE CHG DENSITIES INTO RHO TOT, IF ANY CORES -----
C
      NSC=1
      NS=1
      DO 150 ISPIN=1,NSPINS
        QITOT(ISPIN)=ZERO
      DO 140 NDA=1,NDAT
        KMX=KMAX(NDA)
        IF (LCORE(NDA).EQ.0) GO TO 120
      DO 110 K=1,KMX
        110 RHO TOT(K,NS)=ROCORE(K,NSC)
           NSC=NSC+1
           GO TO 140
      DO 130 K=1,KMX
        120 RHO TOT(K,NS)=ZERO
      140 NS=NS+1
      150 CONTINUE

C----- CYCLE OVER STATES -----
C
      NSTMXE=1
      DO 300 NST=1,NSTS
        IERNOR=0
        IF (IOFL.NE.-1) WRITE (6,1610)
        IF (NSYM(NST).NE.NST) GO TO 160

C----- READ INFORMATION FOR THIS IRREP (COMMON/STATE/) FROM LTAPE -----
C
        READ (LTAPE) CN,ISTATE,IP
        IF (EXTRIT) WRITE (JTAPE) CN,ISTATE,IP
      160 NNS=NSPIN(NST)
          VCON=VCONS(NNS)

```

```

IF (DABS(ESTATE(NST)-VCON).GT.(DEST(NST)+DEST(NST))) GO TO 170
REC=.TRUE.
DEST(NST)=DEST(NST)/TEN

C----- EIGEN. SUBROUTINE CALLS -----
C
170 EMIN=ESTATE(NST)
    ILINEQ=0
    EMAX=ZERO
    ICORE=ISACOR(NST)
    IF (IRUN(NST).NE.1) GO TO 180
    CALL EIGEN(0,9,ZERO,ZERO,EMIN,ZERO,EMIN)
    IF (ILINEQ.GT.NLINEQ) GO TO 530
    GO TO 240
180 EMIN=EMIN-DEST(NST)+THRESH*(DABS(EMIN))*TWO
    CALL EIGEN(0,6,DEST(NST),EMAX,EMIN,THRESH,ESTATE(NST))
    IF (ILINEQ.GT.NLINEQ) GO TO 530
    GO TO 200
190 CONTINUE
    CALL EIGEN(0,7,DEST(NST),EMAX,EMIN,THRESH,ESTATE(NST))
    IF (ILINEQ.GT.NLINEQ) GO TO 530
200 IF (EMAX.EQ.ZERO-AND-EMIN.EQ.ZERO) GO TO 530
    IF (NST.EQ.1) GO TO 230
    NSTM1=NST-1
    DO 220 NST2=1,NSTM1
    IF (NSYM(NST2).NE.NSYM(NST).OR.NSPIN(NST2).NE.NSPIN(NST))
        GO TO 220
    U.
    IF (ESTATE(NST).GT.EMIN) GO TO 210
    IF (ESTATE(NST).LE.ESTATE(NST2).AND.
        ESTATE(NST2).LE.ESTATE(NST)+DEST(NST)) GO TO 190
    U
    GO TO 220
210 IF (ESTATE(NST).GE.ESTATE(NST2).AND.
        ESTATE(NST2).GE.ESTATE(NST)-DEST(NST)) GO TO 190
    U

```

```

220 CONTINUE
230 CONTINUE
    CALL EIGEN(15,8,DEST(NST),EMAX,EMIN,THRESH,ESTATE(NST))
    IF (ILINEQ.GT.NLINEQ) GO TO 530
240 IF (IOFL-GE.0) WRITE (6,1620) NST,ITER,OCUP(NST),ESTATE(NST)
    CALL LINEQ(RHO,NDIM,NDIMMX,DET,NZERO,NSCALE,1)
    IF (REC) DEST(NST)=TEN*DEST(NST)
    REC=.FALSE.
    XC(1)=XA(1)/RAMF(1)
    XCMAX=XC(1)
    IF (NDIM.EQ.1) GO TO 260
    DO 250 NBF=2,NDIM
        XC(NBF)=XA(NBF)/RAMF(NBF)
        IF (DABS(XC(NBF)).LE.DABS(XCMAX)) GO TO 250
        XCMAX=XC(NBF)
250 CONTINUE
260 DO 270 NBF=1,NDIM
    XA(NBF)=XA(NBF)/XCMAX
270 XC(NBF)=XC(NBF)/XCMAX
    CALL NRMLIZ(QINT)

C----- CHECK FOR NORMALIZATION ERROR IN THIS STATE -----
C
    IF (IQINT.NE.0) GO TO 280
    IF (QINT.NE.ZERO.OR.ICORE.EQ.1) GO TO 280
    WRITE (6,1630) NST,IQINT,QINT
    GO TO 530
280 IF (.NOT.EXTRIT) GO TO 290
    DO 285 NBFL=1,NBFLS
        CALL TAPEW1(P(1,NBFL),150,JTAPE)
285 CONTINUE
        CALL TAPEW4(PS,NBFLS,DPS,NBFLS,XC,NDIM,Q,NAT,JTAPE)

```



```

WRITE (JTAPE) XK,ELTV
290 IF (ESTATE(NST).GE.ESATE(NSTMXE)) NSTMXE=NST
CALL TAPEW2(RHO,IW,Q,NAT,QINT,NTAPE)
IF (IOFL.GE.0) WRITE (6,1650) (NDA,Q(NDA),NDA=1,NDAT)
IF (IOFL.GE.0) WRITE (6,1660) QINT
ILQ(NST)=ILINEQ
MATZ(NST)=MATZER
300 CONTINUE
C----- END OF CYCLE OVER STATES -----
C
IF (.NOT.DOVGEN) GO TO 550
REWIND NTAPE
ETOT=ECSUM
IF (NCHGAV.NE.0.AND.ITER.NE.1) CALL TAPER1(RHO,IW,NTAPE)
DO 320 NST=1,NSTS
ETOT=ETOT+OCUP(NST)*ESTATE(NST)
IF (IOFL.EQ.2) WRITE (6,1620) NST,ITER,OCUP(NST),ESTATE(NST)
CALL TAPER2(RHO,IW,Q,NAT,QINT,NTAPE)
NNS=NSPIN(NST)
QITOT(NNS)=QITOT(NNS)+QINT*OCUP(NST)
C----- ADD ENERGY, CHARGE DENSITY FROM ALL STATES INTO TOTAL -----
C
DO 320 NDA=1,NDAT
KMX=KMAX(NDA)
IF (IOFL.EQ.2) WRITE (6,1670)
U (K1,(R(K1+(K2-1),NDA),RHO(K1+(K2-1),NDA),K2=1,4),K1=1,KMX,4)
NS=NDA+NDAT*(NNS-1)
DO 310 K=1,KMX
310 RHO TOT(K,NS)=RHO TOT(K,NS)+RHO(K,NDA)*OCUP(NST)
IF (NSPINS.EQ.1) GO TO 320

```

```

QSPIN(NDA)=QSPIN(NDA)+(THREE-TWO*DFLOAT(MNS))*Q(NDA)*OCUP(NST)
320 CONTINUE
IF (IOFL.EQ.2) CALL OUTPUT(4)
340 REWIND NTAPE
IF (NCHGAV.EQ.0.OR.ITER.EQ.1) GO TO 370
CALL TAPER1(RHO,IVS,NTAPE)
NSDA=0
DO 360 ISPIN=1,NSPINS
DO 350 NDA=1,NDAT
KMX=KMAX(NDA)
NSDA=NSDA+1
DO 350 K=1,KMX
350 RHOTOT(K,NSDA)=ALPH1*RHOTOT(K,NSDA)+ALPH2*RHO(K,NSDA)
360 QITOT(ISPIN)=ALPH1*QITOT(ISPIN)+ALPH2*QIOLD(ISPIN)
C----- GENERATE NEW POTENTIAL -----
C
370 CONTINUE
CALL VGEN(QITOT,RHOTOT,VN,VCN,EKINT,EIOT)
C----- FIND THE POINT OF MAXIMUM RELATIVE CHANGE IN V -----
C
KEPS=0
NDAEPS=0
NSDA=0
EPS=ZERO
DO 400 ISPIN=1,NSPINS
EPS=DMAX1(EPS,DABS((VCN(ISPIN)-VCONS(ISPIN))/VCONS(ISPIN)))
IF (NCHGAV.EQ.0.OR.ITER.EQ.1)
U      VCN(ISPIN)=ALPH1*VCN(ISPIN)+ALPH2*VCONS(ISPIN)
DO 400 NDA=1,NDAT
NSDA=NSDA+1
KMX=KMAX(NDA)

```

```

KPL=XPLACE(NDA)
DO 390 K=1,KMX
  EPSS=EPS
  IF (NDA.EQ.1) GO TO 380
  VDUM=V(K,NSDA)
  EPS=DMAX1(EPS,DABS((VN(K,NSDA)-VDUM)/VDUM))
380 IF (NCHGAV.EQ.0.OR.ITER.EQ.1)
    U      VN(K,NSDA)=ALPH2*VN(K,NSDA)+ALPH2*V(K,NSDA)
  IF (NDA.EQ.1.AND.VN(K,NSDA).GT.ZERO) VN(K,NSDA)=ZERO
  IF (EPS.EQ.EPSS) GO TO 390
  KEPS=K
  NDAEPS=NDA
390 CONTINUE
400 CONTINUE
  ITRA=ITER
  IF (EXTRIT) ITRA=ITER+1
430 WRITE (6,1690) ITRA,EPS,NDAEPS,KEPS
  WRITE (6,1660) (QITOT(ISPIN),ISPIN=1,NSPINS)
  WRITE (6,1710) (NA,Q(NA),NA=1,NAT)
  IF (NSPINS.EQ.2) WRITE (6,1720) (NDA,QSPIN(NDA),NDA=1,NDAT)
  IF (EXTRIT) IWVF=0
  EXTRIT=.FALSE.
  IF (EPS.LT.TOL.AND.IWVF.NE.0) EXTRIT=.TRUE.

C----- USE FIRST-ORDER PERTURBATION THEORY TO FIND TRIAL -----
C      ENERGY FOR NEXT ITERATION
C
435 DO 480 NST=1,NSTS
  CALL TAPER2(RHO,IV,Q,NAT,QINT,NTAPE)
  NNS=NSPIN(NST)
  DE=ZERO
  NID=2

```

```

IF (NOUT.EQ.0) NID=1
NS=NDAT*(NNS-1)
DO 450 NDA=1,NDAT
  NS=NS+1
  KMX=KMAX(NDA)
  KSTRT=KPLACE(NDA)=(KITRP/2)
  DO 440 K=1,KMX
    440 RHO(K,NDA)=RHO(K,NDA)*(VN(K,NS)-V(K,NS))
    CALL INTEGR(RHO(1,NDA),R(1,NDA),KMX,ICHG(1,NDA),EINTEG,NID)
    NID=1
    CALL INTERP(R(KSTRT,NDA),EINTEG(KSTRT),KITRP,RS(NDA),QE(NDA),
      DUMDER,.FALSE.)
  U
  450 DE=DE+QE(NDA)
  NDATP1=NDAT+1
  IF (NDATP1.GT.MAT) GO TO 470
  DO 460 NA=NDATP1,MAT
    460 DE=DE+QECNEQ(NA)
    470 DE=DE+QINT*(VCN(NNS)-VCONS(NNS))
    EPDE=ESTATE(NST)+DE
    WRITE (6,1730) NST,OCUP(NST),ESTATE(NST),EPDE,NNS,NSYM(NST),
      U ILQ(NST),TIMST(NST),MATZ(NST)
    ESTATE(NST)=EPDE
    IF (IQPR.NE.0.AND.EPS.GE.TOL) GO TO 480
    WRITE (6,1710) (NDA,Q(NDA),NDA=1,NDAT)
    WRITE (6,1660) QINT
  480 CONTINUE
  WRITE (6,1740) EYOT,EKINT
  IF (EPS.LT.TOL.AND..NOT.EXTRIT) GO TO 520
  REWIND NTAPE
  IF (NCHGAV.NE.0) CALL TAPEW1(RHOTOT,IWS,NTAPE)
  NSDA=0
  DO 490 ISPIN=1,NSPINS
    490 QIOLD(ISPIN)=QITOT(ISPIN)

```

```

VCONS(ISPIN)=VCN(ISPIN)
DO 490 NDA=1,NDAT
  NSDA=NSDA+1
  KMX=KMAX(NDA)
  DO 490 K=1,KMX
    V(K,NSDA)=VN(K,NSDA)
    IF (EXTRIT) GO TO 95
    IF (ITER.EQ.NITER) GO TO 520
    CALL OUTPUT(2)
  510 CONTINUE
C----- END OF SELF-CONSISTENT ITERATION LOOP -----
C
  520 REWIND LTAPE
  CALL OUTPUT(3)
  WRITE (LTAPE) (ESTATE(NST),NST=1,NSTS)
  RETURN
C----- NORM ERROR OR FAILURE TO FIND ZERO FOR STATE NST -----
C
  530 WRITE (6,1750) NST,ITER
  WRITE (6,1760) (ESTATE(N),N=1,NST)
  NFAIL=NFAIL+1
  IF (NFAIL-GE.NFAILS) GO TO 540
  DOVGEN=.FALSE.
  GO TO 290
  540 REWIND LTAPE
  CALL OUTPUT(2)
  WRITE (LTAPE) (ESTATE(N),N=1,NSTS)
  RETURN
C----- VGEN CANNOT BE EXECUTED -----

```

```

C
550 WRITE (6,1770) (ESTATE(N),N=1,NSTS)
    WRITE (6,1760)
    GO TO 540
560 WRITE (6,1780) NLAB
    STOP
570 WRITE (6,1790) NSTS
    STOP
580 WRITE (6,1800) NSDAT
    STOP
590 WRITE (6,1810) NCORES
    STOP

C
1500 FORMAT(6I5,2F10.5,2I5)
1510 FORMAT(9I5,F10.5)
1520 FORMAT (//35X,'CORE ENERGIES READ IN'/40X,' ENERGY', OCUP,
    U
1530 FORMAT (2F10.0)
1540 FORMAT (40X,2F15.7)
1550 FORMAT(' CARD 38:',6I5,F10.5,2X,F10.2,2I5)
1560 FORMAT(' CARD 4:',9I5,F10.5)
1565 FORMAT (4I5,3F10.5)
1570 FORMAT (' CARD 6 FOR STATE',I3,':',F10.2,2F10.5,4I5)
1580 FORMAT (I5,F15.5)
1590 FORMAT (' STARTING ENERGIES:')
1600 FORMAT (2X,12F10.5)
1610 FORMAT (/20X,10('*****'))/
1620 FORMAT(/23X,12,' ITER=',I2,' OCUP=',F6.2,' ENERGY=',1PD16.7/)
1630 FORMAT (' NORMALIZATION ERROR: STATE',I3,' IOINT=',I4,' QINT=',
    U
    F7.3,5('*****'))/
1640 FORMAT (' OVERLAPS FOR THIS SYMMETRY BLOCK',/(1P8D16.7)/)
1650 FORMAT (' CHARGES-ON DISTINCT ATOMS:',/5(' Q(',I2,')=',1PD14.7))

```

```

1660 FORMAT (/, INTERSPHERE CHARGE=,1P2D14.7)
1670 FORMAT (I4,1P8D16.7)
1680 FORMAT (/,)
1690 FORMAT (/,10X,2(,*****),5X,ITERATION',I3,5X,MAX. REL. CHANGE=,
      U,1PD15.7, ON ATOM',I3, AT MESH POINT',I4,5X,2(,*****)/)
1710 FORMAT (5(, Q(,I2,)=,1PD14.7))
1720 FORMAT (, SPIN POPULATIONS',/6(, S(,I2,)=,F8.5,3X))
1730 FORMAT (,6X,STATE',I3, OCUP=,F6.2, E=,F13.7, NEXT E=,
      U F13.7, SPIN=,I2, SYMM=,I3, ILQ=,I3, TIME=,
      U F6.2, MATZ=,I4)
1740 FORMAT (,6X,XALPHA STATISTICAL TOTAL ENERGY=,1PD15.7, TOTAL
      U, KINETIC ENERGY=,1PD15.7/)
1750 FORMAT (, NO ZERO FOUND FOR STATE ',I3, ON ITERATION',I2)
1760 FORMAT (1P8D16.7)
1770 FORMAT (/, VGEN WILL NOT BE EXECUTED: ENERGIES FOLLOW')
1780 FORMAT (/, DIMENSION NLAB=,I5, IS TOO LARGE')
1790 FORMAT (/, DIMENSION NSTS=,I5, IS TOO LARGE')
1800 FORMAT (/, DIMENSION NSDAT=,I5, IS TOO LARGE')
1810 FORMAT (/, DIMENSION NCORES=,I5, IS TOO LARGE')
      END
C
SUBROUTINE TAPWRT (ARRAY1,IW1,ARRAY2,IW2,ARRAY3,IW3,
      1ARRAY4,IW4,ITAPE,X)
C
C*****
C
C PERFORMS READS & WRITES OF LARGE MATRIX ARRAYS
C
C CALLED BY: SCF
C
C*****

```

```

      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION ARRAY1(IW1),ARRAY2(IW2),ARRAY3(IW3),ARRAY4(IW4)

      ENTRY TAPEW1(ARRAY1,IW1,ITAPE)
      WRITE (ITAPE) ARRAY1
      RETURN
      ENTRY TAPER1(ARRAY1,IW1,ITAPE)
      READ (ITAPE) ARRAY1
      RETURN
      ENTRY TAPEW2(ARRAY1,IW1,ARRAY2,IW2,X,ITAPE)
      WRITE (ITAPE) ARRAY1,ARRAY2,X
      RETURN
      ENTRY TAPER2(ARRAY1,IW1,ARRAY2,IW2,X,ITAPE)
      READ (ITAPE) ARRAY1,ARRAY2,X
      RETURN
      ENTRY TAPEW4(ARRAY1,IW1,ARRAY2,IW2,ARRAY3,IW3,ARRAY4,IW4,ITAPE)
      WRITE (ITAPE) ARRAY1,ARRAY2,ARRAY3,ARRAY4
      RETURN
      END

```

