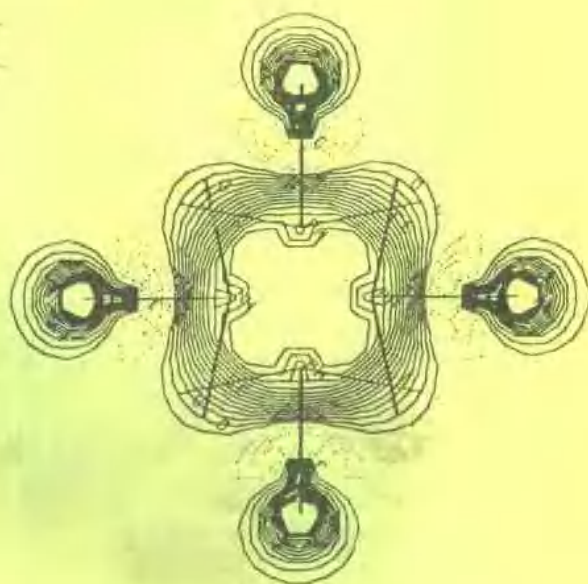


量子化学中的 离散变分 X_α 方法及计算程序

肖慎修 孙泽民 刘洪霖 鄢国森



12

四川大学出版社

量子化学中的 离散变分 X_α 方法及计算程序

肖慎修 孙泽民 刘洪霖 鄢国森

四川大学出版社

内 容 简 介

本书系量子化学离散变分 X_α 方法研究工作的专著。书中介绍必要的量子化学基本原理，离散变分的数学基础，DV- X_α 方程的推导与求解，计算程序使用说明与算例，并概述该方法作为一种重要的理论工具研究化学、固体物理与生物分子的成果，最后提供了计算程序的主要部份。

本书可供化学、物理、生物化学、药物化学、计算技术等有关专业的高年级大学生、研究生、教师和科研人员参考。

四川大学出版社出版 (四川大学内)

四川省新华书店发行

国营新兴仪器厂印刷所印刷

开本: 787×1092毫米 1/16 印张: 19 字数: 486千

1986年8月第一版 1986年8月第一次印刷

印数: 0001——4000册

统一书号: 13404·8 定价: 4.50元

前 言

本书所介绍的是自七十年代中期以来发展起来的两种量子化学计算方法,即电荷自洽离散变分 X_α 方法(Self—Consistent—Charge Discrete Variational Method简称SCC—DV— X_α 方法)和多极电荷密度自洽离散变分 X_α 方法(Self—Consistent—Multipolar DV— X_α 简称SCM—DV— X_α 方法)。它们是在 X_α 方程的基础上,从离散变分法导出久期方程,用丢番图逼近,使对矩阵元的求积分变为求和,从而节约计算机时(约为从头算的1/100左右);这两种方法的理论模型比SW— X_α 方法合理,即不受Muffin—tin球对称势的限制,而且计算精度还可调节,因此,近年来它们已广泛地应用在化学、固体物理、生物等方面,成为重要的量子化学计算方法。

本书主要讨论上述两种方法的原理、应用及其计算程序的使用方法。在讨论过程中,对公式的推导力求详尽,对物理图象的描述力求直观,对计算机程序如何使用及各子程序的功能均作了介绍。化学、物理系的高年级学生、研究生及从事这方面工作的教师及科研人员阅读本书当无困难。

本书分两部份,第一部份共五章,第一章介绍有关的量子化学基础知识;第二章首先从泛函的角度介绍变分原理,然后再着重介绍离散变分法的数学基础,详细讨论了数论分支之一的丢番图逼近理论用于高维数值积分所得结果,并将它用于原子、分子体系,建立离散变分方法,导出久期方程,这样就用多维数值积分解决了多中心积分的困难,可直接得到Fock矩阵元,而无需分子积分的中间步骤;第三章介绍分子轨道的基本原理,介绍了开壳层与闭壳层的Hartree—Fock—Roothaan方程;第四章介绍计算方法的原理,从 X_α 方程出发,并与SW— X_α 方法进行了比较,对它们在计算多原子分子、过渡金属络合物、簇合物、生物大分子络合物、固体材料、催化活性和表面化学、稀土化合物和铜系元素化合物等方面的计算分别作了介绍,并附有参考文献60余篇;第五章介绍计算程序及其使用方法,并提供了算例。书的第二部份附有计算程序的主要部份。计算程序是美国西北大学Ellis教授提供的,又经过我们改进,将原来只能计算18个点群的程序扩大到28个点群,并在IBM370机和M340S机上通过。

参加编写本书的肖慎修、孙泽民和刘洪霖三位同志在程序的移植、调试与扩充的过程中,对以上两种 X_α 方法的理论基础和计算公式都进行了仔细的推证与核对,其后又经若干实例的验算,说明了计算方法的可靠性。因此本书的完成是与他们两年多来辛勤的工作分不开的。本书初稿完成之后,承成都科技大学何福城教授惠允审阅,提出宝贵的意见,在此表示深切的感谢。

最后编者对提供计算程序的D.E.Ellis教授表示衷心的感谢,编者之一肖慎修1982年在美国西北大学进修时,曾得到他的指导与帮助。

由于时间仓促,加之水平有限,本书的缺点错误在所难免,祈请读者批评指正。

鄢 国 森

于四川大学 1986年5月

目 录

第 一 部 份

第一章 量子化学基础

1.1 算符	1
1.1.1 算符的定义及示例	1
1.1.2 算符的一般性质	1
1.1.3 Dirac符号	5
1.1.4 对称算符	7
1.2 量子力学基本假定	8
1.2.1 基本概念	8
1.2.2 假定 I—状态函数与几率	8
1.2.3 假定 II—力学量与线性厄密算符	9
1.2.4 假定 III—力学量的本征状态和本征值	10
1.2.5 假定 IV—态随时间变化的薛定谔方程	11
1.2.6 假定 V—Pauli 互不相容原理	11
1.3 定态的薛定谔方程	13
1.3.1 定态薛定谔方程的算符形式	13
1.3.2 Born—Oppenheimer近似	15
1.3.3 轨道近似	16
1.4 Virial 定理	18
1.5 群论和对称性的应用	20
1.5.1 群的一个例子	20
1.5.2 群的定义	21
1.5.3 群的某些性质	22
1.5.4 分子的点群	23
1.5.5 群的表示和特征标	26
1.5.6 群论及薛定谔方程	32
1.5.7 投影算符	32
1.6 约化密度矩阵	33
1.6.1 密度函数	33
1.6.2 密度矩阵	34
1.6.3 约化密度矩阵	36
1.6.4 单Slater行列式波函数的密度矩阵	37

第二章 离散变分法

2.1 变分法 概要	39
2.1.1 变分法处理的基本问题	39
2.1.2 泛函数取极值的条件	41
2.2 变分 原理	44
2.3 线性变分 方法	46
2.4 离散变分方法 概述	49
2.5 “开型” Diophantus 积 分	50
2.5.1 周期函数的一种数值积分	50
2.5.2 无理数组 α	51
2.5.3 误差估计	54
2.5.4 求积公式	55
2.6 “闭型” Diophantus 积 分	57
2.6.1 “闭型” 积分的一般理论和特点	57
2.6.2 误差估计	62
2.7 Diophantus积分对原子分子体系的应用	64
2.7.1 基本积分规则	65
2.7.2 离散变分法	66
2.7.3 取样点的分布	69

第三章 自洽场分子轨道理论

3.1 多电子波 函数	71
3.1.1 反对称波函数	71
3.1.2 波函数的分类	74
3.2 闭壳层体系的能量表 达 式	76
3.3 闭壳层体系的Hartree—Fock方 程	82
3.4 闭壳层体系的Hartree—Fock—Roothaan方程	87
3.5 开壳层体系的分子 轨 道	93
3.5.1 自旋限制的Roothaan 方程	93
3.5.2 自旋非限制的Roothaan 方程	98
3.6 电离能和激 发 能	100
3.6.1 Koopmans定理	100
3.6.2 激发能	102
3.7 电子相关与多组态自洽均 方法	103

第四章 SCM—DV— X_α 方法及应用

4.1 X_α 方 程	106
4.1.1 能量表达式	106
4.1.2 X_α 方程	109
4.2 X_α 方程的 性 质	111
4.2.1 分子轨道能量	111

4.2.2	过渡态	111
4.2.3	χ_α 方法中的Virial定理	112
4.3	多重散射 χ_α 方法	114
4.3.1	Muffin—fin近似	114
4.3.2	I区和II区的解	114
4.3.3	II区的解	115
4.3.4	久期方程	117
4.3.5	分子轨道	119
4.4	离散变分法的优点	120
4.4.1	离散变分法的优点	120
4.4.2	SCC—DV— χ_α 方法	121
4.4.3	SCM—DV— χ_α 方法	127
4.5	SCM—DV— χ_α 和SCC—DV— χ_α 方法的应用	129
4.5.1	多原子分子和离子的计算	129
4.5.2	过渡金属络合物、簇合物及生物大分子络合物的计算	129
4.5.3	固体材料、金属及合金的计算	130
4.5.4	催化活性和表面化学的计算	130
4.5.5	稀土化合物和铜系元素化合物的计算	136
第五章 多极电荷密度自洽离散变分χ_α方法(SCM—DV—χ_α方法)程序说明		
5.1	DIRAC程序说明	140
5.2	PROJEC程序说明	147
5.3	MOL51程序说明	151

第 二 部 分

I	DIRAC程序	1
II	PROJEC程序	33
III	MOL51程序	61

第一部 份

第一章 量子化学基础

本章所涉及的内容是多极电荷密度自洽离散变分X_a (SCM—DV—X_a) 方法所需的量子化学理论知识, 为便于读者阅读后面几章作准备。

1.1 算 符

1.1.1 算符的定义及示例

一个算符是一个运算符号, 它作用到它后面的函数上, 可得另一个新函数。例如开方这个运算以算符 $\sqrt{\quad}$ 表示, 当 $\sqrt{\quad}$ 这个算符作用到函数 $X^2 + a$ 时, 我们得到一个新函数 $\sqrt{X^2 + a}$ 。因此算符的作用可以表示为

$$(\text{算符})(\text{函数}) = (\text{新函数})$$

设A表示算符, U表示原来的函数, V表示A作用于函数U后所得新函数, 则有

$$AU = V \quad (1.1)$$

如 $\left[\frac{d}{dx}\right]$ 、 $[3+]$ 、 $[X \cdot]$ 、 $[\log]$ 等是算符, $U = X^2$, 则有 $\left[\frac{d}{dx}\right] X^2 = 2X$,

$[3+]X^2 = 3 + X^2$, $[X \cdot]X^2 = X^3$, $[\log]X^2 = 2\log X$ 等。

1.1.2 算符的一般性质

(1) 算符的相等 如果两个算符A和B, 对任意函数U都有

$$AU = BU \quad (1.2)$$

则称算符A和B相等, 记为 $A = B$

(2) 算符的相加 如果两个算符A和B分别作用到任意函数U上然后再加和, 其结果与另一算符C作用到U上的结果相等, 即有

$$AU + BU = CU \quad (1.3)$$

则称算符C是算符A与算符B之和, 记为 $C = A + B$ 。

(3) 算符的相乘 如果两算符A和B先后作用于任一函数U所得结果与另一算符C作用于U的结果相等, 即有 $B(AU) = CU$, 则称算符C等于B和A的乘积, 记为

$$C = BA \quad (1.4)$$

但必须注意两算符的积与算符前后次序有关, 一般说来, $AB \neq BA$ 例如, $A = X$,

$$B = \frac{d}{dx}, \text{ 则有 } A(BU) = X \frac{dU}{dx} \text{ 而 } B(AU) = \frac{d}{dx}(XU) = U + X \frac{dU}{dx},$$

显然 $AB \neq BA$ 。但是, 有的算符A和B, 却能满足关系

$$AB = BA \quad (1.5)$$

此时, 则称算符A和B可对易。

$$\text{例如 } A = \frac{\partial}{\partial x}, \quad B = \frac{\partial}{\partial y},$$

因为 $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)$, u是任意函数, 所以算符 $\frac{\partial}{\partial x}$ 和 $\frac{\partial}{\partial y}$ 是可对易的。

(4) 线性算符 满足下列条件的算符称为“线性算符”

$$A(C_1U_1 + C_2U_2) = C_1AU_1 + C_2AU_2 \quad (1.6)$$

式中 C_1 和 C_2 为常数, U_1 和 U_2 为任意函数, 例如 $\frac{d}{dx}$ 是线性算符, 因有

$$\frac{d}{dx}(C_1U_1 + C_2U_2) = C_1 \frac{d}{dx}U_1 + C_2 \frac{d}{dx}U_2$$

而“开方”算符 $\sqrt{\quad}$ 是非线性算符, 因有

$$\sqrt{C_1U_1 + C_2U_2} \neq C_1\sqrt{U_1} + C_2\sqrt{U_2}$$

以后我们会看到, 量子力学中的算符都是线性算符。

(5) 算符的本征值与本征函数 如果一算符A作用于函数U, 所得结果等于一常数a与U的乘积:

$$AU = aU \quad (1.7)$$

则 a 称为算符A的本征值, a 可以是实数, 也可以是复数, U称为算符A的本征函数, (1.7) 称为算符A的本征方程。一般说来, 算符A作用于函数 U 后, 得到一个新函数 V, 即满足(1.1), 但在特殊情况下, 可满足(1.7)。例如 $A = \frac{d}{dx}$, $U = e^{2x}$, 有 $V = 2e^{2x} = 2U$, 即

$$\frac{d}{dx}e^{2x} = 2e^{2x}$$

一般情况下, 对应于不同的本征值, 算符有不同的本征函数, 本征方程的解 (求出本征值和本征函数) 不单决定于算符 A 的性质, 而且还决定于函数 U 所满足的边界条件。本征值的数目可能是有限的, 也可能是无限的; 在本征值有无限多个的情况下, 本征值的分布可能是分立的, 也可能是连续的; 这些都由算符的性质和本征函数应满足的边界条件决定。算符本征值的集合称为本征值谱。如果本征值是一些分立值, 则称这些本征值组成分立谱; 如果本征值是连续分布的, 则称这些本征值组成连续谱。

对应于一个本征值, 算符可能只有一个本征函数 (非简并的), 但也可能有不止一个相互独立的本征函数, 如果有 f 个本征函数 $u_1, u_2 \dots u_f$ 属于同一个本征值 a , 而且不能找到 f 个常数 $c_1, c_2, \dots c_f$ (它们不同时为零), 使下面的等式成立:

$$c_1 u_1 + c_2 u_2 + \dots c_f u_f = 0$$

则称本征值 a 是简并的, f 为简并度。

对于本征函数 U 作些限制条件, 能够影响本征值所能采取的值, 例如, 若限制 $U(x)$ 在区间 $-\pi \leq x \leq \pi$ 是单值、连续和有限的函数, 而且 $A = \frac{d}{dx}$, 则本征函数的形式是 e^{kx} (k 可以是实数或复数), 因为

$$\frac{d}{dx} e^{kx} = k e^{kx} \quad (k = \text{实数或复数})$$

但若进一步要求 $U(x = \pi) = U(x = -\pi)$, 则本征函数为 e^{imx} , m 为整数, 即本征值 $k = im$ 。

现在讨论算符 A 和 B 有共同本征函数的条件。我们可以证明, 若算符 A 和 B 可对易, 则它们有共同的本征函数组成的完全集; 反之, 若算符 A 和 B 有共同的本征函数组成的完全集, 则 A 和 B 可对易。

先证明第一个结论, 即当 $AB = BA$ 时, 则存在 A 和 B 的共同本征函数组成的完全集 $\{\phi_i\}$ 。这里只证明 B 的本征值是非简并的情况, 我们有

$$B\phi_i = b_i\phi_i \quad (\text{每一个 } b_i \text{ 只对应一个 } \phi_i)$$

$$A(B\phi_i) = Ab_i\phi_i$$

因为已知 $AB = BA$, 所以

$$B(A\phi_i) = A(B\phi_i) = Ab_i\phi_i = b_iA\phi_i$$

可见 $A\phi_i$ 也是算符 B 的对应本征值为 b_i 的本征函数。因为 b_i 是非简并的, 即对应于 b_i , B 的本征函数只有一个, 所以 $A\phi_i$ 描写同一状态, 即 $A\phi_i$ 和 ϕ_i 之间只相差一相乘常数, 故可令

$$A\phi_i = C\phi_i \quad (C \text{ 为常数})$$

从上式可以看出, ϕ_i 也是算符 A 对应本征值为 C 的本征函数。因 B 的所有本征函数组成完全集 $\{\phi_i\}$, 所以 $\{\phi_i\}$ 为 A 和 B 的共同本征函数组成的完全集。

再来证明后一个结论, 即有 $\{\phi_i\}$ 为算符 A 和 B 的共同本征函数的完全集, 则 A 和 B 可

对易。

根据已知条件有

$$A\phi_i = a_i \phi_i, \quad B\phi_i = b_i \phi_i$$

$\{\phi_i\}$ 是一完全集合，因此任一函数 u ，可展开为 ϕ_i 的线性组合，即 $u = \sum C_i \phi_i$ ，于是

$$\begin{aligned} (AB - BA)u &= A(Bu) - B(Au) \\ &= A(\sum C_i \phi_i) - B(\sum C_i \phi_i) \\ &= \sum C_i B\phi_i - \sum C_i A\phi_i \\ &= \sum C_i b_i \phi_i - \sum C_i a_i \phi_i \\ &= \sum C_i b_i A\phi_i - \sum C_i a_i B\phi_i \\ &= \sum C_i b_i a_i \phi_i - \sum C_i a_i b_i \phi_i \\ &= 0 \end{aligned}$$

因此， $AB - BA = 0$ ，即 $AB = BA$ ，这就是算符 A 和 B 可对易。

(6) 厄密 (Hermite) 算符 设 u 和 V 为任意有限函数，如果算符 A 满足下列等式

$$\int u^* A V d\tau = \int (A u)^* V d\tau \quad (1.8)$$

则称 A 为厄密算符。上式中 $d\tau$ 代表体积元，积分号表示对所有变数的整个区域积分， u^* 和 $(A u)^*$ 分别为 u 和 $A u$ 的共轭函数。

量子力学中表示力学量的算符都是线性厄密算符，厄密算符有两个很重要的性质。

性质一：厄密算符的本征值是实数。

设 A 是厄密算符，以 λ 表示它的本征值， u 表示对应的本征函数， $A u = \lambda u$ 。

令公式 (1.8) 中的两个函数 u 和 V 都等于 A 的本征函数 u ，(1.8) 式的左边则可写成

$$\int u^* A u d\tau = \int u^* \lambda u d\tau = \lambda \int u^* u d\tau$$

(1.8) 式的右边可以写成

$$\int (A u)^* u d\tau = \int \lambda^* u^* u d\tau = \lambda^* \int u^* u d\tau$$

因 A 是厄密算符，从 (1.8) 式得知

$$\lambda = \lambda^*$$

即 λ 是实数。

性质二：厄密算符的两个本征函数，若属于不同的本征值，则它们相互正交。

设 $u_1, u_2, \dots, u_n, \dots$ 是厄密算符 A 的本征函数，它们所属 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$ 互不相等。我们要证明

$$\int u_k^* u_l d\tau = 0 \quad (k \neq l)$$

证明如下：我们已知

$$A u_k = \lambda_k u_k \quad (1.9)$$

$$A u_l = \lambda_l u_l \quad (1.10)$$

当 $k \neq l$ 时, $\lambda_k \neq \lambda_l$ 。因为 A 是厄密算符, 它的本征值都是实数, 所以 $\lambda_k = \lambda_l^*$ 。

(1.9) 式的共轭方程是

$$(A u_k)^* = \lambda_k^* u_k^*$$

以 u_l 右乘上式两边, 并对变数的整个区域积分, 得

$$\int (A u_k)^* u_l d\tau = \lambda_k^* \int u_k^* u_l d\tau \quad (1.11)$$

以 u_k^* 左乘 (1.10) 式两边, 并对变数的整个区域积分, 得

$$\int u_k^* (A u_l) d\tau = \lambda_l \int u_k^* u_l d\tau \quad (1.12)$$

由厄密算符的定义 (1.8), 可得

$$\int u_k^* (A u_l) d\tau = \int (A u_k)^* u_l d\tau$$

即 (1.11) 和 (1.12) 两式的左边相等, 因而这两等式的右边也相等, 即

$$\lambda_k \int u_k^* u_l d\tau = \lambda_l \int u_k^* u_l d\tau$$

或

$$(\lambda_k - \lambda_l) \int u_k^* u_l d\tau = 0 \quad (1.13)$$

因为 $k \neq l$ 时, $\lambda_k \neq \lambda_l$ 即 $\lambda_k - \lambda_l$ 不为零, 所以由 (1.13) 式可得

$$\int u_k^* u_l d\tau = 0$$

1.1.3 Dirac符号

量子力学的理论表述, 常采用Dirac符号, 这里简单介绍Dirac符号的各种规定。

(1) 右矢 (ket vector) 与左矢 (bra vector)

量子力学体系的一切可能状态构成一抽象的线性空间, 其中的矢量 (一般为复量) 用右矢 $|\rangle$ 表示。若要标志某特殊的态, 则于其内标上某种记号, 例如 $|\psi\rangle$ 表示波函数 ψ 描述的状态。对于本征态, 常用本征值或相应的量子数标在右矢内。例如 $|p'\rangle$ 表示动量的本征态 (本征值为 p'), $|lm\rangle$ 表示 $(|L^2, |L_z)$ 的共同本征态 (本征值分别为 $l(l+1)\hbar^2$ 与 $m\hbar$) 等。

与 $|\rangle$ 相应, 左矢 $\langle|$ 表示共轭空间的一个抽象矢量。例如 $\langle\psi|$ 是 $|\psi\rangle$ 的共轭矢量, $\langle p'|$ 是 $|p'\rangle$ 的共轭矢量等。

如所周知, 仅有一行的矩阵称为行矩阵,

例如

$$A \equiv \{a_i\} = \{a_1 \ a_2 \cdots a_n\}$$

仅有一列的矩阵称为列矩阵, 例如

$$B \equiv \{b_i\} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix}$$

为书写和印刷节省篇幅起见, 我们有时把列矩阵横转来写, 但用花括号表示, 或仍用方括号, 但在右上角加上转置符号 T, 即

$$B \equiv \{b_i\} \equiv \{b_1 \ b_2 \ \cdots \ b_n\} \equiv (b_1 \ b_2 \ \cdots \ b_n)^T = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix}$$

由于 n 维空间的矢量有 n 个分量 $a_1 a_2 \cdots a_n$, 它们正好用一个行矩阵 $\{a_i\}$ 或列矩阵 $\{a_i\}$ 表示。如果矢量的分量 a_i 中有复数, 则称 $\{a_i\}$ 为 n 维复矢量。因此行矢可用行矩阵表示, 列矢可用列矩阵表示。

Dirac 把行矢叫做左矢, 以 $\langle |$ 表示, 把列矢叫做右矢, 以 $| \rangle$ 表示, 左矢和右矢互为转置共轭。例如

$$|X\rangle = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \qquad \langle Y| = \begin{pmatrix} y_1 & y_2 & \vdots & y_n \end{pmatrix}$$

则

$$\langle X| = |X\rangle^H \equiv (x_1^*, x_2^*, \cdots x_n^*)$$

(1) 矢量的标积和矢量的正交

在 n 维复空间中矢量 X 与 Y 的标积定义为

$$\begin{aligned} \langle X|Y\rangle &= X^H Y = (x_i^*) \{y_i\} = (x_1^* x_2^* \cdots x_n^*) \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} \\ &= \sum_{i=1}^n x_i^* y_i = \langle Y|X\rangle^H \end{aligned}$$

左矢和右矢相乘就成为一个括号。事实上 bra 和 ket 两个字是Dirac创造出来的，这就是把 bracket (括号) 拆成两段，并省略了中间的字母C。

当X与Y的标积 $\langle X | Y \rangle = 0$ 时，称矢量X与Y正交，当一组矢量中任何两个都互相正交时，则称之为正交矢量组。若 $|Y\rangle$ 是归一化矢量，则 $\langle Y | Y \rangle = 1$ 。

(3) 矢量的长度或模

当 $Y = X$ 时，标积 $X^H X$ 的平方根称为矢量X的长度或模，以 $\|X\|$ 表示，即

$$\|X\| = \sqrt{X^H X} = \sqrt{x_1^* x_1 + x_2^* x_2 + \cdots x_n^* x_n} \quad (1.14)$$

长度等于1的矢量称为单位矢量。如有一组矢量 x_i ($i = 1, 2, \cdots n$)，其长度都等于1，且全部互相正交，则称为正交归一矢量组。

(4) 右矢与左矢的乘积

$$\begin{aligned} |Y\rangle \langle X| &= \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} (x_1^* \ x_2^* \ \cdots \ x_n^*) = \begin{pmatrix} y_1 x_1^* & y_1 x_2^* & \cdots & y_1 x_n^* \\ y_2 x_1^* & y_2 x_2^* & \cdots & y_2 x_n^* \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ y_n x_1^* & y_n x_2^* & \cdots & y_n x_n^* \end{pmatrix} \\ &= (y_i x_j^*)_{n \times n} \end{aligned} \quad (1.15)$$

所以n维右矢与n维左矢的乘积是一个n阶方阵，而左矢与右矢的乘积(即标积)则是一个数。

1.1.4 对称算符

如果n维函数空间由线性独立基函数 $u_1, u_2, \cdots u_n$ 定义，以及如果它们是三个直角坐标 x, y, z 的函数，那么，我们就能用下列方程来定义一个对称算符 O_R (对应于对称操作R)

$$(O_R u_i)(x', y', z') = u_i(x, y, z) \quad i = 1, 2, \cdots n$$

这里在实体空间中坐标为 x, y 和 z 的一点经对称操作R作用而移动到 x', y' 和 z' 位置。换句话说，新函数 $O_R u_i$ 将旧函数 u_i 在 x, y, z 的值转给 x', y' 和 z' 的位置。

对称算符对化学家来说是非常重要的一类算符。如有一个函数 $u(x, y, z)$ 若绕一定的轴z轴旋转 180° 则可用

$$c_2(z) u(x, y, z) = u'(-x, -y, z)$$

来表示，其中 $c_2(z)$ 中的c表示旋转，2表示进行 360° 旋转时所需要的次数。 $c_2(z)$ 表示绕z轴旋转 180° ，容易想象这种旋转相当于将 $u(x, y, z)$ 中的 x 换成 $-x, y$ 换成 $-y, z$ 不变，即

$$c_2(z) u(x, y, z) = u(-x, -y, z)$$

除掉旋转算符外，还有反映、倒反等，反映的算符用 σ_{xy} ，它表示对xy平面的反映，因此有

$$\sigma_{xy} u(x, y, z) = u(x, y, -z)$$

倒反常用*i*表示，倒反时有一点不动（即原点），物体在此原点两边的点都通过原点（对称心）转起来，正如照相机原理中的物与相的关系，即

$$iu(x, y, z) = u(-x, -y, -z)$$

1.2 量子力学基本假定

1.2.1 基本概念

量子力学的基本假定，象几何学中的公理一样，是不能被证明的，公理虽不能被直接证明，但却不是凭空想象出来的，而是从广泛的实践经验中抽象出来的，并在发展过程中直接或间接地受到实践的检验。在科学发展的长河中，公理的方法很重要。例如Euclid几何就是建立在少数几条公理上的。

量子力学的基本假定，至今还没有统一的说法，不同作者在不同书中有不同说法，但它们都是等价的。我们认为写成五条为宜。

在介绍量子力学的基本假定之前，先讨论一下量子力学中常用的三个基本概念，其中第一个是经典力学中固有的，其余两个是量子力学的新概念。

(1) 力学量 在经典力学中常用的时间、位置、速度、质量、动量、角动量、势能、动能、总能等力学量在量子力学中也是经常用到的。与经典力学一样，这些力学量被认为是体系的可测的性质。但在量子力学中如何去预测或计算这些力学量可能采取的数值的方法则与经典力学迥然不同。

(2) 状态函数 由于微观体系具有波粒二象性，所以微观运动的状态要由波函数或叫状态函数来描写，因此体系的状态函数是量子力学中一个重要的新概念。

(3) 算符 为了使状态函数与可观测的力学量联系起来，量子力学又引进了算符概念，算符是和力学量或对称操作一一对应的。

1.2.2 假定 I —— 状态函数与几率

微观体系的任何状态可由坐标波函数 $\psi(q, t)$ 来表示。 $\psi(q, t)$ 是体系内所有微粒的坐标 q_1, q_2, \dots, q_f 和时间 t 的函数，即

$$\psi \equiv \psi(q, t) \equiv \psi(q_1, q_2, \dots, q_f, t)$$

上式中 $f = 3N$ 为体系的空间自由度， N 为体系所含微粒数， q 为 q_1, q_2, \dots, q_f 的缩写。 $\psi^* \psi d\tau$ 表示在时间 t 发现体系在 f 维微体积内的几率，即在时间 t ， q_1 在 q_1 与 $q_1 + dq_1$ ， \dots ， q_f 在 q_f 与 $q_f + dq_f$ 之间的几率 $dw(q, t)$ ，即

$$dw(q, t) = \psi^*(q, t) \psi(q, t) d\tau$$

积分上式得总几率

$$w = \int \psi^*(q, t) \psi(q, t) d\tau = 1$$

几率密度 ρ 等于

$$\rho(q, t) = \frac{dw(q, t)}{d\tau} = \psi^*(q, t) \psi(q, t) \quad (1.16)$$

为了使状态函数有明确的物理意义，它必须在变数变化的全部区域内满足下列三个条件。

(1) 连续性条件 状态函数 ψ 在变数变化的全部区域内必须是连续的，而且有连续的一级微商，这是因为Schrodinger方程是二阶线性微分方程，如果 ψ 或其一级微商是不连续的，那就无法求得二级微商。

(2) 单值性条件 由于 $\rho = \psi^*\psi$ 是粒子出现的几率密度，所以 ψ 必须是坐标和时间的单值函数，因为在时间 t 时在空间某微体积内找到粒子的几率必须是确定值

(3) 平方可积条件 积分

$$\int \psi^* \psi d\tau = c$$

必须是有限的，如果 c 等于无穷大，那么波函数 ψ 就无法使之归一化。满足以上三个条件的 ψ 称为品优函数。

1.2.3 假定Ⅱ——力学量与线性厄密算符

对于体系的每一个可观测的力学量，有一个对应的线性厄密算符，组成力学量算符的规则如下：

(q 是 $q_1, q_2 \cdots q_f$ 的缩写)

(1) 如力学量 F 是(q, t)的函数，则其算符就是简单地用 F 乘。即

$$\hat{F}(q, t) = F(q, t)$$

(2) 如力学量 G 是(q, p, t)的函数，则其算符为

$$\hat{G}(q_1, \cdots, q_f, p_1, \cdots, p_f, t) = G\left(q_1, \cdots, q_f, \cdots i\hbar \frac{\partial}{\partial q_1}, \cdots, \cdots i\hbar \frac{\partial}{\partial q_f}, t\right)$$

表1·2—1列出若干力学量及其对应的算符。

表1·2—1 力学量及其算符

力 学 量		算 符
时 间	t	$\hat{t} = t$
位 置	q_i	$\hat{q}_i = q_i$
动 量	p_i	$\hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$
角动量	$M_z = x p_y - y p_x$	$\hat{M} = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
动 能	$T = \sum_{i=1}^N T_i$	$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right)$
总 能	$H = T + V$	$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + V(q_1 \cdots q_{2N})$

有了力学量与算符的假定后, 则任何力学量的平均值可按下式计算:

$$\overline{G(q, p, t)} = \int \psi^*(q, t) G \left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, t \right) \psi(q, t) d\tau = \langle \psi | G | \psi \rangle$$

同样, 对于坐标函数力学量的平均值, 可由下式求得

$$\overline{F(q, t)} = \int \psi^*(q, t) F(q, t) \psi(q, t) d\tau = \langle \psi | F | \psi \rangle \quad (1.17)$$

这里 $\langle \psi | G | \psi \rangle$ 和 $\langle \psi | F | \psi \rangle$ 是相应积分的缩写。

1.2.4 假定 III —— 力学量的本征状态和本征值

如果某一力学量 G 的算符 \hat{G} 作用于某一状态函数 $\psi(q, t)$ 等于某一常数 g 乘以 $\psi(q, t)$, 即

$$\hat{G}\psi(q, t) = g\psi(q, t) \quad (1.18)$$

则这一微观体系的力学量 G 在状态 $\psi(q, t)$ 就具有确定的数值 g , g 称为 \hat{G} 的本征值, $\psi(q, t)$ 称为 \hat{G} 的本征状态, 此方程称为本征方程。

当体系处于力学量 G 的算符 \hat{G} 的本征态时, 对力学量 G 进行测量所得的测量值就是本征值, 我们说此时力学量只有确定值。当体系所处的状态不是 \hat{G} 的本征态时, 对力学量进行测量所得的测量值只能是 \hat{G} 的本征值 g_1, g_2, \dots, g_i 中的某一个, 即 \hat{G} 的本征值以各自的几率出现, 几率的分布由体系所处的状态决定。所以我们说体系处于 \hat{G} 的非本征态时, 力学量 G 不具有确定值, 只有统计平均值。

\hat{G} 的本征函数 ψ_i 组成一个正交归一化完全集合, 而任意状态 $\Phi(q, t)$ 可表为

$$\Phi(q, t) = \sum_i c_i(t) \psi_i(q) \quad (1.19)$$

上式中 c_i 随时间而变化, 故以 $c_i(t)$ 表示, 按照 $\psi^* \psi$ 是几率密度的解释, 因总几率必须等于 1, 故有

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = 1 \quad (1.20)$$

将 (1.19) 式代入 (1.20) 式中, 得

$$\begin{aligned} \int \Phi^* \Phi d\tau &= \int \sum_i c_i^* \psi_i^* \sum_j c_j \psi_j d\tau \\ &= \int \sum_i \sum_j c_i^* c_j \psi_i^* \psi_j d\tau \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau = 1 \end{aligned}$$

因为 $\{\psi_i\}$ 是正交归一完全集合, 即

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$$

于是

$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_i |c_i|^2 = 1$$

力学量 G 在状态 $\Phi(q, t)$ 时的平均值

$$\begin{aligned}
 \overline{G} &= \int \Phi^*(q, t) G \Phi(q, t) d\tau \\
 &= \int \sum_i C_i^* \psi_i^* G \sum_j C_j \psi_j d\tau \\
 &= \sum_i \sum_j C_i^* C_j \int \psi_i^* G \psi_j d\tau \\
 &= \sum_i \sum_j C_i^* C_j \langle i | G | j \rangle \\
 &= \sum_i \sum_j C_i^* C_j g_{ij} \delta_{ij} = \sum_i |C_i|^2 g_i
 \end{aligned} \tag{1.21}$$

由此可见, 当 $\Phi(q, t)$ 不是力学量 G 的算符 G 的本征态时, 对 G 进行测量所得的实验值只能是 G 的本征值 g_1, g_2, \dots, g_i 中的任一个, 其中得到 g_i 的几率为 $|c_i|^2$, 所以 G 的平均值由 (1.21) 表示。

1.2.5 假定 IV —— 态随时期变化的 Schrodinger 方程

在经典力学中, 当质点在某一时刻的状态为已知时, 由质点的运动方程就可以求出质点在以后时刻的状态。在量子力学中, 当微观粒子在某一时刻的状态函数 $\psi(q, t)$ 为已知时, 粒子在以后时间所处的状态也要由一个方程来决定, 这个方程就是态随时间变化的方程:

$$H\left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, t\right) \psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(q, t) \tag{1.22}$$

它被称为 Schrodinger 第二方程。

1.2.6 假定 V —— Pauli 互不相容原理

我们称质量、电荷、自旋等固有性质完全相同的微观粒子为全同性粒子。全同粒子组成的多粒子体系的一个基本特征是: 哈密顿量对于任何两个粒子交换是不变的, 即交换对称性。

考虑由 N 个全同粒子组成的多体系, 其状态用波函数 $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ 描述, q 代表粒子的空间坐标与自旋坐标。 P_{ij} 表示第 i 粒子与第 j 粒子交换的算符, 即

$$P_{ij} \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = \psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N)$$

按上所述, $P_{ij} \psi$ 与 ψ 描述的量子态完全一样, 因此它们最多可以差一个常数因子 λ , 即

$$P_{ij} \psi = \lambda \psi$$

用 P_{ij} 再运算一次, 得

$$P_{ij}^2 \psi = \lambda P_{ij} \psi = \lambda^2 \psi$$

但 $P_{ij}^2 = 1$, 所以

$$\lambda^2 = 1$$

因而

$$\lambda = \pm 1$$

即 P_{12} 有两个本征值: $\lambda = \pm 1$, (只有这两个) 这样, 全同粒子的波函数必须满足下列关系之一

$$P_{12}\psi = +\psi \quad (\text{对称波函数})$$

$$P_{12}\psi = -\psi \quad (\text{反对称波函数})$$

所以, 全同粒子系的交换对称性给了波函数一个很强的限制, 即要求它们对于任何两个粒子的交换, 或者是对称, 或者是反对称。

此外, 实验表明, 对于每一类粒子, 它们的多体波函数的交换对称性是完全确定的。例如, 电子系的波函数, 对于交换两电子总是反对称的, 而光子的多体波函数, 则是对称的。

实验还表明, 全同粒子系的波函数的交换对称性与粒子自旋有确定的联系, 凡自旋为 \hbar 整数倍的粒子 ($S = 0, \hbar, 2\hbar, \dots$), 波函数对于交换两粒子总是对称的, 例如光子 ($s = \hbar$), π 介子 ($S = 0$)。它们在统计物理中遵守玻色统计法, 故称为玻色子。凡自旋为 \hbar 的半奇倍的粒子 ($S = \hbar/2, 3\hbar/2, 5\hbar/2, \dots$), 波函数对于交换两粒子总是反对称的, 例如电子、质子及中子等。它们遵守费密统计法, 故称为费米子。

设有两个全同粒子 (忽略它们的相互作用, 但它们可以受外力作用或者是自由的), 哈密顿量可表为

$$H = h(q_1) + h(q_2)$$

其中 $h(q)$ 表示单粒子哈密顿量。 $h(q_1)$ 与 $h(q_2)$ 形式上完全一样, 只不过 $1 \leftrightarrow 2$ 交换了一下, 显然 $[P_{12}, H] = 0$

单粒子哈密顿量 $h(q)$ 的本征方程为

$$h(q) \varphi_k(q) = \varepsilon_k \varphi_k(q)$$

设 φ_k 已归一化, k 代表一组完备的量子数, 设两个粒子中有一个处于 φ_{k_1} 态, 一个处于 φ_{k_2} 态, 则 $\varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2)$ 、 $\varphi_{k_1}(q_2)\varphi_{k_2}(q_1)$ 或者它们的任意线性迭加, 对应的能量都是 $\varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2}$ (这种与全同粒子系的交换对称性相联系的简并, 也称为交换简并)。但这些波函数还不一定具有交换对称性。

对于费密子, 要求对于交换是反对称, 这种波函数可如下构成:

$$\begin{aligned} \psi^A_{k_1 k_2}(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - P_{12}) \psi_{k_1}(q_1) \psi_{k_2}(q_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_{k_1}(q_1) \varphi_{k_2}(q_2) - \varphi_{k_1}(q_2) \varphi_{k_2}(q_1) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (1.23)$$

$1/\sqrt{2}$ 是归一化因子, 由 (1.23) 式显然看出, 若 $k_1 = k_2$, 则 $\psi^A = 0$, 即这样的状态是不存

在的,这就是泡利原理。不能有二个全同费密子处于同一个单粒子态。(注意:这里K代表足以描述粒子状态的一组量子数,例如,要包含自旋态的量子数)。

设N个费密子处于 $K_1 < K_2 < \dots < K_N$ 态上,则N粒子系的反对称波函数可如下构成:

$$\begin{aligned} \psi_{K_1 \dots K_N}(q_1 \dots q_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{K_1}(q_1) & \dots & \varphi_{K_1}(q_N) \\ \varphi_{K_2}(q_1) & \dots & \varphi_{K_2}(q_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{K_N}(q_1) & \dots & \varphi_{K_N}(q_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \delta_P P \left[\varphi_{K_1}(q_1) \varphi_{K_2}(q_2) \dots \varphi_{K_N}(q_N) \right] \end{aligned} \quad (1.24)$$

其中P代表N个置换。 $P \{ \varphi_{K_1}(q_N) \dots \varphi_{K_N}(q_N) \}$ 代表从一个标准排列式

$$\varphi_{K_1}(q_1) \varphi_{K_2}(q_2) \dots \varphi_{K_N}(q_N) \quad (1.25)$$

出发,经过置换P作用后得到的一个排列。N个粒子在N个态上的不同排列数有 $N!$ 个,或者说有 $N!$ 个置换。所以在(1.24)式中共有 $N!$ 项波函数,彼此都是正交的。 $1/\sqrt{N!}$ 是归一化因子。置换P总可以表成若干个对换(两粒子交换)之积。从标准排列式(1.25)出发,若经过奇数次对换才达到排列 $P[\varphi_{K_1}(q_1) \dots \varphi_{K_N}(q_N)]$,这种P称为奇置换,对这种置换 $\delta_P = -1$ 。若经过偶数次对换才达到排列 $P \{ \varphi_{K_1}(q_1) \dots \varphi_{K_N}(q_N) \}$,这样的P称为偶置换,对这种置换, $\delta_P = +1$ 。在 $N!$ 个置换中,偶置换与奇置换各占一半。因此(1.25)式求和中,有一半为正项,一半为负项。

从反对称波函数的行列式(Slater行列式)表达式可再一次看出:不能有二个全同的费密子处于相同的单粒子态(泡利原理)。

1.3 定态的Schrodinger方程

我们只讨论构成多原子分子和簇合物等中的原子核和电子的运动规律,因此,只讨论定态(即不依赖于时间)的Schrodinger方程,也称为Schrodinger第一方程。

1.3.1 定态Schrodinger方程的算符形式

当体系的总能量算符,即哈密顿算符形式 \mathbf{H} 不显含时间 t 时, \mathbf{H} 的本征方程就是定态Schrodinger方程,即

$$\mathbf{H}\psi(q) = E\psi(q) \quad (1.26)$$

其中 \mathbf{H} 等于动能算符 \mathbf{T} 和势能算符 \mathbf{V} 的和,即

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$$

这时满足(1.22)式的 $\psi(q, t)$ 可写成以下形式:

$$\psi(q, t) = \psi(q) e^{(-i/\hbar)Et}$$

由于通常的化学反应不涉及原子核本身的变化, 仅是核的相对位置发生变化, 因此分子体系的定态Schrodinger方程为

$$\left[-\sum_P \frac{\hbar^2}{2m_P} \nabla_P^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{P,q} \frac{Z_P Z_q e^2}{R_{Pq}} - \sum_{i,k} \frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{P,i} \frac{Z_P e^2}{r_{Pi}} \right] \psi = E \psi \quad (1.27)$$

在上式中, P和q标记原子核, i和k标记电子, R_{Pq} 为核P和核q间的距离, r_{ik} 为电子i和电子k间的距离, r_{Pi} 为核P和电子i间的距离, m_P 和m分别为核P和电子的质量, $Z_P e$ 和 $Z_q e$ 分别为核p和核q所带电荷, 大括号中第一求和项为分子中所有原子核的动能算符之和, ∇_P^2 为核P位矢 R_P 的Laplace算符, 在直角坐标系中为

$$\nabla_P^2 = \frac{\partial^2}{\partial X_P^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_P^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_P^2}$$

大括号中第二求和项为所有电子的动能算符之和, ∇_i^2 为电子i位矢 r_i 的Laplace算符, 第三求和项为所有原子核之间的Coulomb排斥作用算符之和, 第四求和项为所有双电子Coulomb排斥作用算符之和, 第五求和项为所有核与电子之间Coulomb吸引作用算符之和。

如果采用原子单位, 即长度用Bohr半径 a_0 为单位, 能量用hartree为单位, 质量用电子质量m为单位, 电荷以质子所带电荷为单位, 由于

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} = 5.29 \times 10^{-9} \text{ cm} = 0.5292 \text{ \AA}$$

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

在(1.27)式中, 作如下变换时,

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

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

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

$$m_P = m m_P'$$

则(1.27)式变为

$$\begin{aligned} & \left[-\sum_P \frac{\hbar^2}{2m m_P'}, \left(\frac{1}{\frac{\hbar^2}{m e^2}} \right)^2 \nabla_P'^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{\frac{\hbar^2}{m e^2}} \right)^2 \nabla_i'^2 \right. \\ & \left. + \sum_{P,q} \frac{Z_P Z_q e^2}{\frac{\hbar^2}{m e^2} R_{Pq}'} + \sum_{i,k} \frac{e^2}{\frac{\hbar^2}{m e^2} r_{ik}'} - \sum_{i,P} \frac{Z_P e^2}{\frac{\hbar^2}{m e^2} r_{Pi}'} \right] \psi \\ & = \frac{m e^4}{\hbar^2} E' \psi \end{aligned}$$

两边消去因子 $(me^4)/\hbar^2$ 并略去 “ , ” , 我们就得到用原子单位表示的Schrodinger方程

$$\left\{ -\sum_p -\frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} + \sum_{i < k} \frac{1}{r_{ik}} - \sum_{p < i} \frac{Z_p}{r_{pi}} \right\} \psi = E \psi \quad (1.28)$$

1.3.2 Born Oppenheimer 近似

由于组成分子体系的原子核的质量比电子大 10^3 至 10^5 倍, 因而分子中电子的运动速度比原子核快得多, 当核间发生任一微小运动时, 迅速运动的电子都能立即进行调整, 并建立起与变化后的核力场相应的运动状态。这意味着, 在任一确定的核排布下, 电子都有相应的运动状态, 同时, 核间的相对运动可视为电子运动的平均作用结果, 这就是说, 分子中电子的运动, 可以近似地看成是在核固定不动的情况下进行的。根据这种物理思想, Born 和 Oppenheimer 处理了分子体系的定态Schrodinger方程 (1.28), 使分子中核运动与电子运动分离开来, 这称为Born—Oppenheimer近似。

用 $V(r, R)$ 代表方程 (1.25) 中的势能项

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

$$\text{方程(1.25)成为} \left\{ -\sum_p -\frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r, R) \right\} \psi = E \psi \quad (1.29)$$

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

$$\psi(r, R) = u(r, R) v(R) \quad (1.30)$$

其中函数 $v(R)$ 仅与核的坐标有关, 将 (1.30) 代入 (1.29), 得

$$\begin{aligned} & -\sum_p -\frac{1}{2m_p} u \nabla_p^2 v - \sum_p -\frac{1}{m_p} \nabla_p u \cdot \nabla_p v - \sum_p -\frac{1}{2m_p} v \Delta_p^2 u \\ & - \sum_i \frac{1}{2} v \nabla_i^2 u + V(R, r) u v = E u v \end{aligned} \quad (1.31)$$

对于通常所见分子, $m_p \approx 10^3 - 10^5$, 而且 $\nabla_p u \cdot \nabla_p v \approx v \nabla_p^2 u$, $\nabla_p^2 u \approx \nabla_p^2 u$ 这样 (1.31) 中的第二、三项与第四项相比要小得多, 因而可以略去, 这就得到

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

这个方程可以分离变量并得电子运动方程

$$-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 u + V(r, R) u = E_e(R) u \quad (1.32)$$

$$\text{和原子核运动方程} \quad -\sum_p -\frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 v + E_e(R) v = \epsilon v$$

$$\text{令} \quad \mathbf{H}_i = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_i(r, R)$$

则 (1.32) 可写为 $\mathbf{H}_i u(r, R) = E_i(R) u(r, R)$

上式中, $E_i(R)$ 是所有原子核坐标 R 固定时, 算符 \mathbf{H}_i 的本征值。

若令电子的总 Hamilton 算符 \mathbf{H} 为

$$\mathbf{H} = -\sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{p \neq i} \frac{Z_p}{r_{pi}} + \sum_{i < k} \frac{1}{r_{ik}} \right] = H_i - \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \quad (1.33)$$

在固定的原子核场中, 由于原子核间排斥作用能 $\sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}}$ 在描写电子运动的方程式

(1.32) 中为一常数项, 故可直接从本征能量 $E_i(R)$ 中减去, 从而得到电子总哈密顿算符 \mathbf{H} 的本征能量 $E(R)$ 为

$$E(R) = E_i(R) - \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}}$$

$$\text{电子运动的定态薛定谔方程是} \quad \mathbf{H} u(r, R) = E(R) u(r, R) \quad (1.34)$$

$$\text{或采用 Dirac 符号表示为} \quad \mathbf{H} |u\rangle = E |u\rangle \quad (1.35)$$

为了数学处理方便, 将电子总哈密顿算符写成

$$\mathbf{H} = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{p \neq i} \frac{Z_p}{r_{pi}} \right] + \sum_{i < k} \frac{1}{r_{ik}} = \sum_i h(i) + \sum_{i < k} \frac{1}{r_{ik}} \quad (1.36)$$

式中 $h(i)$ 称为单电子哈密顿算符, 它是电子动能算符 $-\frac{1}{2} \nabla_i^2$ 与单电子位能算符 $-\sum_p \frac{1}{r_{pi}}$ 之和。

因为电子是费米子 (自旋为 $\hbar/2$ 的粒子组成的体系的波函数是反对称的), 故多电子体系的总波函数对于交换两个电子的空间和自旋坐标应是反对称的。描述波函数的反对称化需要考自旋, 故满足式 (1.34) 的波函数 $u(r, R)$ 中完全的电子坐标应为 4 维, 我们用

$$X_i = (x_i, y_i, z_i, s_i)$$

代表第 i 个电子的旋轨坐标。略去原子核坐标 R , (1.34) 或 (1.35) 中的波函数 $u(r, R)$ 可用 $u(x_1 \cdots x_N)$ 来表示。

1.3.3 轨道近似

对于多电子体系, 薛定谔方程不能严格求解, 原因在于多电子哈密顿算符包含了 r_{ik}^{-1} 形式的电子间排斥作用算符, 这导致不能分离变量。为了近似求解多电子的薛定谔方程, 还要引入轨道近似, 这就是把 N 个电子体系的总波函数写成 N 个单电子函数的乘积。若用 ψ 表示总波函数, ψ_i 表示单电子函数, 则有

$$\psi(x_1, x_2, \cdots, x_N) = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \cdots \psi_N(x_N) \quad (1.37)$$

其中每一个单电子函数 $\psi_i(x_i)$ 只与一个电子的坐标 x_i 有关。这样的单电子函数沿用经典的术语称为轨道。由 (1.37) 计算的几率密度函数 $|\psi|^2$, 恰好是单电子几率密度函数的乘积 (一

般采用 ψ_i 为实函数)根据基础概率论,这种情况仅当与几率密度 $|\psi_i|^2$ 相关联的各个事件彼此独立发生时才会出现。因此,轨道近似所隐含的物理模型是一种“独立电子模型”,有时又称为“单电子近似”。用(1.37)的乘积函数描述多电子体系的状态时,须使其反对称化,这就是采用Slater行列式的形式,以满足电子的费米子性质,即

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (1.38a)$$

$$\text{简记为 } \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} D \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (1.38b)$$

其中 $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ 为归一化系数(这里假定每个单电子波函数都是归一化的)

由于电子体系的哈密顿算符不包含自旋变量,仅是空间坐标以及对空间坐标的导数的函数,我们可以把单电子波函数写成空间和自旋两部份的乘积,即 $\psi_i(x_i) = \phi_i(i)w_i(i)$

于是,式(1.38b)可改写成 $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} D \begin{vmatrix} \phi_1(1)w_1(1) & \dots & \phi_N(N)w_N(N) \end{vmatrix}$

鉴于电子自旋结构尚不清楚,经常取电子自旋量子数 m_s 作为自旋本征函数 w 的变量。实验证明,只有两个可能的电子自旋本征函数,定义为 $\alpha = \alpha(m_s)$, $\beta = \beta(m_s)$

其中,变量 m_s 只能取两个分立的数值 $1/2$ 和 $-1/2$ 。因此单电子自旋本征函数的归一化可表示为下列求和式

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \alpha(m_s)^2 = 1, \quad \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \beta(m_s)^2 = 1$$

而 α 和 β 是自旋角动量 Z 分量算符 S_z 的属于不同本征值的自旋本征函数,它们是互相正交的,这可表示为

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \alpha(m_s) \beta(m_s) = 0$$

当考虑包括空间和自旋在内的单电子完全波函数时,可按下式归一化:

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \iiint |\psi(x, y, Z, m_s)|^2 d\tau = \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \langle \psi(x, y, Z, m_s) | \psi(x, y, Z, m_s) \rangle = 1$$

根据数学完备集理论,体系状态波函数 ψ 应该是无限个Slater行列式函数的线性组合,即把形如(1.38a)式单个Slater行列式波函数记为 D_p 则 $\psi = \sum_p C_p D_p$

其中每个 D_p 由不完全相同的 N 个单电子波函数组成。理论上,只要Slater行列式波函数个数取得足够多,则通过变分处理一定能得到Born—Oppenheimer近似下的任意精确的能级和波函数。但若Slater行列式波函数个数取得过多,则变分参数增加而造成计算上的困难,实际上一般只取一个或几个Slater行列式波函数的组合作变分函数。在轨道近似下讨

论多电子体系的问题，常用后面介绍的原子轨道线性组合成分子轨道和自洽场的方法。实践证明，对许多问题只要选择适当的原子轨道基函数，采用单行列式波函数即能得到简单而又比较满意的结果。

由于薛定谔方程是非相对论的方程，即它只适用于粒子的运动速度估计远小于光速的情况，所以本书中所进行的一切计算都是在非相对论近似以及 Born—Oppenheimer 近似和轨道近似的基础上进行的。

1.4 Virial定理

Virial 定理表示了体系动能与势能平均值之间的转化关系，它可以作为计算结果 优劣的固有判据之一，因而是量子化学中的一个重要定理。

众所周知，在分子体系中，只有氢分子离子 H_2^+ 的薛定谔方程能得到精确解，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。当用各种近似方法计算其它体系时，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或假想的体系，使用 Virial 定理作为计算结果好坏的判据比较可靠。

Virial 定理的表达式为

$$\langle T \rangle = t/2 \langle V \rangle \quad (1.39)$$

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 表示势能函数 V 是体系坐标的 t 次齐次函数。Virial 不是一个人名，它是从拉丁文 Vires 引伸得来的，Vires 的意思是“力”。

为了导出 Virial 定理，先介绍反映齐次函数重要性质的 Euler 定理。

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

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

则称 V 为 t 次齐次函数。将上式对 m 求偏微商

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

即

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

在上式中令 $m=1$ ，则得

$$\sum_{j=1}^{3N} x_j \frac{\partial V}{\partial x_j} = tV \quad (1.40)$$

上式称为 Euler 定理。

现在我们从 N 个粒子的分子体系的薛定谔方程

$$\left[\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V \right] \psi = E\psi \quad (1.41)$$

出发来推导 Virial 定理。

在直角坐标系中, 可用体系的 $3N$ 个坐标表示 (1.41) 式, 即

$$\sum_{i=1}^{3N} -\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + (V - E) \psi = 0 \quad (1.42a)$$

其共轭式为

$$\sum_{i=1}^{3N} -\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x_i^2} + (V - E) \psi^* = 0 \quad (1.42b)$$

(1.42a) 式对 x_i 求偏微商, 得

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

上式乘以 $x_j \psi^*$, 并对 j 求和, 得

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

由 (1.42b) 式, 有

$$(V - E) \psi^* = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x_i^2}$$

代入上式, 得

$$\sum_{i=1}^{3N} -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_{j=1}^{3N} x_j \left(\psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x_i^2} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right) + \sum_{j=1}^{3N} \psi^* x_j \frac{\partial V}{\partial x_j} \psi = 0 \quad (1.43)$$

因为

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^{3N} x_j \left(\psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x_i^2} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right) \\ &= -2\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\psi^{*2} \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{j=1}^{3N} x_j \frac{\partial \psi}{\partial x_j} - \psi^* \right) \end{aligned} \quad (1.44)$$