```

      SUBROUTINE EIGEN(NEMAX,MD,DE,EMAX,EMIN,THRESH,E)

```

```

      SEARCHES FOR ZEROS OF THE SECULAR DETERMINANT

```

```

      MD DETERMINES THE MODE OF OPERATION:

```

```

      3 ENERGY SEARCH MODE.

```

```

      6 SCF MODE:

```

```

      7 SCF MODE:

```

```

      8 SCF MODE:

```

```

      9 NO SEARCH DONE. ASSUME EMIN IS A ROOT OF S MATRIX.

```



```

C
C
C      ASSIGNED GO TO VARIABLES:
C      NVC: 130 IF VCON IS IN RANGE OF SEARCH AND HAS NOT YET BEEN
C              PASSED THROUGH.
C      220 IF VCON IS OUTSIDE THE ESEARCH RANGE OR IS INSIDE
C              BUT HAS ALREADY BEEN PASSED THROUGH.
C
C      NTEST: 520 IF RAMF CHGS SIGN, DET DOES NOT
C              540 IF DET CHGS SIGN, RAMF DOES NOT
C
C      NRP: 360 IF RAMF CHGS SIGN, DET DOES NOT, BUT DET DOES
C              CHG SIGN AT MIDPOINT OF THE INTERVAL.
C      570 IF DET CHGS SIGN, RAMF DOES NOT
C      700 IF RAMF CHGS SIGN, DET DOES NOT, AND DET DOES NOT
C              CHG SIGN AT THE MIDPOINT OF THE INTERVAL EITHER.
C
C      CALLED BY: ESRCH,SCF
C      CALLS:    LINEQ,SMAT
C*****
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      LOGICAL HALF, NTEST, IOGTO, IOGED, OUTWRD, RESTRT
C      DIMENSION D(3), EN(3)
C      COMMON/COUNT/ILINEQ, NLINEQ
C      COMMON/DIMENS/NUATOM, NDIM, NBFLS, NNS, ICORE, NAT, NDAT, NSPINS,
C              NOUT, IOFL
C      COMMON/EPARMS/XK, EMV, VCON, KONSW
C      COMMON/EVECTS/XA(1)
C      COMMON/MAXDIM/NDUM(3), NDIMMX
C      COMMON/SECULR/S(1)
C      EQUIVALENCE (E1, EN(1)), (E2, EN(2)), (E3, EN(3)),
C              (D1, D(1)), (D2, D(2)), (D3, D(3))
C      DATA RESTRT, MDL, FALSE, 0/

```

DATA ZERO,S1DM4,ONE,S302,TWO,FOUR,TEN  
/0.000,1.00-4,1.000,1.500,2.000,4.000,10.000/

C

```

IOGEO=IOFL*GE.0
IOGTD=IOFL*GT.0
IF (IOGTD) MDL=2
IF (MD.EQ.9) GO TO 740
IF (MD.NE.7.AND.MD.NE.8) GO TO 20
IF (RESTR) GO TO 10
WRITE (6,1500)
GO TO 310
10 IF (MD.EQ.8) GO TO 330
GO TO 60
20 OUTWRD=MD.EQ.6
IF (OUTWRD) GO TO 30

```

C

```

C----- MD= 3 OR 7 -----
NVE=IDINT((EMAX-EMIN)/DE+S302)
IF (VCON.LT.(DMAX1(EMAX,EMIN)+S1DM4).AND.
U VCON.GT.(DMIN1(EMAX,EMIN)-S1DM4)) GO TO 40
ASSIGN 220 TO NVC
GO TO 50

```

C

```

C----- MD= 6 -----
30 NVE=IDINT(TWO*DABS((EMAX-EMIN)/DE)+S302)
NVE02=NVE/2
IF (VCON.LT.(EMIN+NVE02*DABS(DE)+S1DM4).AND.
U VCON.GT.(EMIN-NVE02*DABS(DE)-S1DM4)) GO TO 40
ASSIGN 220 TO NVC
GO TO 50

```

```

40 ASSIGN 130 TO NVC
50 ASSIGN 80 TO NCHEMV
   NE=0
60 GO TO NCHEMV, (70,80,170,180)
C----- IF VCON JUST BRACKETED, SET 0 PARAMS TO VALUES FOR FARTHER -----
C      PART OF BRACKET
C
70 EO=E
   DO=DET
   SGNRFO=SGNRF
   ASSIGN 80 TO NCHEMV
   IF (OUTRD) GO TO 110
   GO TO 90
C----- INCREMENT THE SEARCH ENERGY -----
C
80 NE=NE+1
   IF (NE.GT.NVE) GO TO 310
   IF (OUTRD) GO TO 100
C----- MD= 3 OR 7 -----
C
   EO=E
   DO=DET
   SGNRFO=SGNRF
   90 E=E*MIN+DE*DFLOAT(NE-1)
   GO TO 120
C----- MD= 6 (FROM 80) -----
C
   100 EO=EOQ

```

```

DO=DOO
SGRFO=SGRFOO
EO=E
DOO=DET
SGRFOO=SGRFO

```

```

C----- MD= 6 (FROM 70) -----
C
C 110 ED=DE*(NE/2)
      IF (MOD(NE,2).NE.0) ED=-ED
      E=EMIN+ED
120 EMV=E-VCON
      GO TO NVC, (130,220)
C
C THIS SECTION TESTS FOR CLOSENESS OF E TO VCON AND SKIPS AROUND IT -----
C
C 130 IF (DABS(EMV).LT.S1DM4) GO TO 140
      IF (NE.EQ.1) GO TO 220
      IF (VCON.GT.DMAX1(EO,E).OR.VCON.LT.DMIN1(EO,E)) GO TO 220
C----- VCON LIES BETWEEN THIS NE AND THE NEXT --- BRACKET IT BY S1DM4 -----
C
      EMV=DSIGN(S1DM4,EO-VCON)
      E=EMV+VCON
      ASSIGN 220 TO NVC
      ASSIGN 170 TO NCHEMV
      GO TO 220
C
C----- ENERGY THIS NE IS CLOSER THAN S1DM4 TO VCON -----
C
C 140 ASSIGN 220 TO NVC
      IF (NE.EQ.1) GO TO 150
      EMV=DSIGN(S1DM4,EO-VCON)

```

```

E=EMV+VCON
  ASSIGN 180 TO NCHEMV
  GO TO 220
C----- ENERGY ON NE=1 TOO CLOSE TO VCON; ASSUMES THIS IMPLIES MD= 6 -----
C
  150 EMV=DSIGN(S1DM4,DE)
  E=EMV+VCON
  ASSIGN 80 TO NCHEMV
  GO TO 210
C
C----- DO THE FARTHER ENERGY OF THE VCON BRACKET -----
C
  170 ASSIGN 70 TO NCHEMV
  GO TO 190
  180 ASSIGN 80 TO NCHEMV
  190 EMV=-DSIGN(S1DM4,EQ-VCON)
  E=EMV+VCON
C
C----- NO TEST FOR SIGN CHANGE OF DET ACROSS THE VALUES OF E -----
C
  BRACKETING VCON
C
  210 NOTEST=.TRUE.
  GO TO 230
  220 NOTEST=.FALSE.
C
C THIS SECTION EVALUATES ENERGY AND DET AT THE E CORRESPONDING TO NE --
C
  230 IF (E.GT.ZERO) GO TO 60
  CALL SMAT(SGNRF)
  IF (IOFL.EQ.2) CALL OUTPUT(5)
  CALL LINEQ(S,NDIM,NDIMMX,DET,NZERO,NSCALE,MDL)

```

```

ILINEQ=ILINEQ+1
IF (ILINEQ.GT.NLINEQ) GO TO 770
IF (NE.EQ.1) GO TO 260
IF (NSCALE.EQ.NSCALO) GO TO 270
NSC=NSCALO-NSCALE
SCALE=TEN*NSC
IF (SCALE.GT.1.0D20) SCALE=1.0D20
IF (SCALE.LT.-1.0D20) SCALE=-1.0D20
IF (DO.GT.1.0D20) DO=1.0D20
IF (DO.LT.-1.0D20) DO=-1.0D20
DO=DO*SCALE
IF (DOO.LT.-1.0D20) DOO=-1.0D20
IF (DOO.GT.1.0D50) DOO=1.0D50
DOO=DOO*SCALE
260 NSCALO=NSCALE
270 IF (IOFL.EQ.2) CALL OUTPUT(5)
IF (IOGT0) WRITE (6,1520) (XA(NBF),NBF=1,NDIM)
IF (IOGED) WRITE (6,1530) E,DET,SGNRF,NSCALE,NZERO
IF (DET.EQ.ZERO) GO TO 720
IF (DET.EQ.DO.AND.NE-NE.1) NOTEST=TRUE.
IF (NOTEST) GO TO 60

C----- LOOK TO SEE IF THERE WAS A SIGN CHANGE -----
C
C
IF (NE.EQ.1) GO TO 300
IF (DSIGN(ONE,DO)*DET*SGNRF0-SGNRF.LT.ZERO) GO TO 320
GO TO 60
C----- FIRST ENERGY THIS CALL -- SET ALL PARAMS TO 00 -----
C
300 E00=E
DOO=DET
SGRF00=SGNRF
GO TO 60

```

```

310 EMAX=ZERO
    EMIN=ZERO
    RESTAT=.FALSE.
    RETURN
C
C THIS SECTION DISCARDS SINGULARITIES AND INTERPOLATES IN THE
C NE STEP INTERVAL FOR ROOTS OF DET
C
C----- A ROOT OR SINGULARITY OF S HAS BEEN PASSED THROUGH ON THIS NE ----
C {MD=8 BRANCHES HERE IMMEDIATELY FROM CARD 10}
C
320 IF (MD.EQ.3) GO TO 330
    RESTAT=.TRUE.
    RETURN
C
C----- SET HIGHER ENERGY PARAMS TO PL, LOWER ENERGY PARAMS TO MN -----
C
330 IF (E.LT.E0) GO TO 340
    EPL=E
    FAC=SGNRF
    EMN=E0
    DPL=DET
    DMN=D0
    GO TO 350
340 EPL=E0
    FAC=SGNRF0
    EMN=E
    DPL=D0
    DMN=DET
C
C----- STORE PARAMS FOR E AT WHICH SIGN CHANGE WAS NOTED -----
C

```

```

350 ESTOR=E
DSTOR=DET
SGNRFS=SGNRF
C----- PREPARE FOR LINEAR INTERPOLATION -----
C
NCOEF=2
360 IF (DSIGN(ONE,DPL)*DMN.GT.ZERO) GO TO 380
C----- DET HAS CHANGED SIGN BUT RAMF HAS NOT -----
C
HALF=.FALSE.
FAC=ONE
IF (DPL.LT.ZERO) FAC=-ONE
ASSIGN 540 TO NTEST
ASSIGN 570 TO NRP
IF ((DABS(DPL)-DABS(DMN)).LE.ZERO) GO TO 370
E1=EMN
B1=DMN
E2=EPL
D2=DPL
GO TO 390
370 E1=EPL
D1=DPL
E2=EMN
D2=DMN
GO TO 390
C----- RAMF HAS CHANGED SIGN BUT DET HAS NOT: TAKE MIDPT OF INTERVAL ---
C
380 HALF=.TRUE.
ASSIGN 520 TO NTEST
ASSIGN 700 TO NRP

```



```

C----- ZERO SEARCH LOOP -----
C
C
390 DO 700 NTRY=1,NEMAX
    EPREV=E
    IF (HALF) GO TO 420
    IF (NCOEF.LT.3) GO TO 410

C----- QUADRATIC INTERPOLATION -----
C
C
E3M1=E3-E1
E3M2=E3-E2
E1M2=E1-E2
DENOM=E3M1+E3M2+E1M2
DEM1=DMAX1(DABS(E3M1),DABS(E3M2),DABS(E1M2))
TH=DABS(DENOM/E1)/(DEM1+DEM2)
IF (TH.LT.THRESH) GO TO 710
AQ=E1M2*D3+E3M1*D2-E3M2*D1
BQ=-E1M2*(E1+E2)*D3-E3M1*(E3+E1)*D2+E3M2*(E2+E3)*D1
CQ=E1*E2+E1M2*D3+E3*E1+E3M1*D2-E2*E3+E3M2*D1
DISC=BQ*BQ-FOUR*AQ*CQ
IF (DISC.LT.0) GO TO 400
DISC=DSQRT(DISC)
E=(-BQ+DISC)/(AQ+AQ)
IF (E.GT.ENN.AND.E.LT.EPL) GO TO 430
E=(-BQ-DISC)/(AQ+AQ)
IF (E.GT.ENN.AND.E.LT.EPL) GO TO 430

C----- LINEAR INTERPOLATION -----
C
C
400 E=E1-(E2-E1)*D1/(D2-D1)
    IF (E.GT.ENN.AND.E.LT.EPL) GO TO 430

```

```

410 E=EMN-(EPL-EMN)*DMN/(DPL-DMN)
GO TO 430
C----- CHOOSE MIDPOINT OF THE INTERVAL -----
C
420 E=(EPL+EMN)/TWO
GO TO 440
430 IF (NTRY.LT.2) GO TO 440
IF (DABS((E-E1)/E1).GT.THRESH) GO TO 440
GO TO 710
440 EMV=E-VCON
CALL SMAT(SGNRF)
IF (IOFL.EQ.2) CALL OUTPUT(5)
CALL LINEQ(S,NDIM,NDIMX,DET,NZERO,NSCALE,MDL)
ILINEQ=ILINEQ+1
IF (ILINEQ.GT.NLINEQ) GO TO 770
IF (NSCALE.EQ.NSCALO) GO TO 490
NSC=NSCALD-NSCALE
SCALE=TEN**NSC
IF (SCALE.GT.1.0D20) SCALE=1.0D20
IF (SCALE.LT.-1.0D20) SCALE=-1.0D20
IF (DQ.GT.1.0D20) DQ=1.0D20
IF (DQ.LT.-1.0D20) DQ=-1.0D20
IF (DQO.GT.1.0D20) DQO=1.0D20
IF (DQO.LT.-1.0D20) DQO=-1.0D20
IF (DPL.GT.1.0D20) DPL=1.0D20
IF (DPL.LT.-1.0D20) DPL=-1.0D20
IF (DMN.GT.1.0D20) DMN=1.0D20
IF (DMN.LT.-1.0D20) DMN=-1.0D20
DQO=DQ*SCALE
IF (DMN.LT.-1.0D20) DMN=-1.0D20
DQO=DQO*SCALE
DPL=DPL*SCALE
DMN=DMN*SCALE

```

```

DO 470 N=1,NCOEFF
  D(N)=D(N)*SCALE
470 NSCALD=NSCALE
  490 IF (IOFL.EQ.2) CALL OUTPUT(5)
  IF (IOGT0) WRITE (6,1520) (XA(NBF),NBF=1,NDIM)
  IF (IOGE0) WRITE (6,1540) EPL,DPL,DET,SGNRF,NSCALE,E,EMN,DMN
  GO TO NREST, (520,540)
520 IF (DET*DPL.GT.ZERO) GO TO 530
  ASSIGN 360 TO NRP
  IF (FAC*SGNRF) 550,560,560
530 IF (FAC*SGNRF) 560,550,550
540 IF (IOGT0) WRITE (6,1520) (EN(I),D(I),I=1,3)
  IF (DET*FAC) 560,720,550
550 EPL=E
  DPL=DET
  GO TO NRP, (360,570,700)
560 EMN=E
  DMN=DET
  GO TO NRP, (360,570,700)
570 DO 600 I=1,NCOEFF
  IP1=I+1
  IF (IP1.GT.NCOEFF) GO TO 590
  DO 580 J=IP1,NCOEFF
  IF ((EN(I)-EN(J))*(D(I)-D(J))*FAC.LT.ZERO) GO TO 610
580 CONTINUE
590 IF ((EN(I)-E)*(D(I)-DET)*FAC.LT.ZERO) GO TO 610
600 CONTINUE
  GO TO 630
C----- DET(E) IS GREATER IN ABSOLUTE VALUE THAN ONE OF THE E'S FROM -----
C WHICH IT WAS INTERPOLATED, ON THE SAME SIDE OF ZERO ; IE, WE
C HAVE INTERPOLATED TO A PEAK. TAKE MIDPT OF INTERVAL AGAIN
C

```

```

610 HALF=.TRUE.
    NCOEF=2
    IF ((DABS(DPL)-DABS(DMN)).GE.ZERO) GO TO 620
    E1=EPL
    D1=DPL
    E2=EMN
    D2=DMN
    GO TO 700
620 E2=EPL
    D2=DPL
    E1=EMN
    D1=DMN
    GO TO 700
630 DO 640 I=1,NCOEF
    IF (DABS(DET).GT.DABS(D(I))) GO TO 640
    KLESS=I
    GO TO 660
640 CONTINUE
    IF (NCOEF.LT.3) GO TO 650
    HALF=.TRUE.
    GO TO 700
650 NCOEF=NCOEF+1
    EN(NCOEF)=E
    D(NCOEF)=DET
    HALF=.FALSE.
    GO TO 700
C----- FIT NEWLY INTERPOLATED E INTO ITS PLACE IN THE ABS(DET) RANKING -
C      AND DISCARD E POINTS WHOSE MAGNITUDE IS GREATER THAN THE 3RD.
C
660 HALF=.FALSE.
    KLESS=3-KLESS

```

```

IF (KLESS.NE.0) GO TO 670
KRP=3
GO TO 690
670 DO 680 I=1,KLESS
    KRP=4-I
    D(KRP)=D(KRP-1)
    680 EN(KRP)=EN(KRP-1)
    690 D(KRP+1)=DET
    EN(KRP+1)=E
    NCOEF=MINQ(NCOEF+1,3)
    700 CONTINUE
C
C----- END OF ZERO SEARCH LOOP -----
C
710 IF (MD.EQ.3) GO TO 730
    EMAX=SPLE
    EMIN=EMN
    E=E1
    IF (DABS((EPREV-E)/E).LT.THRESH.OR.KONSW.NE.1) GO TO 770
    EMV=E-VCON
    CALL SMAT(SGNRF)
    CALL LINEQ(S,NDIM,NDIMMX,DET,NZERO,NSCALE,MDL)
    ILINEQ=ILINEQ+1
    720 RESTRT=.FALSE.
    RETURN
    730 E=ESTOR
    DET=DDSTOR
    SGNRF=SGNRF$
    GO TO 60
C
C----- MD=9 : ASSUME EMIN IS A ZERO OF SECULAR DETERMINANT -----
C

```

```

740 E=EMIN
    EMV=E-VCON
    RESTRT=.FALSE.
    CALL SMAT(SGNRF)
    IF (IOFL.EQ.2) CALL OUTPUT(5)
    CALL LINEQ(S,NDIM,NDIMX,DET,NZERO,NSCALE,NDL)
    IF (IOGTO) WRITE (6,1520) (XA(NBF),NBF=1,NDIM)
    IF (IOGEO) WRITE (6,1530) E,DET,SGNRF,NSCALE,NZERO
770 CONTINUE
    RETURN
C
1500 FORMAT (/, RESTART IN EIGEN NOT POSSIBLE',10(' *****'))
1520 FORMAT (/(1PD1013.4))
1530 FORMAT (' E =',1PD16.7,5X,'DET=',1PD16.7,5X,'SGNRF=',0PF4.1,5X,
    U 'SCALE FACTOR=10**',I3,5X,'NPOS=',I3)
1540 FORMAT (/, E+='',1PD16.7,5X,'D+ =',1PD16.7,25X,
    U 'DET=',1PD16.7,5X,'SGNRF=',0PF4.1,5X,'SCALE FACTOR=10**',
    U I3,10X,'E =',1PD16.7, ' E =',1PD16.7,5X,'D= ',1PD16.7/)
    END
C
SUBROUTINE CGCSET(MXFCT)
C
C*****
C
C CALCULATES FACTORIALS TO BE USED BY CGC IN EVALUATING THE
C CLEBSCH-GORDAN COEFFICIENTS. MXFCT MUST BE GREATER THAN OR EQUAL
C TO THE MAX NDN(1) IN FUNCTION CGC (IE, 2*(MAX COUPLED L)+1)
C
C CALLED BY: SETUP(IN SYMM)
C
C*****
C
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

```

```

COMMON/FCTRLS/FAC(21),IXP(21)
DATA ONE,S1DP2/1.000,1.002/

IXP(1)=0
FAC(1)=ONE
IXSET=0
FACTNP=ONE
DO 20 I=1,MXECT
  FACTMP=DFLOAT(I)*FACTMP
  IF (FACTMP.LT.S1DP2) GO TO 10
  FACTMP=FACTMP/S1DP2
  IXSET=IXSET+2
10 FAC(I)=FACTMP
20 IXP(I)=IXSET
  END

FUNCTION CGC(L1,L2,L3,M1,M2)
C*****
C
C      CLEBSCH-GORAN COEFFICIENTS: CALCULATED ACCORDING TO THE
C      EXPLICIT EXPRESSION, ROSE Eq. 3.18
C
C      CALLED BY: SETUP(IN SYMM)
C*****
C
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      DIMENSION NUM(5),NDN(5)
C      COMMON/FCTRLS/FAC(21),IXP(21)
C      DATA ZERO,ONE,TEN/0.000,1.000,10.000/

```

```

C----- CALCULATE ARGUMENTS OF COEFFICIENT FACTORIALS -----
C
      M3=M1+M2
      NUM(1)=L3+L1-L2
      NUM(2)=L3-L1+L2
      NUM(3)=L1+L2-L3
      NUM(4)=L3+M3
      NUM(5)=L3-M3
      NDN(1)=L1+L2+L3+1
      NDN(2)=L1-M1
      NDN(3)=L1+M1
      NDN(4)=L2-M2
      NDN(5)=L2+M2

C----- CHECK TRIANGLE AND PROJECTION CONDITIONS -----
C
      DO 10 I=1,5
      IF (NUM(I).LT.0.OR.NDN(I).LT.0) GO TO 80
      10 CONTINUE

C----- CALCULATE FACTORIAL PRODUCT IN SANT FACTOR -----
C
      N=5
      FF=ONE
      IXSUM=0
      DO 50 NTERM=1,2
      DO 30 I=1,N
      IF (NUM(I).EQ.0) GO TO 20
      FF=FF*FAC(NUM(I))
      IXSUM=IXSUM+IXP(NUM(I))
      20 IF (NDN(I).EQ.0) GO TO 30
      FF=FF/FAC(NDN(I))

```



```

IXSUM=IXSUM-IXP(NDN(I))
30 CONTINUE
  IF (NTERM.EQ.2) GO TO 50
  IXSUM=IXSUM/2
  FF=DSQRT(DFLOAT(2*L3+1)*FF)

C----- COMPUTE FACTORIAL ARGS FOR 1ST TERM OF SUM FACTOR -----
C
  NMIN=MAX0(0,L2+M3-L1)
  NUM(1)=L2+L3+M1-NMIN
  NUM(2)=L1-M1+NMIN
  NUM(3)=0
  NDN(1)=NMIN
  IF (NMIN.EQ.0) NDN(1)=L1-L2-M3
  NDN(2)=L3-L1+L2-NMIN
  NDN(3)=L3+M3-NMIN
  N=3
50 CONTINUE
  IF (MOD(NMIN+L2+M2,2).EQ.0) GO TO 60
  FF=-FF
60 FF=FF*TEN**IXSUM
  CGC=FF
  NMAX=MIN0(L3-L1+L2,L3+M3)
  IF (NMIN.GE.NMAX) RETURN
  NMIN=NMIN+1
  NUM1=L1-M1
  NUM2=L3-L1+L2+1
  NUM3=L3+M3+1
  NDN1=L1-L2-M3
  NDN2=L2+L3+M1+1
  DO 70 NU=NMIN,NMAX
  FF=-FF*((DFLOAT((NUM1+NU)*(NUM2-NU)*(NUM3-NU)))

```

```

      U      /DFLOAT(NU*(NU+NDN1)*(NDN2-NU)))
70 CGC=CGC+FF
   RETURN
80 CGC=ZERO
   RETURN
   END

C      FUNCTION GAUNTC(L1,L2,L3,M1,M2,M3)
C*****
C      CALCULATES INTEGRAL OF THE PRODUCT OF THREE REAL SPHERICAL
C      HARMONICS OF COSINE TYPE -- M1,M2,M3.GE. ZERO.
C*****
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      DATA ZERO,SQR2,PI4/O.DD0,1.414213562373095D0,12.56637061435916D0/
C
C      NZO=0
C      IF (M1.EQ.0) NZO=NZO+1
C      IF (M2.EQ.0) NZO=NZO+1
C      IF (M3.EQ.0) NZO=NZO+1
C      IF (NZO.EQ.3) GO TO 30
C      IF (M1+M2.NE.M3) GO TO 10
C
C----- CASE OF M1+M2=M3 -----
C
C      GAUNTC=DSQRT(DFLOAT((L1+L1+1)*(L2+L2+1))/(PI4*DFLOAT(L3+L3+1)))
C      U      *CGC(L1,L2,L3,0,0)*CGC(L1,L2,L3,M1,M2)
C      IF (NZO.EQ.0) GAUNTC=GAUNTC/SQR2
C      RETURN
10 IF (M3+M1.NE.M2) GO TO 20

```



```

C
C      CALLED BY: ESRCH,SCF
C
C*****
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      COMMON/APARMS/RS(40),NEQ(40),LCORE(40),Z(40),
C      U NZ(40),NSYMBL(40)
C      COMMON/COORDS/XV(40),YV(40),ZV(40)
C      COMMON/CORERO/ROCORE(150,2)
C      COMMON/COUNTR/ILINEQ,NLINEQ,ARGTOL,MATZER
C      COMMON/DIMENS/NUATOM,NDIM,NBFLS,NNS,ICORE,NAT,NDAT,NSPINS,
C      U NOUT,IOFL,IN,NACORE
C      COMMON/MAXDIM/MATMX,NDATMX,NSDATM,NDIMMX,NSTSMX,NCOMPH,NBFLMX,
C      U NLABMX,NCOFMX,INDEXX,IYLMX,IYLMMX,NCORMX
C      COMMON/MESHCH/VCONS(2),KPLACE(40),KMAX(40),JCHG(10,16),H(16)
C      COMMON/RADMSH/R(150,1)
C      COMMON/RADPOT/V(150,1)
C      COMMON/WATSON/RADWAT,RADION,QION,KION
C      COMMON/XALPHS/EXFACT(40),EXFACO,FAC1
C      DATA ZERO,ONE,TWO/D,0.0D0,1.0D0,2.0D0/
C      DATA KTAPE/10/
C
C----- READ CARD 1B, CARDS 2, AND CARD 3A -----
C
C      READ (5,500) IOFL,RADION,QION,RADWAT
C      READ (3,520) NAT,NDAT,NOUT,IN,EXFACO,NSPINS,NACORE
C      DO 10 NA=1,NAT
C      10 LCORE(NA)=0
C      IF (NAT.GT.NATMX) GO TO 140
C      IF (NDAT.GT.NDATMX).GO TO 150
C      IF (NSPINS.GT.NSDATM) GO TO 160
C      FACT=DFLOAT(NSPINS)

```

```

IF (EXFACD.EQ.ZERO) EXFACD=ONE
IF (MOUT.EQ.O) WRITE (6,530) NAT
IF (MOUT.NE.B) WRITE (6,540) NAT
IF (IN.EQ.2) GO TO 20
IF (IN.EQ.3) GO TO 90
WRITE (6,550)
STOP

C----- READ INPUT DATA FROM CARDS -----
C
20 DO 80 NA=1,NAT
   READ (5,560) NSYMBL(NA),NEQ(NA),NZ(NA),KMAX(NA),
   U,KPLACE(NA),XV(NA),YV(NA),ZV(NA),RS(NA),EXFACT(NA)
   Z(NA)=DFLOAT(NZ(NA))
   IF (EXFACT(NA).EQ.ZERO) EXFACT(NA)=ONE
   IF (NEQ(NA).NE.O) GO TO 80
   READ (5,570) (ICHS(I,NA),I=1,10)
   KMX=KMAX(NA)
   DO 30 K=1,KMX,5
      KCARD=MIND(KMX,K+4)
      30 READ (5,580) (R(I,NA),I=K,KCARD)
      HCONA=R(2,NA)-R(1,NA)
      NS=NA
      DO 50 ISPIN=1,NSPINS
         DO 40 K=1,KMX,5
            KCARD=MIND(KMX,K+4)
            40 READ (5,580) (V(I,NS),I=K,KCARD)
            50 NS=NS+NDAT
            80 CONTINUE
            READ (5,580) (VCONS(ISPIN),ISPIN=1,NSPINS)
            GO TO 110

```

```

C----- READ INPUT DATA FROM KTAPE -----
C
90 DO 100 NA=1,NAT
   READ (KTAPE) NSYMBL(NA),NEQ(NA),NZ(NA),KMAX(NA),
   U KPLACE(NA),XV(NA),YV(NA),ZV(NA),RS(NA),EXFACT(NA)
   Z(NA)=DFLOAT(NZ(NA))
   IF (EXFACT(NA).EQ.ZERO) EXFACT(NA)=ONE
   IF (NEQ(NA).NE.O) GO TO 100
   NBIG=(NSPINS-1)*NDAT+NA
   KMX=KMAX(NA)
   READ (KTAPE) (ICHG(I,NA),I=1,10),(R(I,NA),I=1,KMX),
   U ((V(I,NS),I=1,KMX),NS=NA,NBIG,NDAT)
   H(NA)=R(2,NA)-R(1,NA)
100 CONTINUE
   READ (KTAPE) (VCONS(ISPIN),ISPIN=1,NSPINS)
110 WRITE (6,590)
   WRITE (6,600) (NA,NSYMBL(NA),NZ(NA),XV(NA),YV(NA),ZV(NA),RS(NA),
   U NEQ(NA),EXFACT(NA),NA=1,NAT)
   WRITE (6,610)
   KION=0
   IF (RADION.EQ.ZERO) RETURN
   KION=KPLACE(1)
   IF (RADION.EQ.RS(1)) RETURN
   KMX=KMAX(1)
   DO 120 K=1,KMX
   IF (RADION.GT.R(K,1)) GO TO 120
   KION=K
   IF ((R(K,1)+R(K-1,1)-TWO*RADION).GT.ZERO) KION=K-1
   RETURN
120 CONTINUE
   RETURN
140 WRITE (6,620) NAT
   STOP

```

```

150 WRITE (6,630) NDATA
    STOP
160 NSDAT=NSPINS*NDAT
    WRITE (6,640) NSDAT
    STOP
C
500 FORMAT (15,3F10.5)
520 FORMAT (4I5,F10.8,2I5)
530 FORMAT (//38X,'NUMBER OF CENTERS=',I2,' NO OUTER SPHERE',//)
540 FORMAT (//38X,'NUMBER OF CENTERS=',I2,' OUTER SPHERE AT '
      U  , 'CENTER 1',//)
550 FORMAT ( , IN=1 SECTION HAS BEEN DELETED FROM THIS VERSION')
560 FORMAT (A4,3I2,2I4,5F11.8)
570 FORMAT (10I5)
580 FORMAT (1P5014.7)
590 FORMAT (T53,'POSITION'/30X,'ATOM NO.',4X,'X',9X,'Y',9X,'Z',8X,
      U  'RADIUS',4X,'EQ',5X,'X-ALPHA'//)
600 FORMAT (26X,I2,A6,I6,4F10.4,I6,F12.5)
610 FORMAT (46X,6('*****'))//
620 FORMAT (//, DIMENSION NAT='I5', IS TOO LARGE')
630 FORMAT (//, DIMENSION NDATA='I5', IS TOO LARGE')
640 FORMAT (//, DIMENSION NSDAT='I5', IS TOO LARGE')
    END
C
      SUBROUTINE INTEGR(F,R,KMX,ICHG,A,ND)
C
C*****
C
      INTEGRATES FUNCTION F ON 1-D MESH R BY QUADRATURES, STORES
      PARTIAL INTEGRALS (INTEGRALS UP TO R(K)) IN A.
      SEE: K S KUNZ, NUMERICAL ANALYSIS EQ. 7-36 FF
C

```

```

C      MODES:
C      MD=1, INTEGRATION STARTS AT R=0 AND A IS NOT REVERSED.
C      MD=2, INTEGRATION STARTS AT FIRST MESH POINT AND MEMBERS
C            OF ARRAY A ARE SUBTRACTED FROM A(KMAX); A BECOMES THAT
C            FRACTION OF THE INTEGRAL BEYOND R(K) -
C      MD=3, INTEGRATION STARTS AT FIRST MESH POINT AND A NOT REVERSED.
C*****
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      DIMENSION F(1),R(1),ICHG(10),A(1)
C      DATA S720,S646,S456,S366,S264,S251,S106,S74,S30,S25,S24,
C            S19,S11,S10,S9,S7,S6,S5,S4,S2
C      U      /720.00,646.00,456.00,346.00,264.00,251.00,106.00,74.00,
C      U      30.00,25.00,24.00,19.00,11.00,10.00,9.00,7.00,6.00,5.00,
C      U      4.00,2.00/
C      DATA ZERO/0.000/
C
C      H=R(2)-R(1)
C      IF (MD.NE.1) GO TO 10
C
C----- BEGIN INTEGRATION AT ZERO (FUNCTION MUST =0 AT 0) -----
C
C      KO=0
C      FO=ZERO
C      GO TO 20
C
C----- BEGIN INTEGRATION AT FIRST MESH POINT -----
C
C      10 KO=1
C         A(1)=ZERO
C         FO=F(1)
C      20 N=1

```



```

      KM3 =KO+1
      KM2 =KO+2
      KM1 =KO+3
      KFST=KO+4

C----- QUADRATURE FORMULAS Q41(0),Q41(1),Q41(2) FOR 1ST 3 PTS -----
C
      A(KM3)=H*(S251*FD+S646*F(KM3)-S264*F(KM2)+S106*F(KM1)
      U   -S19*F(KFST))/S720
      A(KM2)=A(KM3)+H*(-S19*FD+S346*F(KM3)+S456*F(KM2)-S74*F(KM1)
      U   +S11*F(KFST))/S720
      A(KM1)=A(KM2)+H*(S11*FD-S74*F(KM3)+S456*F(KM2)+S346*F(KM1)
      U   -S19*F(KFST))/S720

C----- MAIN PART OF INTEGRATION: Q31(2) -----
C
      30 KLST=MIND(ICHG(N),KMX)
      DO 40 K=KFST,KLST
      A(K)=A(KM1)+H*(S9*F(K)+S19*F(KM1)-S5*F(KM2)+F(KM3))/S24
      KM3=KM2
      KM2=KM1
      KM1=K
      40 CONTINUE

C----- IF MESH INTERVAL HAS JUST CHANGED, SPECIAL FORMULAS -----
C
      (WHICH WORK ONLY FOR DOUBLING OF THE INTERVAL): K=KLST+1 HERE
C
      IF (KLST.EQ.KMX) GO TO 50
      H=H+H
      A(K)=A(KM1)+H*(S2*F(K)+S7 *F(KM1)-S4*F(KM2)+F(KM3))/S6
      IF (K.EQ.KMX) GO TO 50
      KP1=K+1

```

```

A(KP1)=A(K)+H*(S11*F(KP1)+S25*F(K)-S10*F(KM1)+S4*F(KM2))/S30
IF (KP1.EQ.KMX) GO TO 50
KM3= KLST
KM2= K
KM1= KP1
KFST=KP1+1
N=N+1
GO TO 30
50 CONTINUE
IF (MOD(MD,2).NE.0) RETURN
C----- IF MD IS EVEN, REVERSE A -----
C
DO 60 K=1,KMX
60 A(K)=A(KMX)-A(K)
RETURN
END
C
SUBROUTINE INTERP(R,P,N,RS,PS,DPS,DERIV)
C*****
C
C      INTERPOLATES FUNCTION P ON THE 1-D MESH R BY NEWTONIAN DIVIDED
C      DIFFERENCES. SEE: APOSTOL V.2, EQ.8-60.
C      RS IS THE PT TO BE INTERPOLATED,PS IS THE INTERPOLATED VALUE
C      OF P AT RS.
C      DIF MUST BE DIMENSIONED .GE. N, # INTERP POINTS.
C
C      CALLED BY: NRMLIZ,SCF,TMAT,VGEN
C*****
C
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C*****

```

```

LOGICAL DERIV,NODRIV
DIMENSION R(1),P(1),DIF(7),R1(7)
DATA ZERO,ONE/0.000,1.000/

```

C

```

NODRIV=.NOT.DERIV
PS=P(1)
DPS=ZERO
RPROD=ONE
NM1=N-1

```

C

```

C----- ZEROth ORDER DIFFERENCES -----

```

C

```

DO 10 I=1,N
  IF (RS.EQ.R(I)) GO TO 50
  10 DIF(I)=P(I)

```

C

```

C----- CYCLE OVER DIFFERENCE ORDERS -----

```

C

```

DO 40 I=1,NM1
  NM1=N-I
  IND=I+1

```

C

```

C----- COMPUTE 1 TH ORDER DIFFERENCES & PACK IN LOWEST (N-I) OF DIF -----

```

C

```

DO 20 J=1,NMI
  JP1=J+1
  DIF(J)=(DIF(J)-DIF(JP1))/(R(J)-R(IND))
  20 IND=IND+1
  RPROD=RPROD*(RS-R(I))
  RADD=RPROD*DIF(1)
  IF (NODRIV) GO TO 40
  --DO 30 K=1,I

```