将 (1.44) 代入 (1.43) 式, 并对所有粒子坐标积分, 得

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

因为 ψ 在无穷远处取值应为零(ψ 为品优函数),所以上式中最后一个积分应该等于零。于是

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

将(1.40)式代入上式,得

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

由(1.21)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 $\langle V \rangle$,故得 $\langle T \rangle = t/2 \langle V \rangle$ 这就是Virial定理的表达式(1.39)。对于原子和分子体系,如只考虑库仑相互作用时,易知 $t = -1$,因此Virial定理的形式为

$$\langle T \rangle = -\langle V \rangle / 2 \quad (1.45)$$

若用 E 表示体系的总能量,则有

$$\langle T \rangle + \langle V \rangle = E \quad (1.46)$$

由(1.45)和(1.46)式,可得

$$\langle V \rangle = 2E, \quad \langle T \rangle = -E$$

值得注意的是,这里 $\langle T \rangle$, $\langle V \rangle$ 和 E 分别是体系的总平均动能、总平均势能和总能量,即包括原子核的运动和电子的运动。

在Born—Oppenheimer近似下,当分子体系处于平衡构型时, Virial定理的表达式为

$$\langle T_e \rangle = \langle V \rangle / 2 \quad (1.47)$$

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

$$\left. \begin{array}{l} \langle T_e \rangle = -E \\ \langle V \rangle = 2E \end{array} \right\} \quad (1.48)$$

(1.47)和(1.48)是在量子化学计算中常用的Virial定理表达式。

以后我们将会看到,在 x_2 方法中 α 是常数,同时Virial定理成立,(证明见第四章)。

1.5 对称性的应用和群论

在本方法的计算程序中,一开始就引用群论以节约计算机时。本方法所使用的分子轨道是向对称轨道展开,而对称轨道是由原子轨道的线性组合来表示,组合系数则是由群论中的投影算符所求得的对称化系数。为阅读方便起见,这里扼要介绍群论中有关知识。

1.5.1 群的一个例子

考虑由一个等边三角形顶角上三点所形成的一个对称平面图形(图1.1)。把图形放在一个固定的坐标系统的 xy 平面上,其原点 O 位于三角形的质心。该图形的对称性质可用下述六个对称操作所构成的集合加以描述,这些对称操作可使图形与其自身迭合:

E, 恒等操作, 它使图形每一点都不动。

A, 绕着O Z轴逆时针旋转 120° 。

B, 绕着O Z轴逆时针旋转 240° (或顺时针旋转 120°)。

C, 绕着Oc轴旋转 180° 。

D, 绕着Od轴旋转 180° 。

F, 绕着Of轴旋转 180° 。

其它对称操作 (如反映) 也有可能, 但与上述某个操作等价。这些操作也可用三点的标号 (1, 2, 3) 的交换加以说明。

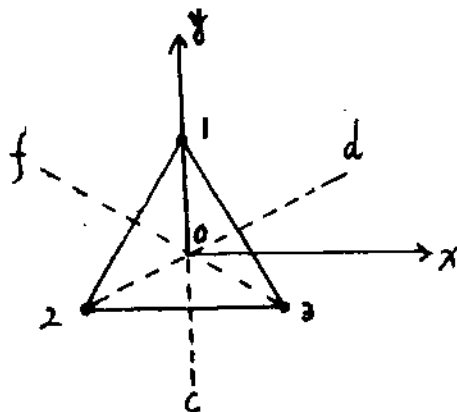


图 1.1

连续执行任意两个对称操作与执行某一个单一操作是等价的, 如图1.2所示, 先执行操作A再执行操作C, 与执行一个单一操作D等价; 先执行操作C再执行操作A, 与执行一个单一操作等价。这些对称操作的结合可用符号方程

$$CA = D, AC = F$$

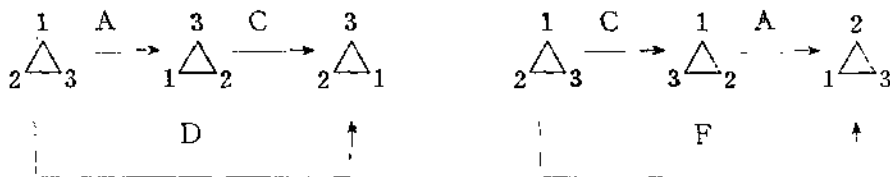


图 1.2

表示。将这些操作按各种可能成对地结合起来所得的结果综合于乘法表1.1中。这六个操作所形成的封闭集合, 构成一个群。

在下面的讨论中, 我们将用这个群作为一个方便的例子, 记作群

$$D_3 = \{E, A, B, C, D, F\}。$$

值得注意的是, 在群的乘法中有一个重要的定理即所谓重排定理: 在群的乘法表中, 每一个群元素在每一行和每一列中, 出现一次且只出现一次。所以不可能有两个行或列是全同的, 而每一行和每一列都是群元素的重新排列。

表 1.1

	E	A	B	C	D	F (先执行)
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	E	F	C	D
B	B	E	A	D	F	C
C	C	D	F	E	A	B
D	D	F	C	B	E	A
F	F	C	D	A	B	E

1.5.2 群的定义

元素 $\{E, P, Q, R, \dots\}$ 的一个集合G, 若满足下列条件则形成一个群:

(1) 封闭性 群G中任意两个元素P和Q的乘积所产生的元素R仍为这个群G中的一个元素。

(2) 结合律 结合律 $P(QR) = (PQ)R = PQR$, 对于群中全部元素都成立, 注意, 交换律则不一定成立, 即一般说来 $PQ \neq QP$ 。例如, 对群 D_3 而言, $AC \neq CA$ 。如果对群的任意元

素 P 和 Q 都有 $PQ=QP$ ，那末这个群就称之为Abel群。

(3) 有单位元素 群中有一个用 E 表示的元素具有一个单位（或恒等）元素的性质。对群中任何元素 P 而言，有 $PE=EP=P$ 。

(4) 有逆元素 群中每一个元素都有一个逆元素，这逆元素也属于这个群。如 P 属于群 G ，则其逆元素 P^{-1} 满足下式 $PP^{-1}=P^{-1}P=E$ 。

对群 D_3 而言，各个逆元素为

$$E^{-1}=E, A^{-1}=B, B^{-1}=A, C^{-1}=C, D^{-1}=D, F^{-1}=F$$

1.5.3 群的某些性质

(1) 子群 如果一个群 H 的元素都包含在另一个群 G 中，则 H 称为群 G 的子群。任何群至少有两个子群，一个是群 G 自己，另一个是单位元素 E 作成的子群，这两个子群称为 G 的平凡子群。群中元素的数目称之为群的阶 g 。最简单的群为1阶的平凡群，除去这个平凡群以外，阶数 $g>2$ 的群可能含有几个其它的子群。例如阶为6的群

$$D_3 = \{E, A, B, C, D, F\}$$

含有子群 $\{E\}$ ， $\{E, C\}$ ， $\{E, D\}$ ， $\{E, F\}$ 及 $\{E, A, B\}$ 。子群的阶 h 是母群阶 g 的整数因子，即 g 能被 h 整除。

(2) 类

除了可以从给定的群中，选出元素组成子群以外，还有另一种方法使群的元素分类。

对群 G 中两个元素 A 和 B 若有相似变换 $R^{-1}AR=B$ 联系起来，其中 R 也是群 G 的元素， R^{-1} 是其逆元素，则 A 及 B 就属同类。此时， A 与 B 共轭，显然 A 与 A 自身共轭。如果 A 与 B 共轭， B 与 C 共轭，则 A 与 C 共轭。我们把所有相互共轭的元素归为一类，于是群 G 的元素被分成若干个类， G 中任一元素必属于其中某一类，而且只能属于某一类。

关于群元素的分类方法，以6阶群 D_3 为例说明如下：

由于对任意元素 R 有 $R^{-1}ER=E$ ，故单位元素 E 只与其自身共轭，所以 E 总是单独组成一阶的类。再取另一元素 A ，以群 G 中所有元素（包括 A 自身）对 A 作变换，即

$$\begin{array}{lll} E^{-1}AE=A, & A^{-1}AA=A, & B^{-1}AB=A, \\ C^{-1}AC=B, & D^{-1}AD=B, & F^{-1}AF=B, \end{array}$$

得出所有与 A 共轭的元素是 A, B ，所以 A 和 B 组成一个二阶的类。再在其余元素中任取一个例如 C ，以群 G 中所有元素对 C 作变换，得

$$\begin{array}{lll} E^{-1}CE=C, & A^{-1}CA=F, & B^{-1}CB=D, \\ D^{-1}CD=F, & C^{-1}CC=C, & F^{-1}CF=D, \end{array}$$

因此 C, D, F 组成一个三阶的类。这样6阶群 G 中的六个元素被分为三个类，三个类分别是一阶、二阶和三阶的，它们是六阶群的全部因子。可以证明，所有类的阶必定是群 G 的阶的整数因子。

(3) 同构和同态

设有两个同阶的群 G 和 G'

$$G = \{E, A_1, A_2, \dots, A_n\}$$

$$G' = \{E, B_1, B_2, \dots, B_n\}$$

如果它们的元素之间一一相对应并且具有下列性质:

$$\text{若 } A_i \longleftrightarrow B_i, \quad A_k \longleftrightarrow B_k$$

$$\text{则 } A_i A_k \longleftrightarrow B_i B_k$$

我们称G和G'同构。显然G和G'具有相同的乘法表, 具有同一的表示。同构在群论中颇多应用, 在处理某些问题时, 可用一个简单群来讨论。

设有两个群G和G', 它们的阶不相同,

$$G = \{E, A_1, A_2, \dots, A_m\}, \quad G' = \{E, B_1, B_2, \dots, B_l\}$$

若G中任何一个元素都可在G'中找到一个元素和它对应, 并且有下列性质:

$$\text{若 } A_i \longleftrightarrow B_i, \quad A_k \longleftrightarrow B_k \quad (B_i \text{ 和 } B_k \text{ 不一定不同})$$

$$\text{则 } A_i A_k \longrightarrow B_i B_k$$

我们就称G和G'同态。群G与G'同态时, 它们的元素之间非一一对应, 而是多一对应。例如C₃或D₃都和G' = {E, i} 同态。只要我们把 {E, D, F} → E, {A, B, C} → i, 则乘积对应关系就满足了。

(4) 群的直积

设有两个群G₁ = {E, A₁, A₂, ..., A_m} 和G₂ = {E, B₁, B₂, ..., B_l}。若它们的元素彼此相乘的意义是明确的, 并满足下列条件: $A_i B_j = B_j A_i$ (对易性)

则可定义一个更大的群G, 并称为G₁和G₂的直接乘积, 记作:

$$G = G_1 \times G_2 = \{E, A_1, A_2, \dots, A_m\} \times \{E, B_1, B_2, \dots, B_l\}$$

G中包含所有元素A_iB_j, A_i ∈ G₁, B_j ∈ G₂。若G₁有n₁个类, G₂有n₂个类, 由于G₁和G₂彼此之间对易, 所以G的类数就是n₁n₂。例如G₁ = {E, C₃, C₃²}, G₂ = {E, σ_h}。σ_h为垂直于C₃的对称面, 绕C₃的转动和对σ_h平面的镜象反映是对易的, 因此可定义直接乘积

$$G = G_1 \times G_2$$

G中包含元素为 $G = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_h, \sigma_h C_3 = S_3, \sigma_h C_3^2 = S_3^{-1}\}$

S₃的意义为绕对称轴转动 2π/n, 再对垂直于轴的平面镜象反映。

G₁的类数是3, G₂的类数是2, 因此G的类数为2 × 3 = 6。实际上, G中的元素彼此对易, 每个元素自己构成一类, 所以G中元素分为6类。

1.5.4 分子的点群

(1) C_n群

分子中只有一个n次旋转轴, 绕此轴的n个转动组成C_n群,

$$C_n = \{E (= C_n^n), C_n^{-1}, C_n^{-2} \dots C_n^{n-1}\}$$

每个元素自成一类, 总共有n类。本方法的计算程序规定 C_n 旋转轴选为Z轴。

(2) C_{nh}群

分子中有一个n次旋转轴和垂直于此轴的对称面。C_{nh}群除包含C_n群的n个元素而外, 还包含σ_h和C_n¹σ_h, C_n²σ_h...C_nⁿ⁻¹σ_h等n-1个非真转动, 视n为奇或偶有不同的表现形式

当n = 2P时, 由于

$$C_n^{2k+1} \sigma_h = S_n^{2k+1} \quad (K = 0, 1 \dots n/2 - 1)$$

$$C_n^{2k} \sigma_h = C_{n/2}^k \sigma_h = S_{n/2}^k \quad (K = 1, 2 \dots n/2 - 1)$$

其中 $C_{2p}^p \sigma_k = C_2 \sigma_k = i$ 所以这 $n-1$ 个非真转动可写为

$$S_n^1, S_{n/2}^1, S_n^3, S_{n/2}^2, \dots, i, \dots, S_{n/2}^{(n/2)-1}, S_n^{n-1}$$

当 $n=2p+1$ 时, 由于 $C_n^{2k+1} \sigma_k = S_n^{2k+1} \quad (k=0, 1 \dots n-1/2)$

$$C_n^{2k} \sigma_k = \left(C_n^{2k} \sigma^{2k} \right) S_n^n = S_n^{n+2k} \quad (k=1, 2 \dots n-1/2)$$

$n-1$ 个非真转动是 $S_n^1, S_n^{n+2}, S_n^3, S_n^{n+4}, \dots, S_n^{n-2}, S_n^{2n-1}$

很容易理解, 因为转动和反映操作是可交换的, 所以 C_{nh} 群的所有 $2n$ 个元素都是可交换的, 说明它是一个 Abel 群, 每个元素自成一类。

C_{nh} 群的特例是 C_{1h} 群, 它只有两个元素 E 和 σ_h 。本方法的计算程序中规定 C_{1h} 群中的 σ_h 为 XZ 平面, 违反此规定将导致不正确的计算结果。

(3) S_n 群

当分子中只有一个非真轴, 且当 $n=2p$ 时, n 个元素的集合为 S_n 群, $S_n = \{E (= S_n^{2p}), S_n^1, \dots, S_n^{2p-1}\}$, 共分 n 类。特殊情况是当 $n=2$ 时, 由于 $S_2 = i$, 故二阶群 $\{E, S_2\}$ 也称作 C_i 群。

当 n 为奇数时, 由于同时出现了独立的对称操作 $\sigma_h (= S_{2p+1}^{2p+1})$ 和 $C_n (= S_n^{n+1})$, 由 S_n 生成的 $2n$ 个操作实际上组成的是 C_{nh} 群。

(4) C_{nv} 群

如果分子中有一个通过旋转轴 C_n 的对称面, 则必然会有其它 $n-1$ 个同样的对称面。由这 $n-1$ 个对称要素生成的 $2n$ 个操作 $E, C_n^1, \dots, C_n^{n-1}, \sigma_v(1), \dots, \sigma_v(n)$ 构成 C_{nv} 群

C_{nv} 群的分类情况是: 当 $n=2p+1$ 时, E 单独是一类, 因 C_{2p+1}^k 与 C_{2p+1}^{2p+1-k} 为一类, 而 $k=1, 2 \dots p$ 共有 p 类, $\sigma_v(1), \dots, \sigma_v(n)$ 为一类, 总起来有 $p+2$ 类; 当 $n=2p$ 时, 除 E 外, $C_{2p}^p = C_2$ 也单独是一类, 余下的 $2p-2$ 个转动分为 $p-1$ 类, 加上对称面分来的两类总共有 $p+3$ 类。

C_{nv} 群中, 当 $n \rightarrow \infty$ 时为 $C_{\infty v}$ 群, 异核双原子分子或没有对称中心的线性分子属于 $C_{\infty v}$ 群, 如 CO, HCl, HCN 。

以上介绍的 C_n, C_{nh}, S_n 和 C_{nv} 四类点群, 它们的共同特点是都有一个旋转轴, 故也称为单轴群。

(5) D_n 群

如果分子具有一个旋转轴 C_n 和垂直于它的二重轴, 则在垂直于 C_n 轴的平面内必有 n 个二重轴, 与 C_{nv} 群的情况类似, $2n$ 个操作 $E, C_n^1, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, C_2(1) \dots C_2(n)$ 组成 D_n 群, 当 $n=2p+1$ 时, D_n 群分为 $p+2$ 类, 当 $n=2p$ 时, 则为 $p+3$ 类。

(6) D_{nh} 群

如果在 D_n 群的基础上再加上一个垂直于 C_n 轴的水平对称面 σ_h , 那末它们的全部对称操作即组成 D_{nh} 群。

在此种情况下, 每一个 $C_2(i)$ 与 σ_h 的组合都必产生一个包含 C_n 轴和 C_2 轴自身的垂直对称面 $\sigma_v(i)$ 。这样的对称面共 n 个。因而 D_{nh} 群除包含 D_n 群的 $2n$ 个操作而外, 还有 n 个通过垂直对称面 σ_v 的反映, 以及 σ_h 和 $C_2^k \sigma_h$ ($K=1, 2 \cdots n-1$) 等 $n-1$ 个非真转动, 合起来共 $4n$ 个对称操作。在这些操作中, $C_2(i)$ 与 $\sigma_v(i)$, 以及 C_n^k 与 $C_n^k \sigma_h$ 都是一一对应的。因此 D_{nh} 的类的数目恰是 D_2 群的二倍, 即当 $n=2P+1$ 时有 $2(P+2)$ 类, 当 $n=2P$ 时有 $2(P+3)$ 类。

D_{nh} 群中, 当 $n \rightarrow \infty$ 时为 $D_{\infty h}$ 群, 由等价的两半组成的线性分子都是 $D_{\infty h}$ 群, 如 OCO 、 HCH 等。

(7) D_{nd} 群

在 D_n 群的对称要素中, 加入一组(n 个)平分相邻两个 C_2 轴夹角的垂直对称面 σ_d , 即可得到 D_{nd} 群。可以证明, 由于 σ_d 的加入, C_n 轴也是一个 S_{2n} 轴。与 D_{nh} 群一样, D_{nd} 群也有 $4n$ 个对称操作。其中除 D_n 群的 $2n$ 个外, 还有 n 个通过垂直对称面 σ_d 的反映和 n 个附加操作 S_{2n}^{k+1} ($k=0, 1 \cdots n-1$)。

D_{nd} 群的分类情况是: C_n 轴是双向轴(正反两方向转动同样角度的操作互为共轭的转动轴), 所以无论转动和非真转动都是两两分为一类, 当 n 为偶数时的 $C_n^{n/2} = C_2$ 以及当 n 为奇数时的 $S_{2n}^n = S_2 = i$ 均单独是一类, 由于相邻的 C_2 轴(或 σ_d^2)可通过它们之间的 σ_d 面(或 C_2 轴)互换, 故无论 n 为奇为偶, 所有的 C_2 和所有的 σ_d 都分别自成一类, D_{nd} 群的类数不论 n 是奇数或偶数总为 $n+3$ 。

以上我们考虑了一个旋转轴生成的对称操作群以及它与各种对称面和垂直于它的二次轴组合所生成的各种对称操作群。现在我们要考虑多个高阶轴($n > 2$)与二次轴及对称面组合所生成的对称操作群的情况, 这些组合相当于几何上已知正多面体内对称要素的组合, 所谓正多面体是指它的面为正多边形且彼此等价, 同时它的角顶和棱边也均等价。这些正多面体只可能有5个, 它们包括正四面体、立方体、正八面体、正十二面体和正二十面体, 统称为Platon体。下面就来讨论它们的点群。

(8) T 、 T_d 、 O_h 群。

正四面体的对称要素包含三个与 X 、 Y 、 Z 轴重合的 S_6 轴(如图1.3), 三个与 S_6 共线的 C_2 轴, 四个通过一个顶点和相对的表面中心的 C_3 轴和六个对称面, 每个对称面包含一个 C_2 轴并二等分一对 C_3 轴的夹角。

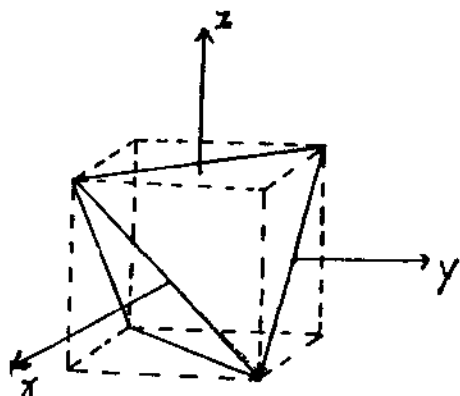


图 1.3

每个 S_6 轴生成对称操作 S_6^1 , $S_6^5 = C_3^1$ 和 $S_6^3 = C_2^1$, C_3 轴生成的操作为 C_3^1 和 C_3^2 , 每个对称面生成一个对称操作 σ_d , 所以正四面体群由24个对称操作组成, 分为五类:

$$E, 8C_3, 3C_2, 6S_6, 6\sigma_d$$

这个群称为 T_d 群。

由于转动的乘积只能是转动, 故 T_d 群中必有只包含转动的子群, 用 T 表示, 它由下列12个对称操作组成, 分为四类:

$$E, 4C_3^1, 4C_3^2, 3C_2^1$$

如果在与 T 群相关的对称要素系上加上一组(三个)对称面, 它们各包含一对 C_2 轴。这

些反映和T的操作形成 T_h 群,它由下列32个对称操作组成,分为八类:

$$E, 4C_3, 4C_2, 3C_2', i, 4S_6, 4S_6^5, 3\sigma_h$$

(9) O 和 O_h 群

正八面体与立方体具有完全相同的对称要素系,包含三个 S_4 群,三个与 S_4 共线的 C_2 轴,三个与 S_4 和 C_2 群共线的 C_4 轴,六个 C_2 轴,四个 S_6 轴,四个与 S_6 轴共线的 C_3 轴,一个反演中心,三个对称面 σ_h ,六个对称面 σ_d ,这个对称要素系所生成的所有对称操作形成 O_h 群,它由下列48个对称操作组成,分为十类:

$$E, 8C_3, 6C_4, 6C_2, 3C_2' (=C_4^2), i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$$

O_h 群中有一个24阶只包含转动的子群,用 O 表示,它由下列24个对称操作组成,分为五类:

$$E, 8C_3, 6C_4, 6C_2, 3C_2' (=C_4^2)$$

前面我们已经讨论了正四面体和正八面体所组成的高阶群 T , T_d , T_h 和 O 及 O_h 群,下面我们再讨论另外两个高阶群 I 和 I_h 。

(10) I 和 I_h 群

由十二个正五边形组成的正十二面体与由二十个正三角形组成的正二十面体具有相同的对称性,它们彼此之间的关系与立方体和八面体之间的关系一样,其对称元素和操作如下:

(I) 每个多面体有一组六个 S_{10} 轴,在十二面体中,它们贯穿相对的一对五边形表面;在二十面体中它们贯穿相对的角顶。每个 S_{10} 轴生成的操作是: $S_{10}, S_{10}^2 = C_5, S_{10}^3, S_{10}^4 = C_5^2, S_{10}^5 = i, S_{10}^6 = C_5^3, S_{10}^7, S_{10}^8 = C_5^4, S_{10}^9, S_{10}^{10} = E$ 。

(II) 每个多面体有十个 S_6 轴,在十二面体中它们贯穿相对的一对角顶;在二十面体中它们贯穿一对相对的表面。每个 S_6 生成的操作有:

$$S_6, S_6^2 = C_3, S_6^3 = S_2 = i, S_6^4 = C_3^2, S_6^5, E$$

(III) 有六个与 S_{10} 轴共线的 C_5 轴。它们生成 C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4 操作,这些操作在 S_{10} 中已经计算过。

(IV) 有十个与 S_6 轴共线的 C_3 轴,它们生成 C_3 和 C_3^2 操作,这些操作已在 S_6 中计算过。

(V) 有十五个 C_2 轴,它们在每种情况下等分相对的棱边,它们生成十五个 C_2 操作。

(VI) 有十五个镜面,每个包含两个 C_2 轴和两个 C_5 轴,它们生成十五个反映操作。

总共有120个操作,它们组成10个类,即 $E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2, i, 12S_{10}, 12S_{10}^3, 20S_6, 15\sigma$, 由它们组成的群,称为 I_h 群。 I_h 有一个由下列60个操作组成的纯转动子群 I ,分五类,即

$$E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2$$

1.5.5 群的表示和特征标

(1) 群的表示

一个矩阵集合如其乘法关系与某个群的乘法表相符合,就称之为群的一个矩阵表示 Γ 。表1.2中列出群 $D_3 = \{E, A, B, C, D, F\}$ 的三个表示,其中 Γ_1 及 Γ_2 是一维表示, Γ_3 是二维表示。有可能为任何群组成各种维数的无限多个表示,但可以证明,在这些表示中,只有其中的某几个是互相独立的。例如群 D_3 的所有的可能的表示或者是与表1.2中所列出的三个表示等价,或者可以约化成这三个表示。

表 1.2

	E	A	B	C	D	F
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

可举一例说明如何组成群的矩阵表示。考虑图1.1中原点O与等边三角形角顶诸点联结起来的向量 r_1, r_2, r_3 ，对这些向量执行群 D_3 中的一个对称操作，结果是使得这些向量发生置换，例如 $Ar_1 = r_2$ ， $Ar_2 = r_3$ 以及 $Ar_3 = r_1$ 。这种置换可用矩阵方程表示，即

$$(r_1 \ r_2 \ r_3) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = (r_2 \ r_3 \ r_1)$$

其中矩阵

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

是操作A的一个表示。如此获得的六个矩阵，形成群 D_3 的一个三维表示：

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.49)$$

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad D = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad F = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

向量 r_1, r_2, r_3 作为形成群的这种表示的一个基。

可以从 (1.44) 式给出的群表示 $\Gamma = \{E, A, B, C, D, F\}$ 求得一个新的群表示

$\Gamma' = \{E', A', B', C', D', F', \}$ 。对 Γ 中每一个元素 P 用同样的相似变换求得 Γ' 中的对应元素 P' ，即

$$P' = X^{-1}PX \quad (1.50)$$

其中 X 为一任意非奇异的 (3×3) 矩阵，其逆矩阵为 X^{-1} 。这个新的群表示 Γ' 与 Γ 满足同一个群乘法表。例如，设 A, C, D 是 Γ 的三个元素， A', C', D' 是 Γ' 的相应元素，则由 $CA = D$ 应有 $C'A' = D'$ 。果然： $C'A' = X^{-1}CXX^{-1}AX = X^{-1}CAX = X^{-1}DX = D'$

两个用相似变换相互联系起来的群表示称之为等价表示。群的两个等价表示本质上是相同的。

现试考虑借助于下列矩阵 X 和 X^{-1}

$$X = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} \end{pmatrix} \quad X^{-1} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} \\ 0 & -\sqrt{\frac{1}{2}} & \sqrt{\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} \end{pmatrix}$$

作相似变换 (1.50) 从 Γ 得到群表示 Γ' 。新的群表示 Γ' 的矩阵为：

$$E' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad A' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ 0 & \sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad B' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ 0 & -\sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$C' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad D' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ 0 & \sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad F' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ 0 & -\sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

其中每一个矩阵都具有形式

$$P' = \left(\begin{array}{c|c} P_1 & 0 \\ \hline 0 & P_3 \end{array} \right)$$

其中 (2×2) 矩阵 P_3 形成表1.2中的二维群表示 Γ_3 ， (1×1) 矩阵 P_1 形成一维群表示 Γ_1 。原来的群表示 Γ 称之为可约表示， Γ' 就是其约化后的形式。群表示 Γ_1 和 Γ_3 不可能用相似变换的方法加以进一步约化，所以它们称之为群 D_3 的不可约表示。可约表示 Γ 为不可约表示 Γ_1

及 Γ_3 的直和；这可用符号 $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_3$ 加以表示。可以证明，表1.2中的三个群表示是群 D_3 仅有的（非等价）不可约表示， D_3 的任何其它的矩阵表示都是这三个不可约表示的直和。一般说来，若 $\Gamma = n_1\Gamma_1 + n_2\Gamma_2 + n_3\Gamma_3$ ，则群表示 Γ 可通过相似变换约化为一个等价的群表示 Γ' ，其中每一个矩阵都具有相同的方块

$$P = \begin{pmatrix} P_1 & & & \\ & P_2 & & \\ & & P_3 & \\ & & & \ddots \end{pmatrix}$$

这里非零元素仅出现于对角方块之中，而不可约表示 $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ 的矩阵 P_1, P_2, P_3 依次各出现 n_1, n_2 和 n_3 次。

(2)群的特征标

群的表示 Γ 中的一个元素P的特征标就是在这个群表示中该元素的表示矩阵P的迹或对角元之和，即

$$\chi(P) = \text{Tr } P = \sum_{n=1}^l P_{nn}$$

其中 l 是 Γ 的维数， $P_{nn} (n=1, 2 \dots l)$ 是矩阵P的对角元。不可约表示 Γ_i 中元素P的特征标用 $\chi_i(P)$ 表示；例如，对群 D_3 （表1.2）而言，有

$$\chi_1(C) = 1, \chi_2(C) = -1, \chi_3(C) = 0$$

用相似变换相互联系起来的两个矩阵有相同的迹；从矩阵乘法的规律，可得

$$T, X^{-1} P X = T, P X X^{-1} = T, P$$

因此，属于同类的元素具有相同的特征标。例如，对群 D_3 而言，有

$$\chi_i(C) = \chi_i(D) = \chi_i(F)$$

此外，通过一个相似变换相互联系起来的两个等价表示具有同样的特征标系统，这也表明等价表示本质上是相同的表示。

一个群的特征标的完全集合构成这个群的特征标表。

表 1.3 群 D_3 的特征标表

D_3	E	(A, B)	(C, D, F)	
Γ_1	1	1	1	
Γ_2	1	1	-1	Z
Γ_3	2	-1	0	(X, Y)

群 D_3 的特征标表为表1.3。表的右边的一列表示由图1.1规定的坐标系中的一个点的坐标的变换特性。对于操作A和B而言Z坐标是不变的，但对于C、D和F而言，Z坐标改变符号；例如， $AZ=Z$ ， $CZ=-Z$ 。所以这个坐标是属于群表示 Γ_2 （构成群表示 Γ_2 的一个基）。另一方面，坐标 (x, y) 属于群表示 Γ_3 ；它们构成群表示 Γ_3 的基。例如，在图1.3中，当绕Z轴按逆时针方向旋转 θ 角时坐标为 (x, y) 的一点移到新位置 (x', y') ，其中

$$X' = X\cos\theta - Y\sin\theta, \quad Y' = X\sin\theta + Y\cos\theta$$

这种变换可用矩阵形式写为

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

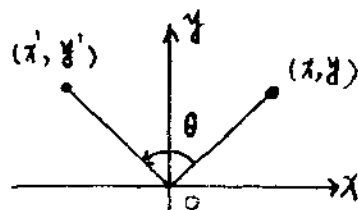


图 1.3

而这 (2×2) 矩阵就是这个绕Z轴旋转的一个表示。对于

对称操作A而言， $\theta = 2\pi/3$ ， $\cos\theta = -1/2$ ， $\sin\theta = \sqrt{3}/2$ 如表1.2中所示。

通过以上的讨论，可能会想到这样两个问题，其一是对某个指定的群，它的不可约表示的数目究竟有多少？其二是它的不可约表示的特征标怎样去找？下面的三条定理可对此作出回答。由于它们的推导过程较长，这里将它们不加证明地引出，并用一些例子加以说明。

定理一：群的不可约表示的数目等于群中类的数目。如群 C_3 ，共分三类，即E， $2C_3$ ， $3C_2$ ，所以它应有三个不可约表示，实际上这三个不可约表示已经给出，它们是

$$\Gamma_1 = \{1, 1, 1, 1, 1, 1\}$$

$$\Gamma_2 = \{1, 1, 1, -1, -1, -1\}$$

$$\Gamma_3 = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \right. \\ \left. \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \right\}$$

定理二：群的不可约表示的维数平方和等于群的阶。即

$$\sum_i l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + \cdots + l_c^2 = g$$

其中C是类的数目， l_i 是群表示 Γ_i 的维数。对群 $D_3 = \{E, A, B, C, D, F\}$ 而言， $g=6$ ， $C=3$ ，因此共有三个不可约表示，其维数依次为1，1及2。

又，如群 D_4 或 C_{4v} 共8个元素分5类，由于下式的限制

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 + l_5^2 = 8$$

它们只可能有1个一维的表示和一个二维表示。

定理三：如以 $X_i(R)$ 和 $X_j(R)$ 分别表示群的第 i 个和第 j 个不可约表示第 R 个元素的特征标，则

$$\sum_R [X_i(R)] [X_j(R)]^* g \delta_{ij}$$

求和遍及所有的群元素，星号代表取共轭复数。

如把各个不可约表示的特征标看成向量，则上式的意义为：群的所有不可约表的特征标组成一组正交向量，任一向量长度的平方等于 g ，即

$$\sum_R [x_i(R)] [x_j(R)]^* = 0 \quad (i \neq j) \quad (1.51a)$$

$$\sum_R [x_i(R)]^2 = g \quad (i = j) \quad (1.51b)$$

利用上面两式，我们可直接推出某些简单点群的所有不可约表示的特征标，而无须采用它们的表示矩阵。仍以群 C_{3v} 为例，我们知道它有两个一维和一个二维的不可约表示。两个一维表示中必有一个是所有元素的特征标均等于1的平庸表示，即

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1

它显然满足上面的 (1.51b) 式，即 $1^2 + 2(1)^2 + 3(1)^2 = 6$ 。

现在可利用 (1.51a) 找出第二个一维表示（令其为 Γ_2 ）的特征标。注意到同类元素有相同的特征标，且对 Γ_2 当 $X_2(E) = 1$ 时，则必须有 $X_2(C_3) = 1$ ， $X_2(\sigma) = -1$ 才能满足下式：

$$\sum_R x_1(R) x_2(R) = 1 \cdot 1 + 2 [1 \cdot x_2(C_3)] + 3 [1 \cdot x_2(\sigma)] = 0$$

因此

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_2	1	1	-1

余下的二维表示 Γ_3 的特征标，由于 $X_3(E) = 2$ ，自 (1.51b) 式推知可能的情况是 $X_3(C_3) = \pm 1$ ， $X_3(\sigma_v) = 0$ ，再利用 (1.51a) 式，得知

$$\sum_R x_1(R) x_3(R) = 0$$

由此即可肯定 $X_3(C_3) = -1$ 。因此

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_3	2	-1	0

1.5.6 群论及薛定谔方程

设有原子或分子体系，它的 Hamilton 对于对称操作群 $\{P, Q, \dots\}$ 是全对称的。试考虑其定态薛定谔方程

$$H\psi = E\psi \quad (1.52)$$

设对 (1.52) 式的左侧执行对称操作 P ,

因为 P 和 H 没有影响, 故有

$$P(H\psi) = H(P\psi)$$

再对 (1.52) 式的右侧执行对称操作 P , 则得

$$P(E\psi) = E(P\psi)$$

这是因为能量或者是一个常数 (对原子而言), 或者是原子核间距离的函数 (对一个定核近似分子而言), 而这样的函数对于全同核的坐标交换而言是不变的。显然对任何对称操作 P , 均有

$$H(P\psi) = E(P\psi)$$

所以 ψ 和 $P\psi$ 都是 H 的本征函数, 且具有相同的本征值 E 。

设 E_n 是一个 M 重简并本征值, 其相应的 M 个正交归一化的本征函数为 $\psi_{nk} (k = 1, 2, \dots, M)$ 。

由

$$H\psi_{nk} = E_n \psi_{nk} \quad (k = 1, 2, \dots, M)$$

得

$$H(P\psi_{nk}) = E_n (P\psi_{nk})$$

按假设仅有 M 个互相独立的本征函数属于本征值 E_n , 故一般说来 $P\psi_{nk}$ 必定是这些本征函数的线性组合, 即

$$P\psi_{nk} = \sum_{i=1}^M P_{ki} \psi_{ni} \quad (k = 1, 2, \dots, M) \quad (1.53)$$

由数 P_{ki} 作为矩阵元构成的 $(M \times M)$ 矩阵 P 是操作 P 的一个矩阵表示, 而当群中每一个操作都已给出一个矩阵时, 则这些矩阵的总体就是这个群的 M 维表示。可以证明这个群表示是不可约的。这是把群论应用于量子力学所得的最重要的结论之一, 现在用下面的普遍定理加以表述:

如果体系的 Hamilton 对某个对称操作群而言是全对称的, 那末属于任何本征值的本征函数就构成这个群的一个不可约表示的基 (或者说, 这些本征函数是属于这群的一个不可约表示, 或按照它变换)

如果这个本征值是 M 重简并, 那末这个群表示是 M 维的。反过来说, 本征值的简并度只可能是不可约表示的维数 (与对称性无关的罕见的“偶然”简并度除外)。

1.5.7 投影算符

设原子或分子体系的 Hamilton 对具有 C 个不可约表示 Γ_i 和由 g 个对称操作 R_α 所构成的群是全对称的。令群表示 Γ_i 的维数为 l_i , 在 Γ_i 中操作 R_α 的特征标为 $\chi_i(R_\alpha)$ 。对每一个不可约表示而言都有一个投影算符

$$P_i = \frac{l_i}{g} \sum_{\alpha=1}^g \chi_i(R_\alpha)^* R_\alpha \quad (1.54)$$

与之相联系。它的意义是: 设有任意波函数 ψ , 它不是 Hamilton 的本征函数, 并且不具有与一个不可约表示相适应的对称性, 用投影算符对 ψ 投影所得函数

$$\psi_i = P_i \psi = \frac{l_i}{g} \sum_{\alpha=1}^g \chi_i(R_\alpha)^* R_\alpha \psi \quad (1.55)$$

则属于群表示 Γ_i 并具有合适的对称性,即 ψ_i 是一个对称性匹配波函数。投影算符提供一个通用的强有力的方法,为一个 N 电子体系的任意状态构成具有正确对称性的波函数。

为一个体系选定的任何(近似的)波函数 ψ 都可按 Hamilton 的本征函数的完全集合 ψ_n 加以展开,即

$$\psi = \sum_n C_n \psi_n \quad (1.56)$$

用 P_i 对 ψ 作用的效应是从这个展开式中把不属于群表示 Γ_i 的各项都除去。这样,设用 ψ_{n_i} 表示属于 Γ_i 的本征函数,(1.56)式可以写成

$$\psi = \sum_{n_1} C_{n_1} \psi_{n_1} + \sum_{n_2} C_{n_2} \psi_{n_2} + \cdots \sum_{n_c} C_{n_c} \psi_{n_c} = \sum_{i=1}^c \psi_i \quad (1.57)$$

其中

$$\psi_i = P_i \psi = \sum_{n_i} C_{n_i} \psi_{n_i}$$

是 ψ 中属于 Γ_i 的组分。第二次用 P_i 作用,没有进一步的效果,因为

$$P_i (P_i \psi) = P_i \psi \quad (1.58)$$

而如用 P_j ($j \neq i$) 对它作用则消除 ψ_i , 即

$$P_j (P_i \psi) = 0 \quad (j \neq i) \quad (1.59)$$

由(1.58)式和(1.59)式得 $P_i^2 = P_i$ $P_i P_j = P_j P_i = 0$ ($i \neq j$)

这是投影算符的固有特性。除此而外,(1.57)表示,投影算符的完全集合之和与恒等操作等价,这可写成

$$\sum_{i=1}^c \psi_i = \left(\sum_{i=1}^c P_i \right) \psi = \psi$$

1.6 约化密度矩阵

由于在第四章中讨论 x_α 方法的原理时将使用约化密度矩阵,故在此对它作简略介绍。

1.6.1 密度函数

讨论在四维空间中的某一个电子,当不考虑其它所有的电子处于任何可能位置时,它出现在 x 处的小体积元 $d\tau$ 中的几率为

$$d\tau \int \psi^* (x_1, x_2, \dots, x_N) \psi (x_1, x_2, \dots, x_N) d\tau_2 d\tau_3 \cdots d\tau_N$$

显然,由于电子的等同性,这对任意电子 i 都成立。事实上,因为 $\psi^* \psi$ 是全对称函数,当交换 x_i 和 x_1 时其值不变。由于积分值与积分变量编号无关,故可将积分变量编号 i 换成1,于是上式成为

$$d\tau \int \psi^* (x_1, \dots, x_{i-1}, x, x_{i+1}, \dots, x_N) \times \psi (x_1, \dots, x_{i-1}, x, x_{i+1}, \dots, x_N) \\ \times d\tau_1 \cdots d\tau_{i-1} d\tau_{i+1} \cdots d\tau_N$$

它表示电子*i*在*x*处的小体积元*dτ*中, 而不考虑所有其它电子在何处时所出现的几率。因为这*N*个电子中的任一个在*x*处的*dτ*中出现几率相同, 所以, 我们可以定义电子密度函数

$$\rho_1(x_1) = N \int \psi^*(x_1, x_2 \cdots x_N) \psi(x_1, x_2 \cdots x_N) d\tau_2 d\tau_3 \cdots d\tau_N$$

它表示在*x*₁处的小体积元中出现任何一个电子而不管其它电子出现在何处时的几率密度。同样也可定义两个电子的密度函数

$$\rho_2(x_1, x_2) = \left(\frac{N}{2} \right) \int \psi^*(x_1, x_2, \cdots, x_N) \psi(x_1, x_2, \cdots, x_N) d\tau_3 d\tau_4 \cdots d\tau_N$$

推而广之, 我们可定义*q*个电子的密度函数

$$\rho_q(x_1, \cdots, x_q) = \left(\frac{N}{q} \right) \int \psi^*(x_1, \cdots, x_N) \psi(x_1, \cdots, x_N) d\tau_{q+1} \cdots d\tau_N$$

它表示在四维空间中, 任意*q*个电子在*x*₁…*x*_q处的*q*个小体积元*dτ*₁…*dτ*_q中, 各有一个电子同时出现而不管其余的*N* - *q*个电子在何处出现时的几率密度。

当*q* = 1 时, 则为*ρ*₁(*x*₁), 当*q* = *N*时, 则为 $\rho_N(x_1 \cdots x_N) = \psi^*(x_1 \cdots x_N) \psi(x_1 \cdots x_N)$ 这就是通常应用的几率密度。可见几率密度函数有明显的物理意义。

定义了密度函数后, 计算坐标函数的平均值就会方便得多。因为实际上遇到的坐标函数只与几个粒子的坐标有关, 而对其余粒子的坐标可先进行积分。例如对于*q*个粒子的全对称坐标函数

标函数 $\sum_{i_1 < i_2 < \cdots < i_q} F(i_1, i_2, \cdots, i_q)$ 的平均值可化为

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i_1 < i_2 < \cdots < i_q} F(i_1, i_2, \cdots, i_q) \right\rangle &= \langle \psi \left| \sum_{i_1 < i_2 < \cdots < i_q} F(i_1, i_2, \cdots, i_q) \right| \psi \rangle \\ &= \left(\frac{N}{q} \right) \langle \psi | F(i_1, i_2, \cdots, i_q) | \psi \rangle \\ &= \int F(i_1, \cdots, i_q) \rho_q(x_1, \cdots, x_q) d\tau_1 \cdots d\tau_q \end{aligned}$$

由此可知, 对单粒子或双粒子全对称坐标函数的平均值只要利用*ρ*₁或*ρ*₂就可计算。实际上所讨论的力学量常常只是涉及到两个粒子坐标。并且, 一些力学量还常常只与空间坐标有关, 而与自旋无关, 因此可先对自旋积分, 从而得到只与空间坐标有关的密度函数

$$\rho_1(r_1) = \int \rho_1(x_1) ds_1$$

$$\rho_2(r_1, r_2) = \int \rho_2(x_1, x_2) ds_1 ds_2$$

1.6.2 密度矩阵

密度函数的应用仅限于计算全对称坐标函数的平均值, 如果计算一般的力学量算符的平均值, 就要计算算符作用于*ψψ**后的积分值。于是, 就需要定义密度矩阵或称*Γ*算符

$$\begin{aligned} \Gamma &= |\psi\rangle \langle \psi| \\ &= \psi(x_1, x_2 \cdots x_N) \psi^*(x_1', x_2', \cdots x_N') \end{aligned}$$

其中 ψ 和 ψ^* 是右矢空间和左矢空间的同一函数,而 x 和 x' 分别表示两个不同空间的变数。

密度矩阵有下列性质:

$$(1) \Gamma^\dagger = \Gamma$$

因为 $\psi(x_1, \dots, x_N) \psi^*(x'_1, \dots, x'_N)$ 可视为以 (x_1, \dots, x_N) 为行指标以 (x'_1, \dots, x'_N) 为列指标的连续矩阵,取其共轭时,则为

$$\psi^*(x_1, x_2 \dots x_N) \psi(x'_1 \dots x'_N)$$

再转置,便得 $\psi(x_1, x_2 \dots x_N) \psi^*(x'_1, x'_2 \dots x'_N)$

因此它具有自共轭性质。如用Dirac符号,立即可得 $\Gamma^\dagger = |\psi\rangle\langle\psi| = \Gamma$

$$(2) \Gamma \geq 0$$

如果任一算符对任意满足边界条件的函数的平均值总不小于零,则称其为正值确定的,有时也称为正算符。

由于对任意满足边界条件的函数 ϕ ,总有 $\langle\phi|\Gamma|\phi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle\langle\psi|\phi\rangle = |\langle\psi|\phi\rangle|^2 \geq 0$ 因此 Γ 是正值确定的,表示为 $\Gamma \geq 0$

$$(3) \text{如果波函数}\psi\text{为归一化的,则 } \text{Tr } \Gamma = 1$$

将 Γ 矩阵视为具有连续行和列的矩阵,则其迹

$$\begin{aligned} \text{Tr } \Gamma &= \int \psi(x_1, x_2 \dots x_N) \psi^*(x'_1, x'_2, x'_N) \\ &= \int \psi(x_1, \dots, x_N) \psi^*(x_1, \dots, x_N) d\tau_1 \dots d\tau_N = 1 \end{aligned}$$

$$(4) \text{如果波函数}\psi\text{为归一化的,则 } \Gamma^2 = \Gamma$$

若利用其 Dirac 符号定义,立即可得到

$$\Gamma^2 = |\psi\rangle\langle\psi||\psi\rangle\langle\psi| = \Gamma$$

因此,它也是一个投影算符。

如果 ψ_1, ψ_2, \dots 构成一个正交归一的完全集合,则对于每一个 ψ_i 可以定义算符

$$\Gamma_i = |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

显然,它们具有 $\Gamma_i \Gamma_j = \Gamma_i \delta_{ij}$

和

$$\sum_i \Gamma_i = 1$$

的性质,因此 Γ_i 等构成了正交投影算符的完全集合。

Γ 矩阵不仅可以被视为具有连续行和列的矩阵,也可视其为算符,因而可以在任一正交归一完全集合 ϕ_1, ϕ_2, \dots

下表示为一个矩阵,利用这个函数集合的完备性条件 $\sum_k |\phi_k\rangle\langle\phi_k| = 1$

立即得

$$\Gamma = \sum_{kl} |\phi_k\rangle\langle\phi_k|\Gamma|\phi_l\rangle\langle\phi_l|$$

即其矩阵元 $\Gamma_{kl} = \langle\phi_k|\Gamma|\phi_l\rangle$

如果采用如上的矩阵表示,显然也会有

$$\text{Tr } \Gamma = \sum_k \langle\phi_k|\Gamma|\phi_k\rangle = \sum_k \langle\phi_k|\psi\rangle\langle\psi|\phi_k\rangle = 1$$

这表明 Γ 矩阵的迹与所选用的基函数无关。

Γ 算符与任一力学量算符 B 的乘积的迹与其次序无关。

$$\begin{aligned} T_r B \Gamma &= \sum_k \langle \phi_k | B \Gamma | \phi_k \rangle \\ &= \sum_{k \neq l} \langle \phi_k | B | \phi_l \rangle \langle \phi_l | \Gamma | \phi_k \rangle \\ &= \sum_{k \neq l} \langle \phi_l | \Gamma | \phi_k \rangle \langle \phi_k | B | \phi_l \rangle \\ &= \sum_l \langle \phi_l | \Gamma B | \phi_l \rangle = T_r \Gamma B \end{aligned}$$

显然，这可推广到与多个力学量算符相乘的情况，即当这算符相乘的次序进行轮换时，其迹不变。

由于

$$\begin{aligned} T_r B \Gamma &= \sum_k \langle \phi_k | B \Gamma | \phi_k \rangle \\ &= \sum_k \langle \phi_k | B | \psi \rangle \langle \psi | \phi_k \rangle = \langle \psi | B | \psi \rangle \end{aligned}$$

因此力学量 B 的平均值可以用其与 Γ 算符的乘积的迹表示。

1.6.3 约化密度矩阵

为了方便，我们定义

$$\begin{aligned} \Gamma_q(x_1, \dots, x_q; x'_1, \dots, x'_q) &= T_{q-1, \dots, N} \Gamma \\ &= \int \psi(x_1, \dots, x_q; x_{q+1}, \dots, x_N) \psi^*(x'_1, \dots, x'_q; x'_{q+1}, \dots, x'_N) d\tau_{q+1} \dots d\tau_N \end{aligned}$$

并且将其乘以系数 $\binom{N}{q}$ ，称其为 q 阶约化密度矩阵

$$\rho_q(x_1, \dots, x_q; x'_1, \dots, x'_q) = \binom{N}{q} \Gamma_q(x_1, \dots, x_q; x'_1, \dots, x'_q)$$

由于 Γ_q 与 ρ_q 只相差常数 $\binom{N}{q}$ ，有时也称 Γ_q 为约化密度矩阵，这里 q 可以取从1到 N 的任意自然数。显然，当 $q=N$ 时， ρ_N 便为 Γ 矩阵。

约化密度矩阵是将密度矩阵的有限个变数先进行积分而得到的，因而它与密度矩阵有相

似的性质，其迹为

$$T_r \rho_q = \binom{N}{q} T_r \Gamma_q = \binom{N}{q}$$

约化密度矩阵 ρ_q 也有两组不同空间的变量，相当于矩阵的行和列两个指标，如果其行和列的指标同，亦即对角元，则成为密度函数，即

$$\rho_q(x_1, x_2, \dots, x_q) = \rho_q(x_1, x_2, \dots, x_q; x_1, x_2, \dots, x_q)$$

定义约化密度矩阵后, 就使对 q 个粒子全对称的力学量算符

$$G = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_q} g(i_1, i_2, \dots, i_q)$$

的平均值 $\langle G \rangle$ 的计算来得方便。由于 Γ 矩阵是全对称的, 因此

$$\begin{aligned} \langle G \rangle &= \text{Tr} G \Gamma \\ &= \binom{N}{q} \text{Tr} g(1, 2, \dots, q) \Gamma \\ &= \binom{N}{q} \text{Tr}_{1 \dots q} g(1, 2, \dots, q) \text{Tr}_{q+1 \dots N} \Gamma \\ &= \text{Tr}_{1 \dots q} g(1, 2, \dots, q) \rho_q \end{aligned}$$

实际上, 全对称力学量大多只涉及单粒子坐标和双粒子坐标, 因而只有 ρ_1 和 ρ_2 使用得最普遍。如最常使用的 H 算符为

$$H = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} g(i, j)$$

其中

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_p \frac{Z_p}{r_{pi}},$$

$$g(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}$$

于是 $E = \langle H \rangle = \text{Tr} H \Gamma = N \text{Tr} h \Gamma_1 + [N(N-1)/2] \text{Tr} g \Gamma_2 = \text{Tr} g \rho_1 + \text{Tr} h \rho_2$

因此, 只要已知 ρ_1 和 ρ_2 , 可以不用波函数而直接求出能量。

1.6.4 单 Slater 行列式波函数的密度矩阵

设有正交归一化的单粒子函数完全集合 $f_1(x), f_2(x), \dots$
则 N 个电子的单 Slater 行列式波函数为

$$\psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} D |f_1(x_1) f_2(x_2) \dots f_N(x_N)|$$

令它向 $1 \dots q$ 展开, 则得

$$\begin{aligned} \psi &= (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_q} D |f_{i_1}(x_1) f_{i_2}(x_2) \dots f_{i_q}(x_q)| \\ &\quad \times \Delta \begin{pmatrix} i_1 \dots i_q \\ 1, \dots, q \end{pmatrix} (x_{q+1}, \dots, x_N) \\ &= \binom{N}{q}^{-\frac{1}{2}} \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_q} (q!)^{-\frac{1}{2}} D |f_{i_1}(x_1) f_{i_2}(x_2) \dots f_{i_q}(x_q)| \\ &\quad \times ((N-q)!)^{-\frac{1}{2}} \Delta \begin{pmatrix} i_1 \dots i_q \\ 1, \dots, q \end{pmatrix} (x_{q+1}, \dots, x_N) \end{aligned}$$

式中 $\Delta \begin{pmatrix} i_1 \dots i_q \\ 1, \dots, q \end{pmatrix} (x_{q+1}, \dots, x_N)$ 为 $D |f_1(x_1) f_2(x_2) \dots f_N(x_N)|$ 中对应于子行列式

$D|f_{i_1}(x_1)f_{i_2}(x_2)\cdots f_{i_q}(x_q)|$ 的代数余子式。再由定义

$$\rho_q = \binom{N}{q} = \frac{T_{q+1,N}}{q+1,N} \Gamma$$

$$= \binom{N}{q} \int \psi(x_1, x_2, \dots, x_q; x_{q+1}, \dots, x_N) \psi^*(x'_1, x'_2, \dots, x'_q; x_{q+1}, \dots, x_N) d\tau_{q+1} \cdots d\tau_N$$

若考虑到基函数的正交性, 则只有积分中的两个代数余子式的行与列相对应时, 其值才不为 0, 否则, 将有所差别, 势必由基函数的正交性而使其值为 0, 于是得到

$$\rho_q = \frac{1}{q!} \sum_{i_1 < i_2 < \cdots < i_q} D|f_{i_1}(x_1)f_{i_2}(x_2)\cdots f_{i_q}(x_q)| D^*|f_{i_1}(x'_1)f_{i_2}(x'_2)\cdots f_{i_q}(x'_q)|$$

由此得知
$$\rho_1 = \sum_i f_i(x_1) f_i^*(x'_1) \quad (1.60)$$

和
$$\rho_2 = -\frac{1}{2} \sum_{i < k} D|f_i(x_1)f_k(x_2)| D^*|f_i(x'_1)f_k(x'_2)|$$

再利用两个矩阵所对应的行列式之积等于该两矩阵之积的行列式的性质, 就可得到

$$\rho_2 = -\frac{1}{2} \begin{vmatrix} \sum_i f_i(x_1) f_i^*(x'_1) & \sum_i f_i(x_1) f_i^*(x'_2) \\ \sum_i f_i(x_2) f_i^*(x'_1) & \sum_i f_i(x_2) f_i^*(x'_2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \rho_1(x_1, x'_1) & \rho_1(x_1, x'_2) \\ \rho_1(x_2, x'_1) & \rho_1(x_2, x'_2) \end{vmatrix} \quad (1.61)$$

对单 Slater 行列式波函数, 它的任意阶约化密度矩阵都可用 ρ_1 表示出来。

参 考 文 献

- (1) 唐敖庆等《量子化学》 科学出版社 (1982)
- (2) Levine, Ira N., "Quantum Chemistry" (1974)
中译本 宁世光等译《量子化学》 人民教育出版社 (1980)
- (3) 潘道坚等译《分子波函数的确定和解释》 上海科学技术出版社 (1983)
- (4) 徐光宪等《量子化学》 科学出版社 (1984)
- (5) 李俊清《量子化学中的 x_α 方法及其应用》 安徽科技出版社 (1984)
- (6) 廖沫真等《量子化学从头计算方法》 清华大学出版社 (1984)
- (7) 曹阳《量子化学引论》 人民教育出版社 (1980)
- (8) 刘若庄《量子化学基础》 科学出版社 (1983)
- (9) 刘春万等译《群论在化学中的应用》 科学出版社 (1984)
- (10) 王志中译《基础量子化学》 科学出版社 (1974)
- (11) 曾谨言《量子力学》 科学出版社 (1981)

第二章 离散变分法

本章介绍SCM—DV—X α 方法的数学基础。Ellis及其合作者发展的SCM—DV—X α 方法是用离散变分法 (Discrete Variational Method简称DVM) 求解以SCM模型给出电荷密度的X α 方程。为了能够较为深入讨论DVM的主要思想和特点, 有必要对变分法的基本概念和原理作一简要的概述。

2.1 变分法概要

2.1.1 变分法处理的基本问题

1696年, 著名数学家、力学家伯努利(Johann Bernoulli)提出了一个“最速落径”的问题, 变分法正是从探讨这个问题开始发展起来的。所谓最速落径问题是: 一个质点在重力作用下, 从一点A滑落到不在同一铅直线的另一点B, 沿着什么路径运动, 所用的时间为最短?

这一数学问题, 象是一个求极值的问题, 但它又与一般求极值问题有所不同。为了讨论这个问题, 需要寻求质点运动所用的时间与其所经路径的关系。如图2.1所示, 设质点沿光滑曲线由A点移动到B点, 函数 $y=f(x)$ 表示质点所经的路径, 于是质点处于任一位置的速度为

$$V = \frac{ds}{dt}$$

则
$$dt = \frac{ds}{V}$$

从A点到B点所需的时间T为

$$T = \int_{t_1}^{t_2} dt = \int_A^B \frac{ds}{V} \quad (2.1)$$

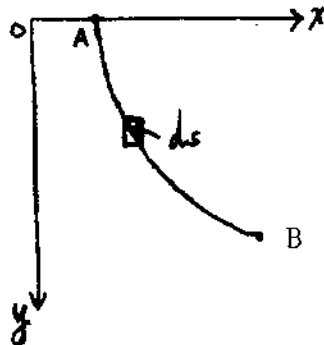


图2.1

其中线元

$$\begin{aligned} ds &= \sqrt{(dx)^2 + (dy)^2} \\ &= \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx \\ &= \sqrt{1 + \dot{y}^2} dx \end{aligned} \quad (2.2)$$

另一方面，由能量守恒定律，得

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}mv^2 - mgy &= 0 \\ V &= \sqrt{2gy} \end{aligned} \quad (2.3)$$

将(2.2)式和(2.3)式代入(2.1)式，则时间 T 的计算公式可表示为

$$T = \int_{x_A}^{x_B} \sqrt{\frac{1 + \dot{y}^2}{2gy}} dx \quad (2.4)$$

由此式不难看出，对于给定的两点 A 和 B ，积分限是固定的，因而，积分值与积分自变量 x 无关。但是，对于连接 A 、 B 两点的不同曲线，即对于不同的函数 $y=f(x)$ ，显然积分值一般互不相同。这说明 T 是函数 $y=f(x)$ 的函数，记为 $T=S(y)$ ，而与自变量 x 无关。通常称这个函数的函数为泛函。

于是，最速落径问题就归结为：怎样的一个函数 $y=f(x)$ ，能使(2.4)式的泛函 $T=S(y)$ 取极小值？

从最速落径问题，显然可以抽象出一个更为一般的问题，即在所有具有相同边界值的函数 $y(x)$ 当中，怎样一个函数能使下列泛函

$$S(y) = \int_{x_1}^{x_2} F(y(x), \dot{y}(x), x) dx \quad (2.5)$$

取极值？而这类求泛函极值的问题正是变分法处理的基本问题。

上面我们从对具体物理问题的讨论中，得到了泛函和泛函极值的概念。为了加深理解，现在，再从数学上推广为化学工作者熟知的函数相依概念，将函数、算子、泛函加以比较，进一步弄清求普通函数的极值与求泛函的极值的差别。

数学分析的基本概念之一是函数相依的概念。在数学分析中函数相依的定义是这样的：给定两个实数的集合 X 和 Y ，假若根据某一规则可使 X 的每一数 x 与 Y 的唯一个数 y 相对应，我们就说在集合 X 上定义了一个单值函数 $y=f(x)$ ，函数的值域包含在集合 Y 内，集合 X 也叫做函数的定义域。

在函数相依的概念中，上面把集合 X 和 Y 都限制为实数的集合是没有必要的。若把 X 和 Y 了解为不同属性的元素的集合，就可以将函数相依关系加以推广。设想给定了两个任意的集合 X 和 Y ，并给定了一个规则，假如对集合 X 中的每一个元素 x ，根据这个规则可使集合 Y 中有唯一完全确定的元素 y 与它相对应。于是可讨论三种情况：若定义域 X 与值域（包含于 Y 中）的元素都为实数，则如上所述，在集合 X 上定义了一个普通函数；若定义域 X 与值域（含于 Y 中）的元素都是函数，则在集合 X 上定义了一个算子；若定义域 X 的元素是函数，而算子的值是实数，即值域（含于 Y 中）的元素是实数，则在集合 X 上定义了一个泛函。

不难看出，变分学的基本问题——求泛函的极值与微分学中求某一函数的极值是不同的，后者所关心的问题只是确定某个特定函数取极值的一点，而前者在于确定某一函数的整个泛函关系，以使得含有这个函数及其导数的积分取极值。

2.1.2 泛函取极值的条件

设 $y = y_0(x)$ 恰好使泛函 $S(y)$ 取极值, $x_1 \leq x \leq x_2$, $y_0(x)$ 对应某一曲线。现考察与 $y_0(x)$ 具有共同边界值的邻近的一簇曲线(函数), 它们可以表示为

$$y(x, \varepsilon) = y_0(x) + \varepsilon \eta(x) \quad (2.6)$$

这里, $\eta(x)$ 为某一任意选定的连续函数, ε 为很小的参变数。显然, 当 ε 变化时, $y(x, \varepsilon)$ 就代表与函数 $y_0(x)$ 邻近的一簇曲线, 即是说, 函数的形式决定于参数 ε 。由于这簇函数与 $y_0(x)$ 都有相同的边界值, 即

$$\begin{cases} y(x_1, \varepsilon) = y_0(x_1) \\ y(x_2, \varepsilon) = y_0(x_2) \end{cases}$$

则根据(2.6)式, 必有条件:

$$\eta(x_1) = \eta(x_2) = 0 \quad (2.7)$$

将(2.6)式代入到(2.5)式, 则有

$$S(\varepsilon) = \int_{x_1}^{x_2} F(y(x, \varepsilon), \dot{y}(x, \varepsilon), x) dx \quad (2.8)$$

由于 $y_0(x)$ 和 $\eta(x)$ 都是确定的函数, 所以上述积分仅是 ε 的函数, 这样, (2.5)式的泛函 $S(y)$ 就化为(2.8)式的以 ε 为自变量的普通函数 $S(\varepsilon)$, 求泛函 $S(y)$ 的极值问题就转化为求普通函数的极值问题。

由 $y_0(x)$ 使泛函 $S(y)$ 取极值的假设及(2.6)式得知, 当 $\varepsilon = 0$ 时 $S(\varepsilon)$ 取极值。根据普通函数取极值的条件, 必有

$$\left. \frac{dS(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} = 0 \quad (2.9)$$

将(2.8)式代入上式, 则

$$\begin{aligned} \left. \frac{dS(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} &= \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} dx \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial F}{\partial \dot{y}} \frac{\partial \dot{y}}{\partial \varepsilon} \right) dx \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{\partial F}{\partial y} \eta(x) + \frac{\partial F}{\partial \dot{y}} \dot{\eta}(x) \right] dx \\ &= \left. \frac{\partial F}{\partial \dot{y}} \eta(x) \right|_{x_1}^{x_2} + \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial \dot{y}} \right) \right] \eta(x) dx \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial \dot{y}} \right) \right] \eta(x) dx = 0 \quad (2.10) \end{aligned}$$

上面应用了部分积分和(2.7)式的条件。由于 $\eta(x)$ 可以任意选择,要使上述积分恒等于零,必须

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial \dot{y}} \right) - \frac{\partial F}{\partial y} = 0 \quad (2.11)$$

这就是使泛函 $s(y)$ 取极值的函数必须满足的方程,称为Euler方程。求解这个微分方程,便可得到使泛函取极值的极值函数。

以上的讨论启发人们定义一种称为变分的运算。如上所述,对 $s(\epsilon)$ 的微分引导出对 $F(y, \dot{y}, x)$ 的偏微商 $\frac{\partial F}{\partial \epsilon}$ 。这是一种保持自变量 x 不变,而只是 ϵ 变化的运算。根据(2.6)式 ϵ 的变化将引起函数 $y(x)$ 的形式变化。因此,可以定义一种在自变量不变的情况下,仅仅由于函数形式的变化而使函数值发生无限小变更的运算,这种运算称为函数的变分。

函数的变分定义为

$$\delta y(x) = y'(x) - y(x) \quad (2.12)$$

$y'(x)$ 是与 $y(x)$ 无限邻近的函数。假若一族函数中的不同函数是由参变量 α 标志的,即 $y = y(x, \alpha)$,则函数的变分定义为

$$\begin{aligned} \delta y &= y(x, \alpha + \delta \alpha) - y(x, \alpha) \\ &= \frac{\partial y}{\partial \alpha} \delta \alpha \end{aligned} \quad (2.12')$$

因为,函数的变分仅仅标志由函数形式的变化所引起的函数值的变化,因而,它与由于自变量的变化所引起的函数值变更的微分运算根本不同。两种运算彼此独立,并且可以交换。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} (\delta y) &= \frac{d}{dx} [y'(x) - y(x)] \\ &= \dot{y}'(x) - \dot{y}(x) \\ &= \delta \dot{y} = \delta \left(\frac{dy}{dx} \right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

对于复合函数 $F = F(y, \dot{y}, x)$,其变分应为

$$\begin{aligned} \delta F &= F(y + \delta y, \frac{d}{dx}(y + \delta y), x) - F(y, \dot{y}, x) \\ &= F(y + \delta y, \dot{y} + \delta \dot{y}, x) - F(y, \dot{y}, x) \\ &= \frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial \dot{y}} \delta \dot{y} \end{aligned} \quad (2.14)$$

相应地,泛函 $S = S(y)$ 的变分定义为

$$\delta S = S(y + \delta y) - S(y) \quad (2.15)$$

假如不同的函数 y 是由参变量 α 标志的, 则 $S = S(\alpha)$ 可看成普通函数, 此时泛函的变分可表为

$$\delta S = \frac{\partial S}{\partial \alpha} \delta \alpha \quad (2.15')$$

这里需要指出, 泛函的变分具有一些同函数的微分相同的运算法则。

定义了泛函的变分以后, 下面, 我们就可以把泛函取极值的条件重新表述为泛函的变分为零。为了证明这一结论, 只需证明泛函的变分为零与极值函数满足Euler方程等价。为此, 计算由(2.5)式所定义泛函的变分。

$$\begin{aligned} \delta S &= S(y + \delta y) - S(y) \\ &= \int_{x_1}^{x_2} F(y + \delta y; \dot{y} + \delta \dot{y}, x) dx - \int_{x_1}^{x_2} F(y, \dot{y}, x) dx \\ &= \int_{x_1}^{x_2} [F(y + \delta y, \dot{y} + \delta \dot{y}, x) - F(y, \dot{y}, x)] dx \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \delta F(y, \dot{y}, x) dx \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial \dot{y}} \delta \dot{y} \right) dx \\ &= \frac{\partial F}{\partial \dot{y}} \delta y \Big|_{x_1}^{x_2} + \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial \dot{y}} \right) \right] \delta y dx \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial \dot{y}} \right) \right] \delta y dx \quad (2.16) \end{aligned}$$

以上进行部分积分时, 利用了从(2.7)式得到的下列边界条件:

$$\begin{cases} \delta y(x_1) = \varepsilon \eta(x_1) = 0 \\ \delta y(x_2) = \varepsilon \eta(x_2) = 0 \end{cases} \quad (2.17)$$

这相当于要求所有的函数在固定的边界具有相同的值。

由(2.16)式不难得出如下结论: 如果 $y(x)$ 满足Euler方程 (2.11), 即

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial \dot{y}} \right) = 0$$

$$\text{必有} \quad \delta S = 0 \quad (2.18)$$

反过来, 假若泛函的变分为零, 即 $\delta S = 0$, 则由于变分 δy 的任意性, 从(2.16)式立刻得到 Euler 方程。可见, 极值函数满足 Euler 方程与满足 $\delta S = 0$ 是等价的。于是, 我们得到泛函 $S(y)$ 取极值的条件是其变分为零, 即 $\delta S(y) = 0$ 。

2.2 变分原理

变分法在经典物理学的发展中起过决定性作用，而在量子概念出现以后，它的重要性也是十分突出的。在量子化学中，求解多电子体系的Schrodinger方程最常用的近似方法之一是变分法。

2.2.1 变分原理

设H是体系的Hamilton算符，其定态的Schrodinger方程

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.19)$$

具有能谱

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$$

其相应的波函数为

$$\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots$$

除了最简单的几种体系以外，方程(2.19)是难以精确求解的，常用变分法来近似求解以得到能谱及波函数。

设 ϕ 是满足所要求边界条件的函数集合中的任一函数，引进下面的泛函

$$E(\phi) = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (2.20)$$

上面的积分表示在每一个函数 ϕ 和某个确定的数E之间建立了对应关系。如前所述，凡是给出了在函数(定义域)与数(值域)之间建立对应关系的方法，泛函数就被认为是给定了。

变分原理指的是：体系的最低能量(基态能量) E_0 与上面定义的泛函数 $E(\phi)$ 之间满足

$$E(\phi) = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_0 \quad (2.21)$$

上式的证明是简单的。设H的本征函数 Ψ_i 组成一个正交归一化的完备集合，则有

$$\sum_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| = 1$$

以此本征函数集合为基函数，得H的表示为

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i,j} |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| H |\Psi_j\rangle \langle \Psi_j| \\ &= \sum_{i,j} E_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \Psi_j\rangle \langle \Psi_j| \\ &= \sum_i E_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \end{aligned} \quad (2.22)$$

又因

$$E_0 = \sum_i E_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|$$

$$\text{则} \quad H - E_0 = \sum_i (E_i - E_0) |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

由于 ϕ 与 Ψ_i 有相同的边界条件, 故可将 ϕ 向 Ψ_i 组成的完备集展开, 即

$$\begin{aligned} \langle \phi | (H - E_0) | \phi \rangle &= \sum_i (E_i - E_0) \langle \phi | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \phi \rangle \\ &= \sum_i (E_i - E_0) |\langle \phi | \psi_i \rangle|^2 \end{aligned}$$

因 E_0 是基态能量, 故恒有 $E_i - E_0 \geq 0$, 由此可见, 上式的右端各项均大于或等于零, 所以有

$$\langle \phi | (H - E_0) | \phi \rangle \geq 0$$

即

$$E(\phi) = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_0$$

这就是变分原理的基本公式。此式说明, 取不同的函数 ϕ , 得到对应的唯一确定的 $E(\phi)$, 其中最小的 $E(\phi)$ 趋于 E_0 可近似代表基态能量, 相应的 ϕ_0 近似表示基态波函数 Ψ_0 。即是说, 变分原理是将求基态能量 E_0 和波函数 Ψ_0 归结为对泛函 $E(\phi)$ 求极小值的问题。因而, 要求泛函 $E(\phi)$ 的变分为零, 即 $\delta E = 0$ 。

如前所述, 不同的函数 $\phi(r)$ 可以用参变量 α 来标志。现设满足边界条件的函数集合为 $\phi(r, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k)$, 其中 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$ 为可变参量, 则变分原理的基本公式为

$$E(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k) = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_0$$

于是泛函取极值的条件 $\delta E = 0$ 可表示为

$$\delta E = \sum_{j=1}^K \frac{\partial E}{\partial \alpha_j} \delta \alpha_j = 0$$

由于 $\delta \alpha_j$ 的任意性, 则

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_j} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, K) \quad (2.23)$$

(2.23) 式为满足变分原理的参变量 α 所满足的条件, 求解这组方程便可确定最佳的参数值, 如此选出的参量, 使 E 取极小值, 因而此值接近方程 (2.19) 的基态能量 E_0 , 而此参数下的 ϕ 就是近似的基态波函数。

上述变分原理可以推广到激发态。假设我们选择 ϕ 与 H 的前 m 个本征函数正交

$$\langle \psi_0 | \phi \rangle = \langle \psi_1 | \phi \rangle = \dots = \langle \psi_{m-1} | \phi \rangle = 0 \quad (2.24)$$

由等式

$$H = \sum_i E_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

$$E_m = \sum_i E_m |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

相减得

$$H - E_m = \sum_{i=0}^{\infty} (E_i - E_m) |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

故

$$\langle \phi | (H - E_m) | \phi \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} (E_i - E_m) |\langle \psi_i | \phi \rangle|^2$$

利用正交条件 (2.24) 式, 则得

$$\langle \phi | (H - E_m) | \phi \rangle = \sum_{i=m}^{\infty} (E_i - E_m) |\langle \psi_i | \phi \rangle|^2$$

此等式右端大于或等于零, 因此

$$\langle \phi | (H - E_m) | \phi \rangle \geq 0$$

于是

$$\frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_m \quad (2.25)$$

这就是激发态的变分原理。利用 (2.25) 式, 可以仿照对基态的处理而依次得到第一激发态、第二激发态等近似能量和波函数。实际上, 正交条件 (2.24) 式中的 ψ_i 通常难以求出, 故常用 ϕ_i 代替 ψ_i 。求出 ϕ_1 , 再用 ϕ_1 代替 ψ_1 求出 ϕ_2 , 依次做下去, 直到所求的 ϕ_m 和 E_m 。

2.3 线性变分方法

解决量子化学中的变分问题有多种方法, 而应用最为广泛的是线性变分法。由于这种方法是由雷利(Rayleigh)和里兹(Ritz)建立的, 故文献中常称 Rayleigh—Ritz 法, 且这种方法常常用有限维(n维)子空间的解去对 Schrodinger 方程的解(可向完备集合展开)作最佳逼近, 于是, 这种方法又称为有限元法。

设 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ 是已知的 n 个满足边界条件的函数, 将它们线性组合构成线性变分函数

$$\Psi = C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2 + \dots + C_n \phi_n \quad (2.26)$$

其中系数 C_1, C_2, \dots, C_n 作为变分参数。显然, 如果函数集合 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ 是完备集合, 于是变分后得到的系数应与向该完备集合展开的系数相同, 而

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

就是体系的精确能量。若函数集合 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ 并非完备集合, 则用线性变分法得到的系数乃是 n 维子空间中的近似解, 它可以是精确解的最佳逼近 (与函数 ϕ_i 的形式和个数——即子空间维数都有关系)。

线性变分函数 (2.26) 式可以写成矩阵的形式

$$\psi = \sum_i C_i \phi_i$$

$$= [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n] \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

从而积分也可表示成矩阵形式

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \int \left(\sum_i C_i^* \phi_i^* \right) \left(\sum_j C_j \phi_j \right) d\tau \\ &= [C_1^*, C_2^*, \dots, C_n^*] \begin{pmatrix} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_n^* \end{pmatrix} [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n] d\tau \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix} \\ &= [C_1^*, C_2^*, \dots, C_n^*] \left\{ d\tau \begin{pmatrix} \phi_1^* \phi_1 & \phi_1^* \phi_2 & \dots & \phi_1^* \phi_n \\ \phi_2^* \phi_1 & \phi_2^* \phi_2 & \dots & \phi_2^* \phi_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n^* \phi_1 & \phi_n^* \phi_2 & \dots & \phi_n^* \phi_n \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.28)$$

令

$$C = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix}$$

$$C^+ = [C_1^*, C_2^*, \dots, C_n^*]$$

$$M = \begin{pmatrix} \int \phi_1^* \phi_1 d\tau & \int \phi_1^* \phi_2 d\tau & \dots & \int \phi_1^* \phi_n d\tau \\ \int \phi_2^* \phi_1 d\tau & \int \phi_2^* \phi_2 d\tau & \dots & \int \phi_2^* \phi_n d\tau \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \int \phi_n^* \phi_1 d\tau & \int \phi_n^* \phi_2 d\tau & \dots & \int \phi_n^* \phi_n d\tau \end{pmatrix}$$

则(2.28)式可简单地写成

$$\langle \psi | \psi \rangle = C^+ M C \quad (2.29)$$

其中重叠矩阵M的矩阵元为

$$M_{ik} = \int \phi_i^* \phi_k d\tau$$

类似地

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= [C_1^*, C_2^*, \dots, C_n^*] \left\{ \begin{array}{c} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_n^* \end{array} \right\} H[\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n] d\tau \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix} \\ &= C^+ H C \end{aligned} \quad (2.30)$$

等式右边的H代表n行n列的矩阵，其矩阵元

$$H_{ik} = \int \phi_i^* H \phi_k d\tau$$

于是能量可表示为

$$\begin{aligned} E &= \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ &= \frac{C^+ H C}{C^+ M C} \end{aligned} \quad (2.31)$$

由于不同的函数 ψ 是用一组参数C来标志，故(2.31)式给出了泛函E与变分参量C之间的相依关系。现考虑C作一微小变化所引起泛函E的变化。即可对(2.31)式作变分运算：

$$\begin{aligned} \delta E &= \frac{1}{(C^+ M C)^2} \left[C^+ M C (\delta C^+ H C + C^+ H \delta C) - \right. \\ &\quad \left. - C^+ H C (\delta C^+ M C + C^+ M \delta C) \right] \\ &= \frac{1}{C^+ M C} \left[\delta C^+ H C + C^+ H \delta C - E \delta C^+ M C - E C^+ M \delta C \right] \end{aligned}$$

于是得到

$$\delta E = \frac{1}{C^+ M C} \left[\delta C^+ (H - EM) C + C^+ (H - EM) \delta C \right] \quad (2.32)$$

由变分原理，即泛函E取极值的必要条件

$$\delta E = 0$$

并注意到

$$C^+ M C = \langle \psi | \psi \rangle > 0$$

从(2.32)式得到

$$\delta C^+ (H - EM) C + C^+ (H - EM) \delta C = 0 \quad (2.33)$$

因 δC 可以是任意的微小变化，把 δC 换成 $i\delta C$ ，上式成为

$$-i\delta C^+ (H - EM) C + C^+ (H - EM) i\delta C = 0 \quad (2.34)$$

(2.34)式消去 i 后，与(2.33)式组合，得到

$$\delta C^+ (H - EM) C = 0$$

由于 δC^* 也可以是任意的微小变化,所以必须要求

$$(H - EM)C = 0$$

即

$$HC = EMC \quad (2.35)$$

这就是 E 和 C 所必须满足的广义本征方程,其中 H 和 M 代表前面定义的 n 行 n 列矩阵。

(2.35)式实际代表 n 个联立齐次代数方程

$$\sum_k H_{ik} C_k = E \sum_k M_{ik} C_k \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

要使 C_1, C_2, \dots, C_n 有不全为零的解,其系数行列式必须为零,即

$$|H - EM| = 0 \quad (2.36)$$

此式常称为久期方程。当 H 和 M 是已知时,从(2.36)式可解得 E 的 n 个根

$$E_1, E_2, \dots, E_n$$

将其分别代入(2.35)式,可定出相应的系数,并求出对应的 n 个函数

$$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$$

且为正交集。于是,这 n 个函数就是Schrodinger方程

$$H\psi = E\psi$$

的 n 个能量(从最低的开始)的近似解。

若 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ 选择为正交归一化的函数时,则矩阵 $M = I$ (单位矩阵),广义本征方程(2.35)式就是通常的本征方程

$$HC = EC \quad (2.37)$$

和

$$|H - EI| = 0 \quad (2.38)$$

2.4 离散变分方法概述

离散变分法处理的问题仍然是泛函求极值的问题。因而,这种方法也是通过泛函的变分为零来确定泛函的极小值和对应的极值函数。而且,在 $DV-X\alpha$ 方法的具体计算中,仍然使用线性变分函数,也就是说将变分函数表达为一组已知函数的线性组合,组合系数为变分参数。因此,正如上节所述,最后将归结到求解广义本征方程。这就说明,本章前几节所讨论的内容:变分法的有关概念、变分原理和线性变分法也是 DVM 的重要理论基础。

但是, DVM 也有它自己突出的特点。前已指出,当给出了在函数(定义域)与数之间建立对应关系的方法,泛函数就被认为是给定了。通常,是通过积分表达式来建立这种对应关系。也就是说,一般情况下泛函是用包含函数及函数导数的积分表达式来给定。因为,积分变量是函数的自变量,这就要求函数自变量连续。如果采用数值积分,即对自变量取许多离散取样点,将上述给定泛函的积分用被积函数在这些离散点的值的求和去逼近。于是,泛函将由数值积分的求积公式(即对离散点求和)给定。这时,在泛函求极值的变分运算中(对参

量变分),要求泛函对所有取样点有极小值。为阐明在这种情况下变分处理所得结果的特点,必须首先解决下面一个数字问题。

DVM特有的数字问题是采用怎样的高维数值积分,其中心是要解决数值积分中求积公式的构造,误差的估计以及取样点的分布等问题。在DVM中所用的高维数值积分,是以数论分支之一的Diophantus(丢番图)逼近理论中的一个典型命题为基础,并应用三角级数的Ce'saro(蔡查罗)求和法的概念,围绕上述几个中心问题的解决而发展起来的。下面我们具体讨论这些问题。

2.5 “开型” Diophantus 积分

Haselgrove 在1961年的一个工作中,提出了构造一类求积公式的方法。该方法的特点是:(i)计算点的坐标不依赖于求积公式的总项数,因而公式的项数可随意增加;(ii)误差的阶数高。由于这个方法是以前述逼近理论为基础,且考虑到第一个特点,Ellis等人称它为“开型” Diophantus积分。

2.5.1 周期函数的一种数值积分

假设 $f(x) = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ 是 k 个变量 x_1, x_2, \dots, x_k 的周期函数,这 k 个变量中每个变量的周期都为 2π ,且 $f(x)$ 可展开成绝对收敛的Fourier级数

$$f(x) = \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_k} a_{n_1 \cdots n_k} e^{i n \cdot x} \quad (2.39)$$

式中 $\vec{n} = (n_1, n_2, \dots, n_k)$, $\vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_k)$ 。我们还假定对于某个给定的正数 S ($S > 0$),存在一个常数 M_S ,使Fourier系数满足有界条件,即

$$|a_{n_1 \cdots n_k}| \leq \frac{M_S}{|n_1 n_2 \cdots n_k|^S} \quad (2.40)$$

式中 n_1, n_2, \dots, n_k 任一个都不为零。如果有某个 $n_i = 0$,则规定上式右边分母中去掉该零因子。

现考虑 $f(x)$ 的 k 维积分

$$I = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^k \int_{-\pi}^{\pi} \cdots \int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx_1 dx_2 \cdots dx_k$$

希望用下列的求积和 $S(N)$ 去逼近 I ,即

$$S(N) = \sum_m C_{Nm} f(2\pi m \alpha_1, \dots, 2\pi m \alpha_k) \quad (2.41)$$

这里 $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k\}$ 为一组线性无关的无理数。求积系数 C_{Nm} 是这样的选择,使得在(2.41)式中全体非零系数的个数与 N 同阶,且当 $N \rightarrow \infty$ 时,有

$$S(N) \rightarrow I$$

于是,中心的问题在于如何利用 N^{-1} 及 $f(x)$ 的Fourier系数的上界去估计误差

$\Delta_N = |S(N) - I|$ 。下面我们就来讨论怎样估计 Δ_N 。

将 $f(x)$ 的Fourier级数展开式(2.39)代入(2.41)式,由于 $f(x)$ 的Fourier级数是绝对收敛的,故可改变求和顺序,使(2.41)式表达的求积和 $S(N)$ 可改写为

$$\begin{aligned} S(N) &= \sum_m C_{Nm} f(2\pi m \alpha_1, \dots, 2\pi m \alpha_k) \\ &= \sum_m C_{Nm} \left(\sum_{n_1} \dots \sum_{n_k} a_{n_1 \dots n_k} e^{2\pi m i \vec{n} \cdot \vec{\alpha}} \right) \\ &= \sum_{n_1} \dots \sum_{n_k} a_{n_1 \dots n_k} \left(\sum_m C_{Nm} e^{2\pi m i \vec{n} \cdot \vec{\alpha}} \right) \end{aligned}$$

若令 $\theta = 2\pi \vec{n} \cdot \vec{\alpha}$, 且定义核函数 $K_N(\theta)$ 为

$$K_N(\theta) = \sum_m C_{Nm} e^{i m \theta} \quad (2.42)$$

则得

$$S(N) = \sum_{n_1} \dots \sum_{n_k} a_{n_1 \dots n_k} K_N(\theta) \quad (2.43)$$

显而易见, 在 $\vec{n} = (0, 0, \dots, 0)$ 时, 使我们考虑的积分 $I = a_0 \dots_0$ 。若系数 C_{Nm} 是如此选定, 致使

$$K_N(0) = \sum_m C_{Nm} = 1$$

于是可以得出

$$S(N) - I = \sum' a_{n_1 \dots n_k} K_N(2\pi \vec{n} \cdot \vec{\alpha}) \quad (2.44)$$

此处 \sum' 表示求和中已去掉 a_0, \dots_0 那一项。

现在再引进如下定义: 对于给定的求积公式(叙列)(2.41)而言, 假设按(2.42)所确定的核函数 $K_N(\theta)$ 对所有的 N 及 θ 都满足不等式条件

$$|K_N(\theta)| \leq K \cdot |N \sin \frac{1}{2} \theta|^{-r} \quad (2.45)$$

其中 k 为常数, r 为正整数, 则称(2.41)为 r 阶求积法。

现在, 在叙述Haselgrove所获得的主要结果之前, 需要先讨论一个引理, 因为它是Haselgrove方法的基础, 而这个引理乃是数论分支之一的Diophantus逼近论的标准结果。

2.5.2 无理数组 α

引理: 设 $\phi(n)$ 为正值函数 ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$), 且满足条件

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\phi(n)} = 1 \quad (2.46)$$

则必存在无理数 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$ 使得对一切不全为 0 的整数 n_1, n_2, \dots, n_k 及 n 恒有

$$\phi(n_1)\phi(n_2)\cdots\phi(n_k) |\vec{n} \cdot \vec{\alpha} - n| \geq \frac{1}{4(k+1)} \quad (2.47)$$

事实上, 在 K 维方域 Q ($0 \leq \alpha_i \leq 1$) 中符合下述条件

$$\inf \phi(n_1)\phi(n_2)\cdots\phi(n_k) |\vec{n} \cdot \vec{\alpha} - n| < \frac{\delta}{k+1} \quad (2.48)$$

的点 $\alpha \equiv (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k)$ 的点集 S 的测度^[注] mS 恒小于 4δ , 这里 (2.48) 式中左端的 “inf” 系对一切 n 及 $\vec{n} \equiv (n_1, \dots, n_k)$ 而取。

证: 我们首先证明 $mS < 4\delta$ 。现分四步论证。

第一步: 令 $\vec{n} \equiv (n_1, \dots, n_k)$ 与 n 为任意给定的整数组。今考虑方域 Q 中合于条件

$$\phi(n_1)\phi(n_2)\cdots\phi(n_k) |\vec{n} \cdot \vec{\alpha} - n| \leq \frac{\delta}{k+1} \quad (2.49)$$

的点 $\alpha \equiv (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k)$ 的点集 $E_{n_1 \cdots n_k, n}$ 。若令

$$\delta^* = \frac{\delta}{(k+1)\phi(n_1)\cdots\phi(n_k)}$$

则条 (2.49) 简化为

$$|\vec{n} \cdot \vec{\alpha} - n| \leq \delta^*$$

上式等价于

$$n - \delta^* \leq \sum_{i=1}^k n_i \alpha_i \leq n + \delta^*$$

因此适合条件 (2.49) 而又含于方域 Q 中的点 α 的点集 $E_{n_1 \cdots n_k, n}$ 实际上是在 $(\alpha_1, \dots, \alpha_k)$ 坐标系中被夹在下面两个超越平面

$$(\pi_1): \quad \sum_{i=1}^k n_i \alpha_i = n - \delta^*$$

$$(\pi_2): \quad \sum_{i=1}^k n_i \alpha_i = n + \delta^*$$

[注]: 测度是对点集 E 引进的一种度量, 记为 mE , 它是“长度”(一维)、“体积”(多维)概念的推广。例如, $0 \leq \alpha_i \leq 1 (i=1, 2, \dots, k)$ 方域内全部点 $\alpha \equiv (\alpha_1, \dots, \alpha_k)$ 的集合的测度为 1, 在方域 Q 内合于某种条件的点集 S , 其测度 $mS \leq 1$ 。

之间的点集, 其中 $0 \leq \alpha_i \leq 1$ 。于是不难验证其测度满足下列不等式:

$$mE_{n_1 \dots n_k, n} \leq \frac{2\delta^*}{\max |n_i|} = \frac{2\delta}{(k+1)\max |n_i|} \cdot \phi(n_1) \dots \phi(n_k)$$

第二步: 仅令 $\vec{n} \equiv (n_1, n_2, \dots, n_k)$ 为任意给定数组 (n 不再给定), 为使 $|\vec{n} \cdot \vec{\alpha} - n| > 1$, 则 n 仅能取标量积 $\vec{n} \cdot \vec{\alpha}$ 最邻近的整数值, 且其绝对值不会超过 $k \cdot \max |n_i|$ 。由此可知 n 可取之值为 $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm k \cdot \max |n_i|$ 。于是对上述的一切可能的 n 而言, 在方域 Q 中合于条件 (2.49) 的点 α 的集合 $S_{n_1 \dots n_k} = \sum E_{n_1 \dots n_k, n}$ 的测度应该是

$$\begin{aligned} mS_{n_1 \dots n_k} &\leq \sum_{n=-k \cdot \max |n_i|}^{k \cdot \max |n_i|} mE_{n_1 \dots n_k, n} \leq \\ &\leq (2K \cdot \max |n_i| + 1) \cdot \frac{2\delta^*}{\max |n_i|} \leq \frac{4\delta}{\phi(n_1) \dots \phi(n_k)} \end{aligned}$$

第三步: 既然 S 是代表含于方域 Q 中而又满足条件 (2.48) 的点集 $\{\alpha\}$, 故对 S 中每一点 α , 可知必有某数组 $(n_1, \dots, n_k) \equiv \vec{n}$ 及 n 使得

$$\phi(n_1) \dots \phi(n_k) |\vec{n} \cdot \vec{\alpha} - n| \leq \frac{\delta}{k+1}$$

因而此点 α 必含于某个 $E_{n_1 \dots n_k, n} \subset S_{n_1 \dots n_k}$ 。于是推知 $S \subset \sum_{n_1 \dots n_k} S_{n_1 \dots n_k}$, 并得到

$$\begin{aligned} mS &\leq m \sum_{n_1 \dots n_k} S_{n_1 \dots n_k} \leq \\ &\leq 4\delta \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \dots \sum_{n_k=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\phi(n_1) \dots \phi(n_k)} = \\ &= 4\delta \left(\sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\phi(n_1)} \right) \dots \left(\sum_{n_k=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\phi(n_k)} \right) \end{aligned}$$

由条件 (2.46) 式可得

$$mS \leq 4\delta$$

必须指出, 在以上推求总测度 4δ 的过程中, 我们是把相互有重叠的点集 (例如各个 E) 测度分别作为加和项算了进去, 因此, 事实上只有

$$mS < 4\delta$$

第四步: 取 $\delta = \frac{1}{4}$, 对方域 Q 而言, S 的余集 $(Q - S) = \{\alpha\}$ 的测度 $m(Q - S)$ 显然满足

$$m(Q-S) > 1 - mS > 0.$$

因此在 \$(Q-S)\$ 中显然必存在无理数 \$(\alpha_1, \dots, \alpha_k)\$ 使得

$$|\sin \pi (\vec{n} \cdot \vec{\alpha})| \geq \frac{1}{4(k+1)}$$

由此又证明了引理的第一部分。

2.5.3 误差估计

Haselgrove 所获得的主要结果, 概括在下面定理中, 根据上述引理不难给出该定理的证明。

定理: 设 (2.40) 式右边出现的 \$S > r+1\$, 则恒存在无理数组 \$\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k\$ 使得按 (2.41) - (2.45) 所定义的 \$r\$ 阶求积法具有如下的误差估计

$$|S(N) - I| = O(N^{-r}) \quad (N \rightarrow \infty) \quad (2.50)$$

证: 令 \$|\zeta|\$ 为实数 \$\zeta\$ 与最近整数之间的距离。(例如 \$|\pi| = 0.14159265\dots\$, \$|-\frac{2}{3}| = \frac{1}{3}\$), 则易于直接检验

$$|\sin \pi \zeta| \geq 2|\zeta|$$

根据引理可知, 存在无理数

$$\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$$

适合条件 (2.47), 从而导出

$$|\sin \pi \vec{n} \cdot \vec{\alpha}| \geq 2 \|\vec{n} \cdot \vec{\alpha}\| \geq \frac{1}{2(k+1) \phi(n_1) \dots \phi(n_k)}$$

因此由有界条件 (2.40) 及 (2.45) 得到估计式

$$\begin{aligned} |a_{n_1 \dots n_k} \cos(2\pi \vec{n} \cdot \vec{\alpha})| &\leq \frac{M_s}{|n_1 n_2 \dots n_k|^s} \cdot K \cdot |N \sin \pi \vec{n} \cdot \vec{\alpha}|^{-r} \\ &\leq \frac{K \cdot M_s}{|n_1 n_2 \dots n_k|^s} \left(\frac{1}{N}\right)^r \left(\frac{1}{2(k+1) \phi(n_1) \dots \phi(n_k)}\right)^{-r} \end{aligned}$$

将此结果代入 (2.44) 式, 从而得

$$|S(N) - I| \leq K \cdot M_s 2^r (k+1)^r \left(\frac{1}{N}\right)^r \left(\sum_{n_1} \frac{[\phi(n_1)]^r}{|n_1|^s}\right) \dots \left(\sum_{n_k} \frac{[\phi(n_k)]^r}{|n_k|^s}\right)$$

我们已经假定, 如果某个 \$n_i\$ 为 0, 则应从分母中略去该因子。若我们假定求和

$$\sum' \frac{[\phi(n)]^r}{|n|^s}$$

收敛, 则可推测存在一个仅依赖于 \$r\$ 与 \$s\$ 的常数 \$C_{r,s}\$, 有

$$C_{r,s} \leq [\phi(0)]^r + \sum_{n=-\infty}^{\infty}' \frac{[\phi(n)]^r}{|n|^s} \quad (2.51)$$

故有

$$|S(N) - I| \leq K \cdot M \cdot (2k+2)^r \left(\frac{1}{N}\right)^r C_r^k, \quad (2.52)$$

既然, 定理给定了条件 $S > r+1$, 故显然能选择一个偶函数 $\phi(n) = \phi(-n)$ 满足条件:

$$\begin{cases} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\phi(n)} < +\infty \\ \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[\frac{\phi(n)}{|n|^s} \right]^r < +\infty \end{cases}$$

当然还可以将第一个级数标准化, 使之 $\sum 1/\phi(n) = 1$, 合于(2.46)式的条件。对这样选定的 $\phi(n)$ 而言, 自然(2.51)式右端为有界, 因而从(2.52)式便得出

$$|S(N) - I| \leq O(N^{-1})$$

这就证明了定理。

显然估计式(2.52)右端出现的常数 K 依赖于所选定的 $\alpha \equiv (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k)$, 而常数 C_r^k 依赖于所选定的函数 $\phi(n)$ 与求积法的阶数 r 以及 Fourier 系数所适合的有界条件中的阶数 S 。

2.5.4 求积公式

在 Haselgrove 的工作中, 还利用三角级数中叙列的变形的 Ce'saro (蔡瓦罗) 平均求和法构造出一些简单而实用的求积公式。此方法的步骤是首先依次作下列的和数:

$$S_1(N) = \sum_{m=-N}^N f(\overrightarrow{2\pi m \alpha}) = \sum_{m=-N}^N f(2\pi m \alpha_1, \dots, 2\pi m \alpha_k) \quad (2.53)$$

$$S_2(N) = \sum_{m=0}^N S_1(m) \quad (2.54)$$

$$S_r(N) = \sum_{m=0}^N S_{r-1}(m) \quad (2.55)$$

$$(r = 2, 3, \dots)$$

此处 $S_r(N)$ 代表叙列 $f(\overrightarrow{2\pi m \alpha})$ 的变形的 Cesaro 平均值, 在其中正负 m 各项一并相加。

第二步再按下列方式引进各个求积和:

$$S_1(N) = \frac{1}{2N+1} S_1(N) \quad (2.56)$$

$$S_2(N) = \frac{1}{(N+1)^2} S_2(N) \quad (2.57)$$

$$S_3(N) = \frac{1}{(N+1)^2(2N+3)} [S_3(2N+1) - 2S_3(N)] \quad (2.58)$$

$$S_4(N) = \frac{1}{(N+1)^4} \left[S_4(2N) - 4S_4(N-1) \right] \quad (2.59)$$

应用三角级数有限项和的公式，通过具体的计算和化简，不难求得对应于这些求积和的核函数 $K_N(\theta)$ 。(在2.6节中将给出具体推求 $K_N(\theta)$ 的例子)。

$$K_N^{(1)}(\theta) = \frac{1}{2N+1} \frac{\sin(N+\frac{1}{2})\theta}{\sin\frac{1}{2}\theta}$$

$$K_N^{(2)}(\theta) = \frac{1}{(N+1)^2} \frac{\sin^2\frac{1}{2}(N+1)\theta}{\sin^2\frac{1}{2}\theta}$$

$$K_N^{(3)}(\theta) = \frac{1}{(N+1)^2(2N+3)} \frac{\sin^3\frac{1}{2}(N+1)\theta \sin(N+3/2)\theta}{\sin^3\frac{1}{2}\theta}$$

$$K_N^{(4)}(\theta) = \frac{1}{(N+1)^4} \frac{\sin^4\frac{1}{2}(N+1)\theta}{\sin^4\frac{1}{2}\theta}$$

因此，根据条件(2.45)可以知道，这些求积法依次具有阶数 $r=1, 2, 3, 4$ 。例如就 $r=1$ 和 $r=2$ 的情况而言，显然有不等式

$$\begin{aligned} |K_N^{(1)}(\theta)| &\leq |\sin(N+\frac{1}{2})\theta| \cdot |N \sin\frac{1}{2}\theta|^{-1} \leq \\ &\leq K_1 \cdot |N \sin\frac{1}{2}\theta|^{-1} \\ |K_N^{(2)}(\theta)| &\leq |\sin^2\frac{1}{2}(N+1)\theta| \cdot |N \sin\frac{1}{2}\theta|^{-2} \leq \\ &\leq K_2 \cdot |N \sin\frac{1}{2}\theta|^{-2} \end{aligned}$$

其中不妨取 $K_1=K_2=1$ ，上面不等式仍然成立。

对于 $r=1$ 和 $r=2$ 而言，为了保证能够选出 $\phi(n)$ ，自然应该假定 $S>2$ 及 $S>3$ 。

本节扼要介绍了Haselgrove利用数论方法所设计的一种具有高阶逼近程度的近似求积程序，这种方法显然有较大的实用价值。^[注]然而，值得注意的是，这里实际上是给出了一个关于 r 阶求积法的“存在定理”，而没有一般地给出无理数基底组 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$ 的简单构造程序，在实际工作中需要对各类具体情况，借助计算机作一系列具体计算，才能够得到对于给定的 $\phi(n)$ 而言，满足引理要求的无理数组 $\alpha_1, \dots, \alpha_k$ 。例如就 $(r, s) = (2, 4)$ 的情况，算出的关于 α_i 的数值如下：

关于 $(r, s) = (2, 4)$ 的 α_i 数值表

$K=1$	$K=4$	0.83630131
0.83969144	0.17665781	0.22148205

[注]：关于非周期函数的积分部分被略去，这方面的内容在后面介绍Ellis等人的工作时再讨论，这是从建立DV—X₀法的需要来考虑的。

$K = 2$	0.71327190	$K = 6$
0.59734470	0.98875216	0.10613747
0.92828094	0.60299793	0.40278232
$K = 3$	$K = 5$	0.88772556
0.71235492	0.11810200	0.43554826
0.57387033	0.53589831	0.17219381
0.32279917	0.56039410	0.63794472

2.6 “闭型” Diophantus 积分

设 $f(x) = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ 为周期函数, 其中 k 个变量 x_1, x_2, \dots, x_k 的每一个都以 2π 为周期, 考虑如下积分

$$I = \frac{1}{(2\pi)^k} \int_{-\pi}^{\pi} \dots \int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx_1 dx_2 \dots dx_k \quad (2.60)$$

按照 Haselgrove 求积的程序, 对逼近这个积分的一阶求和 $S_1(N)$, 定义为

$$S_1(N) = \frac{1}{2N+1} \sum_{m=-N}^N f(2\pi m\alpha) \quad (2.61)$$

式中 $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k)$ 是一组线性无关的无理数, 且对所有的 i , 都有 $0 \leq \alpha_i \leq 1$ 。因此, 表达式 (2.61) 需要在 $(2N+1)$ 个取样点处被积函数的计算值。除 $S_1(N)$ 外, Haselgrove 还定义了某些更高阶的求和 $S_r(N)$, 见 (2.57) — (2.59) 式。

对于满足一定条件的函数 $f(x)$ (足够光滑的函数), Haselgrove 证明, 对大的 N , r 阶求和的误差估算 $S_r(N) - I$ 的数量级为 N^{-r} , $r = 1, 2, 3, 4$ 。

1967 年 Conroy 发展了 Haselgrove 的工作, 他证明: α_i 不必需要是无理数。而且, 假设用有理分数 α_i' 代替无理数 α_i , 取

$$\alpha_i' = \frac{P_i}{M} \quad (2.62)$$

此处 P_i 选择为奇整数, 而 $M = (2N+1)$ 乃是取样点的数目。当对光滑函数 $f(x)$ 使用这种方法时, 即使是最简单的一阶求和 $S_1(N)$, 给出的误差 $S_1(N) - I$ 的数量级已是 N^{-2} 或者更好。

由于用有理数 α' 代替无理数 α_i 后, 按 (2.61) 式计算 $S_1(N)$ 时, 当求和指标 m 沿任一方向运界, 即超出原来给定的 $\pm N$, 新的取样点所得的 $f(2\pi m\alpha')$ 将取前面那些点的 $f(2\pi m\alpha')$ 值的重复, 于是, 把用有理数 α' 描述的方法称为 “闭型” Diophantus 积分。

2.6.1 “闭型” 积分的一般理论和特点

同上面的方法相类似。假设周期函数可以展开成绝对收敛的 Fourier 级数

$$f(x) = \sum_{n_1} \dots \sum_{n_k} a_{n_1 \dots n_k} e^{i \vec{n} \cdot \vec{x}} \quad (2.63)$$

则一阶求积公式为

$$S_1(N) = \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_k} a_{n_1 \dots n_k} \delta(2\pi \vec{n} \cdot \vec{\alpha}') \quad (2.64)$$

因为 $a_0 \dots_0 = I$, 正是我们希望计算的(2.60)式所示的积分值, 于是误差估计为

$$S_1(N) - I = \sum_{\vec{n}}' a_{n_1 \dots n_k} \delta(2\pi \vec{n} \cdot \vec{\alpha}') \quad (2.65)$$

式中 $\vec{n} = (n_1, n_2, \dots, n_k)$, $\vec{\alpha}' = (\alpha_1', \alpha_2', \dots, \alpha_k')$ 。类似于开型积分的一阶 $K_N^{(1)}(0)$, 这里用 $\delta(\theta)$ 表示“核函数”, 其定义为

$$\delta(\theta) = \frac{1}{M} \sum_{m=-N}^N e^{im\theta} \quad (2.66)$$

此处

$$\theta = 2\pi \vec{n} \cdot \vec{\alpha}' = 2\pi \vec{n} \cdot \vec{P}/M \quad (2.67)$$

为了得到核函数 $\delta(\theta)$ 的具体表达式, 我们先讨论(2.66)式中 m 的取值(对应取样点)的四种可能的对称分布, 见图2.2。情况 I: 取

样点数 M 是奇数(与“开型”方案一样), m 取从 $-N$ 经过 0 到 N 的全部整数, 这时取样点包含原点; 情况 II: 取样点数 M 是偶数, 由 $M = (2N+1)$, 则 $N = (M-1)/2$, 于是所有的 m 都取半整数, 其中不包含原点。情况 III、IV 为情况 I、II 取样点移动 $1/2$ 的结果。

无论 M 为奇数或偶数都可证明, 对任意的 θ , $\delta(\theta)$ 满足下式

$$\delta(\theta) = \frac{\sin \frac{1}{2} M \theta}{M \sin \frac{1}{2} \theta} \quad (2.68)$$

现分别证明如下:

(i) M 为奇数时, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N$, 则有

$$\begin{aligned} \delta(\theta) &= \frac{1}{M} \sum_{m=-N}^N e^{im\theta} \\ &= \frac{1}{M} \sum_{m=-N}^N (\cos m\theta + i \sin m\theta) \end{aligned}$$

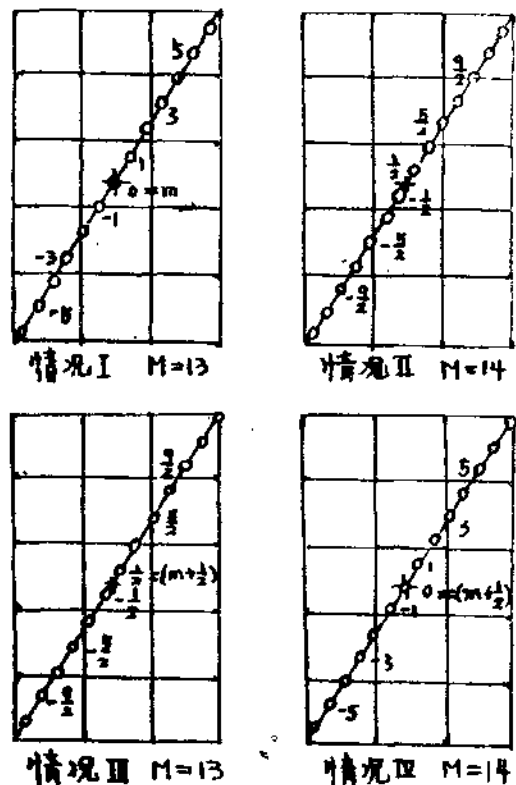


图2.2 对于情况 I—IV, 取样点分布的图解说明 ($K=2$, $P_1=3$ 及 $P_2=5$)

因为

$$\begin{cases} \sin(-m\theta) = -\sin(m\theta) \\ \sin m\theta = 0 \quad (m=0) \end{cases}$$

并注意到 $\cos(-m\theta) = \cos m\theta$, 故

$$\begin{aligned} \delta(\theta) &= \frac{1}{M} \sum_{m=-N}^N \cos m\theta \\ &= \frac{1}{M} \left[1 + 2 \sum_{m=1}^N \cos m\theta \right] \end{aligned}$$

根据有限项的三角级数求和公式

$$\sum_{m=1}^N \cos m\theta = \frac{\sin \frac{1}{2}N\theta \cos \frac{1}{2}(N+1)\theta}{\sin \frac{1}{2}\theta}$$

代入前式则得

$$\delta(\theta) = \frac{1}{M} \left[\frac{\sin \frac{1}{2}\theta + 2 \sin \frac{1}{2}N\theta \cos \frac{1}{2}(N+1)\theta}{\sin \frac{1}{2}\theta} \right]$$

括号内分子中的 $\sin \frac{1}{2}\theta$ 可化为

$$\begin{aligned} \sin \frac{1}{2}\theta &= \sin \left[\frac{1}{2}(N+1)\theta - \frac{1}{2}N\theta \right] \\ &= \sin \frac{1}{2}(N+1)\theta \cos \frac{1}{2}N\theta - \cos \frac{1}{2}(N+1)\theta \sin \frac{1}{2}N\theta \end{aligned}$$

代入原式并再利用和角公式得:

$$\delta(\theta) = \frac{\sin \frac{1}{2}(2N+1)\theta}{M \sin \frac{1}{2}\theta} = \frac{\sin \frac{1}{2}M\theta}{M \sin \frac{1}{2}\theta}$$

(2.68)式得证。

(ii) M 为偶数时, 所有 m 及 N 为半整数且不包含 $m=0$ 的原点, 故有

$$\begin{aligned} \delta(\theta) &= \frac{1}{M} \sum_{m=-N}^N e^{im\theta} \\ &= \frac{1}{M} \sum_{m=-N}^N (\cos m\theta + i \sin m\theta) \\ &= \frac{1}{M} \cdot 2 \sum_{m=\frac{1}{2}}^N \cos m\theta \end{aligned}$$

因为全部 m 为半整数, 即 $2m$ 为奇数, 可令

$$2m = 2K - 1 \quad (k = 1, 2, \dots, \frac{M}{2})$$

于是有

$$\delta(\theta) = \frac{2}{M} \sum_{k=1}^{M/2} \cos\left(\frac{2k-1}{2}\theta\right)$$

根据有限项三角级数求和公式

$$\sum_{k=1}^n \cos(2k-1)\varphi = \frac{1}{2} \frac{\sin 2n\varphi}{\sin \varphi}$$

故

$$\begin{aligned} \delta(\theta) &= \frac{2}{M} \cdot \frac{1}{2} \frac{\sin\left(2 \cdot \frac{M}{2} \cdot \frac{\theta}{2}\right)}{\sin \frac{\theta}{2}} \\ &= \frac{\sin \frac{1}{2} M\theta}{\sin \frac{1}{2} \theta} \end{aligned}$$

(2.68)式得证。

因此,无论 M 为奇数或偶数(即 m 取整数或半整数),求积公式(2.61)及误差估算(2.65)中核函数 $\delta(\theta)$ 都可用(2.68)式表达。进一步还可看到,由于 α_i' 取为有理分数,对于 $\delta(\theta)$ 从而 $S_1(N)$ 及 $S_1(N)-I$ 将给出新的有意义的结果。

根据有理分数 α_i' 的定义(2.62)式, $\alpha_i' = P_i/M$, 所有的 P_i 都被选定为整数。这时

$$\vec{n} \cdot \vec{p} = \sum_{i=1}^k n_i p_i$$

必为整数。再从(2.67)式可得

$$-\frac{1}{2} M\theta = \pi(\vec{n} \cdot \vec{p})$$

这说明 $\frac{1}{2}M\theta$ 总是 π 的整数倍,因而 $\delta(\theta)$ 的表达式(2.68)的分子 $\sin \frac{1}{2}M\theta$ 始终为0。由此可见,除了(2.68)式的分母也为零以外,都有 $\delta(\theta) = 0$ 。因为,对于(2.65)式表示的误差 $S_1(N)-I$ 而言,凡 $\delta(\theta) = 0$ 的项的贡献都为零。所以 P_i 选择为整数(α_i' 为有理分数的要求)使得求积法的误差表达式中许多Fourier级数组分按取样点求和时(交换了求和顺序)自动相消。

现在,再来讨论 $\delta(\theta) \neq 0$ 的条件,因为在(2.65)式中,只有满足此条件的项对误差 $S_1(N)-I$ 才有非零的贡献。在(2.68)式分子恒为零的情况下,要使 $\delta(\theta) \neq 0$,只有分母 $\sin \frac{1}{2}\theta$ 也等于零。于是可令

$$\frac{1}{2} \theta = j\pi$$

此处 j 应为整数才能使 $\delta(\theta) \neq 0$ 。将上式与(2.67)式比较立即可得

$$\vec{n} \cdot \vec{p} = jM \quad (2.69)$$

(2.69)式对选定的 M 和 P 而言,也称为指标 n 满足的Diophantus方程。此方程指出,在误差 $S_1(N) - I$ 的表达式(2.65)中,对 n 求和的各项,只有满足 $\vec{n} \cdot \vec{p}$ 为 M 的整数(j)的条件下时,该项才有非零的贡献。显而易见,大多数项都不满足条件(2.69)因而对误差的贡献为零。这与开型积分的情况完全不同,在开型积分中, $f(x)$ 的Fourier级数各组分全部对求和误差有贡献。

虽然,我们从(2.68)式出发,比较方便地找到了使核函数 $\delta(0)$ 不为零的条件(2.69式)。但是,要进一步确定这些非零的核函数,使用(2.68)式又不方便了,因为它给出的是不定式。为了能确定 $\delta(\theta)$,我们需将条件(2.69)式代入核函数的定义式(2.66),于是得到

$$\delta(\theta) = \frac{1}{M} \sum_{m=-N}^N e^{2\pi i j m} \quad (2.70)$$

(i)如果 m 是整数(情况 I),则 $2jm$ 全为偶数,由(2.70)式可得:

$$\delta_I(0) = \frac{1}{M} (2N+1) = 1 \quad (2.71)$$

(ii)如果 m 是半整数(情况 II), $2m$ 乃是奇数,于是整数 j 的奇偶性就与 $2mj$ 的奇偶性相同,由(2.70)式可得:

$$\delta_{II}(\theta) = e^{j\pi i} = \begin{cases} 1 & (j \text{ 为偶}) \\ -1 & (j \text{ 为奇}) \end{cases} \quad (2.72)$$

对于剩下的两种情况(情况 III、IV),设想将 M 个取样点移动 $\frac{1}{2}$ 单位,这时求和公式为

$$S_1(N) = M^{-1} \sum_{m=-N}^N f(2\pi[m + \frac{1}{2}]a') \quad (2.73)$$

误差仍由(2.65)式给出,同样也只有符合条件(2.69)式(j 取整数)的 $\vec{n} \cdot \vec{p}$ 才有非零的 $\delta(\theta)$ 。于是可得:

(iii)情况 III, M 为奇数

$$\begin{aligned} \delta_{III}(\theta) &= M^{-1} \sum_{m=-N}^N e^{i(m+\frac{1}{2})\theta} \\ &= e^{i\frac{1}{2}\theta} \cdot M^{-1} \sum_{m=-N}^N e^{im\theta} \\ &= e^{ij\pi} = \begin{cases} 1 & (j \text{ 为偶}) \\ -1 & (j \text{ 为奇}) \end{cases} \end{aligned} \quad (2.74)$$

(iv)情况 IV, M 为偶数, $m + \frac{1}{2}$ 又重新成为整数,于是有

$$\delta_{IV}(0) = 1 \quad (2.75)$$

显然, 对于具有奇数 j 的 $\delta(\theta)$, 其符号出现反转, 但这仅仅出现在对应于 $x = \pm \pi \alpha'$ 的双中心取样点而不在原点 $x = 0$ 的情况(情况 II 和 III), 而且这与 M 的奇偶没有直接关系。由这些结果可知, “闭型”积分中 $S_1(N)$ 及 $S_1(N) - I$ (见(2.64)和(2.65)式)的计算将大为简化。

2.6.2 误差估计

我们将从两个方面讨论闭型积分中的误差估计问题。首先考察取有理数组 α' 与取无理数组 α 的不同情况下, 误差限的变化趋势。然后再推求闭积分中误差估计的表达式。

显然, 数值积分的误差将依赖于实际要积分的函数, 但是我们可以根据误差的上界来讨论问题, 这也就是说, 用某些尽可能坏的函数 f , 使误差求和的(2.65)式具有最大可能的数量级。如果每个非零的 $\delta(0)$ 是成对的, 则应具有相同符号的Fourier系数 a_n , 这时求和中并未发生对消作用。

这里, 我们假定对于任意一组无理数 $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k)$, 使其中每个 α_i 都位于某个有理分数 α' 邻近, α' 由(2.62)式定义。于是可以证明我们简单地用有理数组 $\alpha' = (\alpha'_1, \alpha'_2, \dots, \alpha'_k)$ 代替 α , 将能够降低误差界限。现设

$$\alpha_i = \frac{P_i}{M} + zq_i \quad (2.76)$$

此处 $q = (q_1, q_2, \dots, q_k)$ 是任一给定向量, 参量 z 则是代表 α 离开 α' 位移的量度。于是对 $S_1(N)$ 而言, 误差的界限 T 为

$$T = |S_1(N) - I|_{\max} = \sum_n' |a_n \delta(\theta)| \quad (2.77)$$

$$\theta = 2\pi(j + z \vec{n} \cdot \vec{q}) \quad (2.78)$$

因此

$$\delta(0) = M^{-1} \sum_{m=-N}^N \exp[2\pi i m(j + z \vec{n} \cdot \vec{q})] \quad (2.79)$$

将(2.77)式对 z 求导, 得

$$\frac{dT}{dz} = \frac{2\pi}{M} \sum_n \left| a_n \vec{n} \cdot \vec{q} \sum_{m=-N}^N m i \exp[2\pi i m(j + z \vec{n} \cdot \vec{q})] \right|$$

根据假设 α 位于 α' 的邻近, 因而可以认为 z 小到足以能够被忽略的程度。实际上, 上面导数变成

$$\left(\frac{dT}{dz} \right)_{z=0} = 4\pi M^{-1} \sum_n \left| a_n \vec{n} \cdot \vec{q} \sum_{m>0} m \sin 2\pi m j \right| \quad (2.80)$$

由(2.80)式可见, 如果其中 $j = \vec{n} \cdot \vec{P} / M$ 是整数, 则求和中每一项的贡献都变为零。此时, 导数 $\left(\frac{dT}{dz} \right)_{z=0}$ 仅仅由 j 不为整数所对应的Fourier组分构成。注意到 $z \rightarrow 0$ 时, $\alpha \rightarrow \alpha'$, 则

j 不为整数有 $\delta(\theta) = 0$ ，即这样的Fourier组分原本就对误差没有贡献，因而 $\left(\frac{dT}{dZ}\right)_{Z=0} = 0$ 。而随若 α 沿任何方向偏离 α' ， j 不为整数对应的Fourier组分对误差有非零贡献，因此误差界限 T 增高。

上面所述意味着，对于 $S_1(N)$ 形式的求积法而言，使用有理分数数组 α' ，无疑将不是最坏情况。这也就是说，使用有理数组 α' 能降低误差界限。

现在，我们推求可用于对各种高维数值积分最大误差进行分析的表达式。且特别注重于随着取样点 M 的增加，在精度方面的改进情况。在下面的讨论中，应注意到，对应于每次要使用新的、更大的 M 值，必须适当构造出新的整数数组 P （因为 $\alpha_i' = P_i/M$ ）。这个分析原则上可应用前面讨论过的四种（情况I—IV）闭型对称取样法。

当被积函数 $f(x)$ 可用绝对收敛的 K 维Fourier级数(2.63)式表示时，可以认为某个 $S > 0$ 及常数 C_s ，给出Fourier系数的有界条件

$$|a_n| \leq C_s |n_1 n_2 \cdots n_k|^{-s} \quad (2.81)$$

上式中所有 $n_i \neq 0$ 。当有某个 $n_i = 0$ 时，则规定上式右端分母中去掉该零因分。在一个周期内具有有限个不连续点的有界函数 $f(x)$ ，可有 $S = 1$ ；当有界连续函数的一阶偏导数不连续时，可有 $S = 2$ ；一阶偏导数连续而二阶偏导数不连续时可有 $S = 3$ ，如此类推。

把指标 n_1, n_2, \dots, n_k 的求和范围分成如下定义的段

$$N_i \leq n_i < 2N_i \quad (2.82)$$

（或者当 n_i 为负时， $-2N_i < n_i \leq -N_i$ ），这里允许出现某些指标为零的段落。适当选定整数数组 P ，令任何段 v 中，最大的正的 $n \cdot p$ 值为 $(n \cdot p)_{\max}$ ，最小的正值或绝对值最大的负值为 $(n \cdot p)_{\min}$ 。因此处在第 v 段中 $n \cdot p$ 值的可能范围 w_v 为

$$w_v = (n \cdot p)_{\max} - (n \cdot p)_{\min} \quad (2.83)$$

注意到，在 v 段中 (n_1, n_2, \dots, n_k) 可能出现各种组合，其组合数目为 $|N_1 N_2 \cdots N_k|$ ，因此某特定值的 $n \cdot p$ 出现在此范围内的平均个数为 $|N_1 N_2 \cdots N_k| \cdot w_v^{-1}$ 。我们已经知道，使具有固定 M 和 P 的Diophantus方程 $n \cdot P = jM$ （ j 为整数）成立的只有某些分立的 $n = (n_1, n_2, \dots, n_k)$ 。为了讨论方便，称这些满足Diophantus方程的 n 为“特征向量”。于是我们说，只有那些被称为“特征向量”的 n ，才使 $\delta(0) \neq 0$ 。虽然， P 是完全任意的，但至少我们可如此构造它，使得 M 不是任何 P_i 的整约数，也不是 P_i 的任何简单和或差的整约数，这样的结果将使消失了宽度 w_v （ $w_v = 0$ ）的段（例如那些 $|N_i| < 2$ 的段）将不产生“特征向量” n ，因而对误差无贡献。显然，出现在宽度 w_v 范围内的不同整数 jM （ $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 的可能取值中，只有某些 j 值使 $jM = n \cdot P$ 落在 w_v 范围内）的数目平均为 $w_v M^{-1}$ ，而绝不会超出 $w_v M^{-1} + 1$ ，并且对于大多数段，有 $w_v \gg M$ ，实际的数目通常不会很大地超出这个平均数。由此可以断定，由 v 段产生的“特征向量”数目大约为 ρ_v ，表示如下：

$$\rho_v = |N_1 N_2 \cdots N_k| M^{-1} \quad (2.84)$$

然而对于非常好地构造数组 P ，“特征向量”数将小于这个数目。

因为由 v 段产生的 ρ_v 个“特征向量”（或满足Diophantus方程的 ρ_v 个 n ）中任何一个对应的Fourier系数 a_n 都满足有界条件(2.81)。因此，平均说来 v 段对误差总和(2.65)式的

贡献不超过

$$M^{-1}C_S(N_1N_2\cdots N_K)^{1-S}$$

(注意到, 在闭积分中对误差求和有非零贡献的项, 核函数 $\delta(0)=1$, 故各非零项的贡献仅决定于“特征向量” n 对应的Fourier系数)。这样误差限可表达为对所有段的误差求和, 当然要求这个求和收敛。故有

$$|S_1(N) - I| \leq M^{-1}C_S \sum_{v=1}^{\infty} |N_1N_2\cdots N_K|^{1-S} \quad (2.85)$$

为了方便, 我们设想按每个乘积 $|N_1N_2\cdots N_K| > 0$ 增加的顺序来排列段, 开始的一个为 $v=1$ 。方程(2.85)表明, 只要 $S > 1$, 闭积分中的误差估计为 M^{-1} 数量级。这个结论与小取样点数 M 得到的实际计算结果是一致的。

另一方面, 对于大的 M 很容易推得一个比(2.85)式更强的不等式。在(2.84)式中, 随着 M 变得足够地大, 对某些段 v , 每段中“特征向量”的几率数 ρ_v 最后一定变得小于1。对于低指标 v 的任何段, 这一结论特别正确。很明显, 可能有许多低段根本不包含“特征向量”。若我们把确实产生“特征向量”的前低段及其相应产生“特征向量”的几率分别记为 v' 和 $\rho_{v'}$, 以使得 $\rho_v < \rho_{v'}$ 的任何段都是“无效”的。为描述这一性质, 我们假设存在某个正值函数 ϵ_K (即 $\epsilon_K > 0$), 要求在无论多大的 M 时, 满足条件 $\rho_v < \epsilon_K$ 的段, 基本上全部都是“无效”的段。如果最低有贡献的段对每个分量都有 $N_i = K_i$, 那么我们推断, 对于所有的 M

$$|K_1K_2\cdots K_K| = \epsilon_K M \quad (2.86)$$

或当取 $S > 1$ 时, 有:

$$|K_1K_2\cdots K_K|^{1-S} = (\epsilon_K M)^{1-S} \quad (2.87)$$

结合(2.85式)和(2.87)式则得更强的不等式(2.88), 这个不等式在 M 变大和当 $S \geq 2$ 时是很重要的。

$$|S_1(N) - I| \leq \epsilon_K^{1-S} M^{-S} C_S \sum_{v=v'}^{\infty} \left| \frac{N_1N_2\cdots N_K}{k_1k_2\cdots k_K} \right|^{1-S} \quad (2.88)$$

(2.88)式右端求和始于有贡献“特征向量”的第一段。文献[4]从两个方面对(2.88)式作了进一步讨论, ①求和 Σ 可达的最大值 Σ_{\max} 仅依赖于 S 和 K (不是 M), 并且运用系列 $\infty, \dots, 8, 4, 2, 1, 1, 1, 2, 4, 8, \dots, \infty$ 遵循(2.82)式, 很快计算出它的值。②误差限(2.88)依赖于 M 的性质具有最终阶 M^{-S} 。设 $\epsilon_K^{1-S} \cdot M^{-S}$ 的级为 $O(M^{-t})$, 当 M 很小时, 阶数 t 趋于1, 但当 M 足够大时阶数 t 趋于 S 。因此, 对闭型Diophantus积分, $(S_1(N) - I)$ 具有最终阶 M^{-S} , 而这适用于任何 K 。

2.7 Diophantus积分对原子、分子体系的应用

通常, 求解原子和分子体系的Schrodinger方程, 都是以物理模型的三个近似为基础

的。这三个近似指的是：非相对论近似，Born—Oppenheimer近似和单电子近似。采用一组轨道基 $\{\varphi_i\}$ 的Hartree—Fock自治场方法和组态相互作用技术，首先，需要计算与单电子有效Hamiltonian有关的大量矩阵元，即

$$\langle \varphi_i | h | \varphi_j \rangle = \int \varphi_i^*(1) h(1) \varphi_j(1) d\tau_1$$

$$\langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_k \varphi_l \rangle = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) g(1,2) \varphi_k(1) \varphi_l(2) d\tau_1 d\tau_2$$

然后用这些积分去形成有效Hamiltonian的矩阵元，以便进行能量极小化和进一步的处理。

可是，上述求解Schrodinger方程的途径有两个主要缺点：

(1) 积分的数目正比于基函数个数的四次方，当基函数数目增大时，在存贮、处理等方面均产生问题。

(2) 虽然，随着特殊基函数、展开方法和有效的程序等的使用，在节省计算机时方面取得了很大进展，但每个积分的计算时间仍然是一个严重问题。

Ellis等人注意到了前面介绍过的Haselgrove和Conroy在多维数值积分理论方面所做的工作，指出了一种克服上述缺点的方法。简单地说这就是可以直接计算有效Hamiltonian的矩阵元，而不进行形成原子或分子积分的中间步骤。于是，Ellis等人将Diophantus积分应用于原子、分子、晶体和半导体等体系的计算，建立了离散变分法(Discrete Variational Method)，简称DVM。

进一步，Ellis等人将DVM用于X α 方程的求解，提出了DV—X α 方法。在求解X α 方程的过程中，涉及到电荷密度 $\rho \rightarrow$ 势函数 $V \rightarrow$ 分子轨道 $\{\psi_n\} \rightarrow$ 电荷密度 ρ 的自治循环，因而初始密度 ρ 的不同模型直接影响着计算结果的精度。一种高精度模型乃是 ρ 的自洽多极展开(Self—Consistent—Multipole)，简称SCM模型。对这一模型的上述计算方法，称为SCM—DV—X α 方法。另一种简化模型是将 ρ 展开所得的单中心电荷分布，对方向指数 m 求平均，从而除去方向性因子，这称为自洽电荷(Self—Consistent—Charge)模型，简称SCC模型。对这一模型的上述计算方法，称为SCC—DV—X α 方法。本节中我们只介绍DVM，其余部分将在第四章详细讨论。

2.7.1 基本积分规则

对于DVM的讨论，为使其完整起见，这里我们首先概括一下“开型”Diophantus积分和“闭型”Diophantus积分所得的基本结果。

给定一个周期为L的n变量周期函数 $F(r)$ （每一变量周期均为L），对于积分

$$I = \int F(r) dx_1 \cdots dx_n \quad (2.89)$$

可以用求和（一阶）

$$S_1 = M^{-1} \sum_{m=1}^M F(r_m) \quad (2.90)$$

去逼近而给出近似值。这个求积和按 M^{-1} 的速度收敛，指数 k 决定于取样点 $\{r_m\}$ 的选取。

在Haselgroves的工作中，取样点按如下公式给出：

$$r_m = mL\alpha \quad (2.91)$$

这里 $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ 是 n 维数组 (或称向量), 其分量 α_i 是线性无关的无理数。这种方法的取样点数 M 可以无限增大, 而随 M 增大 $F(r_m)$ 的值也不同, 故称此法为“开型”Diophantus 积分。已经证明此方法对应 $K = 1$, 并要求 $F(r_m)$ 有连续一阶导数。更高阶的求积和 S_2, S_3 和 S_4 , 相应 $K = 2, 3, 4$, 它们对于 $F(r_m)$ 微商连续性的要求越来越严格。

Conroy 的工作已经证明, 存在向量 $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$, 其分量为有理分数, 且可表示为 $\alpha_i = P_i/2M$ 。整数 P_i 的选择使得误差表达式中许多 Fourier 系数自动相消。此方法中取样点的数目 M 必须预先选定, 当求和指标 m 大于预先取定的 M 值后, 所得的 $F(r_m)$ 值为前面的重复, 故此方法称“闭型”Diophantus 积分。此方法对应的 $K \geq 2$ 。

以上两种方法取样点分布均以“直线型”轨线遍布周期系, 且各取样点为等距分布。并且, 最佳 α 的选择已通过电子计算机确定。

采用坐标变换和周期边界条件, 此方法可以扩展来处理非周期函数。

Ellis 等人在将 Diophantus 积分应用于原子、分子体系时, 主要解决了两个方面的问题: 第一, 在原子、分子体系中, 取样点的分布问题。例如, 在考虑每个核周围取样点的分布时, 角度分布 (θ, φ 均为有限变化区域) 可以按照 Diophantus 方法的规则来确定, 但为了得到径向变量 r 的取样点分布, 就必须将在有限区域 (例如 $(0, 1)$) 的 Diophantus 分布映射到无限区域 $(0, \infty)$; 第二, 原子、分子体系采用多维数值积分以后, 当用变分法进行能量极小化处理时, 将给出怎样的久期方程和矩阵元表达式。下面我们对这两个问题分别进行讨论。

2.7.2 离散变分法

前面讨论过的对于周期函数的 Diophantus 积分规则 (或求积公式) 和均匀取样方法, 显然可直接应用于晶体等周期体系, 而对于原子与分子体系就需要作进一步变换。在原子或分子体系中积分坐标通常选择球极坐标 (r, θ, φ) , 其中角度变量 (θ 及 φ) 已经是周期的, 而径向变量 r 则非周期变量, 且变化范围 $0 \rightarrow \infty$ 。虽然数学上已经有许多种坐标变换可将 $0 \leq r < \infty$ 映射到 $0 \leq \xi < 1$, 从而可以应用周期边界条件, 但好的取样方法和适当的权重函数将能极大地减小数值积分的误差。简单地讲, 对于积分

$$I = \int F(r) dx_1 \dots dx_n \quad (2.92)$$

经过适当坐标变换后得

$$I = \int \frac{F(r)}{\mu(r)} (\mu(r) dx_1 \dots dx_n) \\ = \int G d\sigma_1 d\sigma_2 \dots d\sigma_n \quad (2.93)$$

$$G = F/\mu \quad (2.94)$$

(2.93) 式中, μ^{-1} 起着加权函数的作用, 如果 μ 的选择使得被积函数 G 是一个缓变函数, 且 $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ 这组积分变量已满足周期边界条件, 于是, 可以使用前面已讨论过的 Diophantus 积分规则, 但求积公式不再是 (2.90) 式而应变为

$$S_1 = \sum_{m=1}^M F(r_m)/\mu(r_m) \quad (2.95)$$

这是由于 (2.89) 式的积分, 取样点是以轨线为直线的均匀 (等距) 分布, 各点的权重相同, 故 (2.90) 式中 M^{-1} 也可视为加权函数。而对于 (2.93) 式, 只有在 $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ 这组变量下, 取样点才有上述均匀分布。现在, 需要将这些在 $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ 下均匀分布的取样点映射到 x_1, x_2, \dots, x_n 空间, 于是就涉及到在 $r = (x_1, \dots, x_n)$ 中取样点的密度的问题 (非均匀分布), 由 (2.93) 式中体积元的关系不难看出, $\mu(r)$ 可以代表每单位体积取样点密度。

作为一个简单例子, 我们考虑球极坐标下径向坐标参量 $r (0 \rightarrow \infty)$ 的变换。 $\mu(r)$ 可取球形分布, 即

$$\mu(r) \sim \left[r^2 (1 + e^{\alpha(r-r_0)}) \right]^{-1} \quad (2.96)$$

引入变量

$$\xi(r) = \int_0^r r^2 \mu(r) dr \quad (2.97)$$

此变换就把径向变量映射到有限区间, 进一步, 在 (ξ, θ, φ) 上等距离取样将在 (r, θ, φ) 中产生一个取样密度, 它对应于均匀球盒并带有指数尾巴延伸到 r_0 以外。这种分布可通过调节而对多种原子和分子给出满意的结果。

在以下的讨论中, 常用 $\omega(r)$ 代替 $\mu(r)^{-1}$, 即

$$\omega(r) = 1/\mu(r)$$

于是求积公式 (2.95) 可写为

$$S_1 = \sum_{m=1}^M \omega(r_m) F(r_m) \quad (2.98)$$

既然, $\mu(r)$ 表示取样点的密度函数, 故作为其倒数的加权函数 $\omega(r)$ 可解释为每个取样点的局域体积。于是 (2.98) 式正是将 Diophantus 积分规则用于原子、分子体系的求积公式。

在此基础上就可以讨论 “Discrete Variational Method” 及其所得的结论了。如前所述, DVM 的主要思想是: 在位形空间中选择一组分离的取样点, 以相应单粒子方程 (X_e 方程) 的近似解确定误差函数 (泛函), 通过对误差函数表达式中尝试函数 Φ 的参数求变分, 使得误差函数对所有取样点有极小值, 得到久期方程及有效单粒算子的矩阵元表达式 (多维数值积分的求积公式、取样点及加权函数的选取均采用 Diophantus 方法)。下面详细讨论具体的方法。

设 H 为体系的有效单电子哈密顿, 我们用变分法求解此单电子本征方程。若应用线性变分函数 ψ , 即将 ψ 表示成一组已知函数 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ 的线性组合, 即

$$\psi_i(r) = \sum_{k=1}^n \phi_k C_{ki} \quad (2.99)$$

此处 C_{ki} 为变分参数。对于这组变分函数 $\{\psi_i\}$ 定义误差函数

$$\Delta_{ij} = \langle \psi_i | H - E | \psi_j \rangle \quad (2.100)$$

E 为待定单电子能量, 应用多维数值积分的 Diophantus 求积公式 (2.98), 得

$$\Delta_{ij} = \sum_{m=1}^M \omega(r_m) \phi_i^*(r_m) (H - \epsilon) \phi_j(r_m) \quad (2.101)$$

式中 $\omega(r_m)$ 为加权函数, 求和是对取样点进行。将 (2.99) 式代入 (2.101) 式, 得

$$\begin{aligned} \Delta_{ij} &= \sum_m \omega(r_m) \sum_{k,l} C_{ik}^* \phi_k^*(r_m) (H - \epsilon) \phi_l(r_m) C_{lj} \\ &= \sum_{k,l} C_{ik}^* \left\{ \left[\sum_m \omega(r_m) \phi_k^*(r_m) H \phi_l(r_m) \right] - \right. \\ &\quad \left. - \left[\sum_m \omega(r_m) \phi_k^*(r_m) \epsilon \phi_l(r_m) \right] \right\} C_{lj} \\ &= \sum_{k,l} C_{ik}^* (H_{kl} - \epsilon S_{kl}) C_{lj} \end{aligned} \quad (2.102)$$

这里, 单电子有效哈密顿矩阵元 H_{kl} 和重叠矩阵元 S_{kl} 的定义分别为

$$H_{kl} = \sum_m \omega(r_m) \phi_k^*(r_m) H \phi_l(r_m) \quad (2.103)$$

$$S_{kl} = \sum_m \omega(r_m) \phi_k^*(r_m) \phi_l(r_m) \quad (2.104)$$

(2.102) 式给出了 Δ_{ij} 与变分参数的关系, 按变分原理, Δ_{ij} 的极小值可由 $\delta \Delta_{ij} = 0$ 得到。前已讨论当不同的函数是由参量标志时, $\delta \Delta_{ij} = 0$ 要求 Δ_{ij} 对各参量的偏导数为 0, 即

$$\frac{\partial \Delta_{ij}}{\partial C_{ik}^*} = 0$$

从而可求得

$$\sum_l (H_{kl} - \epsilon S_{kl}) C_{lj} = 0 \quad (2.105')$$

将此式的结果写成矩阵形式, 则为

$$HC = \epsilon SC \quad (2.105)$$

(2.105) 为大家熟知的久期方程。

实际上, 上述的变分程序可以改变一下。如果我们从误差函数的定义式 (2.100) 出发, 将线性变分函数表达式 (2.99) 代入 (2.100), 以通常的 Rayleigh—Ritz 的变分方法, 也得到 (2.105) 式的久期方程, 不过这时相应的矩阵元 H_{kl} 和 S_{kl} 分别为

$$H_{kl} = \langle \phi_k | H | \phi_l \rangle \quad (2.106)$$

$$S_{kl} = \langle \phi_k | \phi_l \rangle \quad (2.107)$$

然后再将所得的矩阵元 (2.106) 式和 (2.107) 式用 Diophantus 积分规则的求积公式表达, 也分别得到 (2.103) 式和 (2.104) 式。

由此可见, DVM 结果的特殊之处, 主要在于久期方程中矩阵元的计算用离散点的求和

来代替积分。但这一点有很重要的作用，因为按通常的变分法对矩阵元 H_{kl} 的计算，必须先计算大量的分子积分之后才能构造(2.106)式表示的矩阵元，这就是本节一开始就指出的缺点。而DVM所得到的按取样点求和来计算矩阵元，它们可以按(2.103)式直接计算矩阵元 H_{kl} ，而无需计算若干分子积分的中间步骤。因此我们说，DVM方法的突出优点之一是用多维数值积分解决了大量分子积分的困难。

2.7.2 取样点的分布

在DVM中，用多维数值积分计算矩阵元，涉及到加权函数 $\omega(r_m)$ 如何选择和取样点的分布问题。它们之间又是相互关联的，因为加权函数 $\omega(r_m)$ 表示取样点的局域体积，它乃是取样点密度函数 $\mu(r_m)$ 的倒数。这里，我们是通过取样点的分布来寻找取样点的密度函数 $\mu(r_m)$ 及加权函数 $\omega(r_m)$ ；但在实际计算中，则是通过取样点在空间的分布函数去产生取样点。

取样点(求和点)的选择要考虑几个因素：在被积函数值大、变化快的地方，点的体积密度应该大；在被积函数值小、变化慢的地方，点的体积密度应该小。因为，取样点只有这样分布，用加权函数(体积密度的倒数)去乘被积函数的结果才能趋于缓变函数。根据上述原则，从有效性考虑，希望能找到一种简单分布函数，此函数应用于所有情况，而且在进行数值积分时，要求计算方便且能产生一种迅速收敛的求积公式。对于原子、分子以及晶体中计算 H_{kl} 和 S_{kl} 所遇到的被积函数类型，兼顾上述点分布规则和对分布函数的要求，Ellis等人给出了一种能较好地近似满足要求的点的分布。那就是靠近分子中原子核的地方，点分布多；远离分子的地方，点分布为零。在这种模型下，得到了一种分布函数 $D(r)$ ，它是中心在分子中原子核上类费米(Fermi-like)函数 $d_v(r)$ 的线性组和，即

$$D(r) = \sum_v t_v d_v(r) \quad (2.108)$$

$$d_v(r) = A_v / 4\pi r_v^2 \left[1 + \exp \beta_v (r_v - R_0^v) \right] \quad (2.109)$$

此处 t_v 是第 v 个核的可调节的取样权重常数，按常规， t_v 对于所有核的总和应等1。 A_v 是一个归一化常数，按下式确定

$$\int d_v(r) d^3r = 1 \quad (2.110)$$

β_v 、 R_0^v 是可调参数。 β_v 一般选为1.0， R_0^v 可取为第 v 个原子半径。有时为了应用的方便，定义一个等于 $4\pi r_v^2 d_v(r)$ 的径向几率分布 $g_v(r_v)$ 。对典型的 β_v 和 R_0^v 的 $g_v(r_v)$ 曲线绘于图2.3中。

如果有 N 个点按取样函数 $D(r)$ 在空间分布，那么平均说来 r 点周围的点密度等于 $ND(r)$ 。因此， r 附近每个点局域体积为 $[ND(r)]^{-1}$ 。如果(2.103)式计算 H_{kl} 是对于按 $D(r)$ 分布的 N 个点求和，那么 r_k 点合适的积分权重为

$$\omega(r_k) = [ND(r_k)]^{-1} \quad (2.111)$$

早期，Ellis等还提出过一个与(2.108)式相近的分布函数，只是基于每个原子 g 的局域密度函数的迭加，即

$$\mu(r) = \sum_g \mu_g(r) = \omega^{-1}(r)$$

$u(r)$ 是以体系中每个原子为中心的、由(2.96)式所给出的分布。比较 $D(r)$ 与 $u(r)$ 即知二者有类似的性质,但前者增加了一些可调参数。

Ellis等人用这两种取样点的分布函数对原子、分子和晶体计算均得到满意的结果。

值得注意的是,由于有效Hamiltonian中 $1/r_0$ 和 $1/r_{12}$ 奇点的存在,明显地提高误差界限并减缓矩阵元的收敛速度。这是任何数值积分法都要遇到的问题,它可用几种方法去改进:

(1). 变换坐标系。例如用一个积分变换使所有奇点都移到抽样体积的表面,但它们仍保留在“附近”,经验表明,移动奇点对结果仅有微小改进。

(2). 改善被积函数。基函数的选择使得动能项抵消核奇点,但这种形式受到限制并且对于非相关函数 $1/r_{12}$ 奇点依然存在。

对于此问题,现在还没有找到适当的解决办法,因而有待进一步研究。

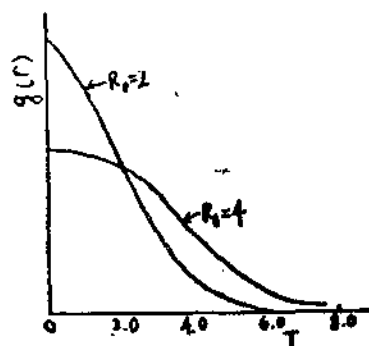


图2.3 径向几率分布 $g(r)$ 随 r 的变化曲线 ($\beta = 1.0$, $R_0 = 2, 4$)

参 考 文 献

- (1). F.W.拜仑, R.W.富勒, 熊家炯等译, 《物理学中的数学方法》(第一卷), 科学出版社, (1984)
- (2). 唐敖庆等, 《量子化学》, 科学出版社, (1982)
- (3). C.B.Haselgrove, Math.Comp.15, 323 (1961)
- (4). H.Conroy, J.Chem.Phys.47, 5307 (1967)
- (5). 徐利治, 《高维的数值积分》, 科学出版社, (1963)
- (6). 陈建功, 《三角级数论》(上册), 上海科学技术出版社, (1964)
- (7). D.E.Ellis, Insem.J.Quantum Chem.25, 35 (1968)
- (8). D.E.Ellis and G.S.Painter, phys.Rev.B2, 2887 (1970)
- (9). F.W.Averill and D.E.Ellis, J.Chem.phys.59, 6412 (1973)
- (10). E.J.Baerends, D.E.Ellis, and P.ROS, chem.phys. 2, 41 (1973)

第三章 自洽场分子轨道理论

现代化学键理论应当能描述分子中电子的相互作用并确定其电子结构。解决这一问题的
一般方法是求解体系的定态Schrodinger方程,即

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

所得的 Ψ 可以描写分子中电子的运动。然而,对于绝大多数分子体系而言,不引入某些近似,
是不可能对方程(3.1)求解的。分子轨道理论是近四十年来发展最快的化学键理论,这一
理论是在Born—Oppenheimer近似的基础上再引进一个基本近似——单电子近似或轨道近
似。这两个近似已在第一章1.3.2和1.3.3节中进行了讨论。

在第一章中已讨论了全同粒子体系波函数的性质及其构造。不难看出,引进“分子轨道”
近似以后,实际上就确定了多电子体系波函数 Ψ 的形式,当用这样的 Ψ 去推求方程(3.1)的
解时,需要解决的问题是:建立一个相应的单电子有效Hamilton算符(反映单电子近似的
物理模型),再求解此单电子有效Hamilton算符所控制的本征方程,以求得单电子波函数
 χ_i 和轨道能量 ϵ_i ,进一步可获得体系的波函数及总能量。本章将重点解决问题的前一部分,
问题的后一部分将在下一章中详细讨论,将主要介绍一种近似解法,即DV—X α 方法。

3.1 多电子波函数

采用分子轨道近似,就已给出了构造多电子波函数的一种形式,从而为将“多体”问题
化为“单体”问题提供了一种途径。因此,本章首先从多电子体系波函数的构造展开讨论。

3.1.1 反对称波函数

多电子波函数的精确解直今还不能直接从薛定谔方程求出。为了求近似解,常常需
将它向一组完全的基函数集合展开。

从分子轨道理论出发,基函数是如此选择:采用分子轨道与自旋函数的乘积组成单电
子波函数(空间自旋分子轨道)的完备集合,即

$$\psi_A(X), \psi_B(X), \dots$$

通常是无限项。对于 N 个电子的波函数,可以在单电子波函数中,任意选出 N 个不同的函数并
取它们的乘积,作为 N 个电子(直积空间)的基函数集合。于是, N 个电子的波函数 $\Psi(X_1,$
 $X_2, \dots, X_N)$ 可向这组基集合展开。同时,应当注意电子是费米子,多电子波函数应满足反
对称要求,因此需要用 N 个数字的置换群元素作用,并将其求和。

设 $\psi_A(X), \psi_B(X), \dots, \psi_T(X)$ 为 N 个选定的单电子波函数,可用 X_1, X_2, \dots, X_N 的任一种排
列填入,都应是 N 电子的基函数。若以 $\psi_A(X_1), \psi_B(X_2), \dots, \psi_T(X_N)$ 为标准次序, P 为 N 个数字
置换群 D_N 中任一元素,则有 $N!$ 项的线性组合,即

$$\sum_{P \in D_N} C_P P \left[\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N) \right]$$

C_P 为与置换有关的组合系数。由于这里的 N 个单电子态仅是单电子态集合中的一种特定取法，故还需对不同取法求和。注意到组合系数 C_P 也与取法有关，于是可得

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, x_2, \cdots, x_N) = & \sum_{A, B, \cdots, T} \sum_{P \in D_N} C_P(A, B, \cdots, T) \\ & \cdot P \left[\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N) \right] \end{aligned} \quad (3.2)$$

由于分子轨道与单电子自旋函数都是正交归一集合，故单电子函数 $\psi_A(X), \psi_B(X), \cdots$ 也是正交归一化基集合，故展开系数应满足

$$\begin{aligned} C_P(A, B, \cdots, T) = & \int P[\psi_A^*(x_1) \psi_B^*(x_2) \cdots \psi_T^*(x_N)] \cdot \\ & \cdot \Psi(x_1, x_2, \cdots, x_N) d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \end{aligned} \quad (3.3)$$

因为 $C_P(A, B, \cdots, T)$ 应满足使 $\Psi(x_1, x_2, \cdots, x_N)$ 为反对称函数的条件，则置换 P 与选择方式 (A, B, \cdots, T) 对系数的影响可以分开考虑，即有

$$C_P(A, B, \cdots, T) = v_P \cdot C_I(A, B, \cdots, T) \quad (3.4)$$

其中 $C_I(A, B, \cdots, T)$ 为单位置换的组合系数，因而只与选择方式有关系， $v_P = (-1)^P$ ，它说明置换对元的作用，偶置换贡献+1，奇置换贡献-1。(3.4)式的证明如下：

因为积分值与被积函数中电子的标号顺序无关，故可用置换 $P^{-1} \in D_N$ 去作用(3.3)式的右边的被积函数，得

$$\begin{aligned} C_P(A, B, \cdots, T) = & \int P^{-1} P[\psi_A^*(x_1) \psi_B^*(x_2) \cdots \psi_T^*(x_N)] \cdot \\ & \cdot P^{-1} \Psi(x_1, x_2, \cdots, x_N) d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \\ = & \int \psi_A^*(x_1) \psi_B^*(x_2) \cdots \psi_T^*(x_N) \cdot \\ & \cdot P^{-1} \Psi(x_1, x_2, \cdots, x_N) d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \end{aligned}$$

因为 $\Psi(x_1, x_2, \cdots, x_N)$ 应满足反对称的条件，即

$$P\Psi(x_1, x_2, \cdots, x_N) = v_P \Psi(x_1, x_2, \cdots, x_N)$$

以及 P 与 P^{-1} 的奇偶性相同，则

$$P^{-1}\Psi(x_1, x_2, \cdots, x_N) = v_P \Psi(x_1, x_2, \cdots, x_N)$$

故得：

$$\begin{aligned} C_P(A, B, \cdots, T) = & v_P \int \psi_A^*(x_1) \psi_B^*(x_2) \cdots \psi_T^*(x_N) \cdot \\ & \Psi(x_1, x_2, \cdots, x_N) d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \\ = & v_P C_I(A, B, \cdots, T) \end{aligned}$$

其中 C_I 正是单位置换作用于 $\psi_A^*(X_1), \psi_B^*(X_2), \dots, \psi_T^*(X_N)$ 所得的系数。(3.4)式得证。

将(3.4)式代入(3.2)式得

$$\begin{aligned}\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) &= \sum_{A, B, \dots, T} \sum_P v_P C_I(A, B, \dots, T) \cdot \\ &\quad \cdot P \left[\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \dots \psi_T(x_N) \right] \\ &= \sum_{A, B, \dots, T} C_I(A, B, \dots, T) \sum_P v_P P [\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \dots \psi_T(x_N)] \\ &= \sum_{A, B, \dots, T} C_I(A, B, \dots, T) D |\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \dots \psi_T(x_N)|\end{aligned}$$

其中 $D |\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \dots \psi_T(x_N)|$ 是行列式只标出对角元素的缩写。若将它乘以归一化因子 $1/\sqrt{N!}$ ，这个归一化行列式正是第一章定义的Slater行列式，即

$$\Phi_K = \frac{1}{\sqrt{N!}} D |\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \dots \psi_T(x_N)| \quad (3.5)$$

此处 K 表示从基函数集合中任意选择 N 个单粒子波函数组成一个行列式的第 K 种选择方式。若令

$$C_K = C_I(A, B, \dots, T) \cdot \sqrt{N!}$$

则得

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_K C_K \Phi_K \quad (3.6)$$

此式说明，多电子波函数可写成Slater行列式的线性组合。显然，组合系数可用第二章讨论过的线性变分法确定。原则上说，所用slater行列式的数目越多，波函数越精确。若选择方式 K 的数目趋于无穷大，实际上就是向完全集合展开，这便得到在Born—Oppenheimer 近似下的精确解。但是，在实际计算中只能取有限项。

根据变分原理，可推得(3.6)式中最佳系数组 $\{C_K\}$ 满足广义本征方程

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}\mathbf{M}\mathbf{C} \quad (3.7A)$$

其中 \mathbf{C} 为数组 $\{C_K\}$ 构成的列向量，矩阵 \mathbf{H} 和 \mathbf{M} 相应的矩阵元为

$$H_{K\lambda} = \langle \Phi_K | H | \Phi_\lambda \rangle$$

$$M_{K\lambda} = \langle \Phi_K | \Phi_\lambda \rangle$$

前已指出，分子轨道理论中所选用的单电子函数是正交归一化基结合。因而当 $\Phi_K \neq \Phi_\lambda$ 时，单电子基函数在积分 $\langle \Phi_K | \Phi_\lambda \rangle$ 中总有不匹配的情况，故由正交归一化性使得

$$M_{K\lambda} = \langle \Phi_K | \Phi_\lambda \rangle = \delta_{K\lambda}$$

可见重叠矩阵 \mathbf{M} 为单位矩阵，相应地，广义本征方程变为一般本征方程，即

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}\mathbf{C} \quad (3.7B)$$

3.1.2 波函数的分类

由于多电子体系的波函数是由Slater行列式的线性组合构成,而这些行列式的组合系数需求解本征方程(3.7B)。可是,即使在电子数目不多的情况下, H 矩阵的维数也很高,这使得实际计算非常复杂。如果能将多电子波函数按与 H 对易的某些算符的本征函数分类,则可使久期行列式约化成一系列低阶行列式从而易于求解。在一般的量子化学计算中,并不考虑相对论效应,也不考虑自旋和轨道之间的耦合,这时算符 H 中不含自旋,因此 H 与自旋算符 S^2 和 S_z 对易,它们有共同本征函数集合。于是可按自旋本征值 S 和 M 将波函数分类,这也就是把多电子波函数选成自旋算符 S^2 和 S_z 的本征函数,即

$$S^2 \Psi_{SM} = S(S+1) \Psi_{SM} \quad (3.8A)$$

$$S_z \Psi_{SM} = M \Psi_{SM} \quad (3.8B)$$

由于不同自旋本征值的波函数之间没有相互作用,这样分类之后,将有助于逐类地讨论波函数。值得指出的是, Ψ_{SM} 对于 S^2 和 S_z 来说是精确的本征函数,但对于 H 来说只是近似的本征函数。

在实际计算中,通常总是要求多电子波函数 Ψ 既满足(3.6)式的反对称条件,又满足(3.8A)和(3.8B)式的自旋本征函数的条件。在这种限制下来确定多电子波函数怎样由Slater行列式所构成,这样就可以大大简化计算。

首先我们证明,对于闭壳层体系,单个Slater行列式已是自旋算符的本征函数(显然符合反对称条件)。

所谓闭壳层分子是指分子中所有的电子均按自旋相反的方式进行了配对,即每个占据的分子轨道上各有两个自旋反平行的电子,其特点是每个分子轨道在Slater行列式中皆使用了两次。

对于 N 个电子的体系,须用 $n = N/2$ 个分子轨道,设这 n 个正交归一化的分子轨道为

$$\chi_1(r), \chi_2(r), \dots, \chi_n(r)$$

并且用 $\chi(r)$ 来代表它们,则相应的正交归一化的单电子函数(空间自旋分子轨道)可写为

$$\psi_x = \chi(r)\alpha(s)$$

$$\bar{\psi}_x = \chi(r)\beta(s)$$

于是多电子波函数可表示为

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} D[\psi_{x1} \bar{\psi}_{x1} \psi_{x2} \bar{\psi}_{x2} \dots \psi_{xn} \bar{\psi}_{xn}] \quad (3.9)$$

利用算符对行列式的作用等于其分别对行列式的每一行作用之和的规则,当用

$$S_z = \sum_{i=1}^N S_z(i)$$

作用于(3.9)式所表示的 Ψ 时,就有

$$\begin{aligned} S_z \Psi &= \sum_{i=1}^N S_z(i) \Psi \\ &= \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \dots \right) \Psi \\ &= 0 \cdot \Psi \end{aligned}$$

因此

$$M = 0 \quad (3.10)$$

已知

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$$

为了方便，常常定义上升算符

$$S_+ = S_x + iS_y$$

和下降算符

$$S_- = S_x - iS_y$$

来代替 S_x 和 S_y 。由定义可知

$$\begin{aligned} S_+ S_- &= (S_x + iS_y)(S_x - iS_y) \\ &= S_x^2 + S_y^2 - i(S_x S_y - S_y S_x) \\ &= S^2 - S_z^2 + S_z \end{aligned}$$

此处应用了多电子总自旋分量算符的对易关系

$$S_x S_y - S_y S_x = iS_z$$

因而有

$$S^2 = S_+ S_- - S_z + S_z^2$$

用此算符表达式作用于(3.9)式所表示的 Ψ 时，并注意到 $M = 0$ ，则有

$$\begin{aligned} S^2 \Psi &= (S_+ S_- - S_z + S_z^2) \Psi \\ &= S_+ S_- \Psi \\ &= S_+ \sum_{i=1}^N S_-(i) \Psi \end{aligned}$$

当用 $\sum_{i=1}^N S_-(i)$ 作用于(3.9)式所示的行列式 Ψ 的第一行时，所有的 $\alpha(S_i)$ 都变成 $\beta(S_i)$ ，此时

行列式的第一行和第二行相同，其值为零；当用 $\sum_{i=1}^N S_-(i)$ 作用于行列式的第二项时，因第二

行已是 $\beta(S_i)$ ，其值仍为0。如此依次作用，凡此算符作用于奇数行时，所得行列式必有两行相同；凡此算符作用于偶数行时，所得行列式必有一行全部为零，即是说全部行列式之值为零。故有

$$S^2 \Psi = 0 \Psi$$

即

$$S = 0 \quad (3.11)$$

由此可见，闭壳层体系的波函数可由单个Slater行列式所构成。

对于开壳层体系，则需要根据自旋不配对的电子数目，分别加以处理。此时，体系的波函数要满足反对称和自旋本征函数的要求，可能由单个Slater行列式构成，也可能由多个Slater行列式的线性组合来构成。然而，在实际计算中，注意到对任何一个开壳层体系的最低能量态（一般是最高多重态），至少有一个组分的自旋波函数（即对一定的 S ，在 $2S+1$ 个 M 取值中的某一个取值）可由单个Slater行列式构成。加之， $2S+1$ 个 M 不同取值对应的态或者说多重态的各个组分在能量上是简并的。因而，开壳层自洽场分子轨道的计算主要集中在

于这一组分。

3.2 闭壳层组态的能量表达式

如上所述,引入分子轨道近似只是给出了所求解体系的多电子波函数的一种形式,而变分法则提供求解方程(3.1)的一种方法。借此方法寻求分子轨道满足的方程,其中心是给出相应的有效单电子哈密顿。为便于变分,首先需要给出用分子轨道表述的体系的能量(泛函)表达式。

已知闭壳层体系的波函数可由单Slater行列式构成,即

$$\Psi = \Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} D |\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N)|$$

于是能量泛函可表示为

$$E = - \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = - \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (3.12)$$

这里的单电子函数 $\psi_R(x)$ 为空间自旋分子轨道,即坐标 x 包含空间坐标 r 及自旋坐标 s 。对于能量表达式的推求分两步进行,第一步先给出以空间自旋分子轨道表达的能量表达式。

已知单电子函数 $\psi_A(x)$, $\psi_B(x)$, ...是正交归一化的,则Slater行列式

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} D |\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N)|$$

也是归一化的。现证明如下:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \Phi \rangle &= \frac{1}{N!} \left\langle \sum_{P'} v_{P'} P' [\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N)] \right\rangle \cdot \\ &\quad \cdot \sum_P v_P P [\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N)] \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{P'} \left\langle v_{P'} P' [\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N)] \right\rangle \cdot \\ &\quad \cdot \sum_P v_P P [\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N)] \rangle \end{aligned} \quad (3.13)$$

上式对应于将左矢的行列式展开,共有 $N!$ 项积分。由群的封闭性不难推得,这 $N!$ 项中,各项是完全相等的。对于(3.13)式, P' 是置换群 D_N 的元素,因而其逆元素 P'^{-1} 也是 D_N 群的元素,且 $\sum_P v_P P$ 中置换 P 取遍 D_N 群的所有元素。根据群的封闭性, $v_{P'} P' \sum_P v_P P$ 也是取遍所有的

的群元素;并注意到 P' 与 P'^{-1} 的奇偶性相同。则有

$$\begin{aligned} v_{P'} P'^{-1} \left(\sum_P v_P P \right) &= \sum_P \left(v_{P'} P' v_P \right) (P'^{-1} P) \\ &= \sum_P v_P P \end{aligned}$$

在 (3.13) 式的 $N!$ 项积分中任选一项

$$\langle v_{P'} P' [\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N)] \mid \sum_P v_P P [\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N)] \rangle$$

用 $v_{P'} P'^{-1}$ 作用于被积函数, 相当于对被积函数的自变量重新编号, 积分值不变。则有

$$\begin{aligned} & \langle v_{P'} P' [\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N)] \mid \sum_P v_P P [\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N)] \rangle \\ &= \langle v_{P'} P'^{-1} v_{P'} P' [\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N)] \mid v_{P'} P'^{-1} \sum_P v_P P \cdot \\ & \quad \cdot [\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N)] \rangle \\ &= \langle \psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N) \mid \sum_P v_P P [\psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N)] \rangle \end{aligned}$$

故 (3.13) 式可写成

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \frac{1}{N!} \left\{ N! \langle \psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N) \mid \sum_P v_P P [\psi_A(x_1) \cdots \psi_T(x_N)] \rangle \right\}$$

由于单电子函数彼此正交, 故在对 P 的求和中, 只有 $P=I$ 一项积分值为 1, 其余 $P \neq I$ 的所有项, 皆因置换后至少有一个电子的波函数会相互正交而为 0, 因而

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \frac{1}{N!} \cdot N! = 1 \quad (3.14)$$

这就证明了 Φ 是归一化的。利用 (3.14) 式可将 (3.12) 式写为

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (3.15)$$

因为, 体系的 Hamilton 算符可表为

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i < j} g(i, j)$$

其中

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_P \frac{Z_P}{r_{Pi}}$$

$$g(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}$$

因此

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \Phi | \sum_i h(i) | \Phi \rangle + \langle \Phi | \sum_{i < j} g(i, j) | \Phi \rangle \quad (3.16)$$

在 (3.16) 式中, $\sum_i h(i)$ 是全对称算符, 故上式右边第一个积分的每一求和项相等, 即

$$\begin{aligned}
\langle \Phi \left| \sum_{i=1}^N h(i) \right| \Phi \rangle &= N \langle \Phi | h(1) | \Phi \rangle \\
&= N \cdot \frac{1}{N!} \langle D | \psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N) | h(1) | \cdot \\
&\quad \cdot | D | \psi_A(x_1) \psi_B(x_2) \cdots \psi_T(x_N) | \rangle
\end{aligned}$$

由于算符 $h(1)$ 只与第一个电子的坐标(空间和自旋坐标)有关,即它只作用行列式 D 中的第一列,因此可将行列式 D 向第一列展开。设对应于单电子基函数 $\psi_R(x_1)$ 的代数余子式为 $\Delta^{(R,1)}(x_2, x_3, \dots, x_N)$,实际上它恰是 $(N-1)$ 个电子的Slater行列式(未归一化)乘以系数 $(-1)^{R+1}$ 。显然它与 $h(1)$ 无关,可先将其积分,与(3.14)式对比知其积分值为

$$\langle \Delta^{(R,1)}(x_2, x_3, \dots, x_N) | \Delta^{(S,1)}(x_2, x_3, \dots, x_N) \rangle = (N-1)! \delta_{RS}$$

故

$$\begin{aligned}
\langle \Phi \left| \sum_{i=1}^N h(i) \right| \Phi \rangle &= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{R,S} \langle \psi_R | h | \psi_S \rangle \langle \Delta^{(R,1)} | \Delta^{(S,1)} \rangle \\
&= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{R,S} \langle \psi_R | h | \psi_S \rangle \cdot (N-1)! \delta_{RS} \\
&= \sum_R \langle \psi_R | h | \psi_R \rangle
\end{aligned}$$

同理,算符 $\sum_{i < j} g(i, j) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g(i, j)$ 是全对称算符,(3.16)式右边第二个积分的每一求和项相等,即

$$\langle \Phi \left| \sum_{i < j} g(i, j) \right| \Phi \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \langle \Phi | g(1, 2) | \Phi \rangle$$

算符 $g(1, 2)$ 只与第一、第二两电子的坐标有关,因此将 Φ 按第一、二两列的二阶子行列式

$$\begin{vmatrix} \psi_R(x_1) & \psi_S(x_2) \\ \psi_S(x_1) & \psi_R(x_2) \end{vmatrix} = \psi_R(x_1) \psi_S(x_2) - \psi_S(x_1) \psi_R(x_2)$$

展开,并设对应的代数余子式为 $\Delta^{(R1)}_{(S2)}(x_3, \dots, x_N)$,它们与 $g(1, 2)$ 无关,故有

$$\begin{aligned}
\langle \Phi \left| \sum_{i < j} g(i, j) \right| \Phi \rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \cdot \frac{1}{N!} \left\langle \sum_{R < S} [\psi_R(x_1) \psi_S(x_2) - \psi_S(x_1) \psi_R(x_2)] \cdot \right. \\
&\quad \cdot \Delta^{(R1)}_{(S2)}(x_3, \dots, x_N) \left| g(1, 2) \right| \sum_{U < V} [\psi_U(x_1) \psi_V(x_2) - \\
&\quad \left. - \psi_V(x_1) \psi_U(x_2)] \cdot \Delta^{(U1)}_{(V2)}(x_3, \dots, x_N) \right\rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{2(N-2)!} \sum_{\substack{R \leq S \\ U < V}} \langle [\psi_R(x_1)\psi_S(x_2) - \psi_S(x_1)\psi_R(x_2)] | g(1,2) \rangle \cdot \\
&\quad \cdot [\psi_U(x_1)\psi_V(x_2) - \psi_V(x_1)\psi_U(x_2)] \rangle \langle \Delta_{S2}^{(R1)} | \Delta_{V2}^{(U1)} \rangle \\
&= -\frac{1}{2(N-2)!} \sum_{\substack{R \leq S \\ U < V}} \langle [\psi_R(x_1)\psi_S(x_2) - \psi_S(x_1)\psi_R(x_2)] | g(1,2) \rangle \cdot \\
&\quad \cdot [\psi_U(x_1)\psi_V(x_2) - \psi_V(x_1)\psi_U(x_2)] \rangle \cdot (n-2)! \delta_{RU} \delta_{SV} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{R < S} \langle [\psi_R(x_1)\psi_S(x_2) - \psi_S(x_1)\psi_R(x_2)] | g(1,2) \rangle \cdot \\
&\quad \cdot [\psi_R(x_1)\psi_S(x_2) - \psi_S(x_1)\psi_R(x_2)] \rangle \\
&= \sum_{R < S} \left[\langle \psi_R \psi_S | g | \psi_R \psi_S \rangle - \langle \psi_R \psi_S | g | \psi_S \psi_R \rangle \right]
\end{aligned}$$

综合上面结果得到以空间自旋分子轨道表述的能量表达式

$$\begin{aligned}
E &= \langle \Phi | \mathbf{H} | \Phi \rangle \\
&= \sum_R \langle \psi_R | \mathbf{h} | \psi_R \rangle + \sum_{R < S} \left[\langle \psi_R \psi_S | g | \psi_R \psi_S \rangle - \langle \psi_R \psi_S | g | \psi_S \psi_R \rangle \right] \quad (3.17)
\end{aligned}$$

第二步再讨论以分子轨道表述的能量公式。考虑到Hamilton算符不含自旋，可先将自旋部分积分出来。因为对于闭壳层体系有

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= \chi_1 \alpha, \quad \psi_2 = \chi_1 \beta, \quad \dots, \psi_{2i-1} = \chi_i \alpha, \quad \psi_{2i} = \chi_i \beta, \\
\dots, \quad \psi_{N-1} &= \chi_n \alpha, \quad \psi_N = \chi_n \beta \quad (n = \frac{N}{2})
\end{aligned}$$

这里n是占据轨道数，为简化起见，下面用“1”，“2”代表电子1与电子2的坐标，于是，将能量表达式(3.17)用于闭壳层体系，右边各项分别为

$$\begin{aligned}
&\sum_{R=1}^N \langle \psi_R(1) | h(1) | \psi_R(1) \rangle \\
&= \sum_{\mu}^n \sum_{S=\alpha, \beta} \langle \chi_{\mu}(1) S(1) | h(1) | \chi_{\mu}(1) S(1) \rangle \\
&= \sum_{\mu}^n \left[\langle \chi_{\mu}(1) \alpha(1) | h(1) | \chi_{\mu}(1) \alpha(1) \rangle + \langle \chi_{\mu}(1) \beta(1) | h(1) | \chi_{\mu}(1) \beta(1) \rangle \right] \\
&= 2 \sum_{\mu}^n \langle \chi_{\mu}(1) | h(1) | \chi_{\mu}(1) \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{R < S} \langle \psi_R(1) \psi_S(2) | g(1,2) | \psi_R(1) \psi_S(2) \rangle \\
&= \sum_{\mu < \nu}^n \sum_{S, S' = \alpha, \beta} \langle \chi_\mu(1) S(1) \chi_\nu(2) S'(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\mu(1) S(1) \chi_\nu(2) S'(2) \rangle \\
&\quad + \sum_{\mu=1}^n \langle \chi_\mu(1) \alpha(1) \chi_\mu(2) \beta(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\mu(1) \alpha(1) \chi_\mu(2) \beta(2) \rangle \\
&= \sum_{\mu < \nu}^n 4 \langle \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) \rangle + \sum_{\mu}^n \langle \chi_\mu(1) \chi_\mu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\mu(1) \chi_\mu(2) \rangle \\
&= \sum_{\mu < \nu}^n 2 \langle \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) \rangle + \sum_{\mu}^n \langle \chi_\mu(1) \chi_\mu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\mu(1) \chi_\mu(2) \rangle \\
&= 2 \sum_{\mu, \nu}^n \langle \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) \rangle - \sum_{\mu}^n \langle \chi_\mu(1) \chi_\mu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\mu(1) \chi_\mu(2) \rangle \\
& \sum_{R < S} \langle \psi_R(1) \psi_S(2) | g(1,2) | \psi_S(1) \psi_R(2) \rangle \\
&= \sum_{\mu < \nu}^n \sum_{S, S' = \alpha, \beta} \langle \chi_\mu(1) S(1) \chi_\nu(2) S'(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\nu(1) S'(1) \chi_\mu(2) S(2) \rangle \\
&= \sum_{\mu < \nu}^n 2 \langle \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\nu(1) \chi_\mu(2) \rangle \\
&= \sum_{\mu, \nu}^n \langle \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\nu(1) \chi_\mu(2) \rangle - \langle \chi_\mu(1) \chi_\mu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\mu(1) \chi_\mu(2) \rangle
\end{aligned}$$