```

30 DPS=DPS+RADD/(RS-R(K))
40 PS=PS+RADD
  RETURN

```

C----- THIS SECTION EXECUTED IF RS=R(I): (N-2)ND ORDER INTERP -----  
C

```

50 J=1
  DO 70 I=1,N
    IF (RS.EQ.R(I)) GO TO 60
    DIF(J)=P(I)
    R1(J)=R(I)
    J=J+1
  GO TO 70
60 PS=P(I)
  IF (NODRIV) RETURN
70 CONTINUE
  NM2=N-2
  DO 100 I=1,NM2
    NMI=NM1-I
    IND=I+1
    DO 80 J=1,NMI
      JP1=J+1
      DIF(J)=(DIF(J)-DIF(JP1))/(R1(J)-R1(INB))
80 IND=IND+1
      RPROD=RPROD+(RS-R1(I))
      RADD=RPROD*DIF(1)
      DO 90 K=1,I
90 DPS=DPS+RADD/(RS-R1(K))
100 CONTINUE
  RETURN
  END

```

C SUBROUTINE JACOBI(A,R,N,NV)  
C



```

IQ=IQ+N
DO 10 I=1,N
IJ=IQ+I
R(IJ)=ZERO
IF (I.NE.J) GO TO 10
R(IJ)=ONE
10 CONTINUE

20 ANORM=ZERO
DO 30 I=1,N
DO 30 J=I,N
IF (I.EQ.J) GO TO 30
IA=I+(J+J-J)/2
ANORM=ANORM+A(IA)*A(IA)
30 CONTINUE
IF (ANORM.LE.D) GO TO 200
ANORM=SQRT2*DSQRT(ANORM)
ANRMX=ANORM*RANGE/XN

```

```

C----- INITIALIZE INDICATORS & COMPUTE THRESHOLD, THR -----
C
C

```

```

IND=0
THR=ANORM
40 THR=THR/XN
50 L=1
60 M=L+1

```

```

C----- COMPUTE SIN AND COS -----
C
C
70 MQ=(M*M-M)/2
IQ=(L*L-L)/2

```

```

LM=L+MQ
IF (DABS(A(LM)-THR).LT.0) GO TO 160
IND=1
LL=L+LQ
MM=M+MQ
X=(A(LL)-A(MM))*HALF
Y=-A(LM)/DSQRT(A(LM)*A(LM)+X*X)
IF (X.GE.0) GO TO 80
Y=-Y
80 SINX=Y/DSQRT(TWO*(ONE+(DSQRT(ONE-Y*Y))))
SINX2=SINX*SINX
COSX2=ONE-SINX2
COSX=DSQRT(COSX2)
SINC=SINX*COSX
C----- ROTATE L AND M COLUMNS -----
C
ILQ=N*(L-1)
IMQ=N*(M-1)
DO 150 I=1,N
IQ=(I-I)/2
IF (I.EQ.L) GO TO 140
IF (I-M) 90,140,100
90 IM=I+MQ
GO TO 110
100 IM=M+IQ
110 IF (I.GT.L) GO TO 120
IL=I+LQ
GO TO 130
120 IL=L+IQ
130 X=A(IL)*COSX-A(IM)*SINX
A(IM)=A(IL)*SINX+A(IM)*COSX
A(IL)=X

```

```

140 IF (MV.EQ.1) GO TO 150
ILR=ILQ+I
IMR=IMQ+I
X=R(ILR)*COSX-R(IMR)*SINX
R(IMR)=R(ILR)*SINX+R(IMR)*COSX
R(ILR)=X
150 CONTINUE
X=TWO*A(LM)*SINCS
Y=A(LL)*COSX2+A(MM)*SINX2-X
X=A(LL)*SINX2+A(MM)*COSX2+X
A(LM)=(A(LL)-A(MM))*SINCS+A(LM)*(COSX2-SINX2)
A(LL)=Y
A(MM)=X
C----- TESTS FOR COMPLETION -----
C----- TEST FOR M= LAST COLUMN -----
160 IF (M.EQ.N) GO TO 170
M=M+1
GO TO 70
C----- TEST FOR L=SECOND FROM LAST COLUMN -----
170 IF (L.EQ.(N-1)) GO TO 180
L=L+1
GO TO 60
180 IF (IND.NE.1) GO TO 190
IND=0
GO TO 50
C----- COMPARE THRESHOLD WITH FINAL NORM -----

```



```

C      190 IF (THR-GT.ANRMX) GO TO 40
C
C----- SORT EIGENVALUES AND EIGENVECTORS -----
C
C      200 IQ=-N
C          DO 220 I=1,N
C              IQ=IQ+N
C              LL=I+(I*I-I)/2
C              JQ=N*(I-2)
C              DO 220 J=I,N
C                  JQ=JQ+N
C                  MM=J+(J*J-J)/2
C                  IF (A(LL).GE.A(MM)) GO TO 220
C                  X=A(LL)
C                  A(LL)=A(MM)
C                  A(MM)=X
C                  IF (MV-EQ.1) GO TO 220
C              DO 210 K=1,N
C                  ILR=IQ+K
C                  IMR=JQ+K
C                  X=R(ILR)
C                  R(ILR)=R(IMR)
C              210 R(IMR)=X
C              220 CONTINUE
C              RETURN
C              END
C
C      SUBROUTINE LINEQ(A,N,MDET,NZERO,NSCALE,MDL)
C
C*****
C

```

```

C      CALCULATES DET AND SOLUTION VECTOR OF MATRIX A (DIMENSION N,
C      MAXIMUM DIMENSION M) BY GAUSSIAN ELIMINATION WITH FULL PIVOING.
C      THE PIVOT-COLUMN MULTIPLICATIONS ARE NOT PERFORMED.
C
C      CALLED BY: EIGEN,ESRCH
C
C*****
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      DIMENSION A(M,M),XB(60),KARRAY(60)
C      COMMON/EVECTS/XA( 1)
C      DATA ZERO,SIDMS,ONE,SIDP5/O.DDQ,1.0D-5,1.0DQ,1.0D5/
C
C      IF (MDL.EQ.1) GO TO 125
C      NZERO=1
C      NSCALE=0
C      DO 10 KR=1,N
C      10 KARRAY(KR)=KR
C      DET=ONE
C      IF (N.EQ.1) GO TO 85
C      NM1=N-1
C
C----- CYCLE OVER COLUMNS OF MATRIX -----
C
C      DO 80 J=1,NM1
C      BIG=DABS(A(J,J))
C      KRBIG=J
C      KCBIG=J
C
C----- SEARCH FOR LARGEST ELEMENT IN COLUMNS J-N, ROWS J-N: -----
C      USE THIS AS THE PIVOT
C
C      DO 20 KC=J,N

```

```

DO 20 KR=J,N
IF (DABS(A(KR,KC)).LE.BIG) GO TO 20

```

```

KRBIG=KR

```

```

KCBIG=KC

```

```

BIG=DABS(A(KR,KC))

```

```

20 CONTINUE

```

```

IF (KCBIG.EQ.J) GO TO 40

```

```

C----- INTERCHANGE COLUMNS SAVING INFORMATION IN KARRAY -----

```

```

DO 30 KR=1,N

```

```

BIG=A(KR,KCBIG)

```

```

A(KR,KCBIG)=A(KR,J)

```

```

30 A(KR,J)=BIG

```

```

KR=KARRAY(J)

```

```

KARRAY(J)=KARRAY(KCBIG)

```

```

KARRAY(KCBIG)=KR

```

```

DET=-DET

```

```

40 IF (KRBIG.EQ.J) GO TO 60

```

```

C----- INTERCHANGE ROWS -----

```

```

DO 50 KC=1,N

```

```

BIG=A(KRBIG,KC)

```

```

A(KRBIG,KC)=A(J,KC)

```

```

50 A(J,KC)=BIG

```

```

DET=-DET

```

```

60 JP1=J+1

```

```

C----- GAUSSIAN ELIMINATION STEP -----

```

```

DO 80 I=JP1,N

```

```

IF (A(I,J).EQ.0) GO TO 80

```

```

R=A(I,J)/A(J,J)
DO 70 L=JP1,N
70 A(I,L)=A(I,L)-R*A(J,L)
80 CONTINUE

```

C----- CALCULATE DETERMINANT -----

```

85 DO 110 I=1,N
IF (DET.GT.1.0D20) DET=1.0D20
IF (DET.LT.-1.0D20) DET=-1.0D20
DET=DET*A(I,I)
90 IF (DABS(DET).LT.S10P5) GO TO 100
DET=DET*S1DM5
NSCALE=NSCALE+5
GO TO 90

```

```

100 IF (DABS(DET).GT.S10M5) GO TO 110
IF (DET.EQ.0) GO TO 170
DET=DET*S1DP5
NSCALE=NSCALE-5
GO TO 100

```

```

110 CONTINUE
IF (NSCALE.EQ.0) GO TO 120
IF (IABS(NSCALE).GT.15) GO TO 120
DET=DET*S1DP5*(NSCALE/5)
NSCALE=0

```

```

120 CONTINUE
IF (MDL.EQ.0) RETURN

```

C----- BACK SUBSTITUTE TO FIND SOLUTION VECTOR -----

```

125 IF (N.EQ.1) GO TO 160
XB(N)=ONE

```

```

NMI=N-1
DO 140 I=1,NMI
  NMI=N-I
  XB(NMI)=ZERO
  NMIP1=NMI+1
  DO 130 J=NMIP1,N
    130 XB(NMI)=XB(NMI)-A(NMI,J)*XB(J)
  140 XB(NMI)=XB(NMI)/A(NMI,NMI)
  DO 150 I=1,N
    K=KARRAY(I)
    150 XA(K)=XB(I)
    IF (A(N,N).LT.0) NZERO=-1
    RETURN
  160 XA(1)=ONE
  170 CONTINUE
  RETURN
END

C
C      SUBROUTINE LLINEQ(DET,NZERO,NSCALE,IPRINT)
C*****
C      DIAGONALIZES MATRIX A WITH JACOBI SUBROUTINE: FINDS SMALLEST
C      ABSMAG EIGENVALUE EIG AND ITS EIGENVECTOR X, AND DET OF A
C
C      CALLED BY: ESRCH
C      CALLS   : JACOBI
C*****
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      DIMENSION ROOT( 6D),R(183D)

```

```

COMMON/DIMENS/IDUM,NDIM
COMMON/EVECTS/XA( 1)
COMMON/MAXDIM/NDUM(3),NDIMMX
COMMON/SECULR/S( 1)
DATA ZERO,SIDMS,ONE,SIDP5/0.000,1.0D-5,1.000,1.0D5/

```

```

NZERO=0
NSCALE=0
DET=ONE
IF (NDIM.EQ.1) GO TO 35
IF (IPRINT.NE.1) GO TO 20

```

```

C----- PRINT MATRIX TO BE DIAGONALIZED -----

```

```

C
WRITE (6,500)
MM1=NDIMMX-1
K=-MM1
DO 10 I=1,NDIM
  K=K+NDIMMX
  KX=K+MM1
  WRITE (6,510) (S(J),J=K,KX)
10 WRITE (6,530)
20 K1=0

```

```

C----- SETUP MATRIX COLUMNWISE, UPPER PACKED TRIANGULAR FORM -----

```

```

DO 30 J=1,NDIM
  MJM1=NDIMMX*(J-1)
  DO 30 I=1,J
    K1=K1+1
    K2=MJM1+I
30 S(K1)=S(K2)
CALL JACOBI(S,R,NDIM,0)
K=0

```

```

35 DO 40 I=1,NDIM
   K=K+1
40 ROOT(I)=S(K)
C----- FIND EIGENVALUE CLOSEST TO ZERO -----
C
   EIG=DABS(ROOT(1))
   KEIG=1
C----- CALCULATE DETERMINANT -----
C
   DO 80 I=1,NDIM
     IF (DET.GT-1.0D20) DET=1.0D20
     IF (DET.LT.-1.0D20) DET=-1.0D20
     DET=DET*ROOT(I)
     IF (ROOT(I).LT.ZERO) NZERO=NZERO+1
50 IF (DABS(DET).LT.S10P5) GO TO 60
   DET=DET*S10M5
   NSCALE=NSCALE+5
   GO TO 50
60 IF (DABS(DET).GT.S10M5) GO TO 70
   IF (DET.EQ.ZERO) GO TO 70
   DET=DET*S10P5
   NSCALE=NSCALE-5
   GO TO 60
70 IF (DABS(ROOT(1)).GE.EIG) GO TO 80
   EIG=DABS(ROOT(1))
   KEIG=I
80 CONTINUE
C----- PICK OUT EIGENVECTOR OF EVALUE EIG -----
C
   K=(KEIG-1)*NDIM
   DO 90 I=1,NDIM

```

```

K=K+1
90 XA(I)=R(K)
   IF (NSCALE-ER.D) GO TO 100
   IF (IABS(NSCALE).GT.15) GO TO 100
   DET=DET*S1DPS*(NSCALE/5)
   NSCALE=0
100 IF (IPRINT.LE.0) GO TO 110
    WRITE (6,520) EIG
    WRITE (6,510) (XA(I),I=1,NDIM)
    WRITE (6,540) (ROOT(I),I=1,NDIM)
110 CONTINUE
    RETURN

C
500 FORMAT (/, ' INITIAL MATRIX' ,/)
510 FORMAT (1P8D16.7)
520 FORMAT (/, ' DIAGONALIZATION OF X-ALPHA LINEAR EQUATIONS: ',
           U, ' SMALLEST EIGENVALUE=',1PD16.7, ' WITH EIGENVECTOR'//)
530 FORMAT (5X/)
540 FORMAT (/, ' EIGENVALUE SPECTRUM: ',/(1P8D16.7))
    END

C
SUBROUTINE NRMLIZ(QINT)
C
C*****
C CALCULATES THE AVERAGE CHARGE DENSITY FOR A SET OF DEGENERATE
C STATES WHICH FORM A BASIS FOR A REP OF A MOLECULAR SYMMETRY
C GROUP, GIVEN ONE OF THESE STATES (COLUMNS OF THE REP)
C NORMALIZES THE WAVE FUNCTION AND THE CHARGE DENSITY; Q AND RHO
C ARE NORMED IN CARD 80 W/ (1/KTAU) INSTEAD OF SUM CN**2.
C
C CALLED BY: ESRCH,SCF
C

```





```

CALL SMAT(SCNRF)
C----- PRINT ENERGY & NORM PARAMS, S-MATRIX FOR THIS SET OF STATES -----
C
C IF (IOFL.EQ.2) CALL OUTPUT(6)
C----- CALCULATE INTERSPHERE CHARGE -----
C
DO 30 NBF1=1,NDIM
DO 30 NBF2=1,NDIM
30 QINT=QINT+XA(NBF2)*S(NBF2,NBF1)*XA(NBF1)
QINT=QINT/(TWO*KK**3)
IF (.NOT.ELTV) QINT=-QINT
IF (QINT.GE.ZERO) GO TO 40
WRITE (6,500) QINT
QINT=ZERO
40 ANORM=QINT
KONSW=1
C----- SUM OVER CHARGE CONTRIBUTIONS FROM DISTINCT ATOMS -----
C
50 NBFL=0
DO 120 NDA=1,NDAT
Q(NDA)=ZERO
KMX=KMAX(NDA)
DO 60 K=1,KMX
60 RHO(K,NDA)=ZERO
NQ=NLEQ(NDA)
C----- IF NO COMPONENTS ON THIS ATOM, SKIP TO NEXT -----
C
IF (NQ.EQ.0) GO TO 120

```

```

IF (NDA.EQ.1.AND.NOUT.NE.0) NSTRT=3
KSTRT=KPLACE(NDA)-(KTRP/2)
NBFFST=NBFC(NCTONA(NQ)+1)
NBFLST=NBFC(ICPS(NCTONA(NQ)+NCPS(NQ)))
LFST=LQN(NBFFST)
LLST=LQN(NBFLST)
NBF=NBFFST

C----- SUM OVER ALL L-VALUES USED IN THIS REP ON THIS ATOM -----
C
DO 90 NL=LFST,LLST
XCL=ZERO
L=LQN(NBF)
IF (NL.NE.L) GO TO 90

C----- SUM SQUARES OF COEFS FOR ALL BFNS ON NDA W/ ANG MOM=L -----
70 XCL=XCL+XC(NBF)*XC(NBF)
NBF=NBF+1
IF (NBF.GT.NBFLST) GO TO 75
IF (LQN(NBF).EQ.L) GO TO 70
75 XCL=XCL/DFLOAT(KTAU(NQ))

C----- ADD CHG DENSITY FROM BFNS W/ ANG MOM=L TO EACH PT ON MESH -----
C
NBFL=NBFL+1
DO 80 K=1,KMX
PR=P(K,NBFL)*R(K,NDA)
80 RHO(K,NDA)=RHO(K,NDA)+XCL*PR*PR
90 CONTINUE

C----- INTEGRATE FOR TOTAL CHG DENSITY ON NDA -----
C
CALL INTEGR(RHO(1,NDA),R(1,NDA),KMX,ICHG(1,NDA),A,NSTRT)

```

```

      CALL INTERP(R(KSTRT,NDA),A(KSTRT),KITRP,RS(NDA),Q(NDA),
U      DUMDER,.FALSE.)
      IF (NSTRT.EQ.1) GO TO 110
      Q(1)=A(KMX)-Q(1)
      NSTRT=1

C----- ADD CHARGE ON NDA INTO TOTAL CHARGE -----
C
C      110 ANORM=ANORM+Q(NDA)
C      120 CONTINUE
C
C----- END CYCLE OVER DISTINCT ATOMS -----
C
C      NDATP1=NDAT+1
C      IF (NDATP1.GT.NAT) GO TO 140
C
C----- IF NOT ALL ATOMS INEQ, SET CHG ON EQ ATOMS EQ THAT ON NDA -----
C
C      DO 130 NA=NDATP1,NAT
C      Q(NA)=Q(NEQ(NA))
C      130 ANORM=ANORM+Q(NA)
C
C----- NRMLIZE Q AND RHO WITH ANORM -----
C
C      140 DO 160 NA=1,NAT
C      IF (NA.GT.NDAT) GO TO 160
C      IF (NLEQ(NA).EQ.Q) GO TO 160
C      KMX=KMAX(NA)
C      DO 150 K=1,KMX
C      150 RHO(K,NA)=RHO(K,NA)/ANORM
C      160 Q(NA)=Q(NA)/ANORM
C      QINT=QINT/ANORM

```