从最后一个积分的推演中已可看出，S与S'只有同为 α 或同为 β 时对此项积分才有贡献，这反映了自旋平行电子的相关作用，此项积分即下面定义的交换积分。

综合各项结果，得到闭壳层体系的能量表达式为

$$\begin{aligned}
E = 2 \sum_i^n \langle \chi_i(1) | h(1) | \chi_i(1) \rangle + \sum_{i,j=1}^n \left[2 \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(1) \chi_j(2) \rangle \right. \\
\left. - \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j(1) \chi_i(2) \rangle \right] \quad (3 \cdot 18 A)
\end{aligned}$$

为了简化表达式，定义

$$\begin{aligned}
H_i &= \langle \chi_i(1) | h(1) | \chi_i(1) \rangle = \int \chi_i^*(1) h(1) \chi_i(1) dV_1 \\
J_{ij} &= \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(1) \chi_j(2) \rangle \\
&= \int \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(1) \chi_j(2) dV_1 dV_2
\end{aligned}$$

$$K_{ij} = \langle \chi_i(1)\chi_j(2) \left| -\frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(1)\chi_j(2) \rangle$$

$$= \int \chi_i^*(1)\chi_j^*(2) \left[-\frac{1}{r_{12}} \right] \chi_i(1)\chi_j(2) dV_1 dV_2$$

于是(3.18A)式可表达为

$$E = 2 \sum_i^n H_i + \sum_{i,j}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.18B)$$

需要指出：在(3.18A)和(3.18B)中，我们已将求和指标改用习惯用指标“i”和“j”，不过，现在是对占轨分子轨道求和，已不再是对电子数求和。上面定义的积分 H_i ， J_{ij} 和 K_{ij} 分别称为单电子积分，库仑积分和交换积分。

对于所得的能量表达式，从其推导过程容易看出各项的粗略物理意义：单电子积分 H_i 代表分子轨道 χ_i 上的电子在纯核场中的能量（电子动能和受核的吸引能），乘因子2是由于每个轨道上有两个电子；双电子积分 J_{ij} 则代表以 $\chi_i^*\chi_i$ 和 $\chi_j^*\chi_j$ 所描述的电荷分布之间的作用，即表示在分子轨道 χ_i 和 χ_j 中的电子之间的平均库仑排斥作用，由于每个轨道占据数都为2，因而有因子4，(3.18B)式括号中，当 $i=j$ 时， $K_{ii}=J_{ii}$ ，括号内只剩下 J_{ii} ，代表占据同一分子轨道 χ_i 的两个电子之间的平均排斥能。若全部电子在给定的轨道中“独立”运动，这些库仑积分给出全部电子之间的平均排斥能，但是 $\left(4 \sum_{i < j} J_{ij} + \sum_i J_{ii} \right)$ 所反映的排斥能，

完全没有考虑到电子的自旋效应和反对称要求(Pauli原理)。根据反对称原理，自旋平行的电子不可能同时占据同一空间轨道，因而对于空间分布而言，彼此靠得很近的几率也很小，这就是说，对于自旋平行电子的排斥能必须加以校正。具有负值、且仅是自旋平行电子才有贡献的交换积分 K_{ij} ，正好起到这种校正作用。因此我们说，交换积分 K_{ij} 反映了Pauli原理引起的自旋平行电子间局部相关作用的能量稳定化效应，有时被称为自旋平行电子间的相关效应。由此可见，分子轨道理论中完全没有考虑到自旋反平行电子的相关效应。

在得到多电子体系的总能量与分子轨道之间的关系，并对各项的物理意义加以粗略解释以后，据此可相应地定义单电子的分子轨道能量 ε_i ，即

$$\varepsilon_i = H_i + \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.19)$$

从上面的讨论不难看出， ε_i 实际上表示占据分子轨道 χ_i 的一个电子的动能、核吸引能以及它与其他 $(2n-1)$ 个电子的相互用能。以后将要证明，(3.19)式定义的 ε_i 正好是所求得的有效哈密顿算符的本征值。

需要指出，由(3.19)式的分子轨道能量表达式与(3.18B)式的总能量表达式给出了体系总能量并非全部单电子能量简单加和的结果，它们之间的关系是

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i,j}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.20)$$

此结果也是不难理解的，因为在对所有单电子能量求和 $(2 \sum_i^n \varepsilon_i)$ 中，每一对电子(电子i和电

子 j 的相互作用能,对电子 i 和电子 j 的单电子能都有贡献,因而计算了两次,故在(3.20)

式中出现了校正项 $\sum_{i,j}^n (2J_{ij} - K_{ij})$ 。

3.3 闭壳层体系的Hartree—Fock方程

为了便于应用变分原理以推求分子轨道满足的运动方程,首先需要研究分子轨道变动 $\delta\chi_i (i=1,2,\dots,n)$ 引起能量泛函变动 δE 的关系。这需要对(3.18B)式进行变分运算。为此,定义单电子算符 J_i 和 K_i 。首先定义库仑算符

$$J_i(1) = \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) dV_2$$

此式中 $\chi_i^*(2)\chi_i(2)$ 为分子轨道 χ_i 上电子(2)的空间几率分布。通常, $J_i(1)$ 总是要作用在第一个电子占据的分子轨道 $\chi(1)$ 上,于是,

$$J_i(1)\chi(1) = \int \chi_i^*(2)\chi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \chi(1) dV_2 \quad (3.21)$$

相应地定义交换算符

$$K_i(1)\chi(1) = \int \chi_i^*(2)\chi(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(1) dV_2 \quad (3.22)$$

(3.22)式的定义不能分开,即 K_i 不能单独写成一个简单函数,它没有直观的物理意义,其意义只能通过与交换积分 K_{ij} 的关系去理解。

将(3.21), (3.22)式与前面 J_{ij} 、 K_{ij} 的定义式相比较,显然有

$$J_{ij} = \int \chi_i^* J_i \chi_j dV = \int \chi_i^* J_i \chi_j dV \quad (3.23)$$

$$K_{ij} = \int \chi_i^* K_i \chi_j dV = \int \chi_j^* K_i \chi_i dV \quad (3.24)$$

容易证明 J_i 和 K_i 是线性厄来算符。

现在考察分子轨道的变动 $\delta\chi$ 引起能量泛函变动 δE 之间的关系。为此将能量表达式直接用对分子轨道的积分表出,即

$$\begin{aligned} E &= 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i,j}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \\ &= 2 \sum_i^n \int \chi_i^* h \chi_i dV + \sum_{i,j}^n \left[2 \int \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(1) \chi_j(2) dV_1 dV_2 \right. \\ &\quad \left. - \int \chi_i^*(1) \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(1) \chi_j(2) dV_1 dV_2 \right] \end{aligned}$$

变分运算后,代入单电子算符的定义式并加以归并后,得

$$\begin{aligned}
\delta E = & 2 \sum_i^n \int \delta \chi_i^* h \chi_i dV + 2 \sum_i^n \int \delta \chi_i h^* \chi_i^* dV \\
& + \sum_{i,j}^n \int \delta \chi_i^* (2J_i - K_i) \chi_i dV + \sum_{i,j}^n \int \delta \chi_i (2J_j^* - K_j^*) \chi_i^* dV \\
& + \sum_{i,j}^n \int \delta \chi_i^* (2J_j - K_j) \chi_j dV + \sum_{i,j}^n \int \delta \chi_j (2J_i^* - K_i^*) \chi_j^* dV
\end{aligned}$$

这里, 利用了算符的厄米性。并且因为*i*和*j*均是求和指标, 故将上式右边第5、6求和项的*i*和*j*交换, 所得的结果正好与第3和第4求和项相等, 合并之后得

$$\begin{aligned}
\delta E = & 2 \sum_i^n \int \delta \chi_i^* \left[h + \sum_j (2J_j - K_j) \right] \chi_i dV \\
& + 2 \sum_i^n \int \delta \chi_i \left[h^* + \sum_j (2J_j^* - K_j^*) \right] \chi_i^* dV \quad (3.25)
\end{aligned}$$

(3.25)式给出了 δE 与 $\delta \chi$ 之间的关系。但是应当注意到分子轨道是正交归一化集合, 这要求分子轨道的变动, 始终要受到正交归一化条件的限制, 即 $\delta \chi_i$ 和 $\delta \chi_i^*$ 的变动彼此不完全独立, 尚需满足一些变分的约束条件。由正交归一化条件

$$\int \chi_i^* \chi_j dV = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n)$$

得

$$\delta \int \chi_i^* \chi_i dV = 0$$

$$\int (\delta \chi_i^*) \chi_i dV + \int \chi_i^* \delta \chi_i dV = 0$$

乘以Lagrange乘因子 ϵ_{ji} 再对*i, j*求和, 即把全部约束条件归并, 得

$$\sum_{i,j} \epsilon_{ji} \int \delta \chi_i^* \chi_j dV + \sum_{i,j} \epsilon_{ji} \int \chi_i^* \delta \chi_j dV = 0$$

此处*i*和*j*是求和指标。在上式等号左边第2求和项中交换*i*和*j*指标, 将 $\delta \chi_j$ 变为 $\delta \chi_i$, 得

$$\sum_{i,j} \epsilon_{ji} \int \delta \chi_i^* \chi_j dV + \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \int \chi_j^* \delta \chi_i dV = 0 \quad (3.26)$$

将(3.26)式乘以(-2)再与(3.25)式相加, 得

$$\begin{aligned}
\delta E = & 2 \sum_i \int \delta \chi_i^* \left\{ \left[h + \sum_j (2J_j - K_j) \right] \chi_i - \sum_j \epsilon_{ji} \chi_j \right\} dV \\
& + 2 \sum_i \int \delta \chi_i \left\{ \left[h^* + \sum_j (2J_j^* - K_j^*) \right] \chi_i^* - \sum_j \epsilon_{ij} \chi_j^* \right\} dV \quad (3.27)
\end{aligned}$$

(3.27)式给出了分子轨道在满足约束条件下变动与能量变动 δE 的关系。

现在,再根据变分原理要求能量泛函取极小值的条件(必要条件是泛函变分为零),来推导分子轨道满足的方程。

取 $\delta E = 0$,则(3.27)式右端等于零。Lagrange求条件极值的待定系数法的基本思想是:对应一个变分约束条件就减少一个独立变分变量,于是引进一个待定系数,设总共有 K 个约束条件,则有 K 个变量不独立,因而引入了 K 个待定系数。假若我们命定前 K 个变分变量不独立,则这样选择 K 个待定系数使得前 K 个变量变分的系数为零,于是其余的变分变量均为独立的了,考虑到变分的任意性,因而, K 个变量以后的全部变量变分的系数均等于零。综上结果得到,当(3.27)式等于零($\delta E = 0$),则右端各变量变分($\delta \chi_i$ 和 $\delta \chi_i^*$)的系数分别为零,故有

$$h\chi_i + \sum_j (2J_j - K_j)\chi_j = \sum_j \epsilon_{ji}\chi_j \quad (3.28)$$

$$h^*\chi_i^* + \sum_j (2J_j^* - K_j^*)\chi_j^* = \sum_j \epsilon_{ij}\chi_j^* \quad (3.29)$$

表面上看似乎得到(3.28)和(3.29)式两个不同的方程,事实上,(3.29)式只不过是(3.28)式的复共轭。因为 h 、 J_j 、 K_j 均为厄来算符,故需要证明的只是(3.29)中 ϵ_{ij} 的复共轭 ϵ_{ij}^* 等于(3.28)式中的 ϵ_{ji} 。

将(3.29)式取复共轭再与(3.28)式相减,得

$$\sum_j (\epsilon_{ij}^* - \epsilon_{ji})\chi_j = 0 \quad (3.30)$$

由于分子轨道 $\chi_j (j=1, 2, \dots, n)$ 彼此线性无关,要(3.30)式成立,恒有

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}^* - \epsilon_{ji} &= 0 & (i, j=1, 2, \dots, n) \\ \epsilon_{ij}^* &= \epsilon_{ji} \end{aligned} \quad (3.31)$$

于此可见,满足变分原理,使能量泛函取极小值的最佳分子轨道满足方程(2.28),即

$$\left[h + \sum_j (2J_j - K_j) \right] \chi_i = \sum_j \epsilon_{ji}\chi_j$$

这里 $i=1, 2, \dots, n$ 。若令

$$F = h + \sum_j (2J_j - K_j) \quad (3.32)$$

则有

$$F\chi_i = \sum_j \epsilon_{ji}\chi_j \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (3.33)$$

(3.33)式乃是分子轨道 $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ 满足的线性方程组。它常称之为Hartree—Fock算符,简称Fock算符,它正是我们所寻求的单电子有效哈密顿算符。可是,方程组(3.33)不同于普通的单电子方程,(3.33)中每一个方程的右边都含有一组常数 ϵ_{ji} 而不是单个本征值。另

一方面，由行列式的一般性质可知，对行列式元素的任何酉变换保持行列式之值不变。这说明在保持体系总波数不变的情况下，分子轨道 $\chi_i (i=1, 2, \dots, n)$ 可以用一组新的 $\chi_i' (1, 2, \dots, n)$ 来代替，只要它们之间满足酉变换关系。这样我们就能推求分子轨道所满足的Fock算符F的本征方程。

首先，将(3.33)式写成矩阵形式。于是令

$$\chi = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n)$$

$$\epsilon = (\epsilon_{ji})$$

则(3.33)式变成

$$F\chi = \chi\epsilon \quad (3.34)$$

由(3.31)式知，矩阵 $\epsilon = (\epsilon_{ji})$ 必为厄米矩阵，因而必存在酉矩阵U，可使 ϵ 化为对角矩阵 ϵ' 。于是，以此为目的确定变换矩阵U，即

$$U\epsilon U^{-1} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & & & 0 \\ & \epsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \epsilon_n \end{pmatrix} = \epsilon'$$

现令

$$\chi = \chi' U$$

代入(3.34)式得到

$$F\chi' U = \chi' U \epsilon$$

上式右乘 U^{-1} ，得

$$F\chi' = \chi' U \epsilon U^{-1}$$

即

$$F\chi' = \chi' \epsilon' \quad (3.35)$$

需要注意，因为F算符中包含有分子轨道 χ ，当分子轨道经酉变换成为 χ' 时，F算符是否会发生改变？下面我们证明，在分子轨道发生酉变换下F是不变的。将(3.35)式代入F的表达式后可写为

$$F\chi_i' = \left[h + \sum_j (2J_j - K_j) \right] \chi_i'$$

式中 h 不含分子轨道，从而 $h\chi_i' = h'\chi_i'$ ，余下只需对后面两项加以讨论。事实上

$$\begin{aligned} \sum_j J_j \chi_i' &= \sum_j \int \frac{\chi_j^* \chi_j}{r_{12}} dV \chi_i' \\ &= \sum_j \sum_{s,t} U_{sj}^* U_{it} \int \frac{\chi_s^* \chi_t}{r_{12}} dV \chi_i' \\ &= \sum_{s,t} \left(\sum_j U_{sj}^* U_{it} \right) \int \frac{\chi_s^* \chi_t}{r_{12}} dV \chi_i' \\ &= \sum_{s,t} \delta_{st} \int \frac{\chi_s^* \chi_t}{r_{12}} dV \chi_i' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_s \int \frac{\chi_s' * \chi_s'}{r_{12}} dV \chi_i' \\
&= \sum_s J_s' \chi_i' \\
&= \sum_j J_j' \chi_i'
\end{aligned}$$

同理

$$\begin{aligned}
\sum_i K_i \chi_i' &= \sum_j \int \frac{\chi_j * \chi_i'}{r_{12}} dV \chi_i' \\
&= \sum_i \sum_{s,t} U_{sj} * U_{it} \int \frac{\chi_s' * \chi_i'}{r_{12}} dV \chi_i' \\
&= \sum_{s,t} \delta_{st} \int \frac{\chi_s' * \chi_i'}{r_{12}} dV \chi_i' \\
&= \sum_j K_j' \chi_i'
\end{aligned}$$

因此得到

$$\left[h + \sum_j (2J_j - K_j) \right] \chi_i' = \left[h' + \sum_j (2J_j' - K_j') \right] \chi_i'$$

即

$$F \chi_i' = F' \chi_i'$$

将此结果代入(3.35)式,并略去一撇得

$$F \chi = \chi \epsilon \quad (3.36)$$

注意(3.36)式中 ϵ 为对角矩阵。也可以把(3.36)式写成方程组,即

$$F \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (3.37)$$

(3.37)式就是我们熟知的本征方程的形式,通常称为Hartree—Fock方程。可见最佳的分子轨道应是Hartree—Fock算符的本征函数,这种形式的分子轨道又称为正则分子轨道。

值得注意的是,(3.37)式仍不同于普通的微分方程,而实际上是微分方程组。因为建立F算符要涉及到全部占据分子轨道,所以通常采用自洽场方法求解。即先设一组轨道 $\chi_1^{(0)}, \chi_2^{(0)}, \dots, \chi_n^{(0)}$,利用它们算出F,然后由(3.37)式求解,得到 $\chi_1^{(1)}, \chi_2^{(1)}, \dots, \chi_n^{(1)}$ 。如果这组解和 $\chi_i^{(0)} (i=1,2,\dots,n)$ 相同,计算也就完成;如果不同,则还需利用 $\chi_i^{(1)} (i=1,2,\dots,n)$ 计算F,再由(3.37)求解,得到 $\chi_i^{(2)} (i=1,2,\dots,n)$,如此反复进行,直到求得的解和代入的相同为止。此时即达到所求得的分子轨道与由这组分子轨道所决定的势场自洽。

利用F的厄米性质不难证明:本征值 ϵ 是实数;本征函数 $\chi_i (i=1,2,\dots,n)$ 构成正交归一化集合。即当 $\epsilon_i \neq \epsilon_j$ 时, χ_i 与 χ_j 正交,而当 ϵ_i 是简并的,简并度为S,可使用Schmidt正交化方法得到正交归一化的S个解: $\chi_{i1}, \chi_{i2}, \dots, \chi_{iS}$ 。

3.4 闭壳层体系的Hartree—Fock—Roothaan方程

对于原子体系,由于原子核所产生的势场具有球对称的特点,应用Hartree—Fock方程(3.37)求解还比较容易,因此,文献中已有很多的多电子原子的Hartree—Fock解。但对于分子体系,它们的核势场不再保持球对称的特点,因而分子轨道的角度 (θ, φ) 部分就远比原子轨道复杂,所以很少直接用(3.37)式计算分子结构。

Roothaan在五十年代初,通过将分子轨道再向基函数展开的方法,建立了闭壳层分子的Hartree—Fock—Roothaan方程(十年以后,他又提出了开壳层体系相应的方程)。

设 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$ 为一组已知的基函数(可以是原子轨道、STO或GTO集合),每一分子轨道 χ_i 可用这组基函数 $\phi_P (P=1, 2, \dots, m)$ 的线性组合来表达,即

$$\chi_i = \sum_P C_{Pi} \phi_P = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m) \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{mi} \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

显而易见,基函数 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$ 的个数必须大于或等于占据分子轨道 $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ 的个数,即 $m \geq n$,才能保证分子轨道 $\chi_i (i=1, 2, \dots, n)$ 的正交归一化性质,否则分子轨道会线性相关。

将分子轨道再向一组基函数展开的方法,实际上是使不同的分子轨道用一组参数 $C_{Pi} (P=1, 2, \dots, m)$ 来标志。这也就是将分子轨道选作线性变分函数,而线性组合系数乃是决定分子轨道形式的变分参量,因而可用线性变分法确定。为此需要给出能量泛函与变分参量间的关系式。

由(3.18)式可知,体系的能量与分子轨道 $\chi_i (i=1, 2, \dots, n)$ 的关系为

$$\begin{aligned} E &= 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \\ &= 2 \sum_i \int \chi_i^* h \chi_i dV + \sum_{i,j} \left[2 \int \chi_i^* J_{ij} \chi_j dV - \int \chi_i^* K_{ij} \chi_j dV \right] \end{aligned}$$

现在需要将分子轨道向另一组基函数展开的关系式(3.38)代入上式,逐项计算如下:

$$\begin{aligned} H_i &= \int \chi_i^* h \chi_i dV \\ &= \sum_{p,q} C_{ip}^* C_{iq} \int \phi_p^* h \phi_q dV \\ &= \sum_{p,q} C_{ip}^* C_{iq} H_{pq} \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\text{式中} \quad H_{pq} = \int \phi_p^* h \phi_q dV \quad (3.40)$$

$$\begin{aligned} \text{此外} \quad J_{ij} &= \int \chi_i^* J_i \chi_j dV \\ &= \sum_{p,q} C_{ip}^* C_{jq} \int \phi_p^* J_i \phi_q dV \\ &= \sum_{p,q} C_{ip}^* C_{jq} (J_i)_{pq} \end{aligned} \quad (3.41 A)$$

$$\text{式中} \quad (J_i)_{pq} = \int \phi_p^* J_i \phi_q dV \quad (3.42 A)$$

显然, J_{ij} 也可表示为

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int \chi_j^* J_i \chi_i dV \\ &= \sum_{p,q} C_{jp}^* C_{iq} \int \phi_p^* J_i \phi_q dV \\ &= \sum_{p,q} C_{jp}^* C_{iq} (J_i)_{pq} \end{aligned} \quad (3.41 B)$$

式中

$$(J_i)_{pq} = \int \phi_p^* J_i \phi_q dV \quad (3.42 B)$$

对于 K_{ij} 我们有

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \int \chi_i (K_j \chi_j) dV \\ &= \iint \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(1) \chi_i(2) dV_1 dV_2 \\ &= \sum_{p,q} C_{ip}^* C_{jq} \iint \phi_p^*(1) \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(1) \phi_q(2) dV_1 dV_2 \\ &= \sum_{p,q} C_{ip}^* C_{jq} (K_j)_{pq} \end{aligned} \quad (3.43 A)$$

其中

$$(K_j)_{pq} = \iint \phi_p^*(1) \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(1) \phi_q(2) dV_1 dV_2 \quad (3.44 A)$$

显然 K_{ij} 也可表示为

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \int \chi_j^* K_i \chi_i dV \\ &= \sum_{p,q} C_{jp}^* C_{iq} (K_i)_{pq} \end{aligned} \quad (3.43 B)$$

其中

$$(K_i)_{pq} = \int \int \phi_p^*(1) X_i^*(2) - \frac{1}{r_{12}} \cdot X_i(1) \phi_q(2) dV_1 dV_2 \quad (3.44 B)$$

如果用矩阵表示, 可令

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= (H_{pq}) \\ \mathbf{J}_i &= (\langle J_i \rangle_{pq}), \quad \mathbf{J}_i = (\langle J_i \rangle_{pq}) \\ \mathbf{K}_i &= ((K_i)_{pq}) \quad \mathbf{K}_i = ((K_i)_{pq}) \\ \mathbf{C}_i &= \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{mi} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

显然, 矩阵 \mathbf{H} , \mathbf{J}_i (\mathbf{J}_i), \mathbf{K}_i (\mathbf{K}_i)都是 m 行 m 列矩阵。于是 H_i , J_{ii} 及 K_{ii} 可表示为

$$H_i = \mathbf{C}_i^+ \mathbf{H} \mathbf{C}_i \quad (3.45)$$

$$J_{ii} = \mathbf{C}_i^+ \mathbf{J}_i \mathbf{C}_i = \mathbf{C}_i^+ \mathbf{J}_i \mathbf{C}_i \quad (3.46)$$

$$K_{ii} = \mathbf{C}_i^+ \mathbf{K}_i \mathbf{C}_i = \mathbf{C}_i^+ \mathbf{K}_i \mathbf{C}_i \quad (3.47)$$

将(3.45)—(3.47)式代入能量 E 的表达式中, 可得能量泛函与变分参量 \mathbf{C} 的关系式, 即

$$E = 2 \sum_i \mathbf{C}_i^+ \mathbf{H} \mathbf{C}_i + \sum_{i,j} \mathbf{C}_i^+ (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \mathbf{C}_j \quad (3.48)$$

现在对(3.48)式作变分运算, 即可得到变动 \mathbf{C}_i ($i=1, 2, 3, \dots, n$)也就是变动分子轨道引起能量泛函的变动关系。注意到矩阵 \mathbf{J}_j 和 \mathbf{K}_j 中也包含有变分参量 \mathbf{C}_j ($j=1, 2, \dots, n$), 则得

$$\begin{aligned} \delta E &= 2 \sum_i \delta \mathbf{C}_i^+ \mathbf{H} \mathbf{C}_i + 2 \sum_i \mathbf{C}_i^+ \mathbf{H} \delta \mathbf{C}_i \\ &+ \sum_{i,j} \delta \mathbf{C}_i^+ (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \mathbf{C}_j + \sum_{i,j} \mathbf{C}_i^+ (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \delta \mathbf{C}_j \\ &+ \sum_{i,j} \mathbf{C}_j^+ \delta (2\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i) \mathbf{C}_i \end{aligned}$$

从(3.46)式和(3.47)式不难得出

$$\mathbf{C}_i^+ \delta (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \mathbf{C}_j = \delta \mathbf{C}_j^+ (2\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i) \mathbf{C}_j + \mathbf{C}_j^+ (2\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i) \delta \mathbf{C}_j$$

于是得

$$\begin{aligned}\delta E = & 2 \sum_i \delta C_i^+ H C_i + \sum_{i,j} \left[\delta C_i^+ (2J_j - K_j) C_i + \delta C_j^+ (2J_i - K_i) C_j \right] \\ & + 2 \sum_i C_i^+ H \delta C_i + \sum_{i,j} \left[C_i^+ (2J_j - K_j) \delta C_i + C_j^+ (2J_i - K_i) \delta C_j \right]\end{aligned}$$

对易上面两个方括号中第二项的*i*和*j* (因为*i*和*j*均为求和指标), 结果分别等于各自的 第一项, 合并后得

$$\begin{aligned}\delta E = & 2 \sum_i \delta C_i^+ \left[H + \sum_j (2J_j - K_j) \right] C_i \\ & + 2 \sum_i C_i^+ \left[H + \sum_j (2J_j - K_j) \right] \delta C_i\end{aligned}\quad (3.49)$$

由于分子轨道必须满足正交归一化条件, 从而可以得到变分约束条件。用基函数 ($\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$) 的线性组合表示分子轨道以后, 分子轨道正交归一化条件

$$\int \chi_i^* \chi_j dV = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n)$$

表示成

$$\begin{aligned}\sum_{p,q} C_{ip}^* C_{qj} \int \phi_p^* \phi_q dV &= \delta_{ij} \\ \sum_{p,q} C_{ip}^* C_{qj} S_{pq} &= \delta_{ij}\end{aligned}\quad (3.50)$$

用矩阵表示时, 令

$$S = (S_{pq})$$

其中

$$S_{pq} = \int \phi_p^* \phi_q dV \quad (3.51)$$

于是(3.50)式可写成

$$C_i^+ S C_j = \delta_{ij} \quad (3.52)$$

$$(i, j = 1, 2, \dots, n)$$

对(3.52)式变分, 得

$$\delta C_i^+ S C_j + C_i^+ S \delta C_j = 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots, n)$$

此式表明 δC_i^+ 与 δC_j 并非完全独立变动, 而必须满足这些条件($i, j = 1, 2, \dots, n$)。按照Lagrange乘因子法, 上式乘以 $(-2\epsilon_{ji})$ 再对*i, j*求和, 得

$$-2 \sum_{i,j} \epsilon_{ji} \delta C_i^+ S C_j - 2 \sum_{i,j} \epsilon_{ji} C_i^+ S \delta C_j = 0$$

对易上式第二求和项的求和指标*i*和*j*, 得

$$-2 \sum_{i,j} \epsilon_{ji} \delta C_i^+ S C_j - 2 \sum_{i,j} \epsilon_{ij} C_j^+ S \delta C_i = 0 \quad (3.53)$$

将(3.49)与(3.53)式相加, 得

$$\begin{aligned}\delta E = & 2 \sum_i \delta C_i^+ \left\{ \left[H + \sum_j (2J_j - K_j) \right] C_i - \sum_j S C_j \epsilon_{ji} \right\} \\ & + 2 \sum_i \left\{ C_i^+ \left[H + \sum_j (2J_j - K_j) \right] - \sum_j \epsilon_{ij} C_j^+ S \right\} \delta C_i\end{aligned}$$

根据变分原理, 需使 E 有极小值, 令 $\delta E = 0$, 则得

$$\left[H + \sum_j (2J_j - K_j) \right] C_i = \sum_j S C_j \epsilon_{ji} \quad (3.54A)$$

$$C_i^+ \left[H + \sum_j (2J_j - K_j) \right] = \sum_j \epsilon_{ij} C_j^+ S \quad (3.54B)$$

将 (3.54B) 式取共轭, 注意到 H, J_j, K_j, S 均为厄米矩阵, 则有

$$\left[H + \sum_j (2J_j - K_j) \right] C_i = \sum_j \epsilon_{ij}^* S C_j \quad (3.54C)$$

从 (3.54A) 式减去 (3.54C) 式, 得

$$\sum_j S C_j (\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij}^*) = 0$$

上式左乘以 C_k^+ , 得

$$\sum_j C_k^+ S C_j (\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij}^*) = 0$$

$$\sum_j \delta_{kj} (\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij}^*) = 0$$

$$\text{得} \quad \epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^* \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (3.55)$$

这说明 (3.54C) 与 (3.54A) 完全相同, 即 (3.54B) 式为 (3.54A) 式的复共轭。因此, 使 E 取极小值的条件为

$$\begin{aligned}\left[H + \sum_j (2J_j - K_j) \right] C_i &= \sum_j S C_j \epsilon_{ji} \\ (i &= 1, 2, \dots, n)\end{aligned} \quad (3.56)$$

定义下列矩阵

$$C = (C_1, C_2, \dots, C_n)$$

$$= \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mn} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{E} = (\epsilon_{ii})$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{H} + \sum_i (2\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i) \quad (3.57)$$

显然, \mathbf{E} 为 n 行 n 列矩阵, \mathbf{F} 为 m 行 m 列矩阵, \mathbf{C} 为 m 行 n 列矩阵。于是 (3.56) 式的 n 个方程可以用一个矩阵方程来表示, 即

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\mathbf{E} \quad (3.58)$$

从 (3.55) 式知, \mathbf{E} 是厄米矩阵, 故存在酉矩阵 \mathbf{U} , 可使 \mathbf{E} 变换成对角矩阵 $\bar{\mathbf{E}}$, 即

$$\mathbf{U}\mathbf{E}\mathbf{U}^{-1} = \bar{\mathbf{E}} \quad (3.59)$$

定义下列变换

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{U} \quad (3.60)$$

需要注意, (3.60) 式定义的酉变换是对分子轨道的变换, 基函数 $\phi_P (P=1, 2, \dots, m)$ 并未改变。将 (3.60) 式代入 (3.58) 式, 有

$$\mathbf{F}\bar{\mathbf{C}}\mathbf{U} = \mathbf{S}\bar{\mathbf{C}}\mathbf{U}\mathbf{E}$$

左乘 \mathbf{U}^{-1} , 并代入 (3.59) 式得

$$\mathbf{F}\bar{\mathbf{C}} = \mathbf{S}\bar{\mathbf{C}}\bar{\mathbf{E}} \quad (3.61)$$

在给定的酉变换下, 由于重叠矩阵只与基函数 $\phi_P (P=1, 2, \dots, m)$ 有关, 显然有

$$\mathbf{S} = \bar{\mathbf{S}}$$

虽然 \mathbf{F} 中包含分子轨道, 但在 3.3 节中已经证明: 在分子轨道酉变换时 \mathbf{F} 是不变的, 即

$$\mathbf{F} = \bar{\mathbf{F}}$$

因此, (3.61) 式可写成

$$\bar{\mathbf{F}}\bar{\mathbf{C}} = \bar{\mathbf{S}}\bar{\mathbf{C}}\bar{\mathbf{E}} \quad (3.62)$$

由于 $\bar{\mathbf{E}}$ 是对角矩阵 (上式中一横可以略去), 所以满足变分原理的分子轨道的最佳选择条件, 是其组合系数满足下列方程组:

$$\mathbf{F}\mathbf{C}_i = \epsilon_i \mathbf{S}\mathbf{C}_i \quad (3.63)$$

$$(i = 1, 2, \dots, n)$$

若省去下标 “ i ”, (3.63) 式则可改写为

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{E}\mathbf{S}\mathbf{C} \quad (3.64)$$

由此可得有非零解 \mathbf{C} 的必要和充分条件是

$$|\mathbf{F} - \mathbf{E}\mathbf{S}| = 0 \quad (3.65)$$

解久期方程 (3.65) 可以求得本征值 ϵ , 对于某一固定的本征值 ϵ , 可以由 (3.64) 求得相应的本征向量 \mathbf{C} 。(3.64) 式就是通常所称的 Hartree—Fock—Roothaan 方程, 简称 Roothaan 方程。Roothaan 方程与 Hartree—Fock 方程不同之点在于, 前者是代数方程,

后者是微分方程。

利用 \mathbf{F} 和 \mathbf{S} 的厄米性质, 同样易于证明: ϵ 是实数; 当 $\epsilon_i \neq \epsilon_j$ 时, $\mathbf{C}_i^* \mathbf{S} \mathbf{C}_j = 0$, 亦即 χ_i 和 χ_j 正交; 当 ϵ_k 简并, 简并度为 S 时, 可以选择 S 个解 $\chi_{k1}, \chi_{k2}, \dots, \chi_{kS}$ 它们构成正交归一化集合。

由于 \mathbf{F} 中含有欲求解的全部本征向量, 故求解Roothaan方程也只能用自洽场方法。但在实际计算中, 用 $\mathbf{C}_i^{(0)} (i=1, 2, \dots, n)$ 代入算得 \mathbf{F} 矩阵, 因为 \mathbf{F} 是 $m \times m$ 阶矩阵, 求解Roothaan方程应得到 m 个本征值 $\epsilon_i^{(1)} (i=1, 2, \dots, m)$ 和相应 m 个本征向量。已知 $m \geq n$, 故在下一次迭代中是从 m 个 $\epsilon_i^{(1)}$ 中选出能量最低者 $\epsilon_i^{(1)} (i=1, 2, \dots, n)$, 用与之相应的本征向量 $\mathbf{C}_i^{(1)} (i=1, 2, \dots, n)$ 计算 \mathbf{F} , 如此迭代, 直到自洽为止。

3.5 开壳层体系的分子轨道

对于含有奇数个电子的分子, 不可能把所有电子均成对地置于相应的分子轨道中, 体系必定有未配对电子, 此时电子体系处于开壳层状态。而具有偶数电子的某些分子也可形成开壳体系, 这是由于存在着简并轨道, 使得分子中电子配对不完全。此外, 分子激发态中的大部分是开壳层组态。因此用量子化学的方法计算开壳层体系是非常重要的。

前已指出, 对于开壳层体系的电子波函数, 为了满足反对称要求和自旋本征函数(对于 S^2 和 S_z 算符)的条件, 有时可以用一个Slater行列式来表达, 但一般而论, 要用多个Slater行列式的线性组合来构造。而用多个Slater行列式的线性组合作为近似波函数去推导Hartree—Fock方程时, 要涉及到双重变分, 数学处理过于复杂。可是, 对于一个开壳层组态的最低能态而言, 至少有一个组分正确自旋函数可以写成单个Slater行列式, 因此通常对开壳层分子作自洽场分子轨道计算, 往往集中于这一组分。

关于开壳层体系的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, 简称RHF法和非限制(Unrestricted) Hartree—Fock方法, 简称UHF法。下面分别对它们作扼要的讨论。

3.5.1 自旋限制的Roothaan方程

所谓“限制”指的是, 限定自旋配对的电子占据同一空间轨道。即是说体系波函数由这样的—个Slater行列构成, 它的 n_1 个轨道均为两个自旋反平行电子占据(闭壳层)而 n_2 个轨道为自旋相同的电子单占据(开壳层), 这时电子体系的波函数为

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n_1 + n_2)!}} D \begin{vmatrix} \chi_1(1)\alpha(1) & \chi_1(2)\beta(2) & \dots \\ \chi_{n_1}(2n_1-1)\alpha(2n_1-1) & \chi_{n_1}(2n_1)\beta(2n_1) & \dots \\ \chi_{n_1+n_2}(2n_1+n_2)\alpha(2n_1+n_2) & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (3.66)$$

此处体系的总电子数 $N = 2n_1 + n_2$, 波函数 Ψ 是算符 S^2 和 S_z 的本征函数, 并且是描写极大多重度 $S = M = n_2/2$ 的状态。限制性Hartree—Fock方法, 就是用(3.66)型波函数进行运算的。

如上所述, 在体系波函数用单个Slater行列式构成时, 体系的能量泛函与空间自旋轨道

的关系表述为 (3.17) 式, 即

$$E = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle \\ = \sum_R \langle \psi_R | \mathbf{H} | \psi_R \rangle + \sum_{R < S} \left[\langle \psi_R \psi_S | \underline{g} | \psi_R \psi_S \rangle - \langle \psi_R \psi_S | \underline{g} | \psi_S \psi_R \rangle \right]$$

将 (3.66) 式给出的开壳层组态代入上式, 并用 k, l 代表闭壳层双占据轨道的指标, 而用 m, n 代表开壳层单占据轨道的指标, 于是有

$$\begin{aligned} & \sum_R \langle \psi_R(1) | h(1) | \psi_R(1) \rangle \\ &= \sum_{k=1}^{n_1} \sum_{S=\alpha, \beta} \langle \chi_k(1) S(1) | h(1) | \chi_k(1) S(1) \rangle \\ & \quad + \sum_{m=n_1+1}^{n_1+n_2} \langle \chi_m(1) \alpha(1) | h(1) | \chi_m(1) \alpha(1) \rangle \\ &= 2 \sum_{k=1}^{n_1} \langle \chi_k | h | \chi_k \rangle + \sum_{m=n_1+1}^{n_1+n_2} \langle \chi_m | h | \chi_m \rangle \\ &= 2 \sum_{k=1}^{n_1} H_k + \sum_{m=n_1+1}^{n_1+n_2} H_m \\ & \quad + \sum_{R < S} \langle \psi_R \psi_S | \underline{g} | \psi_R \psi_S \rangle \\ &= \sum_{k < l}^{n_1} \sum_{\substack{S=\alpha, \beta \\ S'=\alpha, \beta}} \langle \chi_k(1) S(1) \chi_l(2) S'(2) | \underline{g}(1, 2) | \chi_k(1) S(1) \chi_l(2) S'(2) \rangle \\ & \quad + \sum_k^{n_1} \langle \chi_k(1) \alpha(1) \chi_k(2) \beta(2) | \underline{g}(1, 2) | \chi_k(1) \alpha(1) \chi_k(2) \beta(2) \rangle \\ & \quad + \sum_{m < n}^{n_1+n_2} \langle \chi_m(1) \alpha(1) \chi_n(2) \alpha(2) | \underline{g}(1, 2) | \chi_m(1) \alpha(1) \chi_n(2) \alpha(2) \rangle \\ & \quad + \sum_k^{n_1} \sum_{m=n_1+1}^{n_1+n_2} \sum_{S=\alpha, \beta} \langle \chi_k(1) S(1) \chi_m(2) \alpha(2) | \underline{g}(1, 2) | \chi_k(1) S(1) \chi_m(2) \alpha(2) \rangle \\ &= 4 \sum_{k < l}^{n_1} \langle \chi_k \chi_l | \underline{g} | \chi_k \chi_l \rangle + \sum_{k=1}^{n_1} \langle \chi_k \chi_k | \underline{g} | \chi_k \chi_k \rangle \\ & \quad + \sum_{\substack{m, n=n_1+1 \\ (m < n)}}^{n_1+n_2} \langle \chi_m \chi_n | \underline{g} | \chi_m \chi_n \rangle + \sum_{k=1}^{n_1} \sum_{m=n_1+1}^{n_1+n_2} 2 \langle \chi_k \chi_m | \underline{g} | \chi_k \chi_m \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(2 \sum_{k,l=1}^{n_1} J_{kl} - \sum_{k=1}^{n_1} J_{kk} \right) + \frac{1}{2} \sum_{m, n=n_1+1}^{n_1+n_2} J_{mn} + 2 \sum_{k=1}^{n_1} \sum_{m=n_1+1}^{n_1+n_2} J_{km} \\
&\sum_{R < S} \langle \psi_R \psi_S | \hat{g} | \psi_S \psi_R \rangle \\
&= \sum_{k < l}^{n_1} \sum_{S, S'=\alpha, \beta} \langle X_k(1)S(1)X_l(2)S'(2) | \hat{g}(1,2) | X_l(1)S'(1)X_k(2)S(2) \rangle \\
&\quad + \sum_{\substack{m, n=n_1+1 \\ (m < n)}}^{n_1+n_2} \langle X_m(1)\alpha(1)X_n(2)\alpha(2) | \hat{g}(1,2) | X_n(1)\alpha(1)X_m(2)\alpha(2) \rangle \\
&\quad + \sum_{k=1}^{n_1} \sum_{m=n_1+1}^{n_1+n_2} \sum_{S=\alpha, \beta} \langle X_k(1)S(1)X_m(2)\alpha(2) | \hat{g}(1,2) | X_m(1)\alpha(1)X_k(2)S(2) \rangle \\
&= 2 \sum_{k < l}^{n_1} \langle X_k X_l | \hat{g} | X_l X_k \rangle + \sum_{\substack{m, n=n_1+1 \\ (m < n)}}^{n_1+n_2} \langle X_m X_n | \hat{g} | X_n X_m \rangle \\
&\quad + \sum_{k=1}^{n_1} \sum_{m=n_1+1}^{n_1+n_2} \langle X_k X_m | \hat{g} | X_m X_k \rangle \\
&= \left(\sum_{k,l=1}^{n_1} K_{kl} - \sum_{k=1}^{n_1} J_{kk} \right) + \frac{1}{2} \sum_{m, n=n_1+1}^{n_1+n_2} K_{mn} + \sum_{k=1}^{n_1} \sum_{m=n_1+1}^{n_1+n_2} K_{km}
\end{aligned}$$

将这些结果代入上面能量表达式中, 得

$$\begin{aligned}
E = & \left[2 \sum_{k=1}^{n_1} H_k + \sum_{k,l=1}^{n_1} (2J_{kl} - K_{kl}) \right] \\
& + \left[\sum_{m=n_1+1}^{n_1+n_2} H_m + \frac{1}{2} \sum_{m=n_1+1}^{n_1+n_2} (J_{mn} - K_{mn}) \right] \\
& + \sum_{k=1}^{n_1} \sum_{m=n_1+1}^{n_1+n_2} (2J_{km} - K_{km}) \quad (3.67)
\end{aligned}$$

(3.67) 式中, 第一、二个求和项代表闭壳层的能量, 第三、四个求和项代表开壳层的能量, 而第五个求和项代表闭壳层与开壳层之间的相互作用能。

1960年, Roothaan改写了 (3.67) 式的能量表达式, 它可适用于相当大类的体系, 其形式为

$$E = 2 \sum_k H_k + \sum_{k,l} (2J_{kl} - K_{kl}) + f \left\{ 2 \sum_m H_m + f \sum_{m,n} (2aJ_{mn} - bK_{mn}) + 2 \sum_{k,m} (2J_{km} - K_{km}) \right\} \quad (3.68)$$

式中量 f 表征电子占据开壳层的程度， a 和 b 是Roothaan常数^[6]，它们取决于所研究电子体系的具体形式。例如，对于半充满开壳层， $f=1/2$ ， $a=1$ ， $b=2$ 。

现将分子轨道再向一组基函数展开，即

$$\chi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu} = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m) \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{mi} \end{pmatrix}$$

相应地有

$$\chi_i^* = \sum_{\mu} C_{i\mu}^* \phi_{\mu}^* = (C_{i1}^*, C_{i2}^*, \dots, C_{im}^*) \begin{pmatrix} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_m^* \end{pmatrix}$$

为简化表达式，令轨道占据数 $v_1=2$ 和 $v_2=1$ ，并设矩阵元

$$R_{1\nu\mu} = \sum_{i=1}^{n_1} C_{\nu i} C_{i\mu}^* \\ R_{2\nu\mu} = \sum_{i=n_1+1}^{n_1+n_2} C_{\nu i} C_{i\mu}^*$$

于是(3.67)式可表为

$$E = v_1 \sum_{\mu, \nu} R_{1\nu\mu} \langle \phi_{\mu} | H | \phi_{\nu} \rangle + v_2 \sum_{\mu, \nu} R_{2\nu\mu} \langle \phi_{\mu} | h | \phi_{\nu} \rangle \\ + \frac{v_1^2}{2} \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} R_{1\nu\mu} R_{1\sigma\lambda} \left[\langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | g | \phi_{\nu} \phi_{\sigma} \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | g | \phi_{\sigma} \phi_{\nu} \rangle \right] \\ + \frac{v_2^2}{2} \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} R_{2\nu\mu} R_{2\sigma\lambda} \left[\langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | g | \phi_{\nu} \phi_{\sigma} \rangle - \langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | g | \phi_{\sigma} \phi_{\nu} \rangle \right] \\ + v_1 v_2 \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} R_{1\nu\mu} R_{2\sigma\lambda} \left[\langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | g | \phi_{\nu} \phi_{\sigma} \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | g | \phi_{\sigma} \phi_{\nu} \rangle \right]$$

若令矩阵 h ， $G(vR)$ 和 $G'(vR)$ 的矩阵元分别是

$$h_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | h | \phi_{\nu} \rangle$$

$$G(vR)_{\mu\nu} = v \sum_{\lambda, \sigma} R_{\sigma\lambda} \left[\langle \phi_\mu \phi_\lambda | g | \phi_\nu \phi_\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_\mu \phi_\lambda | g | \phi_\sigma \phi_\nu \rangle \right]$$

$$G'(vR)_{\mu\nu} = v \sum_{\lambda, \sigma} R_{\sigma\lambda} \left[\langle \phi_\mu \phi_\lambda | g | \phi_\nu \phi_\sigma \rangle - \langle \phi_\mu \phi_\lambda | g | \phi_\sigma \phi_\nu \rangle \right]$$

则能量表达式可简化为

$$E = v_1 T, R_1 \left(h + \frac{1}{2} G_1 \right) + v_2 T, R_2 \left(h + \frac{1}{2} G_2 \right) \quad (3.69)$$

其中

$$G_1 = G(v_1 R_1) + G(v_2 R_2)$$

$$G_2 = G(v_1 R_1) + G'(v_2 R_2)$$

这里矩阵 $G(vR)$ 描述闭壳层电子相互作用，而 $G'(vR)$ 则描述开壳层电子相互作用。若在 (3.68) 式中将分子轨道向基函数展开，也可得到 (3.69) 式的能量表达式，只不过闭壳层填充数 $v_1 = 2$ 而开壳层的填充数 $v_2 = 2f$ ，以及 $G'(R)$ 表达式中第一项需乘因子 a ，第二项乘因子 $b/2$ 。

用与闭壳层体系相同的方法和步骤，使 (3.69) 式的能量泛函取极小值 ($\delta E = 0$)，就可得到确定分子轨道向基函数展开的系数所满足的方程。当然，变分必须在分子轨道相互正交的条件下进行，并分别对闭壳层和开壳层轨道的展开系数变分。通常，将导出两个 (3.57) 型的 Hartree—Fock 矩阵，对于闭壳层和开壳层分别有

$$\left. \begin{aligned} F_1 &= H_1 + G_1 \\ F_2 &= H_2 + G_2 \end{aligned} \right\} \quad (3.70)$$

还可由不同壳层分子轨道间的正交性条件导得 (3.58) 型方程组，即

$$\left. \begin{aligned} F_1 C_1 &= S C_1 E_1 \\ F_2 C_2 &= S C_2 E_2 \end{aligned} \right\} \quad (3.71)$$

然而，正如 Roothaan 指出的，对于所研究的波函数，可以将两个 (3.71) 型方程统一为一个求本征值和本征向量的方程

$$FC = SCE \quad (3.72)$$

可是，这须按如下公式确定 (3.72) 式中 Hartree—Fock 矩阵

$$F = R_2' F_1 R_2' + R_1' F_2 R_1' + R_3 (v_1 F_1 - v_2 F_2) R_3' \quad (3.73)$$

矩阵 $R_i' = I - R_i$ ($i = 1, 2$)， $R_3' = I - R_1 - R_2$ ，此处 I 为单位矩阵。

把 (3.73) 式改写成与 (3.68) 式相应的形式

$$F = H + 2J_1 - K_1 + 2J_2 - K_2 + RB + BR - B \quad (3.74)$$

这里 $B = 2\alpha J_2 - \beta K_2$ ， $R = R_1 + fR_2$ 。库仑积分和交换积分矩阵的下标 1 和 2 分别对应于闭壳层和开壳层，包含 (3.74) 式定义的 Hartree—Fock 算符方程求解也需要逐次迭代。矩阵

R_1 由 n_1 个闭壳层轨道计算,而 R_2 由 n_2 个开壳层轨道计算。

如此计算的波函数不仅可用于描写极多重度的状态,而且也可用于描写不是所有开壳层轨道都被填充的一些情况。此时,只需改变(3.76)式中的 a, b, f 数值,并不使计算更复杂化。Roothaan已给出了相应于不同情况的这些数值。

3.5.2 自旋非限制的Roothaan方程

在开壳层体系中,由于 α 电子总数不同于 β 电子总数,这两类电子所处的环境是不同的。由于只有相同自旋的电子才有交换作用能,而这种交换作用可使电子具有较低的能量。若我们命定 α 电子的数目多于 β 电子的数目,则每个 α 电子可与较多的其它 α 电子有交换作用,因此在每对电子中, α 电子应比 β 电子的能量低(见图3.1),从而它们的空间分布也应该有差别。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,而这种限制在物理模型上不够合理。因此提出了一种能解除这种限制的、更精确的波函数,使 α 电子和 β 电子分别占据完全独立的两系列空间轨道,这种计算方法即是非限制Hartree—Fock法,简称UHF法。

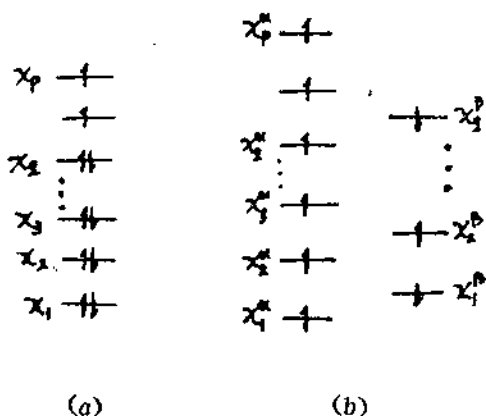


图3.1 自旋限制与非限制电子组态模型

UHF法的基本思想是,将 P 个 α 自旋电子置于分子轨道集合 χ_i^α 中, q 个 β 自旋电子置于分子轨道集合 χ_i^β 中,于是电子体系的波函数为

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(p+q)!}} D \left\{ \chi_1^\alpha (1) \alpha(1) \chi_1^\beta (2) \beta(2) \chi_2^\alpha (3) \alpha(3) \chi_2^\beta (4) \beta(4) \dots \right. \\ \left. \dots \chi_q^\beta (2q) \beta(2q) \chi_{q+1}^\alpha (2q+1) \alpha(2q+1) \dots \chi_{p+q}^\alpha (p+q) \alpha(p+q) \right\} \quad (3.75)$$

因为 α 和 β 自旋电子占据不同的空间轨道,所以,运用(3.75)式的 Ψ 就在某种程度上考虑了不同自旋电子的相关效应。

把(3.75)式代入能量泛函的表达式(3.17),得

$$E = \sum_i^{p+q} H_i + \left(\sum_{i,j}^{p+q} J_{ij} - \sum_{i,j}^P K_{ij}^\alpha - \sum_{i,j}^q K_{ij}^\beta \right) \quad (3.76)$$

其中交换积分分别用分子轨道 χ_i^α 和 χ_i^β 计算。当 $\chi_i^\alpha = \chi_i^\beta$ 和 $p = q$ 时,(3.76)式就还原为闭壳层的情况。

现在,对于分子轨道 χ_i^α 和 χ_i^β 分别向一组已知基函数 $\phi_\mu (\mu = 1, 2, \dots, m)$ 展开

$$\left. \begin{aligned} \chi_i^\alpha &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^\alpha \phi_{\mu} \\ \chi_i^\beta &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^\beta \phi_{\mu} \end{aligned} \right\} \quad (3.77)$$

此时, 系数构成不同的单列矩阵 \mathbf{C}^{α} 与 \mathbf{C}^{β} 。 χ_i^{α} 和 χ_i^{β} 分别是正交归一化集合, 而 χ_i^{α} 与 χ_i^{β} 之间在 (3.75) 式中的自旋因子保证了彼此正交, 因而构成行列式波函数的单电子函数是正交归一化的集合。为了简化表达式, 也可引入 α 和 β 自旋电子的基函数矩阵元 (原子轨道密度矩阵元)

$$\left. \begin{aligned} R_{\nu\mu}^{\alpha} &= \sum_i^p C_{vi}^{\alpha} C_{i\mu}^{\alpha*} \\ R_{\mu\nu}^{\beta} &= \sum_i^q C_{vi}^{\beta} C_{i\mu}^{\beta*} \end{aligned} \right\} \quad (3.78)$$

显然, 电子总密度矩阵元等于二者之和

$$P_{\nu\mu} = R_{\nu\mu}^{\alpha} + R_{\nu\mu}^{\beta} \quad (3.79)$$

而二者之差

$$\rho_{\nu\mu} = R_{\nu\mu}^{\alpha} - R_{\nu\mu}^{\beta} \quad (3.80)$$

就定义为自旋密度矩阵元。

将 χ_i^{α} 和 χ_i^{β} 的展开式 (3.77) 代入 (3.76) 式所含的积分中, 容易得到以基函数 ϕ_{μ} ($\mu = 1, 2, \dots, m$) 表达的能量泛函公式。考虑到 (3.78) 式, 能量 E 可写为

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\mu, \nu} P_{\nu\mu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} \left[P_{\nu\mu} P_{\sigma\lambda} \langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | g | \phi_{\nu} \phi_{\sigma} \rangle - \right. \\ &\quad \left. - (R_{\nu\mu}^{\alpha} R_{\sigma\lambda}^{\alpha} + R_{\nu\mu}^{\beta} R_{\sigma\lambda}^{\beta}) \langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | g | \phi_{\sigma} \phi_{\nu} \rangle \right] \end{aligned} \quad (3.81)$$

相对于 $\mathbf{C}_{\mu}^{\alpha}$ 和 \mathbf{C}_{μ}^{β} 各自对 (3.81) 式求变分, 并取 $\delta E = 0$ 使 (3.81) 式的能量泛函有极小值, 就可导出联立的两套方程组, 由此即可计算分子轨道 χ_i^{α} 和 χ_i^{β} 的能量 ϵ_i^{α} 和 ϵ_i^{β} 及系数 $\mathbf{C}_{\nu i}^{\alpha}$ 和 $\mathbf{C}_{\nu i}^{\beta}$ 。

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^{\alpha} - \epsilon_i^{\alpha} S_{\mu\nu}) C_{\nu i}^{\alpha} &= 0 \\ \sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^{\beta} - \epsilon_i^{\beta} S_{\mu\nu}) C_{\nu i}^{\beta} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.82)$$

($\mu = 1, 2, \dots, m$)

其中自旋为 α 和 β 电子的 Hartree—Fock 算符矩阵元分别为

$$\left. \begin{aligned} F_{\mu\nu}^{\alpha} &= H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda, \sigma} \left[P_{\sigma\lambda} \langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | g | \phi_{\nu} \phi_{\sigma} \rangle - R_{\sigma\lambda}^{\alpha} \langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | g | \phi_{\sigma} \phi_{\nu} \rangle \right] \\ F_{\mu\nu}^{\beta} &= H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda, \sigma} \left[P_{\sigma\lambda} \langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | g | \phi_{\nu} \phi_{\sigma} \rangle - R_{\sigma\lambda}^{\beta} \langle \phi_{\mu} \phi_{\lambda} | g | \phi_{\sigma} \phi_{\nu} \rangle \right] \end{aligned} \right\} \quad (3.83)$$

也可以把 (3.83) 式写成矩阵形式

$$\begin{aligned}
 F^\alpha &= H + G^\alpha \\
 &= H + J(R^\alpha) - K(R^\alpha) + J(R^\beta) \\
 F^\beta &= H + G^\beta \\
 &= H + J(R^\alpha) - K(R^\beta) + J(R^\beta)
 \end{aligned}
 \quad (3.84)$$

与前面讨论的情况一样，(3.82)式也只能用迭代法求解。经迭代求解Roothaan方程，可以得到两个系列分子轨道 χ_i^α 和 χ_i^β 。一般说来， χ_i^α 不会与任何一个 χ_j^β 相等，当电子按能量从低到高的次序填充这两个系列轨道时， α 电子和 β 电子的自旋将不再互相抵消，其差异与分子的磁性相关联。果然，非限制性的计算结果可以给分子磁性以满意的定量解释。