```

C      ANORM=DSQRT(ANORM)
C----- NRMLIZE AMPL OF BASIS FNS WITH SQRT OF ANORM -----
C
      DO 170 NBF=1,NDIM
      XA(NBF)=XA(NBF)/ANORM
      170 XC(NBF)=XC(NBF)/ANORM
      RETURN
C
      500 FORMAT (/' ----- QINT=',1PD22.14,5X,'IS BEING SET TO ZERO
      5('-----'))
      U
      END
C
      SUBROUTINE OUTPUT(MDOUT)
C
C*****
C
      WRITES POTENTIAL DATA TO OUTPUT FILE OR LTAPE
C
      CALLED BY: ESRCH,SCF
C
C*****
C
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      COMMON/APARMS/RS(40),NEQ(40),LCORE(40),Z(40),
      U NZ(40),NSYMBL(40)
      COMMON/ATMCHG/RHOTOT(150,1)
      COMMON/BDRVYS/RAMF(60),Q(40),PS(30),DPS(30)
      COMMON/COORDS/XV(40),YV(40),ZV(40),VOL
      COMMON/COORDS/RCCORE(150,1)
      COMMON/DIMENS/NUATOM,NDIM,NBFLS,NNS,ICORE,NAT,NDAT,NSPINS,
      U NOUT,IQFL,IN,NACORE
      COMMON/EPARMS/XK,EMV,VCON,KONSH

```

```

COMMON/EVECTS/XA( 60),XC( 60)
COMMON/MAXDIM/IDUM(3),NDIMMX
COMMON/MESHCH/VCONS(2),KPLACE(40),KMAX(40),ICHG(10,16),H(16)
COMMON/RADLFN/PC(150, 1)
COMMON/RADMSH/R(150, 1)
COMMON/RADPOT/V(150, 1)
COMMON/SECULR/SC( 1)
COMMON/SPARMS/CN(120),ICPS(120),NBFNC(120),MON(120),
U NCPS(40),NCTONA(40),NLEQ(40),LMAXN(40),
U LQN(60),
U KTAU(16)
COMMON/WATSON/RADWAT,RADION,QION,KION
COMMON/XALPHS/EXFAC(40),EXFACD,FAC1
DIMENSION LABEL(2)
DATA LABEL/'DOWN','UP'/'
DATA ZERO/0.000/
DATA LTAPE/11/

C
C
C----- PRINTS EXPANSION COEFFICIENTS -----
C
DO 20 NDA=1,NUATOM
IF (NLEQ(NDA).EQ.0) GO TO 20
WRITE (6,500) NDA
NQ=NLEQ(NDA)
NBFFST=NBFNC(NCTONA(NQ)+1)
NBFLST=NBFNC(NCTONA(NQ)+NCPS(NQ))
WRITE (6,510) (XC(I),I=NBFFST,NBFLST)

C
C----- PRINTS RADIAL FUNCTIONS -----
C

```

```

LFST=LQN(NBFFST)
LLST=LQN(NBFLST)
IF (NEQ(NDAT).NE.0) GO TO 20
WRITE (6,520)
  KMX=KMAX(NDAT)
DO 10 K=1,KMX
10 WRITE (6,530) K,R(K,NDAT),(P(K,I),I=LFST,LLST)
20 CONTINUE
  RETURN
C----- PRINT RADIAL MESH AND POTENTIAL -----
C
30 IF (RADION.NE.ZERO) WRITE (6,540) RADION,QION
  IF (RADWAT.NE.ZERO) WRITE (6,550) RADWAT
DO 70 ISPIN=1,NSPINS
  IF (NSPINS.EQ.2) WRITE (6,560) LABEL(ISPIN)
  WRITE (6,570) VCONS(ISPIN)
DO 60 NA=1,NAT
  IF (NEQ(NA).EQ.0) GO TO 40
  WRITE (6,580) NA,NEQ(NA)
  GO TO 60
40 WRITE (6,590) NA,H(NA),(ICHG(I,NA),I=1,10),KPLACE(NA)
  IF (NA.EQ.1) WRITE (6,600) R(1,1)
  KMX=KMAX(NA)
  NS=NA+(ISPIN-1)*NDAT
DO 50 K=1,KMX,16
  KCARD=MIND(KMX,K+15)
50 WRITE (6,610) K,(V(I,NS),I=K,KCARD,2)
60 CONTINUE
70 CONTINUE
  IF (MDOUT.EQ.1) GO TO 95
  WRITE (6,620) NAT,NDAT,NOUT,IN,EXFACD,NSPINS,NACORE

```

```

C----- WRITES NEW POTENTIAL DATA ONTO LTAPE -----
C
      80 IF (MODOUT.EQ.7) LTAPE=14
         DO 90 NA=1,NAT
            WRITE (LTAPÉ) NSYMBL(NA),NEQ(NA),NZ(NA),KMAX(NA),
               U KPLACE(NA),XV(NA),YV(NA),ZV(NA),RS(NA),EXFACT(NA)
            IF (NEQ(NA).NE.0) GO TO 90
            KMX=KMAX(NA)
            NBIG=(NSPINS-1)*NDAT+NA
            WRITE (LTAPÉ) (ICHG(I,NA),I=1,10),(R(I,NA),I=1,KMX),
               U ((V(I,NS),I=1,KMX),NS=NA,NBIG,NDAT)
          90 CONTINUE
            WRITE(LTAPÉ) (VCONS(ISPIN),ISPIN=1,NSPINS)
          95 CONTINUE
            LTAPE=11
            RETURN
C----- WRITES OUT RHOTOT ARRAY -----
C
      100 DO 110 NNS=1,NSPINS
         DO 110 NDA=1,NDAT
            WRITE (6,630) NDA
            KMX=KMAX(NDA)
            NS=NDA+NDAT*(NNS-1)
          110 WRITE (6,640)
               U (X1,(R(K1+(K2-1),NDA),RHOTOT(K1+(K2-1),NS),K2=1,4),K1=1,KMX,4)
            RETURN
C----- PRINTS S-MATRIX -----
C
      120 WRITE (6,650)
            KCOL=-NDIMMX

```



```

DO 130 NBF1=1,NDIM
  KCOL=KCOL+NDIMMX
130 WRITE (6,660) (S(KCOL+NBF2),NBF2=1,NDIM)
  RETURN
C----- PRINTS NORMALIZATION INFORMATION -----
C
140 WRITE (6,670) XK
  WRITE (6,680)
  WRITE (6,660) (PS(L),L=1,NBFLS)
  WRITE (6,690)
  WRITE (6,660) (DPS(L),L=1,NBFLS)
  WRITE (6,700)
  KCOL=-NDIMMX
  DO 150 NBF1=1,NDIM
    KCOL=KCOL+NDIMMX
  150 WRITE (6,660) (S(KCOL+NBF2),NBF2=1,NDIM)
  RETURN
C
500 FORMAT (///40X,' CENTER NUMBER',I2/39X,'EXPANSION COEFFICIENTS')
510 FORMAT (1P7D16.7)
520 FORMAT (/45X,'RADIAL FUNCTIONS')
530 FORMAT (I4,(1P7D16.7))
540 FORMAT (/30X,' WATSON SPHERE RADIUS=',F12.5,' CHARGE=',F12.5)
550 FORMAT (30X,' INNER WATSON SPHERE RADIUS=',F10.5)
560 FORMAT (///40X,'SPIN ',A4,' POTENTIAL')
570 FORMAT (43X,'CONSTANT POTENTIAL=',1PD17.7)
580 FORMAT (/ ' MESH AND POTENTIAL FOR',I3,' SAME AS',I3)
590 FORMAT (///7X,'ATOM #',I3,' H=',1PD16.7,' CHANGE POINTS:'
  U 1014,' KPLACE=',I4)
600 FORMAT (9X,'FIRST MESH POINT=',1PD16.7)
610 FORMAT (I4,1P8D14.6)

```

```

620 FORMAT (' CARD 2B: ',4I5,F10.8,2I5)
630 FORMAT (//, RHO TOT ARRAY: ATOM ',I3/)
640 FORMAT (I4,1P8D16.7)
650 FORMAT (//, S-MATRIX FOR THIS REPRESENTATION: '/')
660 FORMAT (1P8D16.7)
670 FORMAT (//, K-VECTOR=',1PD16.7/)
680 FORMAT (//, RADIAL FUNCTIONS AT THE SPHERE SURFACES: '/')
690 FORMAT (//, DERIVATIVES OF RADIAL FUNCTIONS AT SPHERE SURFACES: '/')
700 FORMAT (//, NORMALIZATION MATRIX FOR GINT: '/')
      END

      SUBROUTINE PSTART(H,Z,L,E,V,P1,P2)
C*****
C      BEGINS INTEGRATION OF RADIAL EQUATION W/ ANG MOM=L, NEAR R=0.
C      EXPANDS P=R*(RADIAL FN)=SUM<0,4>(A(J)*R**J)*R**(L+1)
C      AND FINDS COEFS A(J) BY TAKING DERIVATIVES 0-3 OF RADIAL
C      EQN AT R=0; DERIVS OF CUBIC INTERP POLY USED FOR DV/DR TERMS.
C      SEE: K S KUNZ, NUMERICAL ANALYSIS, CH 7
C      CALLED BY: TMA7
C*****
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      DIMENSION V(3)
      DATA S1,S2,S3,S4,S6,S8,S12,S20
           /1.00D+1.50D,3.66666666666666D,2.00D+2.50D,
           U 3.00D+4.00D+6.00D+8.00D,12.00D+20.00D/
      XL=DFLOAT(L)
      ZOH=Z/H

```

```

C----- DERIVS OF R*(V(I)-E) AT R=0 -----
C
      D0=-(Z+Z)
      D1=S3*(V(1)-V(2))+V(3)+S1103*ZOH-E
      D2=-(S502*V(1)-S4*V(2)+S302*V(3)+ZOH+ZOH)/H
      D3=((V(1)+V(5))/S2-V(2)+ZOH/S3)/(H*H)

C----- EXPANSION COEFFICIENTS -----
C
      A1=-Z/(XL+S1)
      A2=(D0*A1+D1)/(S4*XL+S6)
      A3=(D0*A2+D1*A1+D2)/(S6*XL+S12)
      A4=(D0*A3+D1*A2+D2*A1+D3)/(S8*XL+S20)
      LP1=L+1

C----- EVALUATION OF SERIES EXPANSION FOR P=R*(RADIAL FUNCTION) -----
C
      P1=(S1+ H*(A1+ H*(A2+ H*(A3+ H*A4))))* H** (LP1)
      TH=H+H
      P2=(S1+TH*(A1+TH*(A2+TH*(A3+TH*A4))))*TH** (LP1)
      RETURN
      END

C
      SUBROUTINE SBFNS(ARG,XK,MAX,SBF,DSBF,IRREGI)
C
C *****
C CALCULATES: ORDINARY SPHERICAL BESSEL FUNCTIONS
C              MODIFIED SPHERICAL BESSEL FUNCTIONS
C              ORDINARY SPHERICAL NEUMANN FUNCTIONS
C              MODIFIED SPHERICAL HANKEL FUNCTIONS
C AND THEIR DERIVS OF ORDERS L=0-MAX AND STORES IN SBF(L+1),

```

```

C      DSBF(L+1). REGULAR SOLN'S BY DOWN RECURSION, IRREGULAR BY UPWARD -
C
C      CALLED BY: SMAT
C
C      *****
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      LOGICAL NODRIV,IRREG,ELTV
C      DIMENSION SBF(1),DSBF(1)
C      COMMON/EPARMS/XDUM,EMV,VCON,KONSW,ELTV
C      DATA ZERO,SMALL,ONE,TWO,THREE/0.0D0,1.0D-34,1.0D0,2.0D0,3.0D0/
C      NODRIV=XK.EQ.ZERO
C      MAXP1=MAX+1
C      IF (IRREG) GO TO 80
C
C----- SOLUTIONS REGULAR AT THE ORIGIN -----
C
C      IF (ARG.EQ.ZERO) GO TO 140
C      SBF2=ZERO
C      SBF1=SMALL
C      JMIN=9+IDINT(ARG)
C      JMINP1=JMIN+1
C      KMAX=JMIN+MAXP1
C      X=MAXP1
C      XF10X=DFLOAT(KMAX+KMAX+1)/ARG
C      TWOOX=TWO/ARG
C      IF (ELTV) GO TO 30
C
C----- REGULAR, E>V: ORDINARY SPHERICAL BESSEL FNS -----
C
C      DO 10 J=1,JMIN
C      SBFK=XF10X*SBF1-SBF2

```

```

SBF2=SBF1
SBF1=SBFK
10 XF10X=XF10X-TWOX
DO 20 J=JMINP1,KMAX
SBF(K)=XF10X*SBF1-SBF2
SBF2=SBF1
SBF1=SBF(K)
K=K-1
20 XF10X=XF10X-TWOX
RAT=DSINH(ARG)/(ARG*SBF(1))
PSBF1=-SBF2*RAT
GO TO 60

C----- REGULAR, EKV: MODIFIED SPHERICAL BESSEL FNS -----
30 DO 40 J=1,JMIN
SBFK=XF10X*SBF1+SBF2
SBF2=SBF1
SBF1=SBFK
40 XF10X=XF10X-TWOX
DO 50 J=JMINP1,KMAX
SBF(K)=XF10X*SBF1+SBF2
SBF2=SBF1
SBF1=SBF(K)
K=K-1
50 XF10X=XF10X-TWOX
RAT=DSINH(ARG)/(ARG*SBF(1))
PSBF1=SBF2*RAT

C----- NORMALIZE REGULAR FNS WITH THE FIRST ELEMENT -----
60 DO 70 J=1,MAXP1
70 SBF(J)=SBF(J)*RAT
GO TO 120

```

```

C----- SOLUTIONS IRREGULAR AT THE ORIGIN -----
C
C      80 IF (ELTV) GO TO 100
C
C----- IRREGULAR, E>V; ORDINARY SPHERICAL NEUMANN FNS -----
C
      SBF(1)=-DCOS(ARG)/ARG
      IF (MAX.EQ.0.AND.NODRIV) RETURN
      SBF(2)=(SBF(1)-DSIN(ARG))/ARG
      DSBF1=-SBF(2)
      IF (MAX.LE.1) GO TO 120
      SBF1=SBF(2)
      SBF2=SBF(1)
      XF10X=THREE/ARG
      TW00X=TW0/ARG
      DO 90 K=3,MAXP1
      SBF(K)=XF10X*SBF1-SBF2
      SBF2=SBF1
      SBF1=SBF(K)
      90 XF10X=XF10X+TW00X
      GO TO 120
C
C----- IRREGULAR, E<V; MODIFIED SPHERICAL HANKEL FNS -----
C
      100 SBF(1)=DEXP(-ARG)/ARG
      IF (MAX.EQ.0.AND.NODRIV) RETURN
      SBF(2)=-SBF(1)/ARG-SBF(1)
      DSBF1=SBF(2)
      IF (MAX.LE.1) GO TO 120
      SBF1=SBF(2)
      SBF2=SBF(1)

```

```

XF10X=THREE/ARG
TW00X=TW0/ARG
DO 110 K=3,MAXP1
  SBF(K)=-XF10X*SBF1+SBF2
  SBF2=SBF1
  SBF1=SBF(K)
110 XF10X=XF10X+TW00X
C----- CALCULATE DERIVATIVES BY RECURSION -----
C
C
120 IF (MODIV).RETURN
  DSBF(1)=XK*DSBF1
  IF (MAX.EQ.0).RETURN
  DO 130 I=2,MAXP1
    IM1=I-1
    XI=DFLOAT(I)/ARG
    130 DSBF(I)=XK*(SBF(IM1)-XI*SBF(I))
    RETURN
  140 DO 150 I=1,MAXP1
    SBF(I)=ZERO
  150 DSBF(I)=ZERO
  SBF(1)=ONE
  DSBF(2)=ONE/THREE
  RETURN
  END
C
C SUBROUTINE SETUP
C
C*****
C
C CALCULATES PARAMETERS FOR THE VARIOUS REPRESENTATIONS
C (IN SYMM) AND GEOMETRY AND EQUIVALENCE DATA (IN STRUCT)
C

```

```

C
C      CALLED BY: ESRCHCAT SETUP),SCF(CAT SYMM & STRUCT)
C      CALLS:      CGC,CGCSET,IYLFIX,YLM1
C
C*****
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      INTEGER*2 IYL
C      LOGICAL PREV,DOALL,ONETRM
C      DIMENSION NATOM(120),NOC(60)
C      COMMON/APARMS/RS( 1)
C      COMMON/ATMDST/RAB(1)
C      COMMON/COORDS/XV(40),YV(40),ZV(40),VOL
C      COMMON/DIMENS/NUATOM,NDIM,NBFLS,NNS,ICORE,NAT,NDAT,NSPINS,
C      U  NOUT,IQFL,IN,NACORE,LMAXX(16)
C      COMMON/GNTCOF/AI(1)
C      COMMON/GNTIDX/INDEX(1)
C      COMMON/MAXDIM/NATMX,NSDATMX,NDIMMX,NSTSMX,NCOMPX,NBFLMX,
C      U  NLBMX,NCOFMX,INDEXX,IYLMX,IYLMX,NCORMX
C      COMMON/SPARMS/CN(120),ICPS(120),NBFC(120),RGN(120),
C      U  NCPS(40),NCTONA(40),NLEQ(40),LMAXN(40),
C      U  LGN(60),
C      U  KTAU(16)
C      COMMON/YLMPNS/YL(1)
C      COMMON/YLMIDX/IYL(1)
C      DATA PREV/.FALSE./
C      DATA ZERO,SMALL,ONE,THREE,PI4
C      U  /0.000,1.00-5,1.000,3.000,12.5663706143591600/
C      DATA JTAPE/15/
C
C      DOALL=.TRUE.
C      PREV=.FALSE.
C      GO TO 10

```



```

C
C++ ENTRY SYMM ++++++
C
      ENTRY SYMM
      DOALL=.FALSE.
      10 IF (PREV) GO TO 40
C----- INITIALIZE INDEX,MXSTOR,NCOEF,LMAXX TO ZERO -----
C
      DO 20 I=1,INDEXX
      20 INDEX(I)=0
      MXSTOR=0
      NCOEF=0
      DO 30 NDA=1,NDAT
      30 LMAXX(NDA)=0
C----- END INITIALIZATION -----
C
      PREV=.TRUE.
C----- INITIALIZE ONE-REP ARRAYS TO ZERO -----
C
      DO 40 50 NA=1,NAT
      NLEQ(NA)=0
      50 LMAXN(NA)=0
      NUATOM=0
C----- END INITIALIZATION -----
C
      READ (JTAPR,500) NDIM,NDG,SYMTIT
      IF (NDIM.GT.NDIMMX) GO TO 300
      WRITE (6,510)
      WRITE (6,520) NDIM,SYMTIT

```