非限制性的计算虽然有较多的优越性，但它也有自身的缺点。它的波函数只是 S_z 的本征函数，本征值 $M = (p - q)/2$ ，但不是 S^2 的本征函数，即不对应于任一个总自旋值，一般称它受到更高多重度的态的“污染”。虽然，原则上可以用投影算符方法除去所有不对应 S 的“污染成分，但这将导致大量计算的困难。在实际计算中往往作为一级近似，忽略这些“污染”，按纯自旋态的近似来处理非限制性波函数。另外，非限制性的轨道数目近似于限制性的轨道数目的两倍，这也导致计算量大增，因而对开壳层体系进行计算有时也用限制性计算方法。

3.6 电离能和激发能

由Hartree—Fock—Roothaan方程解得的分子轨道叫做正则分子轨道。通常也将正则分子轨道简称为分子轨道。本节讨论正则分子轨道的性质。

3.6.1 Koopmans定理

在一级近似下，从分子的某一分子轨道上电离出一个电子所需要的能量称为电离势，它等于该分子轨道能量的负值。这就是Koopmans定理。

设在分子的 χ_k 空间轨道上电离出一个电子，则此中性分子就变成正离子，正离子和中性分子的能量差，就是 χ_k 轨道上电子的电离能或电离势。若中性分子的基态波函数是 ${}^1\Psi_0$ ，它的电子构型是

$$(\chi_1\alpha)(\chi_1\beta)\cdots(\chi_{k-1}\alpha)(\chi_{k-1}\beta)(\chi_k\alpha)(\chi_k\beta)\cdots(\chi_n\alpha)(\chi_n\beta)$$

当一个电子从分子轨道 χ_k 上电离后，正离子的状态为 ${}^2\Psi_k$ ，相应的电子构型是

$$(\chi_1\alpha)(\chi_1\beta)\cdots(\chi_{k-1}\alpha)(\chi_{k-1}\beta) \left\{ \begin{array}{c} (\chi_k\alpha) \\ \text{或} \\ (\chi_k\beta) \end{array} \right\} \cdots (\chi_n\alpha)(\chi_n\beta)$$

如前所述， ${}^1\Psi_0$ 的能量，即分子总能量为

$$E({}^1\Psi_0) = 2 \sum_i^n H_i + \sum_{i,j}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \sum_{i \neq k}^n H_i + 2H_k + \sum_{i, j \neq k}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \\
&\quad + \sum_{i \neq k} 2(2J_{ik} - K_{ik}) + J_{kk}
\end{aligned} \quad (3.85)$$

$^2\Psi_k$ 的能量, 即正离子的能量为

$$E(^2\Psi_k) = 2 \sum_{i \neq k} H_i + H_k + \sum_{i, j \neq k} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{i \neq k} (2J_{ik} - K_{ik}) \quad (3.86)$$

以 (3.65) 式减去 (3.85) 式, 得电离能为

$$\begin{aligned}
E(^2\Psi_k) - E(^1\Psi_0) &= -H_k - \sum_{i \neq k} (2J_{ik} - K_{ik}) - J_{kk} \\
&= - \left[H_k + \sum_k (2J_{ik} - K_{ik}) \right]
\end{aligned} \quad (3.87)$$

现需证明, (3.87) 式右边乃是Hartree—Fock方程或Roothaan方程的第 k 个本征值的负值, 即是相应的分子轨道 χ_k 的轨道能。已知

$$\mathbf{F}\chi_k = \epsilon_k \chi_k$$

即

$$\left[h + \sum_i (2J_i - K_i) \right] \chi_k = \epsilon_k \chi_k$$

上式左乘 χ_k^* 再积分, 得

$$H_k + \sum_i (2J_{ik} - K_{ik}) = \epsilon_k \quad (3.88)$$

若从Roothaan方程出发, 同样有

$$\left[\mathbf{H} + \sum_i (2\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i) \right] \mathbf{C}_k = \epsilon_k \mathbf{S} \mathbf{C}_k$$

此式左乘以 \mathbf{C}_k^* , 则有

$$\mathbf{C}_k^* \mathbf{H} \mathbf{C}_k + \sum_i \mathbf{C}_k^* (2\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i) \mathbf{C}_k = \epsilon_k \mathbf{C}_k^* \mathbf{S} \mathbf{C}_k$$

即

$$H_k + \sum_{i \neq k} (2J_{ik} - K_{ik}) = \epsilon_k$$

这也得到(3.88)式。此外, (3.88) 式与前面从物理解释而定义的单电子轨道能量 (3.19) 式完全一致。

从Koopmans定理的证明不难看出: (i) 分子轨道的性质与是否向基函数展开无关; (ii) 分子轨道能量的负值就等于占据这个分子轨道的电子的电离势 (电离能), 这就赋予了“分子轨道能量”具体的物理意义。一方面可以将理论计算值 ϵ_k 与用光电子能谱实测的电离能相

比较,使分子轨道理论直接经受了实验的检验,而且,分子轨道现已成为光电子能谱的重要理论基础; (iii) 必须指出,在上面对Koopmans定理的推证中,隐含了一个假设条件,这就是当从分子轨道 χ_k 上电离出一个电子后,其余电子的状态没有变化,这称之为“冻结条件”。这一条件是否满足应视实验条件而定,若果迅速电离一个电子,而其余电子来不及“调整”其状态,即是说电离时间比之其余电子“调整”能级的时间短得多,此时电离能就几乎等于 $-\epsilon_k$ 。在一般情况下,电子电离作用的时间与其余电子“调整”能级的时间是可比拟的,离子中电子状态的“调整”将使能量 $E(^2\Psi_R)$ 降低,这种作用称为驰豫效应,这时实际的电离能值就要比计算值 $-\epsilon_k$ 为小。

3.6.2 激发能

分子轨道理论能够很好地解释多种实验结果。除了用Koopmans定理算出的电离能相当接近光电子能谱实验数据外,有关电子激发的激发能计算值也与电子光谱实验数据相当符合。

若闭壳层分子中始态的某一空间轨道 χ_k 上的一个电子受激发到原来未占据空间轨道 χ_u 中,这时,将可能有两种不同的情况。一种情况是 χ_k 和 χ_u 中的电子具有平行自旋,即为三重态 $^3\Psi_{k-u}$; 另一种情况是 χ_k 和 χ_u 中的电子具有反平行自旋,即是单重态 $^1\Psi_{k-u}$ 。

对于三重态,其电子构型是

$$(\chi_1\alpha)(\chi_1\beta)\cdots(\chi_{k-1}\alpha)(\chi_{k-1}\beta) \cdot \left[\begin{array}{c} (\chi_k\alpha)(\chi_u\alpha) \\ \sqrt{\frac{1}{2}} \left[(\chi_k\alpha)(\chi_u\beta) + (\chi_k\beta)(\chi_u\alpha) \right] \\ (\chi_k\beta)(\chi_u\beta) \end{array} \right] \cdot (\chi_{k+1}\alpha)(\chi_{k+1}\beta)\cdots(\chi_n\alpha)(\chi_n\beta)$$

这三个状态具有相同的能量 $E(^3\Psi_{k-u})$, 且

$$\begin{aligned} E(^3\Psi_{k-u}) &= 2 \sum_{i \neq k} H_i + H_k + H_u + \sum_{\substack{i \neq k \\ j \neq k}} (2J_{ij} - K_{ij}) \\ &\quad + \sum_{i \neq k} (2J_{ik} - K_{ik}) + \sum_{i \neq k} (2i_u - K_{iu}) + J_{ku} - K_{ku} \\ &= 2 \sum_i H_i - H_k + H_u + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) - \sum_i (2J_{ik} - K_{ik}) \\ &\quad + \sum_i (2J_{iu} - K_{iu}) - (2J_{ku} - K_{ku}) + J_{ku} - K_{ku} \end{aligned}$$

上式中求和指标是对闭壳层的占据轨道求和。适当合并有关的项并注意到 $E(^1\Psi_0)$ 及分子轨道能量 ϵ_k 和 ϵ_u 的表达式, 上式可改写为

$$E(^3\Psi_{k-u}) = E(^1\Psi_0) + \epsilon_u - \epsilon_k - J_{ku}$$

故

$$E(^3\Psi_{k-u}) - E(^1\Psi_0) = \epsilon_u - \epsilon_k - J_{ku} \quad (3.89)$$

对于单重态 $^1\Psi_{k-v}$, 其电子构型为

$$(\chi_1\alpha)(\chi_1\beta)\cdots(\chi_{k-1}\alpha)(\chi_{k-1}\beta)\cdots\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}\left[(\chi_k\alpha)(\chi_v\beta)-(\chi_k\beta)(\chi_v\alpha)\right]\right\}\cdot$$

$$\cdot(\chi_{k+1}\alpha)(\chi_{k+1}\beta)\cdots(\chi_n\alpha)(\chi_n\beta)$$

它的能量是

$$E(^1\Psi_{k-v}) = 2 \sum_{i \neq k} H_i + H_k + H_v + \sum_{i, j \neq k} (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$+ \sum_{i \neq k} (2J_{ik} - K_{ik}) + \sum_{i \neq k} (2i_v - K_{iv}) + J_{kv} + K_{kv}$$

$$= E(^1\Psi_0) + \epsilon_v - \epsilon_k - J_{kv} + 2K_{kv}$$

此处 K_{kv} 与三重态的能量表示式中 $(-K_{kv})$ 符号相反, 可用三重态的第二个组分($S=1$, $M=0$)与单重态电子构型相比较, 这两个组态的波函数都是两个Slater行列式的线性组合, 以此作严格推演即可得到这一结果。实际上可从直观上看出, 若使这两个组态中的 χ_k 与 χ_v 交换, 其波函数相差一个因子 (-1) 。将上式移项, 得

$$E(^1\Psi_{k-v}) - E(^1\Psi_0) = \epsilon_v - \epsilon_k - J_{kv} + 2K_{kv} \quad (3.90)$$

有时, 将(3.89)与(3.90)式的两个结果合并起来用下式表达

$$^1, ^3\Delta E_v = \epsilon_v - \epsilon_k - (J_{kv} - K_{kv}) \pm K_{kv} \quad (3.91)$$

此处“ \pm ”中的“ $+$ ”对应于单重态, “ $-$ ”则对应于三重态。

根据(3.89)–(3.91)式, 我们可以得到以下结论: (i) 当电子从 χ_k 激发到 χ_v , 激发能不单纯等于两个分子轨道 χ_k 和 χ_v 对应的能量之差 $\epsilon_v - \epsilon_k$, 它同库仑积分 J_{kv} 和交换积分 K_{kv} 有关; (ii) 由于 J_{kv} 和 K_{kv} 为正值, 所以三重态比单重态的能量低, 这符合洪特规则; (iii) 把单重态和三重态的能量看作电子跃迁的能级, 则单重态的能级位于 ϵ_v 之上, 而三重态的能级则位于 ϵ_v 之下, ϵ_v 接近于两者的平均值。因而平均地说(或一级近似的情况下)电子激发能等于跃迁前后两轨道的能量之差。这样, 当然就体现不出跃迁到三重态和单重态时能量上的差异。(iv) 也须指出, 上面对激发能的讨论也用了冻结条件这一近似。因为对激发前后的电子占据轨道的能量和未占据轨道的能量只是由始态一次变分的结果得到, 若分别对始态和终态各用变分法单独计算应更为合理。但冻结近似计算的激发能与光谱实验数据相比较, 还是相当满意的。

3.7 电子相关与多组态自洽场方法

前面所讨论的自洽场方法的物理图象是假定单个电子在原子核和其它电子形成的平均势场中“独立”运动, 所以这考虑了粒子之间对时间平均的相互作用, 但没有考虑电子之间的瞬时相关, 即是说在平均势场中“独立”运动的两个自旋反平行的电子, 有可能在某一瞬时空间的同一体积元出现。由于电子间的Coulomb排斥作用, 这是不可能的, 因此电子实

实际上并不能“独立”地运动。当一个电子处于空间某一点时，则存在这点的紧邻是“禁止”其它电子进入的，每一电子在自己的周围都建立起一个“Coulomb”穴，降低了其它电子靠近它的几率。电子运动的这种彼此关联作用，称为电子相关。单组态自洽场方法没有考虑这种电子相关作用，因而导致相关性误差。即是说，无论怎样仔细选择足够多的基函数来展开分子轨道，但所得到的结果也只能趋近于Hartree—Fock极限，而不能得到体系的精确解。从数学上来看，这反映出双粒子算符不能精确地用某种等效单粒子算符之和来代替的事实。

当然，在Hartree—Fock自洽场方法中，通过波函数必须是反对称函数的限制（即Pauli原理的限制），导致自旋平行的两个电子不可能在空间同一点出现，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为Fermi穴。由此可见，Pauli原理部分地反映了电子之间的相关效应，这正是Hartree—Fock能量稍低于Hartree能量的原因。

单组态自洽场方法没有考虑电子的Coulomb相关，过高地估计了两个电子相互接近的几率，使得算出的电子排斥能偏高。这种电子相关能在体系总能量中占的比例不算大，大约只占0.3—1%，因此“独立”粒子模型（Hartree—Fock方法）就其总能量的相对误差来看应当说是一种相当好的近似。但是，在化学过程中主要涉及能量的差值，相关能的数量级与一般化学过程的反应热或活化能具有相同的数量级。例如，一般分子的总能量的绝对值都大于1000ev，电子相关能的存在使Hartree—Fock能量误差以（1%）计也大于10ev，而通常的化学键能约为5ev。因此，对化学家非常有兴趣的过程，诸如电子激发、反应途径（势能面）和分子离解等，相关误差使Hartree—Fock方法显现出致命弱点，有时甚至定性结论也不正确。因此解决电子相关能问题在量子化学研究中占有重要地位，并成为当前最为活跃的研究领域之一。

对于分子体系，直接计算电子相关能是困难的。目前，用多组态自洽场方法（MC SCF法）也只是对一些最简单体系进行了研究。MC SCF法的主要思想是：允许电子占据不同的轨道，即是说允许电子有不同的组态，因而用一系列Slater行列式的线性组合来表示体系的波函数，即

$$\Psi = a_1 \Phi_1 + a_2 \Phi_2 + a_3 \Phi_3 + \dots \quad (3.92)$$

而且，这些行列式 Φ_1, Φ_2, \dots 构成 Ψ 时，要求 Ψ 具有反对称性质，并满足自旋算符 S^2 和 S_z 的本征函数的条件。写出能量表达式（3.17），为使能最泛函取极小值，必须对（3.92）式 Ψ 的展开系数 a_i 和分子轨道系数 $C_{\mu i}$ （解Roothaan方程需要）同时变分，这种双重变分给计算上带来很大的困难。因此，虽然多组态自洽场方法可以通过组态间的相互作用（变分选优 a_i ）来反映电子相关效应，并且对于小分子的计算也得到了令人鼓舞的结果，然而计算上的困难却限制了这种方法的应用。

除了多组态自洽方法外，还有其它一些计算电子相关能的方法，但它们对于较大分子的计算也是很困难的，这里不一一列举。

参 考 文 献

- [1]. J. A. 波普尔, D. L. 贝弗里奇著, 江元生译, 《分子轨道近似理论方法》, 科学出版社 (1976)
- [2]. 唐敖庆, 杨忠志, 李前树, 《量子化学》, 科学出版社 (1982)
- [3]. 徐光宪, 黎乐民, 王德民, 《量子化学: 基本原理和从头计算法》(中册), 科学出版社, (1985)
- [4]. 王志中, 李向东, 《半经验分子轨道理论与实践》, 科学出版社 (1981)
- [5]. 李俊清, 《量子化学中的 X_α 方法及其应用》, 安徽科学技术出版社 (1984)
- [6]. C. C. Roothaan, Rev. Mod. phys, 32, 179 (1960)

第四章 SCM—DV— X_α 方法及其应用

在介绍SCM—DV— X_α 方法之前，先介绍适用于原子和晶体计算的 X_α 方法和适用于分子计算的SW— X_α 方法。这是因为SCM—DV— X_α 方法是在 X_α 方法基础上发展起来的，它既适用于分子也适用于晶体的计算。

4.1 X_α 方程

X_α 计算方法是Slater在1951年首先提出的^[1]，他将电子交换作用能用其统计平均来近似，从而将Hartree—Fock方程简化为 X_α 方程，此方程广泛应用于原子和晶体结构的计算。

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，为量子化学计算开辟了一条切实可行的新途径。

现在先介绍能量表达式，然后用变分法推出 X_α 方程

4.1.1 能量表达式^[2]

在Born—Oppenheimer近似下，设分子中的电子运动可用受限制的单Slater行列式描述，即

$$\psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \mathcal{D} | u_1(1) u_2(2) \cdots u_N(N) | \quad (4.1)$$

这里， u_k 为空间自旋轨道， N 为电子数，其一级和二级密度矩阵表达式为

$$\rho_1(1; 1') = \sum_k u_k(1) u_k^*(1') \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \rho_2(1, 2; 1', 2') &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \rho_1(1; 1') & \rho_1(1; 2') \\ \rho_1(2; 1') & \rho_1(2; 2') \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \left[\rho_1(1; 1') \rho_1(2; 2') - \rho_1(2; 1') \rho_1(1; 2') \right] \quad (4.3) \end{aligned}$$

而

$$H = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} g(i, j)$$

其中

$$h(i) = -\frac{1}{2} - \frac{1}{r_i} - \sum_p \frac{z_p}{r_{pi}}$$

$$g(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}$$

于是

$$\begin{aligned} E &= \langle H \rangle_T, H\Gamma \\ &= NT, h\Gamma_1 + [N(N-1)/2] T, g\Gamma_2 \\ &= T, h\rho_1 + T, g\rho_2 \end{aligned} \quad (4.4)$$

以 (4.2) 和 (4.3) 式代入 (4.4) 中, 得

$$\begin{aligned} E &= \int_{i'=1} h(1) \rho_1(1; 1') d\tau_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_1(1)\rho_1(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_1(2; 1)\rho_1(1; 2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \sum_i \int u_i^*(1) h(1) u_i(1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_1(1)\rho_1(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \rho_1(1) \left[\frac{2\rho_2(1, 2; 1, 2)}{\rho_1(1)} - \rho_1(2) \right] \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (4.5)$$

其中 $h(1)$ 是单电子能量算符, $\rho_1(1)$ 和 $\rho_1(2)$ 为电子密度分布函数。

令

$$\int \frac{\rho_1(2)}{r_{12}} d\tau_2 = U_s(1)$$

$$\int \left[\frac{2\rho_2(1, 2; 1, 2)}{\rho_1(1)} - \rho_1(2) \right] \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 = U_x(1) \quad (4.6)$$

$$\text{则 } E = \sum_i \int u_i^*(1) h(1) u_i(1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \int \rho_1(1) U_s(1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \int \rho_1(1) U_x(1) d\tau_1 \quad (4.7)$$

式中第二项代表电子间的非交换部分 Coulomb 作用能; 第三项为交换部分 Coulomb 作用能。

(4.6)式定义的 $U_x(1)$ 可以写成

$$U_x(1) = \int \frac{\rho_x(1, 2)}{r_{12}} d\tau_2$$

$$\rho_x(1, 2) = \frac{2\rho_2(1, 2; 1, 2)}{\rho_1(1)} - \rho_1(2)$$

根据 $\rho_x(1, 2)$ 的性质, Slater 进一步假设 $\rho_x(1, 2)$ 可以写为

$$\rho_x(1, 2) = -\rho_1(1) f\left(\frac{r_{12}}{a}\right)$$

函数 f 具有 $f(0) = 1$ 的性质, 其中常数 a 代表交换部分 coulomb 作用能所影响的范围, a 大时, 表示影响的范围大。

由此, 根据 (4.8) 式, 得到

$$-\rho_1(1) \int f\left(\frac{r_{12}}{a}\right) d\tau_2 = -1 \quad (4.9)$$

把原点选择在粒子1的位置上采用球坐标进行积分, 就得到

$$\begin{aligned}\rho_1(1) \int f\left(\frac{r_{12}}{a}\right) d\tau_2 &= 2\rho_1(1) \int f\left(\frac{r}{a}\right) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= 2a^3 \rho_1(1) \int_0^\infty x^2 dx \int f(x) \sin\theta d\theta d\phi\end{aligned}$$

$x = \frac{r}{a}$, 与方向(即 (θ, ϕ))有关, 出现因子2是由于对自旋积分的结果, 将 $f(x)$ 按方向的平均值记为 $\bar{f}(x)$, 则有

$$\rho_1(1) \int f\left(\frac{r_{12}}{a}\right) d\tau_2 = 8\pi a^3 \rho_1(1) \int_0^\infty x^2 \bar{f}(x) dx$$

根据(4.9)式, 上式应该等于1, 从而得到

$$\alpha = \{8\pi\rho_1(1)\}^{-\frac{1}{3}} \frac{1}{\left[\int_0^\infty x^2 \bar{f}(x) dx\right]^{\frac{1}{3}}}$$

代入 $U_s(1)$ 的表达式, 得

$$\begin{aligned}U_s(1) &= \int \frac{\rho_s(1,2)}{r_{12}} d\tau_2 \\ &= -\rho_1(1) \int \frac{f\left(\frac{r_{12}}{a}\right)}{r_{12}} d\tau_2 \\ &= -8\pi a^2 \rho_1(1) \int_0^\infty x \bar{f}(x) dx \\ &= -\{8\pi\rho_1(1)\}^{\frac{1}{3}} \frac{\int_0^\infty x \bar{f}(x) dx}{\left[\int_0^\infty x^2 \bar{f}(x) dx\right]^{\frac{1}{3}}} \\ &= -C\{8\pi\rho_1(1)\}^{\frac{2}{3}}\end{aligned}$$

其中C代表一个常数。Slater将上式取成如下形式:

$$U_{ss}(1) = -\frac{9}{2}\alpha \left[\frac{3}{8\pi}\rho_1(1) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.10)$$

这里用参数 α 作为标记。 α_s 的名称就由此而得。

由以上讨论, 能量表示式(4.7)可写为

$$E = \sum_i \int u_i^*(1) h(1) u_i(1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \int \rho(1) U_e(1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \int \rho(1) U_{ss}(1) d\tau_1 \quad (4.11)$$

式中为了简便起见, 用 $\rho(1)$ 代替 $\rho_1(1)$, 即

$$\rho(1) = \sum_{i(\text{OCC})} u_i^*(1) u_i(1)$$

4.1.2 X_a 方程

现在, 我们用变分法来推求轨道 u 所满足的方程。把总能量 E 对 u_k 变分, 其第二项为

$$\begin{aligned} \delta \left[-\frac{1}{2} \int -\frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right] &= -\frac{1}{2} \int -\frac{\delta u_k^*(1) u_k(1) \rho(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &+ -\frac{1}{2} \int \frac{\rho(1) \delta u_k^*(2) u_k(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + -\frac{1}{2} \int -\frac{\delta u_k(1) u_k^*(1) \rho(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &+ \frac{1}{2} \int -\frac{\rho(1) \delta u_k(2) u_k^*(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int \delta u_k^*(1) U_c(1) u_k(1) d\tau_1 + \int \delta u_k(1) U_c(1) u_k^*(1) d\tau_1 \end{aligned}$$

类似地, 对总能量 E 的表示式中第三项的变分, 应用 (4.11) 式, 容易算出

$$\begin{aligned} \delta \left[\frac{1}{2} \int \rho(1) U_{x_a}(1) d\tau_1 \right] &= -\frac{2}{3} \int \delta u_k^*(1) U_{x_a}(1) u_k(1) d\tau_1 \\ &+ \frac{2}{3} \int \delta u_k(1) U_{x_a}(1) u_k^*(1) d\tau_1 \end{aligned}$$

综合起来, 则得

$$\begin{aligned} \delta E &= \left[\int \delta u_k^* h u_k d\tau + \int \delta u_k^* U_c u_k d\tau + \frac{2}{3} \int \delta u_k^* U_{x_a} u_k d\tau \right] \\ &+ \left[\int \delta u_k h u_k^* d\tau + \int \delta u_k U_c u_k^* d\tau + \frac{2}{3} \int \delta u_k U_{x_a} u_k^* d\tau \right] \end{aligned}$$

的复共轭部分

为了书写简便, 用空括号 $()$ 代表前面已出现的括号的整体。要使求出的轨道满足正交归一化的要求, 即有条件

$$\int u_k^* u_j d\tau = \delta_{kj} \quad (k, j = 1, 2, \dots, N) \quad (4.12)$$

其变分是

$$\int \delta u_k^* u_j d\tau = 0$$

在满足 (4.12) 式的条件下, E 有稳定值的条件, 即为

$$0 = \left\{ \int \delta u_k^* \left(h u_k + U_c u_k + \frac{2}{3} U_{x_a} u_k - \sum_j \lambda_{jk} u_j \right) d\tau \right\} + \left[\int \delta u_k \left(h u_k^* + U_c u_k^* + \frac{2}{3} U_{x_a} u_k^* - \sum_j \lambda_{jk}^* u_j^* \right) d\tau \right] \text{的复共轭部分},$$

其中 λ_{jk} 为 Lagrange 乘因子。由于 δu_k^* 的任意性, 上式右边两部分应分别为零, 即轨道应满足方程

$$h u_k + U_c u_k + \frac{2}{3} U_{x_a} u_k = \sum_j \lambda_{jk} u_j \quad (k = 1, 2, \dots, N) \quad (4.13)$$

将上式写成矩阵形式

$$\mathbf{h} (u_1, u_2, \dots, u_N) = (u_1, u_2, \dots, u_N) \Lambda \quad (4.14)$$

其中 \mathbf{h} 为算符, Λ 为矩阵, 即

$$\mathbf{h} = h + U_c + \frac{2}{3} U_{\alpha}$$

$$\Lambda_{jk} = \lambda_{jk}$$

Λ 是 Hermite 矩阵, 设酉矩阵 V 将矩阵 Λ 对角化, 即

$$V^+ \Lambda V = \epsilon$$

ϵ 为对角矩阵, 利用 $V^+ V = V^{-1} V = I$ 的性质, (4.14) 可写成

$$\mathbf{h} (u_1, u_2, \dots, u_N) = (u_1, u_2, \dots, u_N) V \epsilon V^+$$

从而有

$$\mathbf{h} (u_1, u_2, \dots, u_N) V = (u_1, u_2, \dots, u_N) V \epsilon$$

$$\mathbf{h} (u_1', u_2', \dots, u_N') = (u_1', u_2', \dots, u_N') \epsilon$$

其中

$$(u_1', u_2', \dots, u_N) = (u_1, u_2, \dots, u_N) V$$

因此

$$\mathbf{h} u_k' = \epsilon_k u_k' \quad (4.15)$$

由于密度函数

$$\rho = \sum_i u_i^* u_i = \sum_i u_i'^* u_i'$$

在酉变换下是不变的, 从而将 \mathbf{h} 中的 u_i 代换成相应的 u_i' , 方程 (4.15) 仍然成立。为了方便去掉 “, ”, 就得到轨道满足的方程

$$h u_k + U_c u_k + \frac{2}{3} U_{\alpha} u_k = \epsilon_k u_k \quad (4.16)$$

这就是自旋限制的 x_α 方程。有些文献写成

$$h u_k + V_c u_k + V_{\alpha} u_k = \epsilon_k u_k \quad (4.16')$$

其中

$$V_c = U_c$$

$$V_{\alpha} = \frac{2}{3} U_{\alpha} = -3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{\frac{1}{2}}$$

x_α 方程也须用自洽场的方法来求解, 因为 V_c 和 V_{α} 与轨道有关。

如果自旋不受限制, 即自旋不同的两个电子 (自旋限制时采用同一空轨道) 可以采用不同的空间轨道, 由于交换作用能只有自旋相同的电子有贡献, x_α 方程将成为

$$h u_{k\uparrow} + V_c u_{k\uparrow} + V_{\alpha} u_{k\uparrow} = \epsilon_{k\uparrow} u_{k\uparrow} \quad (4.17)$$

式中 $u_{k\uparrow}$ 表示自旋向上的轨道, $\epsilon_{k\uparrow}$ 表示自旋向上的轨道能量。

$$V_{\alpha\uparrow} = -3\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow} \right)^{\frac{1}{2}}$$

其中

$$\rho_{\uparrow} = \sum_k u_{k\uparrow}^* u_{k\uparrow}$$

ρ_{\uparrow} 为自旋向上的电子密度。对自旋向下有完全相应的方程。这就是自旋非限制的 x_{α} 方程，可用来计算 Ni, Fe 等顺磁性的原子结构。

4.2 X_{α} 方程的性质

4.2.1 分子轨道能量

由 (4.16) 式可得到分子轨道能量。因为

$$h u_k + U_c u_k + \frac{2}{3} U_{x_{\alpha}} u_k = \epsilon_k u_k$$

用 $\langle u_k |$ 乘上式，得

$$\langle u_k | h | u_k \rangle + \langle u_k | U_c | u_k \rangle + \frac{2}{3} \langle u_k | U_{x_{\alpha}} | u_k \rangle = \epsilon_k$$

又电子密度

$$\rho = \sum_i n_i u_i^* u_i$$

n_i 为占据轨道 u_i 中的电子数。电子的总能量

$$E = \sum_i n_i \langle u_i | h | u_i \rangle + \frac{1}{2} \int \rho(1) U_c(1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \int \rho(1) U_{x_{\alpha}}(1) d\tau_1$$

与 n_i 有关。将 n_k 作为变量，求偏微商，注意到 U_c 和 $U_{x_{\alpha}}$ 中通过 ρ 也包含 n_k ，由此可以得到

$$\frac{\partial E}{\partial n_k} = \langle u_k | h | u_k \rangle + \langle u_k | U_c | u_k \rangle + \frac{2}{3} \langle u_k | U_{x_{\alpha}} | u_k \rangle$$

从而

$$\frac{\partial E}{\partial n_k} = \epsilon_k \quad (4.18)$$

这个公式很重要，由此可定义过渡态和轨道电负性。

4.2.2 过渡态

对于从头算和其它半经验方法，如 EHMO、CNDO 等，电离能等于分子轨道能量的负值，亦即

$$-I_k = \epsilon_k$$

这称为 Koopman 定理，它用下式证明：

$$-I_k = E(n_k = 1) - E(n_k = 0) = \epsilon_k$$

证明过程中，假定在电离过程中，其它电子都冻结在原有轨道。但这条定理对 x_{α} 方法不适用，因为

$$\begin{aligned} -I_k &= E_{x_{\alpha}}(n_k = 1) - E_{x_{\alpha}}(n_k = 0) \\ &= \langle u_k | h | u_k \rangle + \langle u_k | U_c | u_k \rangle + \langle u_k | U_{x_{\alpha}} | u_k \rangle \\ &= \epsilon_k + 1/3 \langle u_k | U_{x_{\alpha}} | u_k \rangle \end{aligned} \quad (4.19)$$

然而, 我们可用过渡态计算电离能, 将上式对假想的 $n_k = \frac{1}{2}$ 进行 Taylor 级数展开, 则得

$$\begin{aligned}
 -I_k &= E_{x\alpha}(n_k=1) - E_{x\alpha}(n_k=0) \\
 &= \left[E_{x\alpha}\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} \frac{\partial E_{x\alpha}}{\partial n_k} \left(\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2!} \left(\frac{1}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 E_{x\alpha}}{\partial n_k^2} \left(\frac{1}{2}\right) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{3!} \left(\frac{1}{2}\right)^3 \frac{\partial^3 E_{x\alpha}}{\partial n_k^3} \left(\frac{1}{2}\right) + \dots \right] - \left[E_{x\alpha}\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} \frac{\partial E_{x\alpha}}{\partial n_k} \left(\frac{1}{2}\right) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2!} \left(\frac{1}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 E_{x\alpha}}{\partial n_k^2} \left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{3!} \left(\frac{1}{2}\right)^3 \frac{\partial^3 E_{x\alpha}}{\partial n_k^3} \left(\frac{1}{2}\right) + \dots \right] \\
 &= \frac{\partial E_{x\alpha}}{\partial n_k} \left(\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{24} \frac{\partial^3 E_{x\alpha}}{\partial n_k^3} \left(\frac{1}{2}\right) + \dots \\
 &= \epsilon_k \left(n_k = \frac{1}{2} \right) \quad (4.20)
 \end{aligned}$$

这里的 $\epsilon_k(n_k=1/2)$, 不是原来状态的分子轨道能量, 而是当半个电子被取走、半个电子留在 u_k 时的分子轨道能量, 这种中间状态, 称为过渡态。这种处理自动包含了弛豫效应, 是对 Koopman 定理中“其它电子都冻结在原有轨道”的近似的某种校正, 因此更接近实验值。

用同样方法可以证明: 当一个电子由 u_k 轨道跃迁到 u_i 时, 其激发能等于过渡态 (半个电子在 u_k , 半个电子在 u_i) 的两个分子轨道能量之差, 亦即

$$\Delta E = \epsilon_i - \epsilon_k \quad (4.21)$$

4.2.3 x_α 方法中的 Virial 定理^[3]

对于薛定谔方程, Virial 定理成立, 即动能与势能之比为 $-1/2$, (见 1.45 式)。在 x_α 方法中, 如果体系的 α 是常数, 则 Virial 定理也成立, 现证明如下:

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

$$u_i(1) = \lambda^{(3/2)} u_i'(\lambda x_1, \lambda y_1, \lambda z_1, \lambda X_1, \lambda Y_1, \lambda Z_1, \dots, \lambda x_p, \dots) \quad (4.22)$$

式中 $\lambda^{(3/2)}$ 是归一化常数, 因为

$$\begin{aligned}
 \int u_i^*(1) u_i(1) d\tau_1 &= 1 = \lambda^3 \int u_i'^*(1) u_i'(1) d\tau_1 \\
 &= \int u_i'^*(\lambda x_1, \dots) u_i'(\lambda x_1, \dots) d(\lambda x_1) d(\lambda y_1) d(\lambda z_1)
 \end{aligned}$$

应用 (4.22) 式, 得

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

因而,当坐标标度改变时,电子体系的总动能可写成

$$\langle T \rangle = \lambda^2 T'(\lambda X_1, \lambda Y_1, \dots, \lambda X_p, \dots) \quad (4.23)$$

应用(4.22)式,则电子间的Coulomb相互作用能含有如下一些项:

$$\int u_i^*(1) u_i(1) u_j^*(2) u_j(2) \frac{2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \lambda \int u_i'^*(\lambda x_1, \dots) u_i'(\lambda x_1, \dots) u_j'^*(\lambda x_2, \dots) \\ \times u_j'(\lambda x_2, \dots) \cdot \frac{2}{\lambda r_{12}} d(\lambda x_1) d(\lambda y_1) d(\lambda z_1)$$

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 λ 。其电子间的 x_α 交换能含有如下一些项:

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

由此可见,坐标标度的改变,在各项势能中都含有因子 λ ,因此总势能可以写成

$$\langle V \rangle = \lambda V'(\lambda X_1, \lambda Y_1, \dots, \lambda X_p, \dots) \quad (4.24)$$

由(4.23)和(4.24)式,可得体系的总能量

$$E_{x\alpha} = \lambda^2 T'(\lambda X_1, \lambda Y, \dots, \lambda X_p, \dots) + \lambda V'(\lambda X_1, \lambda Y_1, \dots, \lambda X_p, \dots) \quad (4.25)$$

由(4.25)式,得

$$-\frac{\partial E_{x\alpha}}{\partial X_p} = \lambda^3 \frac{\partial}{\partial(\lambda X_p)} T'(\lambda X_1, \lambda Y_1, \dots, \lambda X_p) \\ + \lambda^2 \frac{\partial}{\partial(\lambda X_p)} V'(\lambda X_1, \lambda Y_1, \dots, \lambda X_p, \dots) \quad (4.26)$$

$$-\frac{\partial E_{x\alpha}}{\partial \lambda} = 2\lambda T'(\lambda X_1, \dots) + \lambda^2 \sum_p X_p \frac{\partial}{\partial(\lambda X_p)} T'(\lambda X_1, \dots) \\ + V'(\lambda X_1, \dots) + \lambda \sum_p X_p \frac{\partial}{\partial(\lambda X_p)} V'(\lambda X_1, \dots)$$

根据(4.26)式,可把上式变为

$$\frac{\partial E_{x\alpha}}{\partial \lambda} = 2\lambda T' + V' + \frac{1}{\lambda} \sum_p X_p \frac{\partial E_{x\alpha}}{\partial X_p} \quad (4.27)$$

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

$$-\frac{\partial E_{x\alpha}}{\partial \lambda} = 0 \quad (4.28)$$

当体系平衡时,有

$$-\frac{\partial E_{x\alpha}}{\partial X_p} = 0 \quad (4.29)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{令 } \lambda=1, \text{ 得} \\ \langle T \rangle = T' \\ \langle V \rangle = V' \end{aligned} \right\} \quad (4.30)$$

将 (4.27) 式、(4.28) 式、(4.29) 式代入到 (4.27) 式中, 得

$$\langle T \rangle = -1/2 \langle V \rangle$$

这就是Virial定理。可以利用总能量 E_{x_0} 把Virial定理写成等价的形式。因为

$$\langle T \rangle + \langle V \rangle = E_{x_0}$$

结合以上两式, 得

$$\langle T \rangle = -E_{x_0}$$

在 x_0 方法中, 由于Virial定理成立, 故可利用它来检验计算总果的可靠性。

4.3 多重散射 X_α 方法

由于原子具有球对称性, 晶体具有空间周期性, 这使原子和晶体的 x_0 方程易于求解, 而分子有多个核, 只有点群对称性, 使 x_0 方程长期不能用于分子。自1965年以来, 经Slater建议后由Johnson发展了多重散射 x_0 方法, 才开始用来计算分子结构。

4.3.1 muffin—tin近似

用 x_0 方法计算多原子体系的核心问题是求解 x_0 方程 (4.16), 即

$$hu_k + U_0 u_k + \frac{2}{3} U_{x_0} u_k = \epsilon_k u_k$$

以得到能量本征值 ϵ_k 和分子轨道 u_k 。在多原子体系中, 势场不是球对称的, 这给解 x_0 方程带来了困难。为了能用 x_0 方法处理多原子体系, 须引进新的近似。

多重散射 x_0 方法是在交换势的统计平均近似的基础上, 又引进了muffin—tin近似。muffin—tin近似是人为的把分子划分为三个区域: 原子内区 I、原子间区 II 和原子外区 III, 见图(4.1)所示。原子内区是围绕每一个原子作一个适当的圆球, 最邻近的这些圆球彼此相切。再作一个包含所有原子内区的大球体, 它以外的区域称为原子外区, 而原子内区和原子外区间的区域是原子间区。

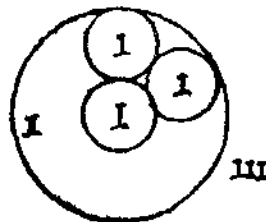


图 4.1

在各个区域中, 对势能作如下近似: 在 I 区的每一个原球内, 将势能对以球心为原点的方向 θ, ϕ 作平均, 得到的仅是 r 的函数, 具有球对称性; 在 II 区, 作类似于 I 区的近似, 对方位进行平均, 使其具有球对称性; 而在 III 区, 将势能对整个体积积分并求平均, 作为常数。

根据 x_0 方程, 分别对三个区域求解, 利用边界条件可以得到久期方程, 从而求得分子轨道和能级, 下面分别加以介绍。

4.3.2 I 区和 II 区的解

在 I 区的第 j 个球内, 势能是球对称的, x_0 方程取

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_I(r) \right] \psi_I^j = E \psi_I^j$$

的形式, 其中 $V^j(r)$ 是球平均势能, ψ_j^j 标记 I 区第 j 个球内对应能量 E 的分子轨道。由球对称性, 一般解可以写成为

$$\psi_j^j = \sum_L C_L^j R_L^j(r_j, E) Y_L(r_j) \quad (4.31)$$

C_L^j 为待定系数, $Y_L(r_j)$ 为实球函数, $L = (l, \mu)$, μ 有 $2l+1$ 个分枝。径向部分 $R_L^j(r_j, E)$

满足方程

$$\left[-\frac{1}{2} - \frac{1}{r^2} - \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^j(r) - E \right] R_L^j(r, E) = 0 \quad (4.32)$$

对 II 区, 类似于 I 区, x_0 方程为

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V^0(r) \right] \psi_{\text{III}}^0 = E \psi_{\text{III}}^0$$

解的一般表达式为

$$\psi_{\text{III}}^0 = \sum_L C_L^0 R_L^0(r_0, E) Y_L(r_0) \quad (4.33)$$

$R_L^0(r_0, E)$ 满足方程

$$\left[-\frac{1}{2} - \frac{1}{r^2} - \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^0(r) - E \right] R_L^0(r, E) = 0 \quad (4.34)$$

ψ_I^j 和 ψ_{III}^0 用数值方法求解, ψ_I^j 是从球 j 的原点往外推, ψ_{III}^0 是由无穷远处往里推。

4.3.3 II 区的解

由于 II 区的解所适合的微分方程为

$$(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V - E) \psi_{\text{II}} = 0$$

如 $E < V$, 令

$$ik = \sqrt{2(E - V)}$$

上式化为

$$(\nabla^2 + (ik)^2) \psi_{\text{II}} = 0$$

此方程的解的形式可取为

$$i_l(kr) Y_L(r), \quad K_l^{(1)}(kr) Y_L(r)$$

它们都是实函数, $i_l(kr)$ 在原点趋于零, 它为虚宗量的球 Bessel 函数。 $K_l^{(1)}(kr)$ 在原点趋于无穷大, 它为虚宗量的 Hankel 函数, 两者当 r 很大时都趋于零 [2]。如选取球 j 的中心为原点, 显然 II 区的一般解可写为

$$\psi_{\text{II}} = \sum_L B_L^j i_l(kr_j) Y_L(r_j) + \sum_L A_L^j K_l^{(1)}(kr_j) Y_L(r_j) \quad (4.35)$$

上式中右端第一项为入射波, 随 r_i 变小而减弱, 第二项为散射波, 随 r_i 减小而增强。入射波由其它球散射而来, 因此

$$\sum_L B_L^i i_L(kr_i) Y_L(r_i) = \sum_{j' (\neq j)} A_L^{j'} K_L^{(1)}(kr_{j'}) Y_L(r_{j'}) + A_L^0 i_L(kr_0) Y_L(r_0) \quad (4.36)$$

上式中第一项为其它原子球的散射波, 第二项为外球进入第 j 个球的射波。

如图4.2所示, 向量间具有关系式

$$r_{j'} = r_j - R_{jj'}$$

利用平面波和球面波的展开公式 (4.37) 和 (4.38) (2)

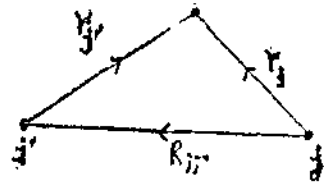


图 4.2

$$i_L(k|r_2 - r_1|) Y_L(r_2 - r_1) = 4\pi \sum_{L'} (-1)^{l'+l} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') i_{l'}(kr_2) Y_{L'}(r_2) i_{l''}(kr_1) Y_{L''}(r_1) \quad (4.37)$$

$$K_L^{(1)}(k|r_2 - r_1|) Y_L(r_2 - r_1) = 4\pi \sum_{L'} (-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') K_{l''}^{(1)}(kr_1) Y_{L''}(r_1) i_{l'}(kr_2) Y_{L'}(r_2) \quad (4.38)$$

则有

$$K_L^{(1)}(kr_{j'}) Y_L(r_{j'}) = K_L^{(1)}(k|r_j - R_{jj'}|) Y_L(r_j - R_{jj'})$$

$$= 4\pi \sum_{L'} (-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') K_{l''}^{(1)}(kR_{jj'}) Y_{L''}(R_{jj'}) i_{l'}(kr_j) Y_{L'}(r_j) \quad (r_j < R_{jj'})$$

$$i_L(kr_0) Y_L(r_0) = i_L(k|r_j - R_{j0}|) Y_L(r_j - R_{j0})$$

$$= 4\pi \sum_{L'} (-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') i_{l''}(kR_{j0}) Y_{L''}(R_{j0}) i_{l'}(kr_j) Y_{L'}(r_j)$$

代入 (4.38) 式, 比较两边 $i_L(kr_j) Y_L(r_j)$ 的系数, 就会得到关系式

$$B_L^i = \sum_{j, L'} G_{LL'}^{jj'} A_{L'}^{j'} + \sum_{L'} S_{LL'}^{j0} A_{L'}^0 \quad (4.39)$$

$$\text{式中 } G_{LL'}^{jj'} = (1 - \delta_{jj'}) 4\pi (-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') K_{l''}^{(1)}(kR_{jj'}) Y_{L''}(R_{jj'}) \quad (4.40)$$

$$S_{LL'}^{j0} = 4\pi (-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') i_{l''}(kR_{j0}) Y_{L''}(R_{j0}) \quad (4.41)$$

(4.35) 和 (4.39) 式对所有原子球都成立。

如以外球中心为原点, ψ_{II} 的一般解可写为

$$\psi_{II} = \sum_L B_L^0 K_L^{(1)}(kr_0) Y_L(r_0) + \sum_L A_L^j i_L(kr_0) Y_L(r_0) \quad (4.42)$$

第一项为入射波, 第二项为散射波。

根据入射波和散射波的物理意义, 入射波应等于所有原子内球的散射波, 即

$$\sum_L B_L^0 K_L^{(1)}(kr_0) Y_L(r_0) = \sum_{j'} \sum_L A_{j'}^{L'} K_{L'}^{(1)}(kr_{j'}) Y_{L'}(r_{j'}) \quad (4.43)$$

如图(4.3)所示, 向量间有关系式

$$r_{j'} = r_0 - R_{0j'}$$

把 $K_{L'}^{(1)}(kr_{j'}) Y_{L'}(r_{j'})$ 用 (4.38) 式来展开, 得

$$K_{L'}^{(1)}(kr_{j'}) Y_{L'}(r_{j'}) = 4\pi \sum_{L''} (-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_{L''}''(L, L') K_{L''}^{(1)}(kr_0) \quad [4] 4.3$$

$$Y_{L''}''(r_0) i_{L'}'(kR_{0j'}) Y_{L'}(R_{0j'}) \quad (r_0 > R_{0j'})$$

代入 (4.43) 式, 比较系数, 就可得到类似 (4.39) 式的关系式

$$B_L^0 = \sum_{j', L'} S_{LL'}^{0j'} A_{L'}^{j'} \quad (4.44)$$

其中

$$S_{LL'}^{0j'} = 4\pi (-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_{L''}''(L, L') i_{L''}(kR_{0j'}) Y_{L''}(R_{0j'}) \quad (4.45)$$

I 区的解, 有多种表达式, 可以选取任一球心为原点, 所得到的 ψ_{II} 都是等价的。

4.3.4 久期方程

x_a 方程为

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V \right] \psi = E \psi$$

势能 V 在 **I** 区、**II** 区和 **III** 区分别采取不同的形式, 相应的普遍解为

$$\psi_j^I = \sum_L C_L^j R_L^j(r_j, E) Y_L(r_j) \quad (\text{对于第 } j \text{ 个球})$$

$$\psi_{II} = \sum_L B_L^j i_L(kr_j) Y_L(r_j) + \sum_L A_L^j K_L^{(1)}(kr_j) Y_L(r_j)$$

(以第 j 个球中心为原点的解)

$$\psi_{II} = \sum_L B_L^0 K_L^{(1)}(kr_0) Y_L(r_0) + \sum_L A_L^0 i_L(kr_0) Y_L(r_0)$$

(以外球中心为原点的解)

$$\psi_{\text{int}} = \sum_L C_L^0 R_L^0(r_0, E) Y_L(r_0)$$

在每一个球面, 都要满足边界条件, 即波函数及其一阶微商均要连续, 例如, 对于第 j 个球面, 边界条件为

$$C_L^j R_L^j(b_j, E) = B_L^j i_l(kb_j) + A_L^j K_l^{(1)}(kb_j)$$

$$C_L^j \frac{dR_L^j}{dr} = B_L^j \frac{di_l}{dr} + A_L^j \frac{dk_l^{(1)}}{dr} \quad (r = b_j)$$

其中 b_j 代表第 j 个原子球的半径。将前两式相除, 消去 C_L^j 就得到 A_L^j 与 B_L^j 之间的关系式

$$A_L^j = t_L^j(E) B_L^j \quad (4.46)$$

式中

$$t_L^j(E) = - \frac{\left[i_l(kb_j), R_L^j(b_j, E) \right]}{\left[K_L^{(1)}(kb_j), R_L^j(b_j, E) \right]}$$

符号 $[\quad]$ 定义为

$$[F(x), G(x)] = F(x) \frac{dG(x)}{dx} - G(x) \frac{dF(x)}{dx}$$

在外球表面满足的边界条件为

$$C_L^0 R_L^0(b_0, E) = B_L^0 K_l^{(1)}(kb_0) + A_L^0 i_l(kb_0)$$

$$C_L^0 \frac{dR_L^0}{dr} = B_L^0 \frac{dk_l^{(1)}}{dr} + A_L^0 \frac{di_l}{dr} \quad (r = b_0)$$

b_0 为外球的半径, 由此得到

$$A_L^0 = t_L^0(E) B_L^0 \quad (4.47)$$

其中

$$t_L^0(E) = - \frac{\left[K_l^{(1)}(kb_0), R_L^0(b_0, E) \right]}{\left[i_l(kb_0), R_L^0(b_0, E) \right]}$$

将 (4.39) 和 (4.44) 分别代入 (4.46) 和 (4.47), 就得到 A_L^j 和 A_L^0 应满足的方程

$$t_L^j(E)^{-1} A_L^j - \sum_i \sum_{L'} G_{LL'}^{ij'}(E) A_{L'}^{i'} - \sum_{L'} S_{LL'}^{j0'}(E) A_{L'}^0 = 0$$

$$t_L^0(E)^{-1} A_L^0 - \sum_i \sum_{L'} S_{LL'}^{0i'}(E) A_{L'}^{i'} = 0$$

如果定义

$$\left[T^{-1}(E) \right]_{LL'}^{ii'} = \delta_{ii'} \delta_{LL'} \left[t_L^i(E) \right]^{-1} - G_{LL'}^{ii'}(E)$$

则上两式化为

$$\begin{aligned} \sum_{j'} \sum_{L'} \left[T^{-1}(E) \right]_{LL'}^{ii'} A_{L'}^{j'} - \sum_{L'} S_{LL'}^{i0}(E) A_{L'}^0 &= 0 \\ - \sum_{j'} \sum_{L'} S_{LL'}^{0j'}(E) A_{L'}^{j'} + \sum_{L'} \left[T_L^0(E) \right]^{-1} \delta_{LL'} A_{L'}^0 &= 0 \end{aligned} \quad (4.48)$$

(4.48) 式为多重散射 χ_s 方法系数所满足的方程组, 由此得到久期方程

$$\begin{vmatrix} \left[T^{-1}(E) \right]_{LL'}^{ii'} & -S_{LL'}^{i0}(E) \\ -S_{LL'}^{0j'}(E) & \delta_{LL'} \left[t_L^0(E) \right]^{-1} \end{vmatrix} = 0 \quad (4.49)$$

久期行列式的矩阵元与E有关, 因此解较为复杂, 求解这个方程, 就会得到分子轨道的能量E。

4.3.5 分子轨道

由边界条件, 容易看到 A_L^i 与 C_L^i 之间的关系式

$$A_L^i = C_L^i \frac{\left[i_l(kb_i), R_l^i(b_i, E) \right]}{\left[i_l(kb_i), E_l^{(1)}(kb_i) \right]} = (-1)^{l+1} kb_i^2 \left[i_l(kb_i, E) \right] C_L^i \quad (4.50)$$

$$A_L^0 = C_L^0 \frac{\left[R_L^0(b_0, E), K_l^{(1)}(kb_0) \right]}{\left[i_l(kb_0), K_l^{(1)}(kb_0) \right]} = (-1)^{l+1} kb_0^2 \left[R_l^0(b_0, E), K_l^{(1)}(kb_0) \right] C_L^0 \quad (4.51)$$

由久期方程 (4.49) 和 (4.48) 式可以求出 A_L^i 和 A_L^0 , 由关系式 (4.46) 和 (4.47) 可求出 B_L^i 和 B_L^0 , 由上面二式又可求出 C_L^i 和 C_L^0 , 从而 $\psi_I(E)$, $\psi_{II}(E)$ 和 $\psi_{III}^0(E)$ 就完全确定了。对应能量E的分子轨道表示为

$$\psi(E) = \sum_j \psi_I^j(E) + \psi_{II}(E) + \psi_{III}^0(E)$$

每一部分各在自己的区域中有定义。

上面对于 $E < V$ (在 I 区) 的情况作了详细的处理。下面对于 $E > V$ 的情况, 定义

$$K = \sqrt{E - V}$$

前面讨论中的 $i_l(kr)$ 和 $K_l^{(1)}(kr)$ 需要分别用 $j_l(kr)$ 和 $n_l(kr)$ 替代, $n_l(kr)$ 为球 Neumann 函数。系数所满足的方程和久期行列式仍以 (4.48) 和 (4.49) 式表示, 但是

$$C_{LL'}^{j'j}(E) = (1 - \delta_{jj'}) 4\pi i^{l'-l} \sum_{L''} i^{-l''} I_{L''}(L, L') n_{l''}(kR_{ij'}) Y_{L''}(R_{ij'})$$

$$S_{LL'}^{j'j}(E) = 4\pi i^{l'-l} \sum_{L''} i^{-l''} I_{L''}(L, L') j_{l''}(kR_{jc}) Y_{L''}(R_{jc})$$

$$t_L^j(E) = - \frac{\left[j_l(kb_j), R_l^j(b_j, E) \right]}{\left[n_l(kb_j), R_l^j(b_j, E) \right]}$$

$$t_L^0(E) = - \frac{\left[(kb_0), R_L^0(b_0, E) \right]}{\left[j_l(kb_0), R_L^0(b_0, E) \right]}$$

系数 A_L^j , A_L^0 和 C_L^j , C_L^0 的关系为

$$A_L^j = Kb_j^2 \left[j_l(kb_j), R_l^j(b_j, E) \right] C_L^j$$

$$A_L^0 = kb_0^2 \left[R_L^0(b_0, E), n_l(kb_0) \right] C_L^0$$

至此, 我们介绍了多重散射 χ_α 方法的基本原理, 它的优点是计算机时仅为从头算的1/100, 应用过渡态概念计算电离能和实验数据比较接近, 对原子簇的计算结果较好。它的缺点是计算结果的精度赶不上从头计算方法, 特别是总能量, 对双原子分子的计算结果不佳, 这是由于 II 区的势能当用体平均值表示时, 和这类分子的实际情况差别较大。主要问题是由于 muffin—tin 近似的引入, 使得 χ_α 方法产生了额外误差, 而且各原子球半径的选取对计算结果颇有影响, 通常采用重叠球近似和 Norman 规则选取原子球半径, 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 χ_α 波函数做各种积分, muffin—tin 近似的本质使这些积分难于计算。总之, 多重散射 χ_α 方法存在的若干不足之处, 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 χ_α 方法相继发展起来, 其中离散变分 χ_α 方法占有重要地位。下面我们将介绍 SCC—DV— χ_α 方法和 SCM—DV— χ_α 方法

4.4 SCM—DV— χ_α 方法

4.4.1 离散变分法的优点

为了避免使用 Muffin—tin 近似, D、E、Ellis 等 1970 年发展起离散变分 χ_α 方法 (简称 DV— χ_α) (4), 此法用多维数值积分解决多中心积分的困难, 因而可直接计算有效哈密顿的矩阵元, 而无须进行原子或分子积分的中间步骤。在 DV— χ_α 中计算哈密顿矩阵元和重叠矩阵元时, 均采用离散点求和来代替求积分。关于离散变分方法在第二章中已有详细介绍了这里不再赘述, 现将它的优点归纳如下:

(1) 对基函数形式无要求, 没有限制, 对势函数也无限制, 可处理非球对称势。

(2)需计算和存贮的矩阵元数目是基函数数目的平方,而不象从头算是四次方,因此可节约机时和存贮空间。

(3)动能和势能的叠加逐点进行,使误差可在逐点计算中部份相消。

(4)可直接计算哈密顿的矩阵元,而不需要先作各原子、分子积分的中间步骤。

(5)比CNDO、EHMO等半经验方法可靠,而且原则上可根据需要将计算精度提高,即精度可调。(5)