```

C----- CYCLE OVER BASIS FUNCTIONS OF THE REP -----
C
C
      NC=0
      NC1ST=0
      DO 90 NBF=1,NDIM
      NBFM1=NBF-1
      READ (JTAPE,530) LQN(NBF),NOC(NBF)
      WRITE (6,540) NBF,LQN(NBF),NOC(NBF)
      NCS=NOC(NBF)
      NC1LST=NC1ST
      NC1ST=NC+1
      GO TO 90
C----- CYCLE OVER COMPONENTS OF NTH BASIS FUNCTION -----
C
C
      DO 70 NCC=1,NCS
      NCM1=NC
      NC=NC+1
      NBFNC(NC)=NBF
      READ (JTAPE,550) MQN(NC),NATOM(NC),CN(NC)
      NA=NATOM(NC)
      IF (NLEQ(NA).EQ.0) NLEQ(NA)=NATOM(NC1ST)
      IF (NLEQ(NA).NE.NATOM(NC1ST)) GO TO 270
      IF (NC.EQ.NC1ST) GO TO 70
      IF (NA.LT.NATOM(NCM1)) GO TO 280
      DO 60 NCP=NC1ST,NCM1
      IF (MQN(NC).EQ.MQN(NCP).AND.NATOM(NC).EQ.NATOM(NCP)) GO TO 290
      60 CONTINUE
      70 LMAXN(NA)=MAX0(LMAXN(NA),LQN(NBF))
C----- END CYCLE OVER COMPONENTS OF NTH BASIS FUNCTION -----
C
C

```

```

      NUATOM=MAXD(NUATOM,NLEQ(NA))
      NA=NATOM(NC1ST)
      IF (NBF.EQ.1) GO TO 80
      IF (NA.LT.NATOM(NC1ST)) GO TO 280
      IF (LQN(NBF).LT.LQN(NBFM1).AND.NA.EQ.NATOM(NC1ST)) GO TO 280
      IF (INDG.GT.0) WRITE (6,600) (MON(N),NATOM(N),CN(N),N=NC1ST,NC)
80    CONTINUE
90    CONTINUE
      NCNX=NC
      IF (NCMX.GT.NCMPN) GO TO 310
C----- END CYCLE OVER BASIS FUNCTIONS -----
C
      WRITE (6,610) NUATOM
      N=0
      NBFLS=0
      NCTONA(1)=0
      DO 110 NA=1,NAT
      .NAH1=NA-1
      .MLAST=N
      L=-1
      DO 100 NC=1,NCMX
      IF (NATOM(NC).NE.NA) GO TO 100
      N=N+1
      ICPS(N)=NC
      IF (LQN(NBFNC(NC)).LE.L) GO TO 100
      L=LQN(NBFNC(NC))
      IF (NLEQ(NA).EQ.NA) NBFLS=NBFLS+1
100   CONTINUE
      NCPS(NA)=N-MLAST
      IF (NA.GT.1) NCTONA(NA)=NCTONA(NAH1)+NCPS(NAH1)
110   CONTINUE
      IF (NBFLS.GT.NBFLMX) GO TO 320
      LMAXX(1)=MAXD(LMAXX(1),LMAXN(1))

```

```

IF (NUATOM.EQ.1) GO TO 150
DO 140 NDA=2,NUATOM
  140 LMAXX(NDA)=MAXO(LMAXN(NDA),LMAXX(NDA))
C----- CYCLE OVER SFS AGAIN: FOR CLEBSCH-GORDAN PRODUCTS -----
C
C
150 DO 210 NC1=1,NCMX
  L1=LQN(NBFNC(NC1))
  LSTORM=(L1+1)*(L1+2)
  LSTORL=LSTORM*L1*(3*L1+1)/24+1
  M1=MQN(NC1)
  MF=IABS(M1)
C----- DO FOR SECOND BASIS FUNCTION -----
C
C
DO 200 NC2=1,NCMX
  L2=LQN(NBFNC(NC2))
  IF (L1-LT.L2) GO TO 200
  L3=L1+L2
  L2STOR=LSTORL+L2*(L2+1)/2
  M1STOR=L2STOR+MF*LSTORM/2
  M2=MQN(NC2)
C----- ISTORE A STORAGE LOCATION FOR M2,L2,M1,L1 (M2 MOST RAP VAR) -----
C
C
  ISTORE IS CLOSE-PACKED FOR VALUES OF M1,M2 BETWEEN 0 & L1,L2
C
C
MS=IABS(M2)
ISTOR=MIISTOR+MS
IF (ISTOR.GT.INDEX) GO TO 340
IF (INDEX(ISTOR).NE.0) GO TO 200
INDEX(ISTOR)=MCOEF+1
MXSTOR=MAXO(MXSTOR,ISTOR)

```

```

      MDIF=IABS(MF-MS)
      LMIN=MAXO(L1-L2,MDIF)
      IF (MOD(L3-LMIN,2).NE.0) LMIN=LMIN+1
      ONETRM=.FALSE.
      IF (M1.EQ.0.OR.M2.EQ.0) ONETRM=.TRUE.
      DO 160 LP=LMIN,L3,2
        NCOEF=NCOEF+1
        IF (NCOEF.GT.NCOFMAX) GO TO 330
        A(NCOEF)=GAUNTIC(L1,L2,LP,MF,MS,MF+MS)
        IF (ONETRM) GO TO 160
        NCOEF=NCOEF+1
        IF (NCOEF.GT.NCOFMAX) GO TO 330
        A(NCOEF)=GAUNTIC(L1,L2,LP,MF,MS,MDIF)
      160 CONTINUE
      200 CONTINUE
      210 CONTINUE
C----- END OF CYCLES FOR COMPONENT PRODUCTS -----
C
C      WRITE (6,620) NCOEF,MXSTOR
      WRITE (6,625) NBELS
      IF (.NOT.DOALL) RETURN
C++ ENTRY STRUCT ++++++
C
C----- FIND GEOMETRY DATA AND VLM1 FOR ELEMENTS OF LAST REP -----
C
      ENTRY STRUCT
      IF (NDIM.EQ.1) RETURN
      K=1
      DO 220 NDA=2,NUATOM
        220 XTAU(NDA)=0

```

```

KTAU(1)=1
DO 250 NA=2,NAT
IF (NLEQ(NA).EQ.0) IYL((NA-1)*(NA-2)/2+1)=K
IF (NLEQ(NA).EQ.0) GO TO 250
KTAU(NLEQ(NA))=KTAU(NLEQ(NA))+1
NAM1=NA-1
DO 240 NB=1,NAM1
IF (NLEQ(NB).EQ.0) IYL((NA-1)*(NA-2)/2+NB)=K
IF (NLEQ(NB).EQ.0) GO TO 240
NLAB=LMAXX(NLEQ(NA))+LMAXX(NLEQ(NB))
NAB=((NAM1)*(NA-2))/2+NB
PHI=ZERO
ZMU=ONE
XD=XV(NB)-XV(NA)
YD=YV(NB)-YV(NA)
ZD=ZV(NB)-ZV(NA)
RAB(NAB)=XD*XD+YD*YD+ZD*ZD
IF (RAB(NAB).GT.SMALL) GO TO 225
RAB(NAB)=ZERO
GO TO 230
225 RAB(NAB)=DSQRT(RAB(NAB))
ZMU=ZD/RAB(NAB)
IF ((RAB(NAB)-DABS(ZD)).LT.SMALL) GO TO 230
PHI=DATAN2(YD,XD)
MATDIM=(NLAB+1)*(NLAB+2)/2
IYL(NAB)=K
CALL YLM1(NLAB,ZMU,PHI,YL(K),MATDIM)
K=K+2*MATDIM
240 CONTINUE
250 CONTINUE
IYL(NAB+1)=K
IF (K.GT.IYLMNX) GO TO 350
IF (NAB.GE.IYLMX) GO TO 360

```

```

350
WRITE (6,630) K
C----- CALCULATE INTERSPHERE VOL, ASSUMING ALL ATOMIC SPHERES LIE -----
C----- COMPLETELY W/IN OUTER SPHERE
C
      IF (VOL.NE.ZERO) GO TO 265
      VOL=PI4*(RS(1)**3)/THREE
      DO 260 NA=2,NAT
      260 VOL=VOL-PI4*(RS(NA)**3)/THREE
      265 CONTINUE
      RETURN
C----- END GEOMETRY DATA -----
C----- ERROR PRINTS AND STOPS -----
C
      270 WRITE (6,650)
      STOP
      280 WRITE (6,660)
      STOP
      290 WRITE (6,670)
      STOP
      300 WRITE (6,680) NDIM
      STOP
      310 WRITE (6,690) NCMX
      STOP
      320 WRITE (6,700) NBFLS
      STOP
      330 WRITE (6,710) NCOEF
      STOP
      340 WRITE (6,720) MXSTOR
      STOP
      350 WRITE (6,730) K

```

```

        STOP
360 WRITE (6,740) NAB
        STOP

500 FORMAT (2I5,1X,A4)
510 FORMAT (/6(' *****',10X)/)
520 FORMAT (35X,'DIMENSION OF SECULAR MATRIX =',I3,
           U 5X,'SYMMETRY= ',A4/)
530 FORMAT (16I5)
540 FORMAT (20X,'BASIS FUNCTION NO.',I3,' L=',I3,' NO. OF COMPS=',
           U I3)
550 FORMAT (2I5,F15,10)
600 FORMAT (4(' M=',I2,' NA=',I2,' CN=',F6.3,4X))
610 FORMAT (/40X,'NO. OF ATOMS INEQUIVALENT IN THIS REP=',I2/)
620 FORMAT (//,
           NO. OF GAUNT COEFS=',I5,' MAX. SUBSCRIPT=',
           U I5/)
625 FORMAT (' NO. OF RADIAL FNS=',I5,/)
630 FORMAT (/ ' MAXIMUM DIMENSION FOR VL ARRAY: ',I6/)
650 FORMAT (/ ' INCONSISTENT NUMBERING OF ATOMS'//)
660 FORMAT (/ ' SYMMETRY CARD OUT OF SEQUENCE'//)
670 FORMAT (/ ' DUPLICATE COMPONENTS IN BASIS FUNCTION'//)
680 FORMAT (// ' DIMENSION NDIM=',I5,' IS TOO LARGE')
690 FORMAT (// ' DIMENSION NCMX=',I5,' IS TOO LARGE')
700 FORMAT (// ' NUMBER OF RADIAL FUNCTIONS=',I5,' IS TOO LARGE')
710 FORMAT (// ' DIMENSION OF AI ARRAY=',I6,' IS TOO LARGE')
720 FORMAT (// ' DIMENSION OF INDEX ARRAY=',I6,' IS TOO LARGE')
730 FORMAT (// ' DIMENSION OF VL ARRAY=',I6,' IS TOO LARGE')
740 FORMAT (// ' DIMENSION OF IYL ARRAY=',I6,' IS TOO LARGE')
        END

SUBROUTINE SMAT(SGNRF)

```



```

C*****
C      TWO 'MODES:
C      KONSU=1, CALCULATES S-MATRIX' FOR SCF RUNS
C      KONSU=2, CALCULATES NORMALIZATION MATRIX FOR QINT
C
C      CALLED BY: EIGEN,ESRCH,NRMLIZ
C      CALLS:      SBFNS,TMAT
C*****
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      INTEGER*2 IYL
C      LOGICAL ELTV,EDEV,IRREG,ONETRM,OMENEG
C      COMMON/APARMS/RS(40),NEQ(40),LCORE(40),Z(40)
C      COMMON/ATMDST/RAB(1)
C      COMMON/BDRYVS/RAMF(60),Q(40),PS(30),DPS(30)
C      COMMON/BESSEL/SBF(11),DSBF(11),SBF2(11),DSBF2(11)
C      COMMON/COUNTR/ILINEQ,NLINEQ,ARGTOL,MATZER
C      COMMON/DIMENS/NUATOM,MDIM,NBFLS,NNS,ICORE,MAT,NDAT,NSPINS,
C      NOUT,IOFL
C      COMMON/EPARMS/XK,EMV,VCON,KONSU,ELTV
C      COMMON/GNTOF/AI(1)
C      COMMON/GNTIDX/INDEX(1)
C      COMMON/MESHCH/VCONS(2),KPLACE(40),KMAX(40),ICHG(10,16),K(16)
C      COMMON/RADLFN/P(150,1)
C      COMMON/RADMSH/R(150,1)
C      COMMON/RADPOT/V(150,1)
C      COMMON/SECULR/S(50,1)
C      COMMON/SPARMS/CN(120),ICPS(120),NBENC(120),MQN(120),
C      NCPS(40),NCTONA(40),NLEQ(40),LMAXN(40),
C      U LGN(60),
C      U KTAU(16)

```

```

COMMON/YLMFNS/YL(1)
COMMON/YLMIOX/IYL(1)
DATA ZERO,ONE,PI4/0.000,1.000,12.5663706143591600/

```

C  
C

```

ELTV=ENV.LT.ZERO
EGEV=.NOT.ELTV
E=ENV+VCON
MATZER=0
IF (ICORE.NE.0) GO TO 250

```

C  
C  
C  
C  
C

```

-----
DIAGONAL ELEMENTS: POSITIVE INVERSE T-MATRIX
-----

```

```

XK=DSQRT(DABS(ENV))
SGNRF=ONE
NBFL=0
DO 10 NBF1=1,NDIM
DO 10 NBF2=1,NBF1
10 S(NBF1,NBF2)=ZERO
NS=(NNS-1)*NDAT

```

```

C----- SUM OVER ALL DISTINCT ATOMS -----
DO 80 NDA=1,NUATOM
NS=NS+1

```

C  
C  
C

```

C----- IF NO BFNS IN THIS REP HAVE COMPI'S ON NDA, SKIP TO NEXT AT -----

```

```

IF (NLER(NDA).EQ.0) GO TO 80
MOUT=1
IF (NDA.EQ.1.AND.NOUT.EQ.1) MOUT=2
MCFST=NCTONA(NDA)+1

```

```

NBFFST=NBENC(ICPS(NCFST))
NBFLST=NBENC(ICPS(NCTONA(NDA)+NCPS(NDA)))
IF (NEQ(NDA).NE.O) GO TO 60
C----- IF NDA FIRST OF AN EQUIV SET, CALCULATE NEW THAT EL'T -----
C
L=-1
ARG=XK*RS(NDA)
IF (KONSW.EQ.2) GO TO 15
LMAX=MAXO(LMAXN(NDA),2)
CALL SBFNS(ARG,XK,LMAX,SBF,DSBF,.FALSE.)
CALL SBFNS(ARG,XK,LMAX,SBF2,DSBF2,.TRUE.)
C----- SUM OVER BASIS FNS ON NDA -----
C
15 DO 50 NBF=NBFFST,NBFLST
C----- ALL BFNS OF SAME L ON NDA GIVEN SAME THAT EL'T -----
C
IF (LQN(NBF).EQ.L) GO TO 30
L=LQN(NBF)
NBFL=NBFL+1
IF (KONSW.EQ.2) GO TO 20
CALL TMAT(H(NDA),Z(NDA),L,E,V(1,NS),P(1,NBFL),R(1,NDA),
C      ICHG(1,NDA),MOUT,KPLACE(NDA),KMAX(NDA),PS(NBFL),
U      DPS(NBFL),RS(NDA),STMAT,RAMFO)
S(NBF,NBF)=STMAT
GO TO 40
20 PR=PS(NBFL)/RAMF(NBF)
DPR=(DPS(NBFL)/RAMF(NBF))*RS(NDA)
STMAT=(DPR*DPR+PR*DPR
U      -PR*PR*(DFLOAT(L*(L+1))-EMV*RS(NDA)*RS(NDA)))*ARG
IF (MOUT.EQ.2) STMAT=-STMAT

```

```

30 S(NBF,NBF)=STMAT
   IF (KONSW.EQ.2) GO TO 50
40 IF (RAMFO.LT.ZERO) SGNRF=-SGNRF
   RAMF(NBF)=RAMFO
50 CONTINUE
   GO TO 80

C----- IF NDA NOT 1ST OF EQUIV SET, GIVE IT THAT EL'TS OF 1ST -----
C
60 NTO=NBENC(ICPS(NCTONA(NEQ(NDA))+1))
   DO 70 NBF=NBFFST,NBFLST
   S(NBF,NBF)=S(NTO,NTQ)
   IF (RAMF(NTQ).LT.ZERO) SGNRF=-SGNRF
   RAMF(NBF)=RAMF(NTQ)
70 NTO=NTQ+1
80 CONTINUE

C-----
C-----
C-----
C-----
C----- FIRST SUM OVER ATOMS -----
C
DO 230 NA=2,NAT
  IF (NLEQ(NA).EQ.0) GO TO 230
  NAM1=NA-1
  NFST1=NCTONA(NA)+1
  NLST1=NCTONA(NA)+NCPS(NA)

C----- SECOND SUM OVER ATOMS -----
C
DO 220 NB=1,NAM1

```

```

IF (NLEQ(NB).EQ.0) GO TO 220
MOUT=1
IF (NB.EQ.-1.AND.MOUT.EQ.1) MOUT=2
NAB=(NAM1*(NA-2))/2+NB
ARG=XX*RAB(NAB)
NFS2=NCTONA(NB)+1
NLS2=NCTONA(NB)+NCPS(NB)
C----- DECIDE IF ARG OF BESSEL FN SO LARGE GMAT COMP'IT SHOULD =0 -----
C
C
IF (ARG.LT.ARGTOLO.OR.MOUT.EQ.2) GO TO 90
MATZER=MATZER+1
GO TO 220
90 LABMAX=MAXO(LMAX(NA)+LMAX(NB),2)
IF (KONSW.EQ.2) GO TO 100
IRREGL=.TRUE.
IF (MOUT.EQ.2) IRREGL=.FALSE.
CALL SBFNS(ARG,ZERO,LABMAX,SBF,DSBF,IRREGL)
GO TO 110
100 IF (RAB(NAB).EQ.ZERO) GO TO 220
IRREGL=.TRUE.
IF (MOUT.EQ.2) IRREGL=.FALSE.
CALL SBFNS(ARG,RAB(NAB),LABMAX,DSBF,SBF,IRREGL)
110 CONTINUE
C----- SUM OVER BASIS FNS W/ COMPONENTS ON NA -----
C
C
DO 210 N1=NFST1,NLST1
NC1=ICPS(N1)
NBF1=NBFC(NC1)
L1=LQN(NBF1)
L1P1=L1+1

```

```

M1=MQN(NC1)
MF=IABS(M1)
CNNC1=CN(NC1)

C----- SUM OVER BASIS FNS W/ COMPONENTS ON NB -----
C
DO 200 N2=NFST2,NLST2
  NC2=ICPS(N2)
  NBF2=NBFC(NC2)
  L2=LQN(NBF2)
  L2P1=L2+1
  L3=L1+L2
  LMAXP1=L3+1
  LDIF=L2-L1
  M2=MQN(NC2)
  MS=IABS(M2)
  MDIF=IABS(MF-MS)
  K=IYL(NAB)
  ONETRM=.FALSE.
  IF (M1.EQ.0.OR.M2.EQ.0) ONETRM=.TRUE.
  ONENEG=.FALSE.
  IF (M1.GE.0.AND.M2.LT.0.OR.M1.LT.0.AND.M2.GE.0) ONENEG=.TRUE.
  IF (ONENEG) K=(K+IYL(NAB+1))/2
  LMIN=MAXD(IABS(LDIF),MDIF)
  IF (MOD((LMIN+L3),2).NE.0) LMIN=LMIN+1
  LMINP1=LMIN+1
  IYLS1=K+(LMIN*LMINP1)/2
  INDY1=IYLS1+MF+MS
  INDY2=IYLS1+MDIF
  INDYP=LMIN+LMIN+3
  IF (L2.GE.L1) ISTOR=(L2*(L2P1)*(L2+2)*(3*L2+1))/24
    + (MS*(L2P1)*(L2+2)+L1*(L1P1))/2 +MF +1
  U
  IF (L2.LT.L1) ISTOR=(L1*(L1P1)*(L1+2)*(3*L1+1))/24

```

```

      U      +(MF*(L1P1)*(L1+2)+L2*(L2P1))/2 +MS +1
      NCOEF=INDEX(ISTOR)
      GMT1=ZERO
      GMT2=ZERO
      XSGN=ONE
      DO 130 LP1=LMINP1,LMAXP1,2
      CF=XSGN*SBF(LP1)
      GMT1=GMT1+CF*AI(NCOEF)*YL(INDY1)
      NCOEF=NCOEF+1
      INDY1=INDY1+INDYP
      IF (ONETRM) GO TO 120
      IF (M1.NE.-M2) GMT2=GMT2+CF*AI(NCOEF)*YL(INDY2)
      NCOEF=NCOEF+1
      INDY2=INDY2+INDYP
120  INDYP=INDYP+4
      IF (EGEV) XSGN=-XSGN
130  CONTINUE
      IF (M1.LT.O.AND.M2.LT.O) GMT1=-GMT1
      IF (ONENEG.AND.M1+M2.GT.O) GMT2=-GMT2
      GMAT=GMT1+GMT2
      IF (ELTV.AND.(MOD(L1,2).EQ.O)) GMAT=-GMAT
      IF (EGEV.AND.(MOD((LMIN+LDIF)/4).NE.O)) GMAT=-GMAT
      GMAT=GMAT*PI4*XK
      IF (NBF2.EQ.NBF1) GMAT=GMAT+GMAT
      IF (NBF2.GT.NBF1) S(NBF2,NBF1)=S(NBF2,NBF1)
      U      +GMAT*CNNC1*CN(NC2)
      IF (NBF2.LE.NBF1) S(NBF1,NBF2)=S(NBF1,NBF2)
      U      +GMAT*CNNC1*CN(NC2)
200  CONTINUE
210  CONTINUE
220  CONTINUE
230  CONTINUE

```

```

C----- SYMMETRIZE S-MATRIX -----
C
      DO 240 NBF1=2,NPIM
        NBF1M1=NBF1-1
        DO 240 NBF2=1,NBF1M1
          240 S(NBF2,NBF1)=S(NBF1,NBF2)
        RETURN
C-----
C
C CORE STATE: ONLY ONE ELEMENT CALCULATED
C-----
C
      250 NDA=0
      260 NDA=NDA+1
        IF (NLEQ(NDA).EQ.0) GO TO 260
        NS=(NNS-1)*NDAT+NDA
        NBF1=1
        L=LQN(1)
        MOUT=3
        SGNRF=ONE
        RAMF(1)=ONE
        CALL TMAI H(NDA),Z(NDA),L,E,V(1,NS),P(1,NBFL),R(1,NDA),
          C      ICHG(1,NDA),MOUT,KPLACE(NDA),KMAX(NDA),PS(NBFL),
          C      DPS(NBFL),RS(NDA),STMAT,RAMFO
          S(1,1)=STMAT
          PS(NBFL)=ZERO
          DPS(NBFL)=ZERO
        RETURN
      END
      SUBROUTINE VGEN(QQ,RHO,V,VCON,EKINT,ETOTAL)
C*****

```





```

EXINT=ZERO
VEECL=ZERO
VEEEX=ZERO
VNECL=ZERO
VNNCL=ZERO
ZTOT =ZERO
NDAO=NOUT+1

```

```

C----- FACCON=6*(3/(2*PI4*PI4))**1/3 -----
C

```

```

FACV=FACCON *(FAC1**S103)
ROCT=ZERO
IF (NOUT.EQ.0) GO TO 30
QSTOT=QQ(1)
IF (NSPINS.EQ.2) QSTOT=QSTOT+QQ(2)
IF (VOL.GE.S10M3) .ROCT=QSTOT/VOL
EXINT=-QQ(1)*VCOLD(1)
IF (NSPINS.EQ.2) EXINT=EKINT-QD(2)*VCOLD(2)

```

```

C-----
C POTENTIAL IN ATOMIC SPHERES -- CONTRIBUTION OF ATOMIC CHARGE
C-----
C

```

```

30 DO 180 NDA=NDAO,NDAT
   KMX=KMAX(NDA)
   KSTR1=KPLACE(NDA)-(KITRP/2)

```

```

C
C CALCULATE NEW COULOMB POT AT R DUE TO E CHARGE IN NDA -----
C
C----- RHO= SUM OF UP AND DOWN E CHG DENSITIES*(R**2) -----
C

```

```

IF (NSPINS.EQ.1) GO TO 50
NDA2=NDAT+NDA
DO 40 K=1,KMX
  40 RHOT(K)=RHO(K,NDA)+RHO(K,NDA2)
  GO TO 70
50 DO 60 K=1,KMX
  60 RHOT(K)=RHO(K,NDA)
C----- SET A=E CHG W/IN RADIUS R(K,NDA), Q=A(RS) -----
C
C
70 CALL INTEGR(RHOT,R(1,NDA),KMX,ICHG(1,NDA),A,1)
  CALL INTERP(R(KSTRT,NDA),A(KSTRT),KITRP,RS(NDA),Q(NDA),
    U      DUMDER,.FALSE.)
  QSTOT=QSTOT+Q(NDA)
  ZTOT=ZTOT+Z(NDA)
  DO 80 K=1,KMX
    80 RHOT(K)=RHOT(K)/R(K,NDA)
C----- P(K)=POT AT R(K,NDA) DUE TO E CHARGE FROM R TO KMAX -----
C
C
  CALL INTEGR(RHOT,R(1,NDA),KMX,ICHG(1,NDA),P,2)
  CALL INTERP(R(KSTRT,NDA),P(KSTRT),KITRP,RS(NDA),PSNDA,
    U      DUMDER,.FALSE.)
  DO 90 K=1,KMX
    P(K)=P(K)-PSNDA
  90 V(K,NDA)=TWO*(A(K)/R(K,NDA))+P(K)
C CALCULATE N-E COULOMB ENERGY IN NDA -----
C
C
  CALL INTEGR(RHOT,R(1,NDA),KMX,ICHG(1,NDA),P,1)
  CALL INTERP(R(KSTRT,NDA),P(KSTRT),KITRP,RS(NDA),PSNDA,
    U      DUMDER,.FALSE.)

```

```

CE(NDA)=TWO*Z(NDA)*PSNDA
NS=NDA*(NSPINS-1)*NDAT
C CALCULATE KINETIC ENERGY .IN NDA FROM VIRIAL THEOREM -----
C
C      EKIN(NDA)=ZERO
C
C----- SET RHO=OLD POT*CHARGE DENSITY*(R**2),SPIN UP AND DOWN, -----
C      AND ADD TO KINETIC ENERGY
C
      DO 110 ISPIN=1,NSPINS
      DO 100 K=1,KMX
      100 RHO(K)=VOLD(K,NS)*RHO(K,NS)
      CALL INTEGR(RHOT,R(1,NDA),KMX,ICHG(1,NDA),A,1)
      CALL INTERP(R(KSTRT,NDA),A(KSTRT),KITRP,RS(NDA),EK,
      U      DUMDER,.FALSE.)
      EKIN(NDA)=EKIN(NDA)+EK
      EKINT=EKINT-EK
      110 NS=NDA
C
C CALCULATE E=E COULOMB ENERGY IN NDA -----
C
C      IF (NSPINS.EQ.1) GO TO 130
      NDA2=NDAT+NDA
C
C----- SET RHO=NEW POT*CHARGE DENSITY*(R**2)/2. SPINS UP AND DOWN -----
C
      DO 120 K=1,KMX
      120 RHO(K)=(RHO(K,NDA)+RHO(K,NDA2))*V(K,NDA)/TWO
      GO TO 150
      130 DO 140 K=1,KMX
      140 RHO(K)=(RHO(K,NDA)*V(K,NDA))/TWO
C
C----- INTEGRATE FOR E-E COULOMB ENERGY -----

```

```

C
150 CALL INTEGR(RHOT,R(1,NDAT),KMX,ICHG(1,NDAT),A,1)
    CALL INTERP(R(KSTRT,NDAT),A(KSTRT),KITRP,RS(NDAT),VCOUL(NDAT),
    DUMDER,,FALSE.)
U
C
C CALCULATE E-E EXCHANGE ENERGY IN NDA -----
C
    VEX(NDAT)=ZERO
    FACVN=EXFACT(NDAT)*FACV
    NS=NDAT+(NSPINS-1)*NDAT
    DO 170 ISPIN=1,NSPINS
    DO 160 K=1,KMX
        RHOT(K)=FACVN*(RHO(K,NS)/(R(K,NDAT)*R(K,NDAT)))*S103
        V(K,NS)=V(K,NDAT)-RHOT(K)-TWO*Z(NDAT)/R(K,NDAT)
    160 RHOT(K)=RHOT(K)*RHO(K,NS)*S304
        CALL INTEGR(RHOT,R(1,NDAT),KMX,ICHG(1,NDAT),A,1)
        CALL INTERP(R(KSTRT,NDAT),A(KSTRT),KITRP,RS(NDAT),VEXNS,
        DUMDER,,FALSE.)
U
    VEX(NDAT)=VEX(NDAT)+VEXNS
170 NS=NDAT
    VEEX=VEEEX-VEX(NDAT)
180 CONTINUE
C
C----- CHARGES SUMMED IN ALL ATOMIC SPHERES -----
C
    NDATP1=NDAT+1
    IF (NDATP1.GT.NAT) GO TO 200
    DO 190 NA=NDATP1,NAT
        Q(NA)=Q(NEG(NA))
        ZTOT=ZTOT+Z(NA)
    190 QSTOT=QSTOT+Q(NA)
    200 PQ=ZERO
C

```

```

C-----
C POTENTIAL OUTSIDE THE OUTER SPHERE
C-----
C
C      IF (NOUT.EQ.0) GO TO 370
C      KMX=KMAX(1)
C      KSTRT=KPLACE(1)-(KITRP/2)
C
C      CALCULATE NEW COULOMB POT AT R DUE TO E CHARGE IN OUTER REGION -----
C-----
C----- SUM UP AND DOWN CHG DENSITIES*(R**2) -----
C
C      IF (NSPINS.EQ.1) GO TO 220
C      NDATP1=NDAT+1
C      DO 210 K=1,KMX
C      210 RHOT(K)=RH0(K,1)+RH0(K,NDATP1)
C      GO TO 240
C      220 DO 230 K=1,KMX
C      230 RHOT(K)=RH0(K,1)
C
C----- INTEGRATE FOR OUTER CHARGE -----
C
C      240 CALL INTEGR(RHOT,R(1,1),KMX,ICHG(1,1),A,3)
C      CALL INTERP(R(KSTRT,1),A(KSTRT),KITRP,RS(1),Q(1),DUNDER,.FALSE.)
C      DO 250 K=1,KMX
C      A(K)=A(K)-Q(1)
C      250 RHOT(K)=RHOT(K)/R(K,1)
C      Q(1)=A(KMX)
C
C----- P(K)=POT AT R(K,1) DUE TO E CHARGE FROM R TO INFTY -----
C-----
C      CALL INTEGR(RHOT,R(1,1),KMX,ICHG(1,1),P,2)

```

```

CALL INTERP(R(KSIRT,1),P(KSIRT),KITRP,RS(1),PO,DUMDER,,FALSE.)
FACV=EXFACT(1)*FACV
IF (KION.EQ.0) GO TO 260
IF (RADION.EQ.0) GO TO 270
KST=KION-(KITRP/2)
CALL INTERP(R(KST,1),A(KION),KITRP,RADION,AION,DUMDER,,FALSE.)
CALL INTERP(R(KST,1),P(KION),KITRP,RADION,PION,DUMDER,,FALSE.)
GO TO 270
260 PION=PO
AION=ZERO
270 DO 280 K=1,KMX
280 V(K,1)=TWO*((QSTOT+A(K))/R(K,1)+P(K))
NS=1+(NSPINS-1)*NDAT
C
C CALCULATE KINETIC ENERGY FROM VIRIAL THEOREM -----
C
DO 300 ISPINS=1,NSPINS
DO 290 K=1,KMX
290 RHOT(K)=VOLD(K,NS)*RHO(K,NS)
CALL INTEGR(RHOT,R(1,1),KMX,ICHG(1,1),A,3)
CALL INTERP(R(KSIRT,1),A(KSIRT),KITRP,RS(1),EKIN1,DUMDER,,FALSE.)
EKIN1=A(KMX)-EKIN
EKINT=EKINT-EKIN1
300 NS=1
IF (NSPINS.EQ.1) GO TO 320
NDATP1=NDAT+1
C
C CALCULATE E-E COULOMB ENERGY IN OUTER REGION -----
C
DO 310 K=1,KMX
310 RHOT(K)=(RHO(K,1)+RHO(K,NDATP1))*V(K,1)/TWO
GO TO 340
320 DO 330 K=1,KMX

```

```

330 RHOT(K)=RHO(K,1)*V(K,1)/TWO
340 CALL INTEGR(RHOT,R(1,1),KMX,ICHG(1,1),A,3)
    CALL INTERP(R(KSTRT,1),A(KSTRT),KITRP,RS(1),VC1,DUMDER,.FALSE.)
    VC1=A(KMX)-VC1
    VEECL=VEECL+VC1
    NS=1+(NSPINS-1)*NDAT

```

```

C C CALCULATE E-E EXCHANGE ENERGY IN OUTER REGION -----
C

```

```

    DO 360 ISPIN=1,NSPINS
    DO 350 K=1,KMX
        RHOT(K)=FACVN*(RHO(K,NS)/(R(K,1)*R(K,1)))*S103
        V(K,NS)=V(K,1)-RHOT(K)-TWO*ZTOT/R(K,1)
350 RHOT(K)=RHOT(K)+RHO(K,NS)*S304
        CALL INTEGR(RHOT,R(1,1),KMX,ICHG(1,1),A,3)
        CALL INTERP(R(KSTRT,1),A(KSTRT),KITRP,RS(1),VX1,DUMDER,.FALSE.)
        VX1=A(KMX)-VX1
        VEEEX=VEEEX-VX1
360 NS=1

```

```

C

```

```

C-----
C C CONTRIBUTION OF OTHER SPHERES AND INTERSPHERE CHARGE TO ATOMIC
C C POTENTIALS AND TOTAL ENERGY
C-----
C

```

```

370 DO 400 NDA=NDAT,NDAT
    VNDA(NDA)=ZERO
    NS=NDA
    KMX=KMAX(NDA)
    XDAQ=XV(NDA)-XV(1)
    YDAQ=YV(NDA)-YV(1)
    ZDAQ=ZV(NDA)-ZV(1)

```



```

RND A02=XDA0+YDA0+YDA0+YDA0+ZDA0+ZDA0+ZDA0
IF (NOUT.EQ.0) RND A02=ZERO
SUM1=ZERO
ZSUM=ZERO
SUM2(ND A)=ZERO
DO 380 NA=ND A0,NAT
IF (NA.EQ.NDA) GO TO 380
XD=XV(NA)-XV(NDA)
YD=YV(NA)-YV(NDA)
ZD=ZV(NA)-ZV(NDA)
RAB=DSQRT(XD*XD+YD*YD+ZD*ZD)
VNDA(NDA)=VNDA(NDA)+Z(NDA)*Z(NA)/RAB
SUM1=SUM1+Q(NA)/RAB
ZSUM=ZSUM+Z(NA)/RAB
SUM2(NDA)=SUM2(NDA)+RS(NA)**3/RAB
380 CONTINUE
VNNCL=VNNCL+VNDA(NDA)
CONST=(RS(1)*RS(1)-RS(NDA)*RS(NDA)-RND A02/THREE
      -S203*SUM2(NDA))*PI4*ROCT+TWO*(PG+SUM1)
U
CE(NDA)=CE(NDA)+CONST*Z(NDA)
VNECL=VNECL-CE(NDA)
VCoul(NDA)=VCoul(NDA)+CONST*Q(NDA)/TWO
VEECL=VEECL+VCoul(NDA)
DO 400 ISPIN=1,NSPINS
DO 390 K=1,KMX
390 V(K,NS)=V(K,NS)+CONST-TWO*ZSUM
400 NS=NS+NDAT
C
C-----
C CONSTANT INTERSPHERE POTENTIAL
C-----
C

```

```

VCON(1)=ZERO
VCON(2)=ZERO
IF (VOL.LT.S10M3) GO TO 450
FACVN=EXFACD*FACV
ROC(1)=QQ(1)/VOL
IF (NSPINS.EQ.2) ROC(2)=QQ(2)/VOL
SUM1=RS(1)**5/FIVE
SUM3=ZERO
SUM4=ZERO
ZSUM1=ZERO
DO 410 NA=2,NAT
  XDAO=XV(NA)-XV(1)
  YDAO=YV(NA)-YV(1)
  ZDAO=ZV(NA)-ZV(1)
  RNAO2=XDAO*XDAO+YDAO*YDAO+ZDAO*ZDAO
  NDA=NA
  IF (NEQ(NA).NE.O) NDA=NEQ(NA)
  SUM1=SUM1-(RS(NA)**3)*(RS(NA)*RS(NA)*RS(NA)/FIVE+RNAO2/THREE)
  FAC=(RS(1)*RS(1)/TWO-RNAO2/SIX-SUM2(NDA)/THREE-RS(NA)*R9(NA)/TWO)
  SUM3=SUM3+(RS(NA)**3)*FAC
  ZSUM1=ZSUM1+Z(NA)*FAC
  SUM4=SUM4+Q(NA)*FAC
  VC=ROCT*(RS(1)*RS(1)-PI4*(SUM1+SUM3+SUM3)/(THREE*VOL))
  +TWO*SUM4/VOL
U
  VC=PI4*VC+TWO*PO
  QIN=QQ(1)
  IF (NSPINS.EQ.2) QIN=QIN+QQ(2)
  VEEL=VEECL+VC*QIN/TWO
  DO 420 ISPIN=1,NSPINS
    VXO=FACVN*(ROC(ISPIN)*PI4)**S103
    VCON(ISPIN)=VC-VXO-TWO*PI4*ZSUM1/VOL
    VEEEX=VEEEX-QQ(ISPIN)*VXO*S304
  420 VEEEX=VEEEX-QQ(ISPIN)*VXO*S304

```