(6)因为没有用Muffin—tin近似,因而比SW— X_α 方法准确。

(7)选择大的基组不明显增加工作量,因此可选择较高精度的基组如双 ζ STO基或自洽场基。

(8)容易把各种微扰势包括进去,适应面较广。

(9)使用的各种近似,误差可控制在相近的等级上,不会产生误差失调问题。

4.4.2 SCC—DV— X_α 法(6)

1976年, D、E、Ellis 等提出电荷自洽离散变分 X_α 方法(SCC—DV— X_α 方法)。下面介绍它的原理和具体使用情况。

(1)基本原理

在位形空间中,选择一组离散的取样点,用相应的单粒子方程的近似解确定误差函数,通过对尝试函数中适当参数求变分,使误差函数对所有取样点求极小值,从而得久期方程。

计算的中心问题是求解单电子H F S方程:

$$h\psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

其中

$$h = -1/2 (\nabla^2) + V_N(r) + V_e(r) + V_x(r)$$

$-1/2 (\nabla^2)$ 是电子的动能算符。

$V_N(r) = - \sum_v \frac{Z_v}{|r - R_v|}$ 是分子中各原子核对电子的吸引。 R_v 为第 v 个核的坐标

$V_e(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'$ 是电子之间的排斥势。

$V_x(r) = -3\alpha \left[-\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}}$ 是电子间的近似交换势。

$$-\frac{2}{3} \leq \alpha \leq 1$$

用LCAO—MO方法,将分子波函数向对称轨道展开为

$$\psi_i^\eta(r) = \sum_j \chi_j^\eta(r) C_{ji}^\eta \quad (4.52)$$

$\eta = K$ 表示分子点群的 K 表示的 λ 行,对称轨道是选择分子中不同原子轨道的线性组合

$$\chi_j^\eta(r) = \sum_{v,m} W_{vm}^{j\eta} R_{nl}(r_v) Y_{lm}(r_v) \quad (4.53)$$

W_{lm}^L 是用群论投影算符求得的对称化系数。 R_{nl} 是径向函数, Y_{lm} 是球谐函数。

对于确定状态, 定义在空间点 r 处的平均误差函数为

$$\Delta_{ij} = \langle \psi_i | \mathbf{h} - \epsilon | \psi_j \rangle \quad (4.54)$$

\mathbf{h} 为单电子哈密顿量, ϵ 为待定的单电子能量值, 应用多维数值积分的 Diophantus 求积公式 (2.98), 则 (4.61) 式可写为

$$\Delta_{ij} = \sum_{m=1}^M w(r_m) \psi_i^*(r_m) (\mathbf{h} - \epsilon) \psi_j(r_m) \quad (4.55a)$$

$W(r_m)$ 为加权函数, 就是各取样点的局域体积, 即点密度函数的倒数, M 为取样点数。生成 (r_m) 点集最理想点密度应保证计算方便, 被积函数迅速平滑收款, 故点密度函数总是满足在被积函数值较大处有密集的点分布。

将 (4.59) 代入 (4.62) 式得:

$$\begin{aligned} \Delta_{ij} &= \sum_m w(r_m) \sum_{k,l} C_{ik}^* \chi_k(r_m) (\mathbf{h} - \epsilon) \chi_l(r_m) C_{lj} \\ &= \sum_{l,k} C_{ik}^* \left\{ \left[\sum_m w(r_m) \chi_k(r_m) \mathbf{h} \chi_l(r_m) \right] - \left[\sum_m w(r_m) \chi_k^*(r_m) \epsilon \chi_l(r_m) \right] \right\} C_{lj} \\ &= \sum_{l,k} C_{ik}^* (H_{kl} - \epsilon S_{kl}) C_{lj} \end{aligned} \quad (4.55b)$$

加权求和值随取样点数增加而收款到原积分值。上式给出了 Δ_{ij} 与变分参量的关系, 由变分原理知, Δ_{ij} 的极小值可由 $\delta \Delta_{ij} = 0$ 得到。第二章已讨论过了, 当不同的函数是由参量标志时, $\delta \Delta_{ij} = 0$ 要求 Δ_{ij} 对各参量的偏导数为零, 故有

$$-\frac{\partial \Delta_{ij}}{\partial C_{ik}^*} = 0$$

从而得久期方程

$$\sum_l (H_{kl} - \epsilon S_{kl}) C_{lj} = 0$$

将此式写成矩阵形式

$$\mathbf{HC} = \epsilon \mathbf{SC} \quad (4.56)$$

\mathbf{H} 是哈密顿矩阵, \mathbf{S} 是重叠矩阵, 久期方程是用常规方法求解, 矩阵元是用离散变分方法计算, 即 \mathbf{H} 和 \mathbf{S} 的矩阵元不是积分而是按取样点求和, 分别表示为

$$H_{ij} = \sum_m w(r_m) \chi_i^*(r_m) \mathbf{h} \chi_j(r_m) \quad (4.57)$$

$$S_{ij} = \sum_m w(r_m) \chi_i^*(r_m) \chi_j(r_m) \quad (4.58)$$

当 N 电子波函数用正交分子轨道所构成的单行列式表示时, 其电荷密度为

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (4.59)$$

将 $\psi_i(r)$ 按(4.52)式展开,上式可表为

$$\rho(r) = \sum_{j,k} \chi_j^*(r) \chi_k(r) t_{jk} \quad (4.60)$$

其中

$$t_{jk} = \sum_{i=1}^N c_{ji}^* c_{ki}$$

仿照Mulliken 讨论集居数的办法(7),积分方程(4.60)式,得

$$N = \int \rho(r) d\tau = \sum_{j,k} S_{jk} t_{jk} \quad (4.61a)$$

$$= \sum_{j,k} Q_{jk} \quad (4.61b)$$

这里 S_{jk} 是对称轨道的重迭矩阵,是解久期方程(4.56)所必需预先知道的; Q_{jk} 是与轨道积 $\chi_j^* \chi_k$ 有关的电荷,应用(4.53)式可使这些电荷和轨道集居数联系起来。

为了简化计算,将二中心电荷分布分解为单中心电荷分布,然后对所有方向指数 m 求平均,以除去方向因子。如果对称轨道电荷 Q_{jk} 属于某组量子数 $\nu n l$,对应求和可得轨道电荷

$$f_{nl}^{\nu}, \text{ 于是有电荷密度} \quad \rho_{SCC} = \sum_{\nu n l} \int_{nl}^{\nu} \left| R_{nl}(r, \nu) \right|^2 \quad (4.62)$$

因为 ρ_{SCC} 是球对称电荷密度的叠加,这就使 V_e 和 V_x 变成仅仅是一维数值积分,从而使计算大为简化,但相应降低了计算的精度,SCC—DV— X_α 方法的计算精度介于SW— X_α 与满势DV—LCAO之间。

当用自洽迭代方法进行计算时,首先是选好原子基函数(使用DIRAC程序),再按分子对称性要求使用PROJECT程序计算出对称轨道基,然后使用MOL51程序完成全部计算。因为选好基函数后可计算出电荷密度 ρ ,这就是给定了 ρ 的初值,再去解久期方程可得出新的 ρ 。于是可以进行给定电荷密度 $\rho \rightarrow$ 势函数 $V \rightarrow$ 分子轨道 $(\psi_i) \rightarrow$ 新电荷密度 ρ 的自洽环循。把这个新电荷密度作为下一次计算时 ρ 的初值,再反复进行迭代,直到所要求的收敛精度为止,一般分子迭代20~30次即可达到要求,对于更大分子的计算,迭代次数要更多些。

(2) 电荷密度拟合(8)(5)

由于 h 中电子之间的排斥势 $V_e(r)$ 的计算比较麻烦,因此采用电荷密度拟合的办法,设电荷密度可近似表示为

$$\rho(r) = \sum_i a_i f_i$$

f_i 是中心在各原子核上的拟合函数,把 $\rho(r)$ 分解为两部分

$$\rho(r) = \sum_{\nu} \rho_{\nu\nu}(r) + \sum_{\nu, \nu \neq \mu} \rho_{\nu\mu}(r)$$

$\rho_{\nu\nu}$ 是 ν 核上的单中心电荷密度, $\rho_{\nu\mu}$ 是 ν, μ 核之间的双中心电荷密度,限制单中心电荷密度

只拟合到相应的核上去,而双中心电荷密度,只分别拟合到有关两个核上去。显然,如果采用整个基组的组合为拟合函数,则 $\rho_{v\mu}$ 的拟合是准确的, $\rho_{v\mu}$ 的拟合是近似的。只要把拟合函数充分扩大,可以达到精确拟合。如果拟合函数只采用S态函数,就自动得到球形平均的原子中心电荷分布。这种拟合方法,相当于把分子电荷看成原子电荷的迭加,即

$$\rho(r) = \sum_v \rho_v(r - R_v)$$

若只取S态拟合函数,就是球形平均的原子电荷的叠加,其近似等级就在Muffin-tin近似与精确值之间。

具体拟合方法(采用最小二乘法)如下。令

$$D = \int (\rho - \bar{\rho})^2 dr$$

取D对 a_i , $i = 1, 2 \cdots n$ 极小值,可求得

$$a_i = \sum_{j=1}^n (S^{-1})_{ij} t_j$$

其中 $S_{ij} = \int f_i f_j dr$, $t_i = \int \rho f_i dr$ 可写成矩阵方程 $\{a\} = \{s\}^{-1} \{t\}$

若加上归一化条件 $\int \rho dr = N = \int \bar{\rho} dr$, 利用拉格朗日不定乘子法,可得

$$\{a\} = \{s\}^{-1} \{t\} + \lambda \{s\}^{-1} \{n\}$$

其中 $n_i = \int f_i dr$, 从而可求得 $\lambda = (N - \{n\} \cdot \{s\}^{-1} \{t\}) / (\{n\} \cdot \{s\}^{-1} \{n\})$

因为 $\rho_{v\mu}$ 只在 v 和 μ 核之间分配,所以 t_i 是简单的重叠积分。 $\{s\}$ 矩阵只与 $f_i f_j$ 有关,只需计算一次, n_i 也很容易计算。由于并不需要在大范围内精确拟合每个 $x_i x_j$ 以求得所有包含它们的积分的精确值,而只需要拟合总电荷分布,所以拟合函数的数目,实际上并不需要很多。具体做法如下:每个原子取足够的球形STO为拟合函数,根据与原子基态电荷分布的最优拟合定出拟合函数的指数,考虑到电荷分布的非球形情况,加上适当的P、d型STO拟合函数,用这些拟合函数计算出结果来,再加上更多的P、d…型函数作电荷拟合,如此进行计算,直到结果收款到指定限度为止。举CO为例, ρ 中包含的 $x_i^* x_j$ 型函数共有 $(6+8)^2$ 项,用以上拟合方法,

只需对C、O上各用12个拟合函数,就能使轨道能量收敛到 $0.01 R_{yd}$ 以下,即 $\bar{\rho}$ 只有24项。

对于大的分子,上述拟合仍然很麻烦,为了简化,可作更粗略的近似,即有效原子组态近似,可作到电荷自洽(SCC),就是本节介绍的方法,用这种方法计算出来的电离能误差大一些、(~ 1 ev),但计算量可以少很多,方法如下:

选择某一原子组态为计算的初值,取自由原子球形平均电荷密度的叠加为分子电荷密度,进行第一次计算,并按照Mulliken的集居数分析方法,求出一个以 (v, n, l) 量子数组标志的原子轨道的集居数组,设为 f_{nl}^v 。再取 $\rho_{sc} = \sum_{val} f_{nl}^v |R_{nl}(r_v)|^2$ 作为分子的电荷

分布,这相当于球形原子电荷的叠加,但要注意的是由于叠加各个原子核周围的电荷分布并不是球形对称的,但 $\rho(r)$ 已分解成只与 r_v 有关的各项,而且各项是球形对称的,因此,计算电荷分布时只需作一维积分就可以了。求解久期方程,得到 C_{jl} , f_{nl}^v 等,再构造新的 ρ_{sc} ,继续循环计算,直到自洽为止。

(3) 基组的选择(9)(5)

由于使用离散变方法计算矩阵元,我们不是计算积分而是用求和公式进行计算,因此选择基组的灵活性较大,取较大的基组计算量并不增加很多,因此可以选择双LSTO,或原子自洽场基,也可以取数值基或SW—X_α波函数为基。若选用自由原子(或离子)的数值基组合适,可以减少基组不够大引起的误差,收敛也较快,但自由原子哈密顿只有少数几个特性适合于描述分子性质的束缚态波函数,高能级的激发态弥散太远了。为了克服这一困难,在自由原子哈密顿上加一势阱,使得能产生较多的定域激发态而并不扰动最小基组。Ellis等将此基组取名为定位轨道(Single Site orbital SSO),孤立原子的单电子波动方程为:

$$(-\nabla^2/2 + V_a(r))\psi_{nlm}(r) = \epsilon_{nl}\psi_{nlm}(r)$$

且

$$\psi_{nlm}(r) = R_{nl}(r)Y_{lm}(r)$$

球形势 $V_a(r)$ 是原子轨道电子集居数的泛函,加上一个有足够深度和宽度的球形势阱,就可以得到需要数目的定域本征函数,对于 ν 原子区域来说,令

$$\begin{aligned} V_{SSO}^\nu(r) &= V_a^\nu(r) - V_s^\nu & r < R_s^\nu \\ &= 0 & r > R_s^\nu \end{aligned}$$

式中 V_a^ν 是加在 ν 原子核上的势阱, R_s^ν 是势阱半径。只要 R_s^ν 比较小,最小基组不会因此有多少改变,而激发态波函数可限制在一定范围内。此处我们可以利用

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_{nlm}^\nu(r) = \left[V_{SSO}^\nu(r) - \epsilon_{nl}^\nu \right] \psi_{nlm}^\nu(r)$$

简化 ∇^2 矩阵元的计算。用SSO基求和对取样点的分布较不敏感,即统计误差小,因此随取样点数目的增加,收敛较STO基快,而且SSO基本来已是正交的,若使用‘冻结内轨’近似,就不必再进行正交化了。在进行自洽计算时,每次改变基组,使成为分子中原子的最优描述,因而使收款很快。如用此法计算FeCl₄原子簇,计算时间与SW—X_α法差不多,而计算结果有改善。

(4) 取样点的分布(10)

取样点分布适当,可使求和尽快逼近积分,按Diophantus积分的原则取点,即可达到这个目的。取点原则是被积函数值大与变化大之处,点应取密,被积函数小或变化小处,点应取疏。因此,为了计算 H_{ij} 和 S_{ij} ,在核附近取点密,在远离分子处,点的密度就应趋于零。Ellis提出取样点的分布函数为

$$D(r) = \sum_{\nu} t_{\nu} d_{\nu}(r)$$

其中

$$d_{\nu}(r) = A_{\nu}/4\pi r_{\nu}^2 \left\{ 1 + \exp \left[\beta_{\nu} (r_{\nu} - R_s^{\nu}) \right] \right\}.$$

t_{ν} 是第 ν 个核的可调节的取样权重常数,按常规, t_{ν} 对于所有核的总和应等于1,

即 $\sum_{\nu} t_{\nu} = 1$ 。 A_{ν} 是归一化常数,使得 $\int_0^{\infty} d_{\nu}(r) dr = 1$, β_{ν} 和 R_s^{ν} 是可调参数,常常选

$\beta_{\nu} = 1.0$,而让 R_s^{ν} 为第 ν 个原子的半径。若定义 $g_{\nu}(r_{\nu}) = 4\pi r_{\nu}^2 d_{\nu}(r)$ 为径向分布函数,则

R_v 控制 $g_v(r_v)$ 扩展的范围。若共取 N 点, 则 r 处的点密度为 $N D(r)$, 而每点所占的体积就是 $(N D(r))^{-1}$, 因此选取 $W(r_k) = (N D(r_k))^{-1}$ 为权重函数, 这样求和能最快地逼近积分。

具体取点方法如下: 把分子分为原子球区和中间区, 对于各原子球区, 先对 r_v 变量作变换: $\xi(r_v) = \int_0^{r_v} g_v(r_v) dr_v$, 用 ξ_v 作变量就把 r_v 从 $0 \rightarrow \infty$ 的积分域变为 ξ_v 的从 $0 \rightarrow 1$ 的积分域, 将被积函数延拓为 $-1 \rightarrow +1$ 的对称周期函数, 然后按照闭式 Diaphantus 积分方法, 让取样点对于 ξ, θ, ψ 作均匀分布, 这样就达到了近核处取点密, 远处取点疏的目的。对于中间区, 按 Simpson 积分公式均匀网络取点, 这样取点的结果是: 内轨本征能量误差大, 价轨道本征能量误差小, 这正是一般所要求的, 如果要求内轨能量准确, 可在内层多取点。

求和收敛情况: 使用 STO 型基组, 对于轻原子 (C, O) 取 ~ 500 点轨道能量即收敛到 0.02 Ryd 。对于重原子 (稀土元素等) 每个原子要取约 1000 点。使用 SSO 基收敛速度快些, 比如 FeCl_4 只取 1000 点, 价轨道能量收敛到 0.006 Ryd , UO^{++} 只要 1000 点, UF_6 也只 1500 个点, 价轨道能量就可收敛到 0.1 ev 。若按分子的对称性取点, 计算量自然可以减少, 如 $\text{Ru}_4(\text{Co})_{12}$, 用 4500 个点价轨道能量收敛到 0.002 ev 。 ϵ_i 的收敛速度比 H_{ij} 或 S_{ij} 快。 H_{ij} 或 S_{ij} 的误差只影响到 ϵ_i 的二级项 (11), 这是因为 ϵ_i 是变分函数的本征值, 体系总能量没有这个性质, 因此收敛要慢得多, 500 点只收敛到 0.4 Ryd , 要 20000 才收敛到 0.008 Ryd , 一般总能量值的统计误差较轨道能量的约大一个数量级, 偶极矩与电荷分布 (及集居数) 的收敛情况介于以上两者之间。由于上述情况, 本法不宜于精确计算几何构型。因为要由总能量对于各核位置的极小值决定平衡几何构型, 而总能量收敛慢, 对于轻元素分子如 CO 等, 取 1000 点, 计算键长误差 $0.1 \sim 0.2 \text{ \AA}$, 但本法有以下潜力: 如果要精确计算某两个原子间的距离, 可以集中在这两个原子之间的区域多取点, 从而可不费太多计算量而较准确地算出指定的两原子间的距离, 经验证明, 虽然总能量收敛较慢, 取点少时, 误差较大, 但只要保持取点方法不变, 则总能量之差的误差要小得多, 比如在特定条件下, 总能量只收敛到 0.2 Ryd , 能量差值可准确到 $\pm 0.002 \text{ Ryd}$ 。

(5) 冻结内轨近似 (8)

DVM 可用扩展基, 最小基或价轨基, 考虑到所用的各种近似等级, 有时使用价轨基就可以了, 使用价轨基, 也就是“冻结内轨”。

如果使用数值基 (SSO), 内轨与价轨本来已正交了, “冻结内轨”很简单, 内轨不动, 直接使用价轨就可以了。使用 STO 基时, 方法如下: 内轨取最佳的 Clementi 轨道 (12), 价轨用双 ζ 基组, 这样内轨与价轨就不正交了, 为使它们正交, 用 Lowdin 方法会使内轨变动, 而 Schmidt 方法又太不对称, 因此使用以上方法: 每个价轨双 ζ 基再加上若干个 STO (每有一个内轨就加一个 STO), 这些 STO 指数对原子是最优化的, 因此它们与内轨的重叠积分近似为一, 这种 STO 混一点到价轨中去, 就能使价轨与内价正交了。这就不致于使价轨变化太大。设内轨为 $\phi_1 \cdots \phi_n$, 价轨为 $x'_1 \cdots x'_n$, 加上的 STO 为 $\psi_1 \cdots \psi_m$, 则正交化价轨为:

$$x_i = x'_i + \sum_{j=1}^m B_{ij} \psi_j$$

由 $\langle x_i | \phi_k \rangle = 0$, ($i = 1, 2 \cdots n$; $k = 1, 2 \cdots m$) 决定 B_{ij} , 设 $S_{jk} = \langle \psi_j | \phi_k \rangle$,

$$R_{ik} = \langle x_i | \phi_k \rangle, \quad \text{则} \quad (B) = -(R)(S)^{-1}$$

“冻结内轨”对于从头计算方法所带来的好处不太大，因为虽然内轨不纳入计算范围，但由于正交化引入许多S T O需要多计算许多双电子积分。对于D V M，由内轨产生的电场，在第一次循环中，就计算出它在每个点的数值，在以后的循环中就不变了。因而只改变价轨道，电荷拟合函数的数目可以少用很多。

本程序采用冻结内轨，直接使用价轨道就可以了，使用者要想冻结几个内轨就在输入文件上写上冻结轨道数目，并依次序写明冻结的具体轨道，如100, 200, 210, 300, 310, …。

最后讨论一下Slater的 α 参数，在SW— X_α 方法中是分区选定的。在DV— X_α 中不分区了， α 应如何选择呢？计算表明，对于内轨与价轨道 α 应有所不同，这是容易理解的，Slater的 X_α 近似是根据自由电子气统计模型引出来的，实际的原子体系并非自由电子气，故需用 α 参数作适当调节。显然，电子束缚情况不同， α 应不同。内轨束缚较紧， α 应大些，反之，价轨道电子自由度大一些， α 应小点。Ellis的计算表明：用“冻结内轨”近似，价轨道统一使用 $\alpha = 0.70$ ，结果较好，但有人在计算晶体时使用 $\alpha = 0.8 \sim 0.90$ 时，也得到较好的结果。

4.4.3 SCM—DV— X_α 方法(13)

为了提高计算精度，Ellis等改进电荷密度表达式，1982年Delley和Ellis发展起多极电荷密度自洽离散变分 X_α 方法(SCM—DV— X_α 方法)。从(4.69)式知，密度函数 ρ_{moder} 是球对称电荷密度，这样虽然简化了计算，但计算精度不够理想，而SCM的密度函数就避免了对角度部份求平均这种近似，是非球对称近似的，SCM方法的电荷密度用多中心多极重叠的形式表示：

$$\rho_{\text{moder}}^{(r)} = \sum_{n i m} \rho_{i m}^{(n)}(r_i) Y_{i m}(r_i) \quad (4.63)$$

这里 r_i 是从 i 点到 r 的矢量，实际上，模型密度 ρ_{moder} 的变分结构按分子点群对称性来表现更为方便，即

$$\rho_{\text{moder}} = \sum_j d_j \rho_j(r) \quad (4.64)$$

电荷基函数 ρ_j 的下标 j 代表着原子对称等价类的集合，于是 $j = (I, l, \nu, N)$

$$\rho_j(r) = \sum_{i=1}^I \sum_m C_{i i}^{\nu m} R_N(r_i) Y_{i m}(r_i) \quad (4.65)$$

$r_i = r - t_i$ 是相对于 t_i 的坐标， i 是对所有对称等价点求和， $Y_{i m}$ 是通常的实球谐函数，对称系数 $C_{i i}^{\nu m}$ 的选择是用群论方法使能产生一个属于分子点群全对称表示的函数，上标 ν 用于区分属于同一 l 的多个独立函数。

通过对许多分子密度函数的比较，把密度基函数集合分成两个子集，其一是由从LCAO变分得到的球形原子密度组成，即只包括 $l = 0$ 的球谐函数，这里与SCC近似密切相关的，这个子集在很多情况用于描述 ρ 已经精确了，它的系数 d_i 也是由Mulliken电荷密度分析得到，为了进一步提高计算精度，通过第二个子集来扩大密度函数，为了控制线性相关问题，我们选择定义在 $r_N < r < r_{N+1}$ 范围内的径向函数 R_N 通常能够得到单径向形状。例如局域抛物线， r 使用大尺度可得到位置和局域波的径向函数，为了加速势能的计算并减少贮存空间，可选择允许分析积分的径向函数，亦即局域有理函数，这种选择并不对模型电荷密度的普遍性带来限

型, 因为我们用了大量的重叠电荷函数去解释总的电荷密度。实际经验表明, 在全对称表示中, 对于每对 l, j 值, 仅用七个这样的径向函数, 就可以使势能收敛。

d_j 可表示密度基函数的分布, 通过比较不同 l 值所对应的 d_j , 可以得到密度基函数集合完整性的信息。在变分网格点上, 用球面最小二乘法拟合电荷密度, 通过上式求得 d_j

$$\left\langle \left(\rho - \sum_j d_j \rho_j \right)^2 \right\rangle = \text{minimum}$$

应用拉格朗日限定条件于拟合, 由于 ρ_{model} 体现了控制能量的零点的电子数目 Ne , 因此有

$$\sum_j d_j \langle \rho_j, \rho'_j \rangle - \lambda \int \rho'_j dV = \langle \rho \rho'_j \rangle$$

$$\sum_j d_j \int \rho_j dV = Ne$$

不定乘因子 λ 可以通过联立上两方程得到。

通过对大量分子进行计算结果发现, 对于变分网格上求三阶 Diophantus 积分, 最关键的速率决定步骤是在格点 (r_k) 上, 求“真正”的电荷密度 ρ_{true} 。

$$\rho_{\text{true}} = \sum_n f_n |\psi_n(r)|^2 \quad (4.73)$$

给定了 d_j 就可得到库仑势在网格上的贡献, 用标准多极单中心展开式:

$$V_{Nlm}(r) = \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}(\vec{r}) \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dx \cdot x^{l+1} \cdot R_N(x) + r^l \int_0^r dx \frac{1}{x^{l-1}} R_N(x) \right] \quad (4.74)$$

对较高的多极贡献, 充分利用特别的径向形式, 对整个密度拟合函数的完全集合能够有效的求解。总的库仑势, 像在 (4.71) 和 (4.72) 方程那样, 对整个位置和局域波求和

$$V_{\text{coulomb}}(r) = \sum_j d_j \sum_i \sum_m C_{ii}^{rm} V_{Nlm}(r_i) - \sum_i \frac{Z_i}{r_i} \quad (4.75)$$

大量事实说明, 如用上面的库仑展开式, 并用 ρ_{model} 代替 ρ_{true} , 比直接用本征矢量计算 ρ_{true} 要省时得多, 甚至在较高精度的计算中也是如此, 用 ρ_{model} 来代替 ρ_{true} , 不但计算容易和省时, 而且可通过选取合适的基函数, 就是在 ρ_{model} 中加入一定量角量子数为 l 的球谐函数 $Y_{lm}(r_m)$, 可以相当顺利地达到所期望的精度, 但相应的要比 SCC 近似增加一些机时。因此 Ellis 等建议将 ρ_{SCM} 中加入一定量的角量子数为 l 的球谐函数来表示 ρ_{SCM} , 记为

$$\rho_{\text{SCM}} = \sum_{ni} f_{ni} |R_{ni}(r)|^2 + \sum_{l,m} \text{拟合函数}$$

我们在计算 PH_3 和 PF_3 分子的电子结构和电离能时, 采用拟合函数时, $l=1$, 就用 5 个拟合函数。对 $\text{W}(\text{CO})_5$ 计算时, $l=1$, 就用 9 个拟合函数。在对 $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ 计算时, $l=2$, 就用 15 个拟合函数, 均得到很好的结果, 电离能的计算值与实验值符合相当好。〔14〕〔15〕

本程序计算结果中, 除了分子轨道能量本征值, 集居数和态密度图外, 最后用数值表示的

部份为：1—总电荷密度，2—价密度，3— $\Delta\rho$ (ρ 分子— ρ 自由原子) 4— ρ_{Model} ，5—静电势，6—某轨道波函数，7—另一个轨道波函数，…。以备画图时使用。一次计算最多可得6个分子轨道的图。

4.5 SCC—DV— X_α 和 SCM—DV— X_α 方法的应用

SCC—DV— X_α 和 SCM—DV— X_α 方法是美国西北大学物理系和化学系的 D. E. Ellis 教授从 1973 至 1982 年先后发展起来的，近年来已广泛应用在化学、固体物理、生物等方面，本节介绍其中的主要工作。由于它们在理论模型上比 SW— X_α 方法合理，计算精度根据需要可以调节，有着广泛的应用前景，因此，我们从美国引进这个方法的计算程序，经过消化、改进，将适用于 18 个点群扩大到 28 个。现在推出介绍给国内读者，希望在使用该程序的同时，更进一步发展它的用途。下面对近年来该方法的几个方面应用分别加以介绍。

4.5.1 多原子分子和离子的计算

用 DV— x_α 方法计算了 H_2X ($X=O, S, Se, Te$)、 InX ($X=F, Cl, Br, I$) 和 XCl ($X=B, Al, Ga, In, Tl$) 的键能和电离能，得到与实验值比较一致的结果(16)；计算了 $TiCl_4$ 和 VCl_4 的光电子能谱，探讨了电子光谱对于原子构型和 α 值选择的依赖性(17)，还计算 $TiCl_4$ 的动量矩密度(18)；计算了 $FeCl_2$ 和 $FeBr_2$ 的单电子键能，计算结果与实验值比较靠近(19)；计算了 FeO_4^{2-} ， RuO_4 ， RuO_4^- 和 OsO_4 的电子结构与光电子光谱的联系，得出轨道次序解释了 RuO_4^- 和 RuO_4^{2-} 中的 d—d 跃迁(20)。用 SCC—DV— X_α 方法计算了 CsX ($X=F, Cl, Br$) (21)、 CH_3OH 、 $Cr(CO)_6$ 、 $V(CO)_6$ 的电离能(22)，得到与实验值较好一致的结果。用 SCM—DV— X_α 方法计算了 PH_3 、 PF_3 、 $P(CH_3)_3$ 的电子结构，计算的电离能与实验值符合很好，此外还探讨了上述分子的前线轨道性质(19)。

4.5.2 过渡金属络合物、簇合物及生物大分子络合物等的计算

SCC—DV— X_α 方法已用于计算过渡金属络合物、原子簇化合物及生物大分子络合物的电子结构并用于解释它们光谱和其它有关性质。 $Fe(CO)_5(N_4(R)_2)$ ， $Fe(CO)_2L(N_4(CH_3)_2)$ ， $Fe(CO)L_2(N_4(CH_3)_2)$ 和 $Fe(P(OCH_3)_3)_3(N_4(CH_3)_2)$ ($L=P(C_6H_5)_3$ ， $P(CH_3)_3$ ， $P(OCH_3)_3$ ； $R=CH_3$ ， C_6H_5) 等络合物用 SCC—DV— X_α 方法进行了计算，对两个在 470—520 和 349—390 nm 的电子跃迁，能够进行定量解释，同时也讨论了 $Fe(CO)_5(N_4(CH_3)_2)$ 电子光谱中在 8—11 eV 区域的电离，指出除了 N_4R_2 上未成对电子和 $P\pi$ 特性外，还主要由于金属 d 特性的轨道所引起(23)。 $Ru(NH_3)_6^{3+}$ ， $Ru(NH_3)_6^{2+}$ ， $(NH_3)_5RuN_3^{2+}$ 用 SCC—DV— X_α 方法进行了电子结构计算，结果表明，在这些分子中有明显的 σ 共价和强的反馈 π 键(24)。 $V(CO)_6$ 和 $V(CO)_6^-$ 的电子结构也用 SCC—DV— X_α 方法进行了计算，满意地解释了它们的光谱行为(25)。用 SCC—DV— X_α 方法还计算了 $Ru_2(CO)_{12}$ 、 $Os_2(CO)_{12}$ (26) 和 Re_2Cl_8 ， $Re_2Cl_8^{2-}$ (27) 等原子簇化合物的电子结构，并用计算结果解释了它们的光谱行为。 H_2TAP (Tetraazaporphyrins) 和 $MTAP$ 络合物 ($M=Fe, Cu$) (28)、过渡金属卟啉和酞花腈化合物(29)的电子结构也曾用 SCC—DV— X_α 方法进行过计算，并详细讨论了它们的电荷密度分布和成键情况，对于前者，得到的单电子能级、波函数和电荷密度和 LCAO 方法结果相符。此外，这方面工作如 VO 中八面体络合物的电子结构(30)， $Mo_2CO_2CCF_3$ 和 $Mo_2(O_2CH)_4$ 的电子吸收光谱(31)等也均用 SCC—DV— X_α 方法进行了计算。

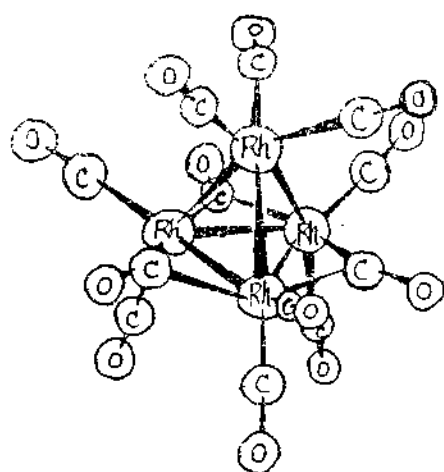
4.5.3 固体材料金属及合金的计算

固体材料在现代工程技术中起着越来越重要的作用,它是新技术进一步发展的基础,因此关于它们的电子结构及其有关性质的研究计算也越来越受到重视。

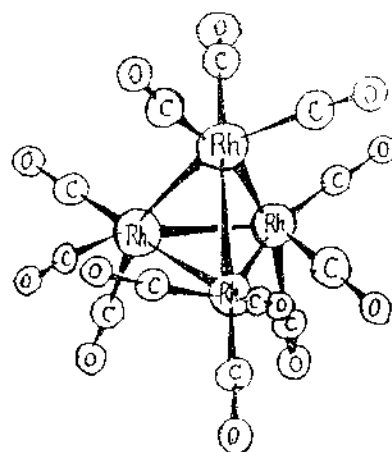
对 β' -NiAl 金属间化合物中的磁性杂质 (Fe, Co, Ni) 用 SCEC (Self-Consistent embedded cluster 自洽嵌入簇) 模型进行 DV- χ_a 计算, 利用计算结果, 对有关电阻、穆斯保尔同质异能迁移和 NMR 数据进行了讨论(32)(33)。过渡金属 (Fe, Co, Ni) 中的氢杂质的超精细场和电子结构, 也用 LCAO-DV- χ_a 方法进行了计算, 理论表明, 含有杂质时原子的磁矩要降低, 这与实验很好一致(34)。DV- χ_a 还广泛用于金属氧化物固体的电子结构及光谱的计算。MgO 的电子结构计算表明 10.8 eV 的光学吸收峰可能是由于带间激发所产生的(35)。从金属性 VO₂ 的电子结构和晶格不稳定性的计算结果, 得到了在 Fermi 能级处有大的态密度, 且 Fermi 表面是由两个最低的 d 带所决定(36)。NbO₂ 是一个在 810°C 具有相变的物质(由金红石型变成四方体心), 高温相是金属性, 而低温相有超导性。高温相的 NbO₂ 的电子结构和光谱曾用 DV- χ_a 进行了计算和讨论, 指出它和低温相 NbO₂ 及其等电子化合物 VO₂ 在性质方面存在的差别(37)(38)。对于 NiO, 用 DV- χ_a 方法计算了它的反铁磁序, 所确定的自旋取向改变的能量及尼尔温度 T_N 很好地与实验一致(39)。金钢石的软 X 射线发射和吸收(40), 3C-SiC 的电子结构和光学性质都用 DV- χ_a 方法进行了计算和讨论, 对金钢石“实”和价态的键能修正进行了估计并用此解释能带间跃迁能的实验数据, 3C-SiC 计算得到的价带态密度很好地和 X-射线发射光谱结果一致(41)。还用 DV- χ_a 方法计算“分子金属”2,2-对环芳烃的电子结构, 电离能的计算结果很好地和实验一致, 电子结构计算的结果有力地支持 Heilbronner 的关于 π 重叠是决定分子性质起决定作用因素的观点(42)。此外, 还用原子簇模型研究了 Li₅Al₄ 和 Al₅Li₄ 簇合物的电子结构, 得到的态密度和电荷密度用于解释 NMR 和导电性(43)。对 TiS₂ 的电子态和化学键, 能带结构也进行了研究(44)(45)。

4.5.4 催化活性和表面化学的计算

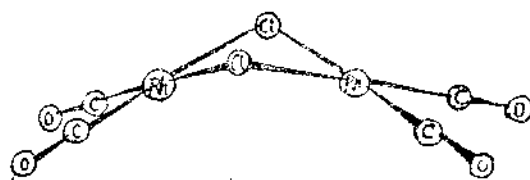
用 SCC-DV- χ_a 方法计算了 W(CO)₆CS 和 Cr(CO)₆CS 的电子结构和电离能, 电离能的计算值与实验值很好的符合, 计算结果说明 CS 是比 CO 更强的配位体, CS 是比 CO 更强的 π 受体和 σ 授体, 由于 CS 与 W 或 Cr 的电荷密度比 CO 与 W 或 Cr 的大, 因此 CS 取代 CO 就改变了 M(CO)₆ 的性质, 在 M(CO)₆CS 中, M—CS 键强度大于 M—CO, 因此, 相对的在分子中 M—CO 键被削弱了, 使 CO 易于被进一步取代或使其活化, 这对某些催化反应是有利的(46); 计算了 M(CSe(NH₂)₂)₂²⁺ (M = Pd(II), Pt(II)) 的电子结构, 得到在费米能级附近的态密度图, 和常用催化剂 PdCl₄ 比较很相似, 在态密度图中, 费米能级的位置和 H₂ 的反键能级相近, 且前线轨道对称性匹配, 说明 M(CSe(NH₂)₂)₂²⁺ 也与 PdCl₄ 一样具有催化活性(47); 计算了铑系列络合物, 并讨论了它们的催化活性(48), 计算了 Rh₂(CO)₁₂ (Td 群), Rh₄(μ -CO)₃(CO)₉(C_{3v} 群), Rh₂(μ -CO)₂(CO)₆(C_{2v} 群), Rh₂(CO)₄(μ -I)₂, RhH(CO)(PH₃)₃(C_{3v} 群, 因在 RhH(CO)(PPh₃)₃ 中, 缺乏苯基结构参数故用 H 代替 Ph, 近似以 C_{3v} 对称计算)的电子结构, 上述络合物的几何构型如图 4.4 所示, 由计算结果得到上述五个络合物在费米能级附近的态密度图, 如图 4.5 所示, 由图可知, 在费米能级附近的态密度都比较大, 说明它们都具有一般优良催化剂的内在条件, 但对具体反应, 催化性能的优劣还取决于催化剂分子费米能级的位置以及催化剂分子与反应物分子的前线轨道的对称性匹



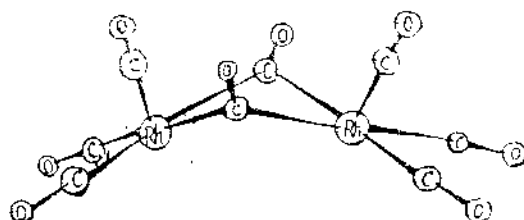
(a) $\text{Rh}_4(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9$



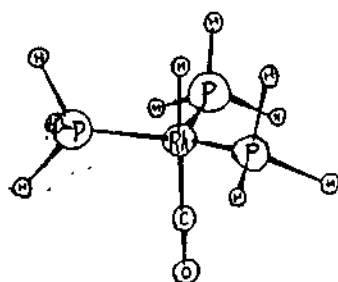
(b) $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$



(c) $\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})_2$



(b) $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6$



(e) $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PH}_3)_3$

图4.4 Rh系列络合物的几何构型

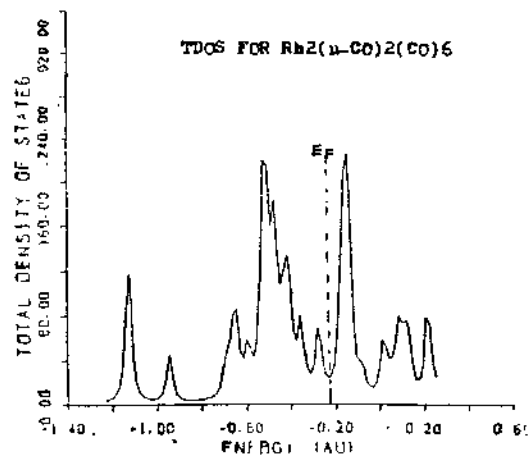
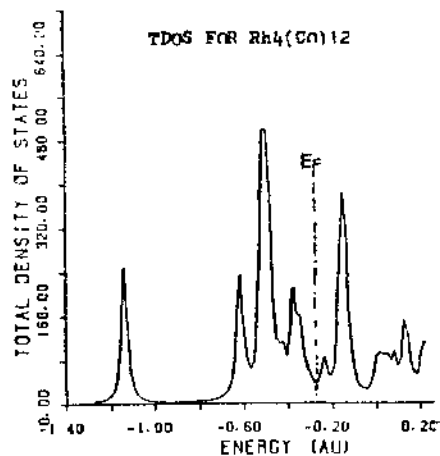
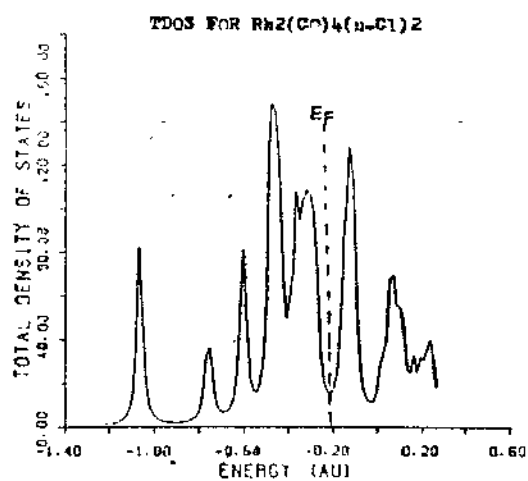
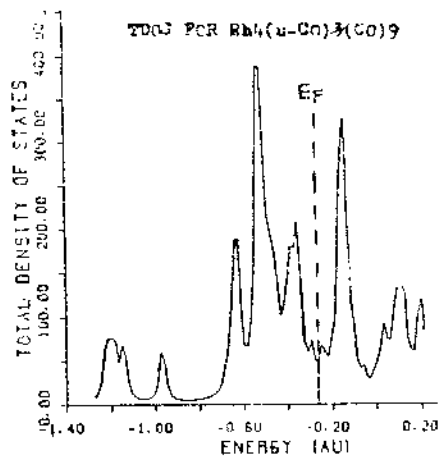
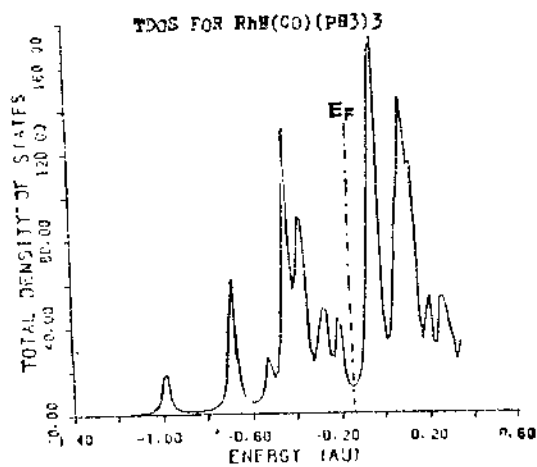
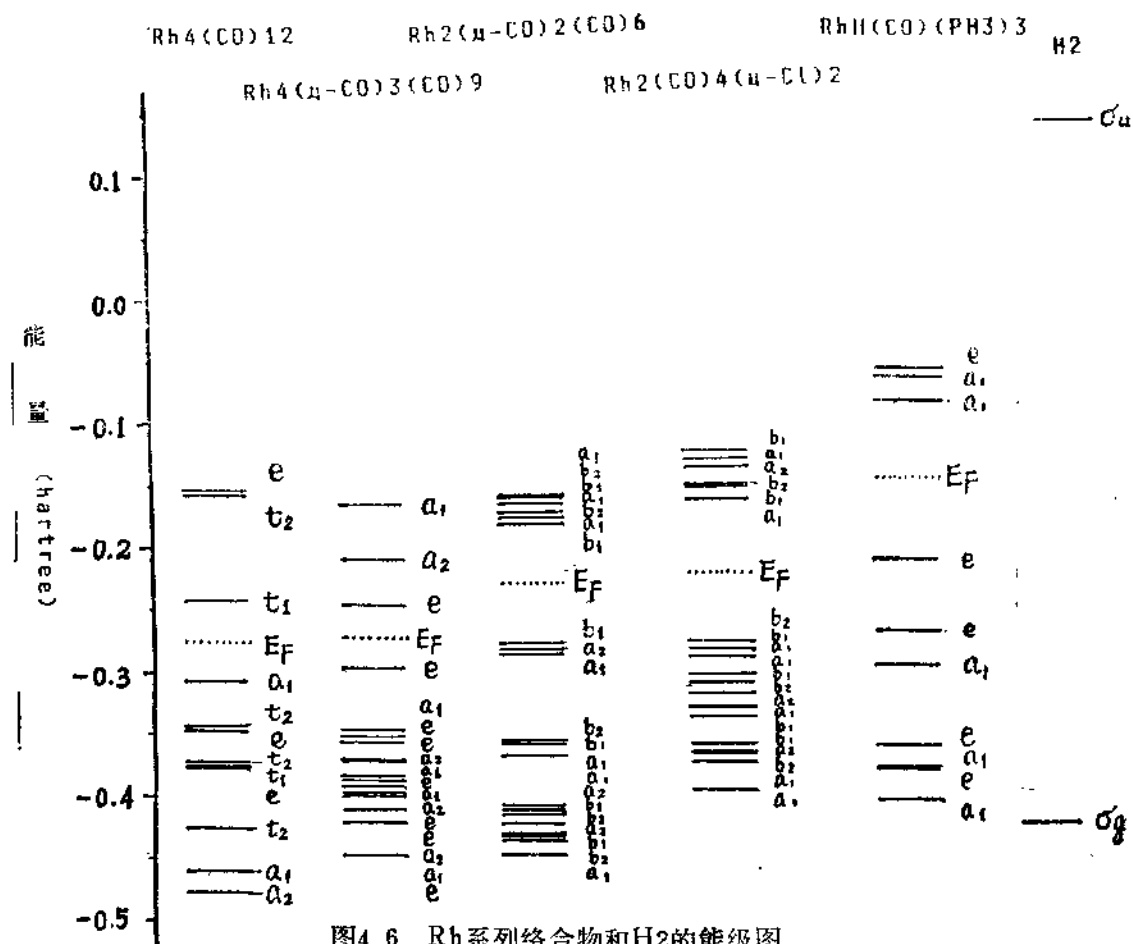


图4.5 Rh系列络合物的总态密度

表4.1 Rh络合物E_F、HOM和H₂LUMO情况统计

分 子	E_F^a	HOMO		
		态	能级 ^a	Rh的主要群轨道 ^b
$\text{RhH}(\text{CO})(\text{PH}_3)_3$	-0.1450	$8e_2$	-0.2080	$4d_{xy} ; 5p_y ; 4d_{yz} ;$
$\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})_2$	-0.2184	$10b_2$	-0.2770	$4d_{yz}^{(1)} + 4d_{yz}^{(2)} ; 4d_{xy}^{(1)} - 4d_{xy}^{(2)}$
$\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6$	-0.2304	$15b_1$	-0.2772	$4d_{z^2}^{(1)} - 4d_{z^2}^{(2)} ; 4d_{xz}^{(1)} + 4b_{xz}^{(2)}$
$\text{Rh}_4(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9$	-0.2724	$30e_2$	-0.2964	三底Rh的 $4d_{xy}, 4d_{x^2-y^2}, 5p_x, 5p_y$ 组合
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	-0.2749	$7a_1$	-0.3069	四个Rh的 $5s, 5p, 4d_{xz}, 4d_{yz}, 4d_{xy}$ 组合
H_2	-0.1400	σ_{H}	-0.1345	$1s(1)-1s(2)$, 系 H_2 LUMO

*能量单位均为Hartree。†群轨道按其所占成份由小到大排列。

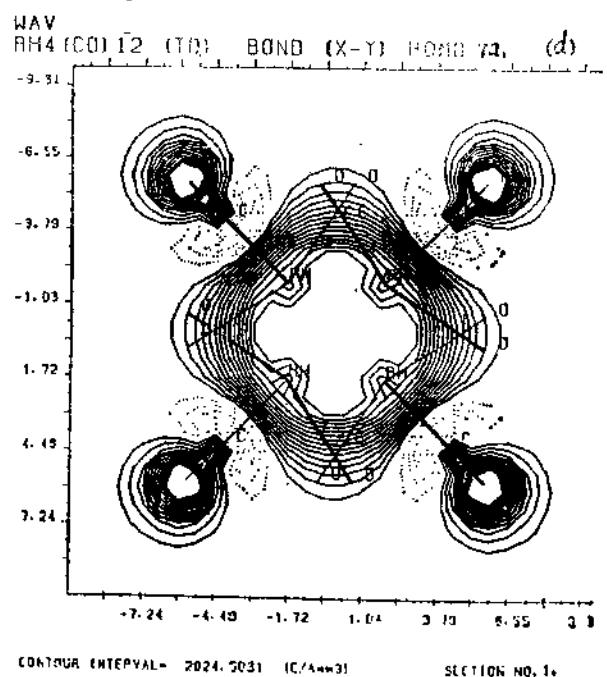
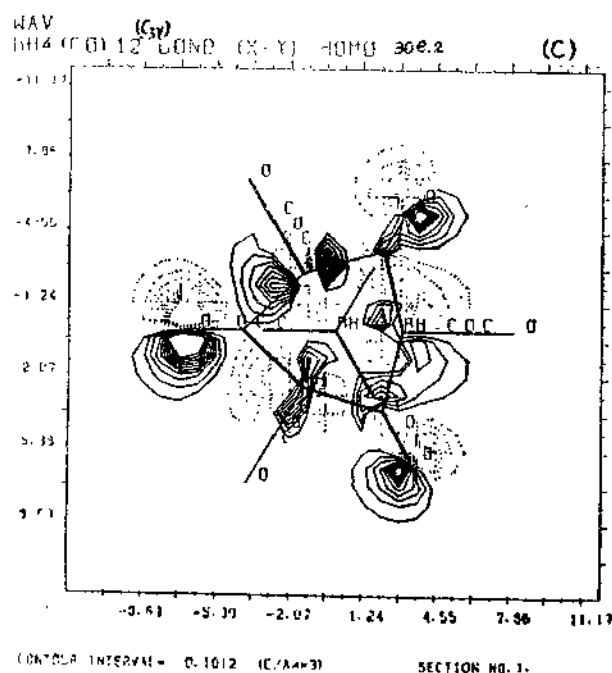
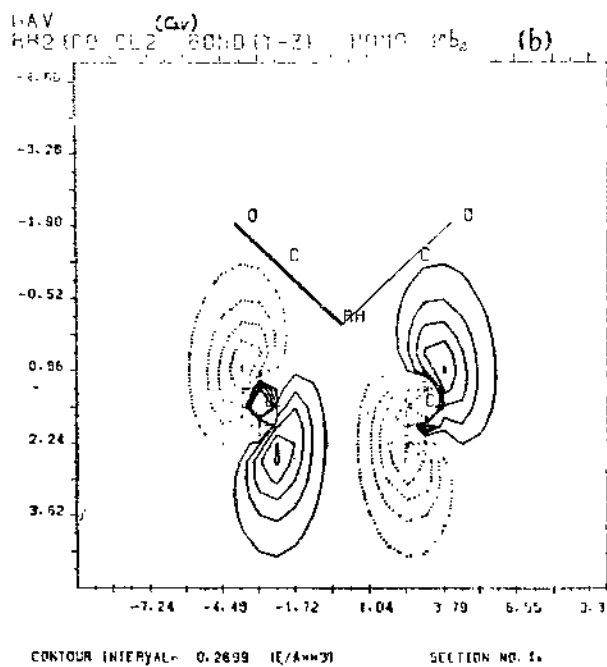
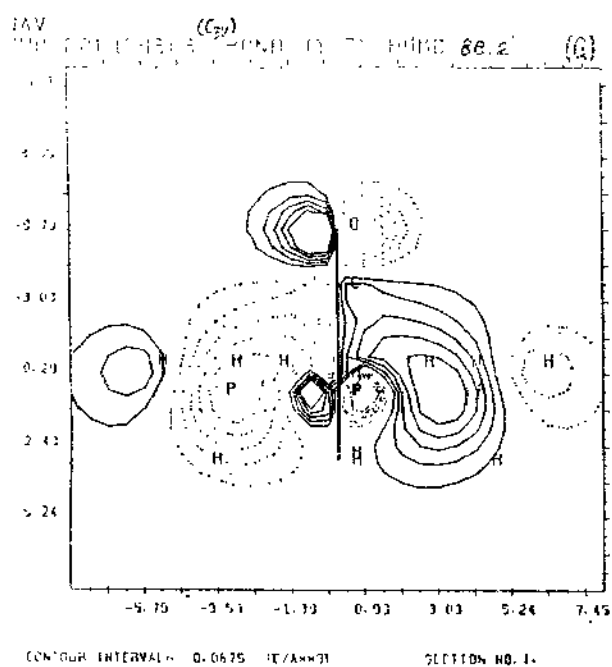


图4.7 Rh系列络合物最高占据轨道

配情况和能级接近的程度。例如,在以 H_2 的活化解离为速度控制步骤的反应中,还应着重考虑催化剂的费米能级和 H_2 的LUMO能级接近的程度,以及催化剂分子的HOMO和 H_2 的LUMO的对称性匹配情况。图4.6给出了上述分子和 H_2 各分子轨道的能级图,并标出了费米能级的位置。由图可知铑络合物分子的费米能级接近 H_2 的LUMO能级的程度是:

$RhH(CO)(PH_3)_3 > Rh_2(CO)_4(\mu-Cl)_2 > Rh_2(\mu-CO)_2(CO)_6 > Rh_4(\mu-CO)_3(CO)_9 \sim Rh_4(CO)_{12}$, 这说明将电子送入 H_2 的LUMO的能力或对 H_2 的活化解离能力,是单铑络合物远较其余四个簇合物大,而两个 Rh_2 簇合物又较两个 Rh_4 簇合物大。以上五个簇合物的HOMO轨道图如图4.7所示,这些轨道和 H_2 的LUMO的集居数如表4.1所示,由表4.1和图4.7可知, $RhH(CO)(PH_3)_3$ 、 $Rh_2(CO)_4(\mu-Cl)_2$ 、 $Rh_2(\mu-CO)_2(CO)_6$ 和 $Rh_4(\mu-CO)_3(CO)_9$ 的HOMO与 H_2 的LUMO的对称性匹配,而 $Rh_4(CO)_{12}$ (Td群)的却不匹配,且Rh系列络合物的HOMO能级与 H_2 的LUMO能级接近的程度的顺序如下: $RhH(CO)(PH_3)_3 > Rh_2(CO)_4(\mu-Cl)_2 \sim Rh_2(\mu-CO)_2(CO)_6 > Rh_4(\mu-CO)_3(CO)_9 \sim Rh_4(CO)_{12}$ 。因此 $Rh_4(CO)_{12}$ 的HOMO与 H_2 的LUMO不会产生净的有效重叠,且二者的能级差又大,过渡态能量高而使活化解离 H_2 的反应难以进行,其余四个铑络合物的HOMO与 H_2 的LUMO会产生净的有效重叠,且它们的HOMO与 H_2 的LUMO的能级差均相对于 $Rh_4(CO)_{12}$ 为小,过渡态能量相对较低,活化解离 H_2 的反应有可能进行,但是再进一步考虑, $RhH(CO)(PH_3)_3$ 和 $Rh_2(CO)_4(\mu-Cl)_2$ 的LUMO和 H_2 的HOMO的对称性匹配,而 $Rh_2(\mu-CO)_2(CO)_6$ 、 $Rh_4(\mu-CO)_3(CO)_9$ 和 $Rh_4(CO)_{12}$ 的LUMO与 H_2 的HOMO的对称性不匹配(轨道图这里未列出)。综上所述,结合催化剂分子在费米能级附近的态密度大小,费米能级位置以及催化剂分子和反应物分子的前线轨道的对称性匹配情况,说明催化以 H_2 的活化解离为速度控制步骤的反应的能力是 $RhH(CO)(PH_3)_3 > Rh_2(CO)_4(\mu-Cl)_2$ 。此类反应的活性物种应是单铑络合物 $RhH(CO)(PH_3)_3$ 。由于CO, C_2H_4 或其它烯烃在与催化剂活性中心络合时其前线轨道表现出与 H_2 的前线轨道相同的对称性质,因此有关 H_2 的前线轨道和铑系列络合物的前线轨道的对称性匹配情况,对CO, C_2H_4 或其它烯烃也完全适用。由此可估计已烯-1氢甲酰化反应中,可能是 $RhH(CO)(PH_3)_3$ 为活性物种。在目前关于活性物种是铑的单核这是多核络合物的争论中,计算结果是支持前者。