```

C-----
C  CONTRIBUTIONS FROM EQUIVALENT ATOMS
C-----
C
      IF (NDATP1.GT.NAT) GO TO 440
      DO 430 NA=NDATP1,NAT
        NDA=NEQ(NA)
        EKINT=EKINT-EKIN(NDA)
        VEECL=VEECL+VCOUL(NDA)
        VEEEX=VEEEX-VEX(NDA)
        VNECL=VNECL-CE(NDA)
        430 VNNCL=VNNCL+VNNDA(NDA)
        440 EKINT=ETOTAL+EKINT
            ETOTAL=EKINT+VNECL+VEECL+VNNCL+VEEEX
C-----
C
C  WATSON SPHERE CONTRIBUTION TO POTENTIAL
C-----
C
      450 IF (RADION.EQ.0) GO TO 510
      DVSPH=- (QION+QION)/RADION
      SHFT=ZERO
      IF (RADWAT.NE.0) SHFT=- (QION+QION)/RADWAT-DVSPH
      NS=1
      DO 500 ISPIN=1,NSPINS
        KMX=KMAX(1)
        VCON(ISPIN)=VCON(ISPIN)+DVSPH+SHFT
        DO 470 K=1,KMX
          IF (R(K,1).LT.RADION) GO TO 460
          V(K,NS)=V(K,NS)- (QION+QION)/R(K,1)
          GO TO 470
        460 V(K,NS)=V(K,NS)+DVSPH

```

```

470 CONTINUE
NS=NS+1
DO 490 NA=2,NDAT
  KMX=KMAX(NA)
  DO 480 K=1,KMX
    V(K,NS)=V(K,NS)+DVSPPH+SHFT
  480 CONTINUE
  490 NS=NS+1
500 CONTINUE
C----- PRINT RESULTS -----
C
C 510 WRITE (6,1500) VNNCL,VNECL
    WRITE (6,1510) VEECL,VEEEX
    WRITE (6,1520) EKINT,ETOTAL
    RETURN
C
C 1500 FORMAT (/6X,'VNNCL=',1PD15.7,' VNECL=',1PD15.7)
    1510 FORMAT ( 6X,'VEECL=',1PD15.7,' VEEEX=',1PD15.7)
    1520 FORMAT ( 6X,'EKINT=',1PD15.7,' ETOTL=',1PD15.7)
    END
C
C SUBROUTINE TMAT(DELT,Z,L,E,V,P,R,ICRG,MODT,KPLACE,KMAX,PS,
    U      DPS,RS,STMAT,RAME)
C*****
C PERFORMS NUMEROV INTEGRATION OF RADIAL EQUATION:
C OUTWARDS FOR NON-CORE STATES (MODT=1)
C INWARDS FOR THE OUTER SPHERE (MODT=2)
C BOTH WAYS FOR CORE STATES (MODT=3)
C SEE: K S KUNZ P. 204 FF

```

```

C      CALCULATES INVERSE NEG TMAP ELTS, RETURNS AS STMAP.
C      (DISCONTINUITY IN DERIV AT MATCH IF A CORE STATE)
C
C      CALLED BY:  SMAT
C      CALLS:     INTERP,PSTART
C
C*****
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      LOGICAL NOTCOR,GDCOR,OUTER,ELTV
C      DIMENSION V(1),P(1),R(1),ICHG(10)
C      COMMON/BESSEL/SBFR(11),DSBFR(11),SBFIR(11),DSBFIR(11)
C      COMMON/EPARMS/XK,ENV,VCON,KONSM,ELTV
C      DATA ONENEG,ZERO,ONE,TWO,FOUR,FIVE,TEN,TWLV,TFOO
C      U      /-1.000,0.000,1.000,2.000,4.000,5.000,10.000,12.000,2.403/
C
C      NOTCOR=.TRUE.
C      GDCOR=.FALSE.
C      LP1=LP1+1
C      AL2=DFLOAT(L*LP1)
C      IF (MODT.EQ.1) GO TO 10
C      KSTOP=KPLACE-3
C      IF (MODT.EQ.2) GO TO 90
C      NOTCOR=.FALSE.
C      GKMI=ONENEG
C
C----- OUTWARDS INTEGRATIONS -----
C
C      10 CALL PSTART(DE LH,Z,L,E,V,P(1),P(2))
C      HSQ012=(DE LH*DE LH)/TWLV
C      PKM2=P(1)
C      PKM1=P(2)
C      DKM2=-(E-V(1)-AL2/(R(1)*R(1)))*PKM2*HSQ012

```

```

DKM1:=(E-V(2)-AL2/(R(2)*R(2)))*PKM1*HSQ012
N=1
DO 60 K=3,KMAX
GK:=(E-V(K)-AL2/(R(K)*R(K)))*HSQ012
PK:=(TWO*(PKM1+FIVE*DKM1)-PKM2+DKM2)/(ONE+GK)
P(K)=PK
C----- NO SIGN TESTS IF NOT A CORE STATE -----
C
C IF (NOTCOR) GO TO 40
C----- TEST CORE STATE ENTERS ITS EXP'TL TAIL W/IN AT SPHERE -----
C
C IF (GDCOR) GO TO 30
C IF (GKM1.GE.ZERO.AND.GK.LT.ZERO) GO TO 20
C GKM1=GK
C GO TO 40
C----- IF CORE STATE GOOD, STOP 2 PTS AFTER SIGN CHG -----
C
C 20 GDCOR=.TRUE.
C KSTOP=K+2
C IF (KSTOP.EQ.ICHG(N)-1) KSTOP=ICHG(N)
C GO TO 40
C 30 IF (K.EQ.KSTOP) GO TO 70
C----- NUMEROV INCREMENT FOR H JUST DOUBLED -----
C
C 40 IF (K.LT.ICHG(N)) GO TO 50
C N=N+1
C HSQ012=FOUR*HSQ012
C DKM2=FOUR*DKM2

```

```

DKM1=-FOUR*GX*PK
PKM1=PK
GO TO 60
C----- NUMEROV INCREMENT FOR EQUAL N -----
C
50 DKM2=DKM1
DKM1=-GX*PK
PKM2=PKM1
PKM1=PK
60 CONTINUE
C----- END OUTWARDS INTEGRATIONS -----
C
OUTER=.FALSE.
IF (NOTCOR) GO TO 180
GO TO 240
C----- GOOD CORE STATE -----
C
70 DO 80 K=1,KSTOP
80 P(K)=P(K)/R(K)
KSTOP=KSTOP-5
CALL INTERP(R(KSTOP),P(KSTOP),6,R(KSTOP+3),PS,DPS,.TRUE.)
C----- INWARDS INTEGRATIONS: FIND ICHG FOR H AT START -----
C
90 OUTER=.NOT.GDCOR
IF (OUTER) KSTOP=1
N=11
95 N=N-1
IF (N.EQ.0) GO TO 120

```

```

KN=ICHG(N)
IF (KN.GE.KMAX) GO TO 95
IF (KN.LE.0) GO TO 95
KN=KMAX
GO TO 110
100 KN=ICHG(N)
N=N-1
IF (N.EQ.0) GO TO 120
110 IF ((V(KN)-E)*R(KN)+AL2-TFOO) 130-130-100
120 IF (KN.GT.3) GO TO 130
N=1
KN=ICHG(2)
C----- 1ST 2 PTS BY EXP'TL APPROX TO RADIAL FN, LARGE KR -----
C
130 FRSTEX=(V(KN)-E)*R(KN)*R(KN)+AL2
IF (FRSTEX.LE.ZERO) GO TO 240
HSQ012=((DELH*DELH)/TWLVE)*FOUR*N
PKM2=DEXP(-DSQRT(FRSTEX))
DKM2=- (E-V(KN)-AL2/(R(KN)*R(KN)))*PKM2*HSQ012
P(KN)=PKM2
KN1=KN-1
PKM1=DEXP(-DSQRT((V(KNM1)-E)*R(KNM1)*R(KNM1)+AL2))
DKM1=- (E-V(KNM1)-AL2/(R(KNM1)*R(KNM1)))*PKM1*HSQ012
P(KNM1)=PKM1
IF (KN.EQ.KMAX) GO TO 150
KNP1=KN+1
C----- SET RADIAL EQN FROM ACTUAL START OF INT TO KMAX=0 -----
C
DO 140 I=KNP1,KMAX
140 P(I)=ZERO
150 K=KNM1

```



```

155 K=K-1
   GK=(E-V(K)-AL2/(R(K)*R(K)))*HSQ012
   IF (GK.LT.ONENEG) WRITE (6,520) E,GK
   PK=(TWO*(PKM1+FIVE*DKM1)-PKM2+DKM2)/(ONE+GK)
   P(K)=PK
   IF (K.EQ.KSTOP) GO TO 180
   IF (N.EQ.O) GO TO 160
   IF (K.GT.ICHG(N)) GO TO 160
   IF (K.LE.2) GO TO 250

```

```

C----- INCREMENT IF INTERVAL JUST HALVED: CALCS 2 PTS -----
C

```

```

N=N-1
DK=-PK*GK
KM1=K-1
KM2=K-2
GKM1=(E-V(KM2)-AL2/(R(KM2)*R(KM2)))*HSQ012
PKM1=(TWO*(PK+FIVE*DK)-PKM1+DKM1)/(ONE+GKM1)
DKM1=-PKM1*GKM1/FOUR
HSQ012=HSQ012/FOUR
GKM2=(E-V(KM1)-AL2/(R(KM1)*R(KM1)))*HSQ012
DK=DK/FOUR
PKM2=((PK-DK)+(PKM1-DKM1))/(TWO-TEN*GKM2)
DKM2=-PKM2*GKM2
P(KM1)=PKM2
IF (KM1.EQ.KSTOP) GO TO 180
P(KM2)=PKM1
IF (KM2.EQ.KSTOP) GO TO 180
K=KM2
GO TO 155

```

```

C----- NUMEROV INCREMENT FOR EQUAL H -----
C

```

```

160 DKM2=DKM1
   DKM1=-PK*GK
   PKM2=PKM1
   PKM1=PK
   GO TO 155
C----- END INWARDS INTEGRATIONS -----
C
180 IF (GDCOR) GO TO 220
   DO 190 K=1,KMAX
190 P(K)=P(K)/R(K)
   KINT=KPLACE-3
   CALL INTERP(R(KINT),P(KINT),7,RS,PS,DPS,TRUE.)
C----- CALCULATE STMAT -----
C
X=DPS/PS
TNUM=DSBFIR(LP1)-X*SBFIR(LP1)
TDEN=DSBFR(LP1)-X*SBFR(LP1)
IF (OUTER) GO TO 200
STMAT=XK*TNUM/TDEN
RAMF=TDEN
GO TO 210
200 STMAT=XK*TDEN/TNUM
   RAMF=-TNUM
210 RAMF=-RAMF*PS*RS*RS*XK
   IF (ELTV.AND.MOD(L,2).EQ.0) STMAT=-STMAT
   RETURN
C----- FIND DERIV DISCONTINUITY FOR CORE LEVEL -----
C
220 KINT=KSTOP+3

```

```

      RATIO=PS*R(KINT)/P(KINT)
      DO 230 K=KSTOP,KMAX
230   P(K)=P(K)*RATIO/R(K)
      CALL INTERP(R(KSTOP),P(KSTOP),6,R(KINT),PS,DPS1,.TRUE.)
      RANF=ONE
      STRAT=DPS1-DPS
      RETURN
240   WRITE (6,500) E
      RETURN
250   WRITE (6,510) E
      STOP
C
500   FORMAT (/' E =',1PD16.7,' -- THIS ENERGY CANNOT BE TREATED',
      U, ' AS A CORE LEVEL',1D('-----'))
510   FORMAT (/' ERROR - CHG PTS FOR LEVEL E=',1PD14.7,
      U, ' ARE TOO SMALL'//)
520   FORMAT (/' WARNING: GK<-1 FOR E=',1PD14.7,' AND GK=',1PD16.7//)
      END
C
      SUBROUTINE YLM1(LMAX,Z,PHI,YL,MATDIM)
C
C *****
C
C      GENERATES THE REAL SPHERICAL HARMONICS FROM L=0 TO LMAX,
C      M=0 TO L, WITH COS(THETA)=Z. M VARIES MOST RAPIDLY.
C      SEE: ABRAMOWITZ & STEGUN EQ. 8.5.3
C      COS(MTHETA) FORM IN YL(I,1), SIN(MTHETA) FORM IN YL(I,2).
C
C      CALLED BY: SETUP(IN STRUCT)
C
C *****

```

```

      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      DIMENSION YL(MAYDIM,2)
      DATA PIZIN/1.591549430918954D-1/
      DATA YQ,ZERO,ONE,TWO/0.282094791773878D0,0.DD,1.DD,2.DD/

```

```

      YL(1,2)=ZERO
      YL(1,1)=YQ
      IF (LMAX.EQ.0) RETURN
      X=DSQRT(ONE-Z*Z)
      SINPHI=DSIN(PHI)
      COSPHI=DCOS(PHI)
      SINMP=ZERO
      COSMP=ONE
      PMM =ONE
      FACM=PIZIN
      FACLM=FACM/TWO
      ISTOR=1
      MFAC2=0
      MFAC =1
      N=0

```

```

      C----- P(N,M) CALCULATED BY RECURSION -----

```

```

      DO 40 MP1=1,LMAX
      ISTOR1=ISTOR+MP1
      ISTOR=ISTOR1+1
      LFAC=MFAC
      PLM=PMM
      MFAC2=MFAC2+2

```

```

      C----- RECURSION FOR P(L,M), L=M+1 TO LMAX -----

```

```

      DO 30 L=MP1,LMAX

```

```

LMM=L-M
LPM=L+M
PLM1=PLM*Z*DFLOAT(LFAC)
LFAC=LFAC+2
IF (L.EQ.MP1) GO TO 10
PLM1=(PLM1-(DFLOAT(LPM-1))*PLM0)/DFLOAT(LMM)
10 IF (M.EQ.O) GO TO 20
FACLM=DFLOAT(LMM)*FACLM/DFLOAT(LPM)
20 YL1=DSQRT(DFLOAT(LFAC)*FACLM)*PLM1
YL(ISTOR1,1)=YL1*COSMP
YL(ISTOR1,2)=YL1*SINMP
PLM0=PLM
PLM=PLM1
30 ISTOR1=ISTOR1+L+1
M=MP1

C----- CALCULATE L=M ELEMENT AND SIN, COS MPHI FOR NEXT M ITERATION -----
C
FACM=FACM/(DFLOAT(MFAC*MFAC2))
FACLM=FACM
PMM=-PMM*DFLOAT(MFAC)*X
COSTP=COSMP*COSPHI-SINMP*SINPHI
SINMP=SINMP*COSPHI+COSMP*SINPHI
COSMP=COSTP
MFAC=MFAC+2
YL1=PMM*DSQRT(FACLM*DFLOAT(MFAC))
YL(ISTOR,1)=YL1*COSMP
YL(ISTOR,2)=YL1*SINMP
40 CONTINUE
RETURN
END

```

第一章	量子化学基础
1.1	Schrödinger 方程
1.2	算符和波函数
1.3	Born - Oppenheimer 近似
1.4	原子单位
1.5	变分法
1.6	轨道近似
1.7	电子自旋和反对称波函数
1.8	轨道展开和 Schrödinger 方程的矩阵形式
1.9	久期方程的简化
1.10	Virial 定理
1.11	Hellmann - Feynman 定理
参考文献	
第二章	自洽场分子轨道理论
2.1	分子轨道
2.2	Hartree - Fock 方程
2.3	Roothaan 方程
2.4	闭壳层体系的计算
2.5	轨道能量的应用和 Koopmans 定理
2.6	开壳层体系的波函数
2.7	开壳层体系的计算
2.8	电子相关与多组态自洽场方法
2.9	从头计算方法中的基函数选择问题
2.10	半经验的计算方法
参考文献	
第三章	X $\alpha$ 方法
3.1	交换势的直观解释
3.2	交换势的统计平均近似和 X $\alpha$ 方程
3.3	值的确定
3.4	X $\alpha$ 能量本征值与总能量之间的关系
3.5	过渡态
3.6	X $\alpha$ 方法中的 Virial 定理
3.7	X $\alpha$ 方法中的 Hellmann - Feynman 定理
3.8	球对称势场体系的 X $\alpha$ 方程求解问题
3.9	自旋极化的 X $\alpha$ 计算
参考文献	
第四章	多重散射 X $\alpha$ 方法
4.1	引言
4.2	muffin-tin 近似
4.3	多重散射 X $\alpha$ 方程的解
4.4	久期方程
4.5	价轨道和内层轨道的计算
4.6	muffin-tin 势的表达式和体系总能量的计算
4.7	重叠球近似和参数的选择
参考文献	
第五章	多重散射 X $\alpha$ 方法的应用
5.1	小分子的计算
5.2	多原子分子和基团的计算
5.3	过渡金属络合物和化合物的计算
5.4	固体材料的计算
5.5	轨道电负性和催化剂的计算
5.6	电荷分割近似和单电子性质的计算
参考文献	
第六章	多重散射 X $\alpha$ 程序说明
6.1	原子的 X $\alpha$ 程序 (XATOM) 说明

6 . 2	原子的电荷密度数据库 ( X A T O M R H O )
6 . 3	对称性程序 ( X A S Y M F N ) 说明
6 . 4	分子起始势的计算程序 ( X A I N P O T ) 说明
6 . 5	自洽场程序 ( X A S C F ) 说明
6 . 6	单电子性质程序 ( X A O N E L P ) 说明
附录 1	1 0 2 个原子的 X a 原子轨道能量表
附录 2	化学上重要对称群的特征标表
附录 3	分子起始势的计算程序 ( X A I N P O T )
附录 4	自洽场程序 ( X A S C F )