用SCC-DV- X_α 方法计算CO吸附在Ru表面($Ru_7(0001)-CO$)的总能量随CO吸附高度h的变化和CO吸附在铜覆盖的Ru的表面($Cu_3Ru_6(0001)-CO$)的总能量随CO吸附高度h的变化的图,由计算结果说明CO吸附在Cu覆盖的Ru表面比起单纯CO吸附在Ru表面活化能降低1/3,这较好解释实验是降低1/4(49)。硫,硒和碲原子吸附在Ni的不同晶面上的光谱和成键性质,用自洽定域密度分子簇模型讨论,吸附物和衬底相互作用,除了在低于费米能级5ev处形成 σ 、 π 增原子能级外,还导至Ni的3d、4s、4p导带的明显改变。增原子与增原子相互作用是用 S_2Ni_6 处理,增原子键合到衬底是看成为主要是被最邻近的硫族下面的元素Se、Te、ns能级通过sp杂化相互作用和np能级的 π -键相互作用,(110)表面显示出比(001)或(111)有更多的离子特性。计算得出吸收能级随着增加原子在金属表面高度的变化,支持低能电子衍射结构分析,计算得到的局部的态密度图可用于讨论光电子和俄歇光谱(50)。

用SCC-DV- X_α 方法计算Ni(100)表面吸附CO。因最早的计算是假设CO吸附在穴位(C_4v 对称),而最近的EELS实验表明,最稳定的构型是Ni原子的顶位吸附OC

分子成线型键合,实验指出在两个相邻Ni原子中也存在桥C O键。计算进行时,对于顶位用NiCO ($C_{\infty v}$ 对称)和Ni₂NO (C_{4v} 对称)对于桥键用Ni₂CO (C_{2v} 对称),能级、键能和电荷密度随着CO在Ni表面上的高度的变化而变化。计算发现,在桥键几何构型中,1 π 能级分裂0.8ev,对穴位和顶位构型,1 π 和5 σ 能级分裂大约0.5ev,4 σ 能级分裂大约3ev,4 σ 分裂与实验数据(51)很好一致。对于顶位几何构型,在表面C—Ni距为3.5au时计算的理论电离能对于3 σ ,4 σ ,5 σ 和1 π 能级分别为25.7,11.7,8.7和8.2ev,这些与实验数据(52) 29.0,10.8,8.4,7.8分别比较,对于键角为99°的桥键构型,电离能是23.1,12.1,7.3,7.0和7.9ev,这两个最后的能级表示1 π 能级分裂。C—O伸缩振动频率随着CO在顶位吸附高度的变化而变化是用从5 σ 和2 π 总的轨道集居数和从CO σ 和 π 重叠集居数来估计(53)(54)。

用SCC—DV— χ_a 方法,采取原子簇模型,计算了CO在Rh(111)面上($\theta \leq 1/3$)的电子结构,计算了原子簇的总能量,基态能级随吸附高度的变化,从总能量曲线确定的最佳键长为1.85Å°与实验值 $1.95 \pm 0.1 \text{Å}^\circ$ 符合得较好,相应的吸附能为0.98eV比实验值1.3eV略小,在以上最佳键长处计算了总态密度,考虑终态和弛豫效应后与UPS实验结果符合更好。通过CO分子接近表面时各分子轨道能级本征值的变化,讨论了各轨道的成键,反键特征。通过Mulliken集居数分析和CO分子波函数着重讨论了CO分子被过渡金属Rh吸附前后的电荷转移,这种电荷转移导致被吸附NO分子的活化(55)。NO在Pd(111)表面的化学吸附问题也用SCC—DV— χ_a 方法进行了计算(56),得到了它的电子结构,以及原子簇轨道能量本征值、态密度、电荷转移等结果。在计算中特别考虑了NO之间的相互作用,所得的总态密度与实验UPS相符,从而支持了LEED所示的几何结构,决定了NO的吸附高度为1.27Å°,并得知吸附于Pd表面的NO分子之间的相互作用十分重要。从理论上探讨了NO分子在Pd表面吸附时的活化作用,计算了NO分子各个轨道上的占有数,发现其电荷转移情况与CO在过渡金属表面吸附的情况相似。另外,还发现NO的吸附对Pd的价电子能带无重大影响。

4.5.5 稀土化合物和铜系元素化合物的计算

随着分离技术的提高,获得高纯度的稀土元素及其化合物和某些铜系元素已不是困难的事了,因而稀土和铜系元素的应用也越来越普遍。由于稀土及铜系元素化合物在技术中的特殊重要性,对它们的结构和性能的研究也越来越引起重视。

利用SCC—DV— χ_a 方法计算了UO₂和US₂在原子簇模型近似下的电子结构和性质,得到的单电子能级和用扩展平面波方法得到的结果一致(57)。具有强“共价金属”特性的稳定的MB₆ (M=La, Y)是超硬耐火材料,它们还由于具有超导性而受到重视。近年来它们的能带和成键也用SCC—DV— χ_a 方法进行了计算,结果表明,在LaB₆中,La—B成键在解释它的“金属”行为时比La—La键更为重要。YB₆的能带和LaB₆相似,但它的高的超导临界温度并不能用简单的态密度来解释(58)。稀土的正钒酸盐RVO₄化合物(R=La, Ce, Nd, Eu, Tb, Dy和Yb)的电子结构及光电子能谱等也曾用SCC—DV— χ_a 方法进行计算,计算结果和X—射线光电子能谱(XPS)等进行了比较,表明铜系元素的4f轨道在成键中起着很重要的作用,它们的发光特性可能与从钒酸根到铜系元素的4f态激发的共振能有关(59)。具有钙钛矿型结构的LaBO₃化合物(B是从Ti到Co的3d过渡金属)的电子结构,用SCC—DV— χ_a 方法进行研究,并和价带的光电子能谱实验结果进行

了比较,得到的自洽离子组态和晶体场假定有M—O共价性的结果不同(50)。

锕系元素以含有不完整的5f电子层为特征,它们化合物性质和结构的关系的研究越来越受到重视。ThO₂和UO₂的单电子能级和电子密度用SCC—DV— χ_a 方法进行了研究,计算结果和X—射线光电子光谱进行了比较,表明在成键性质上,它们和稀土氧化物有类似性(61)。Np, Pu, Am, Cm和Bk的一氧化物和二氧化物的电子结构和成键性质也用SCC—DV— χ_a 方法进行了计算,得到了单电子能级图、电荷和自旋密度等,发现对于重锕系元素有O2p和锕系的5f原子轨道混合的共价存在(62)。AcF₄ (Ac=Th, U, Np, Pu)和(VO₄)³⁻, (Q=2, 3)络合物也用SCC—DV— χ_a 方法进行了电子结构的计算,能级和光电子光谱进行了比较,讨论了成键机构和Ac的5f与配位体2p轨道的共价程度(63)。MF₆ (M=U, Np, Pu)的结构和成键性质也用SCC—DV— χ_a 方法进行了计算,得到它们的单电子能级和电荷分布。基态电荷密度分析显示出5fⁿ的集居情况类似自由原子状态,紫外和光学激光能、电离能计算结果和实验很好一致(64)。

参 考 文 献

- (1) J. C. Slater, Phys. Rev. **81** 385 (1951)
- (2) 唐敖庆等著《量子化学》 科学出版社 (1982)
- (3) 李俊清《量子化学中的 χ_a 方法及其应用》 安徽科技出版社 (1984)
- (4) D. E. Ellis, G. S. Painter, Phys. Rev. B **2** 2887 (1970)
- (5) 黎乐民 量子化学中的逐点变分方法 全国第一次量子化学会议论文 1978年12月 (上海)
- (6) A. Rosen, D. E. Ellis, J. Chem. Phys. **65** 3629 (1976)
- (7) R. S. Mulliken, ibid **23** 1841 (1955)
- (8) E. J. Baerends, D. E. Ellis and P. Ros, Chem. Phys. **2** 41 (1973)
- (9) F. W. Averill, D. E. Ellis, J. Chem. Phys. **59** 6412 (1973)
- (10) D. E. Ellis, Intern. J. Quantum Chem. **52** 35 (1968)
- (11) S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. A **309** 195 (1969)
- (12) J. Clementi, Table of atomic function, Suppl. to IBM J. Res. Develop. **9**, (1965)
- (13) B. Delley, D. E. Ellis, J. Chem. Phys. **76** 1949 (1982)
- (14) Xiao Shenxiu (肖慎修) William C. Trogler, D. E. Ellis, J. Am. Chem. Soc. **105** 7033 (1983)
- (15) 肖慎修 孙泽民 周栓虎 鄢国森, 全国第四届金属有机讨论会论文摘要汇编第三册 D028
- (16) A. Rosen, D. E. Ellis, J. Chem. Phys. **62** 3039 (1975)
- (17) T. Paramerwaram, D. E. Ellis, ibid **58** 2088 (1973)
- (18) A. Seth and D. E. Ellis, Phys. Rev. A **13** 1083 (1976)
- (19) D. E. Ellis, Diana Guenzburger and H. B. Jansen, Phys. Rev. B **28** 3697 (1983)

- (20) D. E. Ellis, Actinides Perspect Proc. Actinides Conf. 121(1981)
- (21) A. Rosen and D. E. Ellis, Mol. Phys. **33** 199 (1977)
- (22) 肖慎修, 孙泽民, 郑国森, 《原子与分子物理学报》 **3** 62 (1986)
- (23) William C. Trogler, Curtis E. Johanson and D. E. Ellis
Inorg. Chem. **20** 980 (1981)
- (24) Mary Jo Ondrechen, Mark A. Ratner and D. E. Ellis J.
Am. Chem. Soc. **103** 1655 (1981)
- (25) Gary F. Holland, Mark C. Manning, D. E. Ellis and William
C. Trogler ibid **105** 2308 (1983)
- (26) Bernard Delley, Mark C. Menning, D. E. Ellis, Joseph
Berkowitz, William C. Trogler Inorg. Chem. **21** 2847 (1982)
- (27) William C. Trogler, D. E. Ellis and Joseph Berkowitz J.
Am. Chem. Soc. **101** 5896 (1979)
- (28) Ziva Berkovitch—Yellin and D. E. Ellis ibid **103** 6066 (1981)
- (29) D. E. Ellis and Ziva Berkovitch—Yellin J. Appl. Phys.
52 1633 (1981)
- (30) V. A. Gubanov, D. E. Ellis, A. K. Chiskov J. Struct.
Chem. **17** 821 (1974)
- (31) M. C. Manning, G. F. Hollaud, D. E. Ellis, W. C. Trogler,
J. Phys. Chem. **87** 3083 (1983)
- (32) D. E. Ellis, G. A. Benesh and E. Byrom J. Appl. Phys. **49** (1978)
- (33) D. E. Ellis, G. A. Benesh and E. Byrom, Phys. Rev. B
20 1198 (1979)
- (34) B. Lindgren and D. E. Ellis ibid **26** 636 (1982)
- (35) D. F. Walch and D. E. Ellis ibid **8** 5920 (1973)
- (36) Michele Gupta and A. J. Freeman, D. E. Ellis phy. Rev.
B **16** 3338 (1977)
- (37) M. Posternak, A. J. Freeman, D. E. Ellis ibid **19** 6555 (1979)
- (38) Cyrus Umrigar, D. E. Ellis ibid **21** 852 (1980)
- (39) V. A. Gubanov, D. E. Ellis, Phys. Rev. Lett. **44** 1633 (1980)
- (40) A. R. Lubimsky, D. E. Ellis, G. S. Painter, Phys. Rev. B **11**
3131 (1975)
- (41) A. R. Lubimsky, D. E. Ellis, G. S. Painter, ibid **11** 1537 (1975)
- (42) Kathleen A. Doris, D. E. Ellis, Mark A. Ratner and Tobin
J. Marks, J. Am. Chem. Soc. **106** 2491 (1984)
- (43) D. E. Ellis, G. A. Benesh and E. Byrom, Phys. Rev. B **16** 3308 (1977)
- (44) D. E. Ellis, Int. J. Quantum Chem. **7** 223 (1973)
- (45) Cyrus Umrig, D. E. Ellis, Ding—Shen Wang, H. Krakauer and
M. Posternack, Phys. Rev. B **26** 4935 (1982)

- (46) 肖慎修, 孙泽民, 邴国森, 全国催化量子化学会议论文摘要汇编 **33**
1986年(苏州)
- (47) 薛英 肖慎修 孙泽民 邴国森 全国催化量子化学会议论文摘要 76页
1986年(苏州)
- (48) 郑重德, 肖慎修, 孙泽民, 邴国森, 全国催化量子化学会议论文摘要 103页
1986年(苏州)
- (49) P. L. Cao(曹培林), D. E. Ellis, A. J. Freeman, J. Vac. Sci. Technol. **A1** 1105(1983)
- (50) P. L. Cao(曹培林), D. E. Ellis, A. J. Freeman, Phys. Rev. B **25** 2124(1982)
- (51) C. L. Allyn, T. Gustafsson and E. W. Plummer, Chem. Phys. Lett. **47** 127(1977)
- (52) D. E. Eastman, K. J. Cashion, Phys. Rev. Lett. **27** 3520(1971)
- (53) A. Rosen, E. J. Bacrends and D. E. Ellis, Surface Sci. **82** 139(1979)
- (54) D. E. Ellis, E. J. Bacrends, H. Adachi and W. Averill, ibid **64** 649(1977)
- (55) 陈芸琪, 郑德娟, 曹培林, 吴钺《物理学报》 **34** 1299(1985)
- (56) 吴钺, 曹培林, 陈芸琪, 郑德娟《物理学报》 **34** 1306(1985)
- (57) E. Byrom, D. E. Ellis and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **14** 3558(1976)
- (58) P. F. Walch, D. E. Ellis and F. M. Mueller, Phys. Rev. B **15** 1859(1977)
- (59) F. W. Kutzler and D. E. Ellis et. al. ibid **29** 1808(1984)
- (60) D. J. Lam, B. W. Veal and D. E. Ellis, ibid **22** 5730(1980)
- (61) V. A. Gubanov, A. Rosen and D. E. Ellis, Solid State Commum, **22** 219(1977)
- (62) V. A. Gubanov, A. Rosen and D. E. Ellis, J. Phys. Chem. **40** 17(1979)
- (63) D. E. Ellis, A. Rosen and V. A. Gubanov, J. Chem. Phys. **77** 4051(1982)
- (64) D. D. Koelling, D. E. Ellis, Rodney J. Bertlett, ibid **65** 3331(1976)

第五章 多极电荷密度自洽离散变分

X_α 方法(SCM—DV— X_α)程序说明

5.1 DIRAC 程序说明

该程序计算原子或离子的径向波函数,原子或离子的势场、电荷密度,以提供分子(原子簇)的DV— X_α 计算所必需的原子(离子)参数。该程序配备两种解原子(离子)径向部分的量子力学方程,相对论效应的Dirac—Slater方程与非相对论的Hartree—Fock—Slater方程,两者都以自洽场方法求解。通常使用后者,包括自旋极化与自旋非极化方法。径向部分波函数满足方程

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + (V - E) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] U = 0$$

该方程用数值方法求解。

程序在读入所要计算的原子(离子)的径向量子数、轨道角动量、原子序等必须的参数参效后,若未输入轨道能量,程序可依据经验公式计算近似的轨道能量作为初值。若未输入初始电荷密度,则程序按类氢离子波函数计算近似的电荷密度。由初始电荷密度计算上述方程中的初始势 V 。电荷密度由三部分构成:漏斗形的势(funnel)的电荷 Q_f ,Kohn—Sham—Slater交换电荷 Q_{ex} 和库仑势的电荷 Q_c 。总的电荷 $Q_T = Q_f + Q_c + Q_{ex}$ 。势也由这三个部分构成, $V_T = V_f + V_c + V_{ex}$ 。解方程后得到能量。随后进入迭代,直到自洽为止。

每次迭代,如第 i 次迭代,由 E^i, U^i 计算 ρ^i ,求 V^i ,解方程得到 E^{i+1}, U^{i+1} 直到收敛。每次迭代,对各个壳层(主量子数 n)都要分别求解。计算中,分为外向积分,内向积分以及外向与内向相互匹配。程序中本征值收敛判据 10^{-6} ,势的收敛判据为 10^{-1} 。

计算过程可参考DIRAC程序框图。

该程序包括13个程序段,其主要功能如下:

1. DIRACK 主程序。控制整个程序走向,检查是否收敛或超过预定的迭代次数,决定是否继续迭代。
2. BLOCK DATA 定义轨道角动量量子数的符号。从1s—8s轨道。为程序提供公共数据。
3. DIADL 子程序。辛普生(Simpson)数值积分方法。
4. DIDEN 子程序。对计算得到的波函数作密度分析。
5. DIDE1 子程序。解相对论方程时计算径向波函数主成份的节点,进行外向积分。

6. DIDIF 子程序。解Dirac—Slater方程积分计算, 求本征值与归一化的轨道函数。
7. DINPT 子程序。整个计算所需的初始数据的输入。对于某些参数需由程序提供的, 在该子程序——计算出来, 包括对数网间隔, 核半径, 初始轨道能量值等。
8. DIOUT 子程序。计算结果打印输出。
9. DIPOT 子程序。由电荷密度 ρ 计算自洽场的势函数 V 。
10. DIPUN 子程序。结果输到磁盘, 以备分子(原子簇)计算时作为原子参数。
11. FUNNEL 函数过程。计算漏斗形的势函数。
12. HSDIF 子程序。解Hartree—Fock—Slater原子微分方程。常微分方程的数值积分采用Hamming(哈明)的预报—校正积分方法。
13. SQUINT 子程序。字符图形打印。
- DIRAC程序框图如图5.1所示

DIRAC 程序输入说明

- 1) I11, NXT, TITLE (I1, I2, 10A6)
I11... $\neq 0$, 不往66号通道写结果, 常规值为零; NXT... $= -1$, 出口, 不再计算新的原子, 程序停止运行; $= 0$, 要继续计算新的原子; $= 1$, 新的核半径。
- 2) N, J, RN, H, ZN, XION, ANUC (2I5, 5F12.8)
N*...径向网格点 ≤ 300 ; J...原子的壳层数1s, 2s, 2p...; RN*...径向的最大半径; H*...对数网格间隔; ZN...原子序数; XION...离子的电荷; ANUC...原子的权重。
- 3) PH, PHI, EPS, DEL, DELRV (5F12.8)
PH*...初始密度迭代平均因子; PHI*...最后密度迭代平均因子; EPS*...用系数的完备轨道实际无穷大的参数(即: $\exp(-\sqrt{LPS}) = 0$); DEL*...本征值收敛判据; DELRV*...势收敛判据。
- 4) RBAR, VBAR, RBA2, ZNDIF (5F12.8)
RBAR*...势阱半径(原子单位); VBAR*...势阱深度(原子半径); RBA2*...漏斗形的势阱外限(若输以0.0, 则取上面RN的值); ZNDIF...ZN-ZNEF。
- 5) IDIRC, NC1, NDEBU, NPRIN, IPUN, JSPN (6I5)
IDIRC... $= 0$, 选择Hartree—Fock—Slater方程, $\neq 0$, 选择Dirac—Slater方程; NC1*...允许最多的迭代次数, 若输入值 < 0 , 则迭代一次; NDEBU...增加打印一部份内容便于查对程序的控制信息, 若 $\neq 0$, 则多打印, 常规值 $= 0$; NPRIN...打印控制开关, $= 0$, 打印最少, 也是常规值, 若 ≥ 2 , 增加打印轨道波函数(注意, 若NPRIN > 0 , 则外部文件只余下最后计算的一个原子的结果); IPUN... $\neq 0$, 调用DIPUN, 将计算结果按格式输到7号文件, 常规值为0; JSPN...自旋向上(极化)的壳层数, 若JSPN $= 0$ 或JSPN=J, 意味着属于自旋非极化方程。
- 5*) 若输入5中NPRIN ≥ 2 , 则要增加本记录输入, 否则跳过。
NPRIT(I), I=1, J (80I1) 输入希望绘图的轨道编号。
- 6) XALPH, RNUC (5F12.8)

XALPH*...Slater交换参数 X_α 方法中的 α , 若输负值, 则程序按Hedin—Lunguist交换参数计算; RNUC...以原子单位输入的原子核半径, 若输入值 >1.0 , 则程序自动计算。

7) 依次逐个壳层输入下面各量

XN(I), XL(I), XJ(I), XE(I), XZ(I), XDELL(I) $I=1, J$ (3F5.1, 2F12.3, F12.5)

XN...径向量子数; XL...轨道角动量 (或Dirac—Slater方程中的主成份); XJ...总角动量 (在Hartree—Fock—Slater方程中该值为零, 无效); XE...以原子单位输入轨道能量 (或估计值); XZ...壳层中电子数目; XDELL...轨道能量的精确估计值, 若不知, 输零。

8) RH(I), $I=1, 5$ (5E14.7)

RH*(I)...径向网格的第I点的电荷密度。若RH(1)=0.0, 程序自动估计电荷密度, 若 $\neq 0.0$, 要增加第9部份的输入; 若RH(1) <0.0 , 则程序按类氢离子的值计算。

9) RH(I), $I=6, N$ (5E14.7)

从第6个网格点到第N个网格点的电荷密度。

10) RJ(I), $I=1.5$ (5F14.7) JSPN $<J$ 才读

自旋极化的RH(I), 意义同RH(I), $I=1.5$

11) RJ(I), $I=6, N$ (5E14.7) JSPN $<J$ 且RJ(1) $\neq 0.0$

才读。自旋极化的RH(I), 意义同RH(I), $I=6, N$ 。

12) 当所有的原子计算完毕后 (输入数据完毕), 读入-1 (第1和2列), 表示不再计算, 否则从头开始输入下一个原子, 如此重复, 直到所要计算的分子中各不等价原子输完。

下面变量若右上角注有星号标记*, 表明用户可以输零值, 程序可自动赋于常规值。

DIRAC 程序输入示例

例1 PF₃ (离子基)

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
0 P ATOM
300 07 50.00000000 27.00000000 15.00000000 0.50000000 0.00000000
0.30000000 0.30000000 500.00 0.00000059 0.00001000
4.0 -2.0 6.0
0 99 0 0 0
0.70000000 0.00000000
1.0 0.0 0.0 -76.46000 2.00000 0.00000
2.0 0.0 0.0 -6.58900 2.00000 0.00000
2.0 1.0 0.0 -4.83700 6.00000 0.00000
3.0 0.0 0.0 -0.70900 2.00000 0.00000
3.0 1.0 0.0 -0.38600 2.10000 0.00000
3.0 2.0 0.0 -0.04900 0.30000 0.00000
4.0 0.0 0.0 -0.10500 0.10000 0.00000
0.

```

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
0 F ATOM 1S2 2S2 2P2
300 05 50.00000000 27.00000000 09.00000000 -0.10000000 0.00000000
0.30000000 0.30000000 500.00 0.00000059 0.00001000
4.0 -2.0 6.0
0 99 0 0 0
0.70000000 0.00000000
1.0 0.0 0.0 -24.16200 2.00000 0.00000
2.0 0.0 0.0 -0.99900 2.00000 0.00000
2.0 1.0 0.0 -0.32800 5.00000 0.00000
3.0 0.0 0.0 -0.00300 0.10000 0.00000
3.0 1.0 0.0 -0.00300 0.00000 0.00000
0.

```

(适用于所有只含 F 与 P 的分子)

例2: $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{Se})_4^{2+}$

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
0 PD ATOM 1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 3D10 4S2 4P6 4D8 5S0
300 10 50.00000000 27.00000000 46.00000000 2.00000000 0.00000000
0.30000000 0.30000000 500.00 0.00000059 0.00001000
6.0 -2.0 10.
0 99 0 0 0
0.70000000 0.00000000
1.0 0.0 0.0 -320.95600 2.00000 0.00000
2.0 0.0 0.0 -66.47100 2.00000 0.00000
2.0 1.0 0.0 -58.16900 6.00000 0.00000
3.0 0.0 0.0 -46.05000 2.00000 0.00000
3.0 1.0 0.0 -40.00500 6.00000 0.00000
3.0 2.0 0.0 -39.56700 10.00000 0.00000
4.0 0.0 0.0 -30.85400 2.00000 0.00000
4.0 1.0 0.0 -25.00000 6.00000 0.00000
4.0 2.0 0.0 -24.98000 8.00000 0.00000
5.0 0.0 0.0 -10.00000 0.00000 0.00000
0.

```

```

0 SE 1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 3D10 4S2 4P4 4D0
300 09 50.00000000 27.00000000 34.00000000 0.00000000 0.00000000
0.30000000 0.30000000 500.00 0.00000059 0.00001000

```

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
6.0          -2.0          10.
  0  99    0    0    0
0.70000000  0.00000000
1.0  0.0  0.0 -250.00000  2.00000  0.00000
2.0  0.0  0.0 -30.00000  2.00000  0.00000
2.0  1.0  0.0 -10.00000  6.00000  0.00000
3.0  0.0  0.0 -5.00000  2.00000  0.00000
3.0  1.0  0.0 -10.00000  6.00000  0.00000
3.0  2.0  0.0 -8.00000  10.00000  0.00000
1.0  0.0  0.0 -7.00000  2.00000  0.00000
4.0  1.0  0.0 -5.00000  4.00000  0.00000
4.0  2.0  0.0 -1.00000  0.00000  0.00000
0.
0 C 1S2 2S2 2P2 3S0
300 04 50.00000000 27.00000000 06.00000000 0.00000000 0.00000000
0.30000000 0.30000000 500.00 0.00000059 0.00001000
6.0          -2.0          10.
  0  99    0    0    0
0.70000000  0.00000000
1.0  0.0  0.0 -160.00000  2.00000  0.00000
2.0  0.0  0.0 -80.00000  2.00000  0.00000
2.0  1.0  0.0 -50.00000  2.00000  0.00000
3.0  0.0  0.0 -30.00000  0.00000  0.00000
0.
0 N 1S2 2S2 2P3 3S0
300 04 50.00000000 27.00000000 07.00000000 0.00000000 0.00000000
0.30000000 0.30000000 500.00 0.00000059 0.00001000
6.0          -2.0          10.
  0  99    0    0    0
0.70000000  0.00000000
1.0  0.0  0.0 -160.00000  2.00000  0.00000
2.0  0.0  0.0 -80.00000  2.00000  0.00000
2.0  1.0  0.0 -50.00000  3.00000  0.00000
3.0  0.0  0.0 -30.00000  0.00000  0.00000
0.
0 HYDROGEN
300 03 50.00000000 27.00000000 01.00000000 0.00000000 0.00000000
0.30000000 0.30000000 500.00 0.00000059 0.00001000

```



```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
6.0          -2.0          10.
   0   99   0   0   0
0.70000000  0.00000000
1.0  0.0  0.0  -0.20400  1.00000  0.00000
2.0  0.0  0.0   0.00000  0.00000  0.00000
2.0  1.0  0.0   0.00000  0.00000  0.00000
0.
-1

```

例 3: $R_h(CO)_{12}$

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
0 RH
300  11 50.00000000 27.00000000 45.00000000 0.00000000 0.00000000
0.30000000 0.30000000 500.00 0.00000059 0.00001000
6.0          -2.0          6.0
   0   99   0   0   0
0.70000000  0.00000000
1.0  0.0  0.0 -620.95600  2.00000  0.00000
2.0  0.0  0.0 -600.47100  2.00000  0.00000
2.0  1.0  0.0 -588.16900  6.00000  0.00000
3.0  0.0  0.0 -580.05000  2.00000  0.00000
3.0  1.0  0.0 -570.00000  6.00000  0.00000
3.0  2.0  0.0 -400.00000  10.00000  0.00000
4.0  0.0  0.0 -330.00000  2.00000  0.00000
4.0  1.0  0.0 -200.00000  6.00000  0.00000
4.0  2.0  0.0 -100.00000  8.00000  0.00000
5.0  0.0  0.0 -20.00000  1.00000  0.00000
5.0  1.0  0.0 -10.00000  0.00000  0.00000
0.
0 C
300  04 50.00000000 27.00000000 06.00000000 0.00000000 0.00000000
0.30000000 0.30000000 500.00 0.00000059 0.00001000
6.0          -2.0          6.0
   0   99   0   0   0
0.70000000  0.00000000
1.0  0.0  0.0  -9.90400  2.00000  0.00000
2.0  0.0  0.0  -2.00000  2.00000  0.00000

```

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
  2.0  1.0  0.0  -0.10000  2.00000  0.00000
  3.0  0.0  0.0  -0.04000  0.00000  0.00000
0.
  0  0
 300  04 50.00000000 27.00000000 08.00000000 0.00000000 0.00000000
 0.30000000 0.30000000 500.00 0.00000059 0.00001000
6.0      -2.0      6.0
  0  99  0  0  0
 0.70000000 0.00000000
 1.0  0.0  0.0  -12.90400  2.00000  0.00000
 2.0  0.0  0.0  -5.00000  2.00000  0.00000
 2.0  1.0  0.0  -2.10000  4.00000  0.00000
 3.0  0.0  0.0  -0.04000  0.00000  0.00000
0.
-1

```

5.2 PROJEC程序说明

该程序通过投影算子作用,从球谐函数线性组合构成属于分子点群不可约表示的基——投影对称化的分子轨道。同时对具有相同对称类型的分子轨道施以正交化。

程序所处理的点群分两大类: O_h 点群及其子群; D_{6h} 点群及其子群。前者有 O_h , T_d , O , T_h , D_{4h} , D_{2d} , C_{4v} , C_{2v} , C_{1h} , S_4 , I , D_{2h} , D_2 , C_{2h} , C_2 , C_i ; 后者有 D_{6h} , D_{6d} , D_{3h} , C_{6h} , D_{3d} , C_{6v} , D_3 , C_3 , C_2 , C_{3h} , S_6 , C_3 等点群。其余子群未包括在程序中。

程序首先依所输入的点群符号寻找不可约表示类型和点群的对称操作元素,而后计算全部原子坐标(若已输入全部原子坐标,则跳过)。接着计算 Γ 矩阵,得到各个不可约表示对应的操作元素的表示,然后对各量子数逐个求球谐多项式,投影出对称的分子轨道。最后,对同对称类型的轨道施以正交化。计算结果存于盘文件备MOL计算。

计算过程可参考PROJEC程序框图。

该程序有13个程序段。其主要功能如下:

1. PROJEC 主程序。控制计算路线以及数据输入与结果输出。
2. BASIS 计算分子点群的基函数,这里的基函数为多项式形式,表示为

$\sum_i C_i x^{l_i} y^{m_i} z^{n_i}$, 该子程序包含程序所允许的点群的基函数多项式中的 C_i , l_i , m_i 与 n_i 。

BASIS计算 O_h 及其所含的部份点群。

3. BASIS2 功能同BASIS, 计算 D_{6h} 及其所含的部份点群。
4. FACT2 求 D_{6h} 及其所含部份子群转动操作多项式中的二项式系数。
5. GAMMA 形成 Γ 矩阵, 计算不可约表示基矢的点群操作矩阵表示。
6. INDEP 使每个新产生的轨道与同类对称性的原轨道正交化。

PROJECT

程序框图

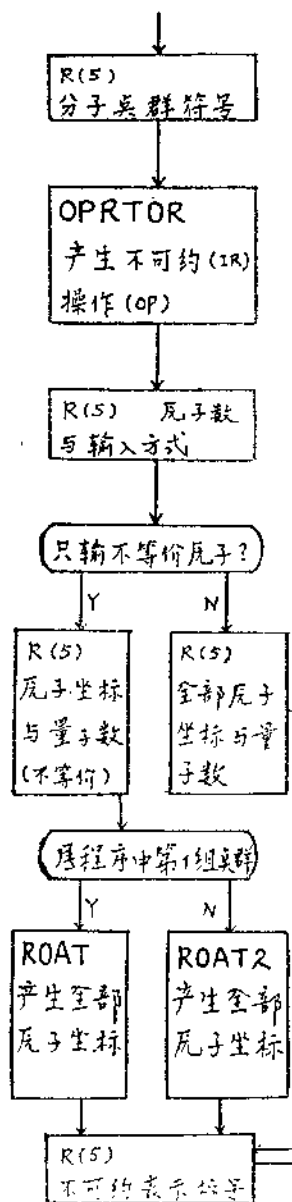
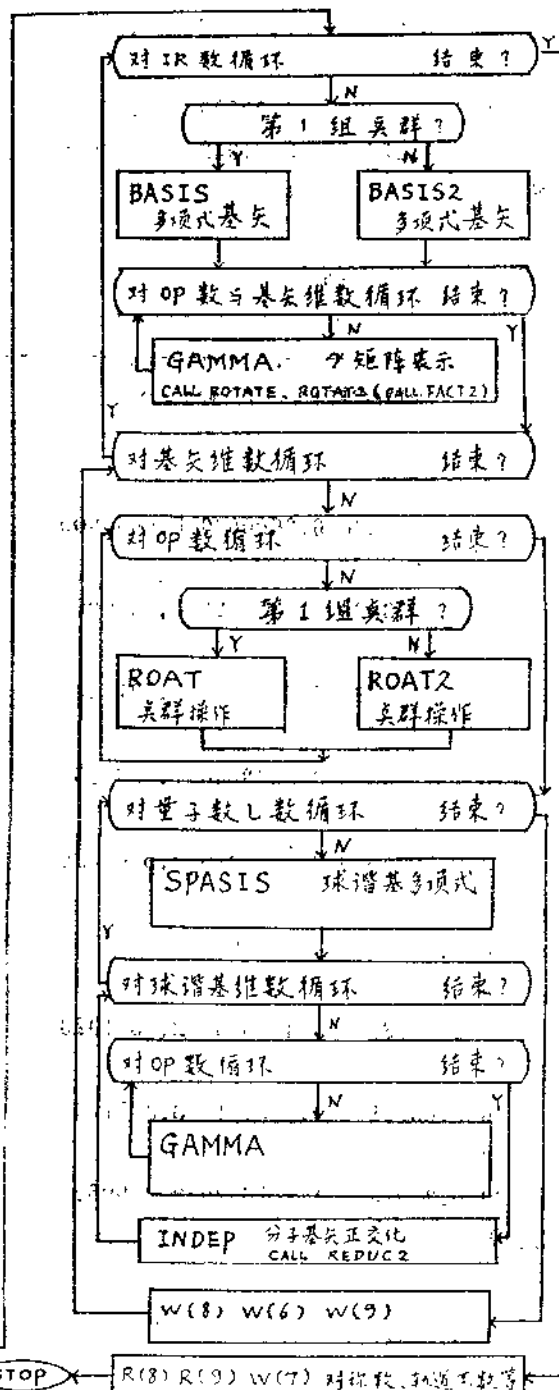


图5.2



```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
C3V      PF3
  2    0
  1    2
  1  0.00000  0.00000  1.48636
  3    1
  2  2.55238  0.00000  0.00000  3 -1.27619  2.21042  0.00000
  4 -1.27619 -2.21042  0.00000
STOP

```

例 2: $Pa(CH_4N_2S_e)^{2+}$

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
D2      PD(CH4N2SE)4(2+)
  9    1
  1    2
  1  0.0000000  0.0000000  0.0000000
  4    2
  2  1.8053900  1.6399020  0.0000000
  4    1
  6  1.5641560  2.7351380 -1.5212980
  4    1
 10  2.1705500  3.8938640 -1.5969890
  4    1
 14  0.7905530  2.3355420 -2.5000520
  4    0
 18  2.7847060  4.2110990 -0.8199610
  4    0
 22  2.0378070  4.4965330 -2.4341070
  4    0
 26  0.6578100  2.9382110 -3.3371700
  4    0
 30  0.3091400  1.4156320 -2.4399520
STOP

```

例 3: $Rh_4(CO)_{12}$

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
TD      RH4(CO)12

```

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
3      1
4      2
1 1.8239657 1.8239657 1.8239657
12     1
5 0.2583371 4.2269658 4.2269658
12     1
17-0.6351780 5.5983752 5.5983752
STOP

```

5.3 MOL51程序说明

MOL51程序是DV—X₂程序的主体。在PROJEC程序得到符合分子点群的球谐函数部份对称正交的分子轨道与RADIC程序得到原子径向波函数与电子密度之后，启动MOL51程序作分子（原子簇）的DV—X₂计算。程序配有两种自洽场方法：电荷自洽（SCC）与多极拟合（SCM），两套方程，自旋限制与自旋极化；两种处理方案：全电子处理与冻结芯电子（赝势法）处理；两种解本征方程的计算方法：雅可比方法（Jacobi）和斯特姆方法（Sturm），两种原子轨道函数：类氢离子轨道与slater轨道。计算晶体性质可作热权重处理。变分网格点有Diophantus法与圆柱形法（适用于线性分子）。

计算结果有：分子轨道能级、波函数、各级电离能、过渡态能量、态密度图、电荷分布、静电势分布与电场梯度等信息。

MOL51程序结构（见框图）可分三大部份。第一部份为自洽场计算之前的各种参数准备，确定计算中选择的路线，建立对称轨道基矢，自洽场积分网格点，赝势（冻芯电子）参数，多极拟合函数及其系数，初始电荷密度与初始势等。第二部份为自洽场迭代过程。每次迭代要计算电荷密度，势校正，势能矩阵（第一次迭代要算重叠矩阵与动能矩阵），解本征方程，作多极拟合与电子集居数分析，判断收敛度。第三部份为电子性质计算以及为绘图准备数据。

MOL程序包含77个程序段（包括ENTRY入口）其主要功能如下：

1. NONMOL 主程序。控制程序计算路线。并输入各通道外部文件名和控制计算路线的参数。
2. BLOCKDATA 数据块。规定该程序所允许计算的原子类型数目，原子个数，不可约基函数数目，原子轨道数目，变分网格点数目等等。
3. AINT1 CORRFO调用的中间量计算子程序。
4. AINT2 同上。
5. ANALYF 分析多极—多中心拟合电荷密度与势的误差。
6. BASFCN 形成对称化基函数，包括价态与芯态的分子轨道。
7. BASGT1 生成基函数，由BASFCN调用。
8. BASON 计算偶极矩阵元时，原子对对称轨道的单中心贡献。
9. BISECT 采用二等分方式求三角对称矩阵的处于确定区间的本征值。

10. BREDDA 当要求迭代到一定次数后冻结芯电子占据时,调用该子程序,处理Bessel函数的渐近修正,以便收敛平滑。
11. BREDIN 计算具有簇对称性的Bessel函数。
12. BREDOS 字符打印对称群与能级图。
13. BREFU 函数过程。被CHGPOP调用,在逐态作集居数分析时用来计算Bessel函数的修正,使能级抹平(“BREDDA—SMEARING”)。
14. CORORT 芯电子轨道的正交化处理。
15. CHMAT 对电荷密度与势作多中心—多极拟合。
16. CHGPOP 逐态作电子集居数分析。
17. CLMBP1 计算电荷密度产生的库仑势。
18. CORRPO 校正多极拟合密度与势。
19. CYLCOR 产生线性分子变分点的圆柱形坐标。
20. DENEFG 计算电场梯度与偶极矩的矩阵元。
21. DENFB 重新产生波函数与电荷密度。
22. DIPOLZ 偶极矩中间函数计算,由子程序PROPIN调用。
23. EIG Jacobi方法中H矩阵对角化与本征函数按本征值大小排队。
24. EMERG1 Jacobi方法控制解本征方程。
25. EMERG2 Sturm方法控制解本征方程。
26. ERF 计算误差函数的函数过程。
27. FABCYC 第二次迭代之后用该子程序计算势能矩阵。
28. FABMAT 第一次迭代时用它计算重叠矩阵,动能矩阵与势能矩阵。
29. FACTRL 计算阶层N!的函数过程。
30. FITLOD 多极拟合函数造表,为CHMAT子程序计算准备密度函数与有关参数。
31. IDENT 建立单位矩阵的子程序。
32. KAKZO1 计算Mulliken电子集居数与键级。
33. LEQ1S 解线性代数方程。
34. MULPOL 迭代中恢复变分点的多极函数以便计算多极拟合电荷。
35. MVBK 由PROPIN调用的函数过程,检验基函数是否与原子匹配。
36. MWRTA1 打印输出方块形的矩阵。
37. MWRTT1 打印输出三角形的半矩阵。
38. NEBLW1 由SOLVIT调用的函数过程,在解本征方程使用二等分法寻根前的中间函数。
39. ORD 按能级递增顺序整理本征值与本征矢,这是在EIG子程序中的ENTRY入口。
40. ORTHON 由Jacobi方法子程序EMERG1调用的子程序,使基矢正交与变换H矩阵。
41. POPSET 为计算势准备电子集居数,对多极拟合方式,这里也调用多极函数参数计算的子程序。

42. POTGN2	由各原子的势生成电荷密度,求得分子(原子簇)各网格点的电荷密度和各种势类型相应的电荷。
43. PROPIN	建立计算电场梯度与偶极矩的控制数据,计算与输出单中心部份的结果。
44. PTINP1	产生变分网格点或绘图网格点。
45. QUADA	计算四极矩的矩阵元中由PROPIN调用的函数过程。
46. QUADA1	计算四极矩中矢量耦合反对称参数,由子程序PROPIN调用的函数过程。
47. READ15	读15号通道文件。
48. READ33	读33号通道文件。
49. READ64	读64号通道文件,ENTRY入口。
50. READ51	读51号通道文件,ENTRY入口。
51. REBK33	将本征方程解得的本征矢返回到广义本征方程对应的本征矢。
52. REDC33	将广义本征方程化为本征方程。
53. RDLPT1	对径向函数进行内插求值。
54. RESTOR	从54号通道的文件取出原先储存的结果(跳过自洽计算)。
55. RINQ66	从66号通道取出DIRAC程序计算结果,形成原子基组或混入Slater基组。
56. SIMILA	Hamiltonia矩阵相似变换子程序。
57. SMEAR	为使能级与冻芯构型“抹平”,输入能级热占据的 β 值、Fermi能级等参数。
58. SOLVIT	用QL方法解久期方程的控制程序。
59. SPHBER	计算球Bessel函数。
60. SPHPTS	为特殊指定的原子建立球形网格点。
61. SPHSET	建立球体变分网格点,由径向部份的点与角度部份的点相乘而得。
62. SQUINT	字符打印矩形图。
63. SYMTR1	对称轨道的处理。
64. THOCER	插入能级的热集居数。
65. TINVIT	应用递迭代技术求三角化对称矩阵相应于已知本征值的本本征矢。
66. TQL1	QL方法中求对称三角矩阵的本征值。
67. TRBAK3	对由子程序TRED3确定的对称三角矩阵使用反变换求实对称矩阵的本征矢。
68. TRED3	应用正交相似变换将实对称矩阵化为对称三角矩阵。
69. UP54	读出、回绕54号通道文件,增加自旋密度与Mulliken集居数,再写进该文件。
70. WAVFA	态密度分析及控制输出态密度字符打印矩形图。

71. WRISOR	对本征矢与本征值分类与输出。
72. WRIT15	读15号通道文件, ENTRY入口。
73. WRIT51	读51号通道文件, ENTRY入口。
74. WRIT33	读33号通道文件, ENTRY入口。
75. WRIT64	读64号通道文件, ENTRY入口。
76. XVALR	整理势矢量数组。
77. YLM1	实球谐函数子程序。

MOL程序框图见图5.3—1至图5.3—6

MOL 程序输入说明

本程序的输入数据大体可分三部分:

- 1) SCF前的输入: 在程序进入SCF之前, 这些变量非输不可。
- 2) SCF中的输入: 执行SCF时所定义的变量。
- 3) SCF后的输入: 执行SCF后计算各种电子性质所需要的信息。

这三部份之间略有交错。下面说明中规定一张卡片称为一个记录, 同一类型的若干记录称为一组, 计算电子性质时, 每一种电子性质由若干组记录构成一个一大组记录。

第一部份 自治场之前 (读入11张文件定义卡后)

第1组, 在主程序中输入, 必读。

1) NPATH (612) 计算路线选择

NPATH(1) = 0, 越过自治场直接计算电子性质 (原先必须有自治场结果的文件); = 1, 要求作自治场计算, 这是常规作法; = 2, 重新做自治场计算, 即原先已有自治场结果, 还需迭代。

NPATH(2) = -1, 势能尝试法; = 1, Hellman—Feynman与投影法; = 0, 常规算法, 上述两种方案均不采用。

NPATH(3) = 1, 计算态密度, 以字符矩形图输出, 这是常规用法; = 3, 当温度热参数THERM<0时, 绘能级图; = 2, 上述两种方案均采用。

NPATH(4) 电子云密度输出与新占据数的控制信息。下面用MOL.RHO表示分子的电子云密度, SPH.RHO表示球形原子的电子云密度。= |1|, 输出MOL.RHO, 包括总的 (全分子)、价层部份的电子云密度; = |2|, 输出MOL.RHO, MOL.RHO—SPH.RHO (即电子云密度差分图); = |3|, 除了=2的输出内容, 还输出波函数分布图; = |4|, 除了=3的输出内容, 再输出对称分子轨道的图形。上面1, 2, 3, 4只考虑取其绝对值。若输入的是正数, 子程序POPSET不读入新的电子占据数, 重复调用时, 没有进行电子占据数混合; 若输入为负数, 则与上相反, 因而可重新定义球形原子或离子, 当越过自治场直接计算电子性质, NPATH(1)=0, 必须输入新的电子占据数。常规算法, NPATH(4)为正数。

NPATH(5) 两位数, MN。M≠0, 选择Diophantus的变分网格; M=1, 线性分子时, 选择圆柱形变分网格; 若个位数N=1, 要进行电场梯度计算。常规值MN输入为0。

NPATH(6) 两位数, MN。M=0, 一般电荷自治场方法SCC—DV—X_o方法;

MOL 程序框图

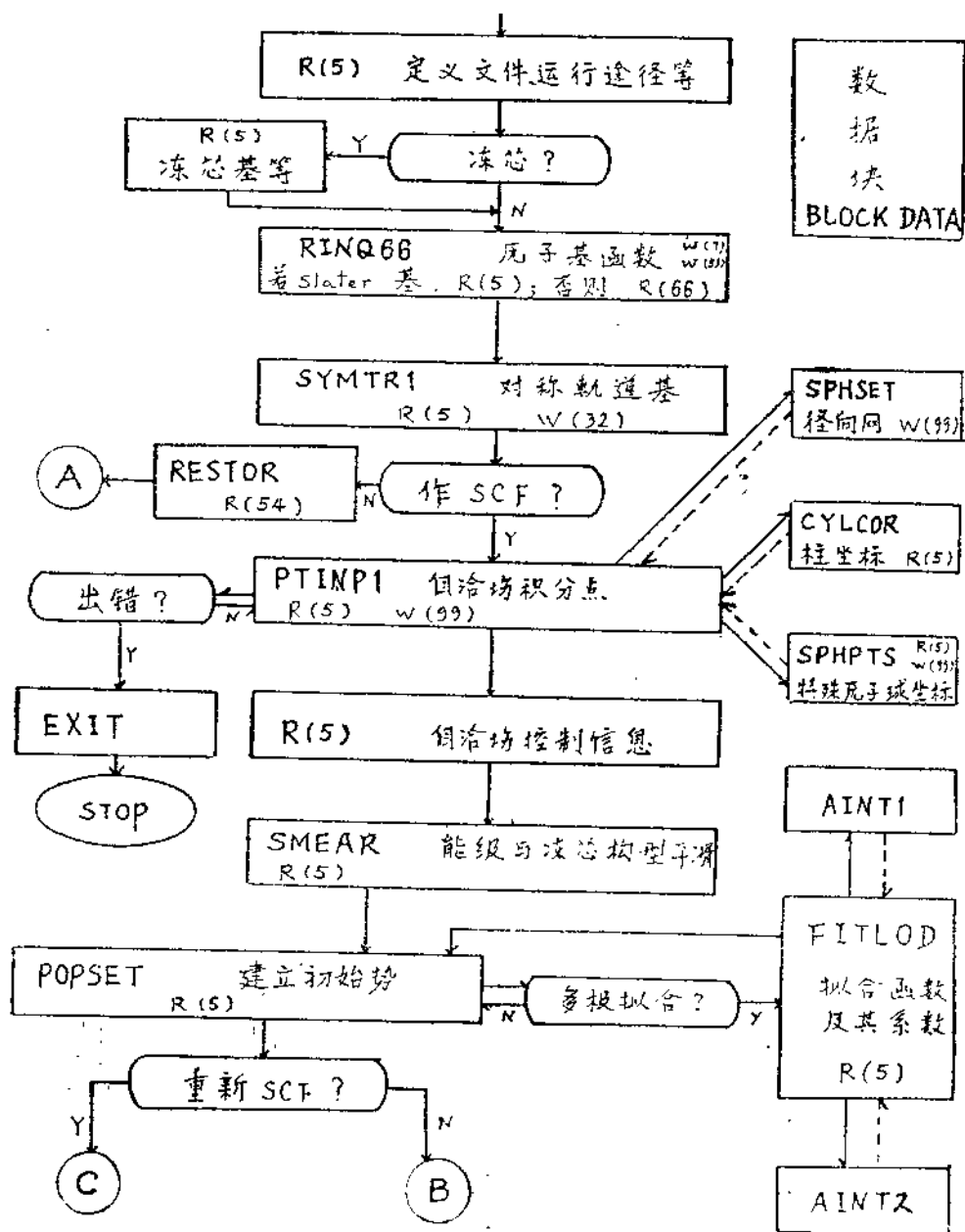


图 5.3--1

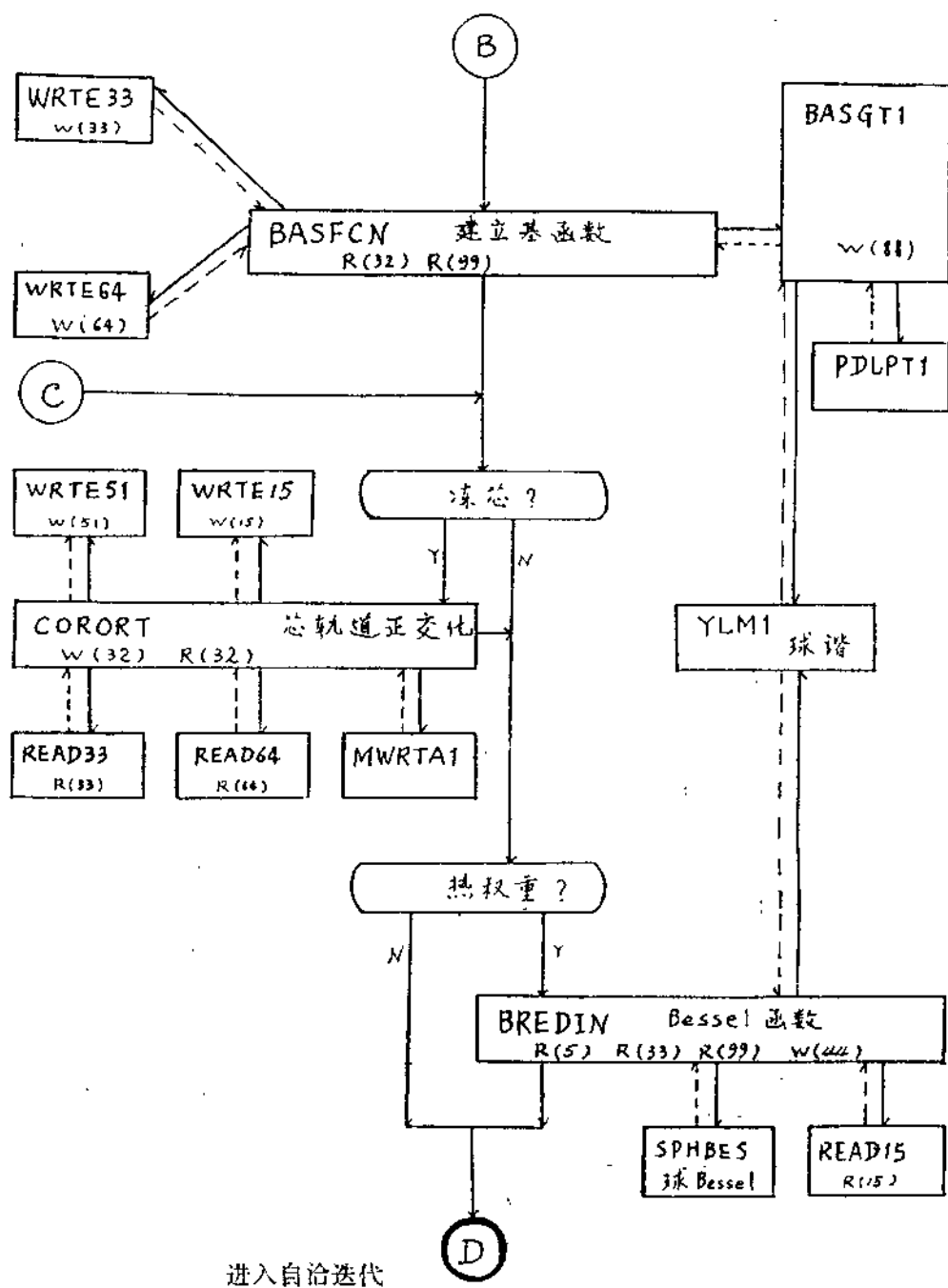


图 5.3—2

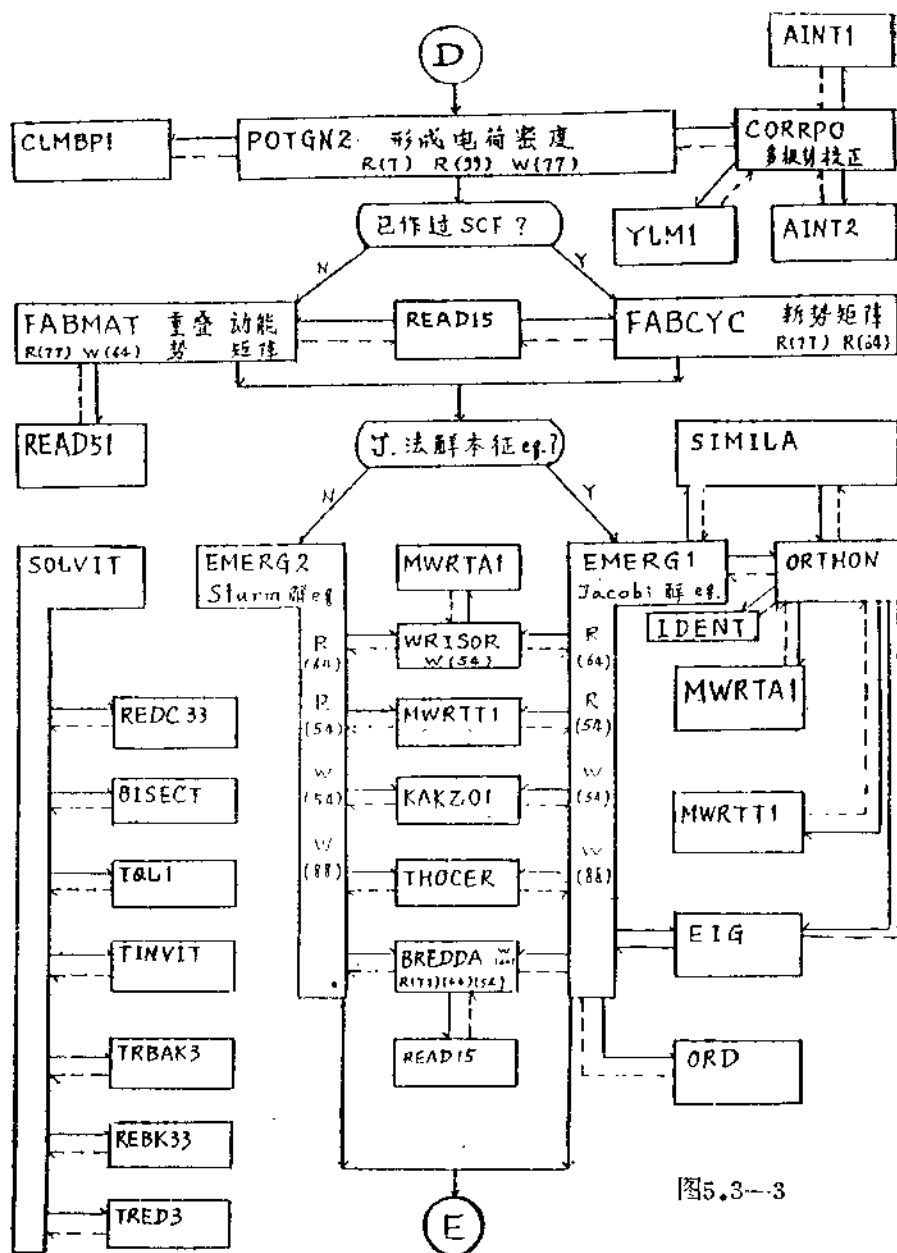


图5.3—3

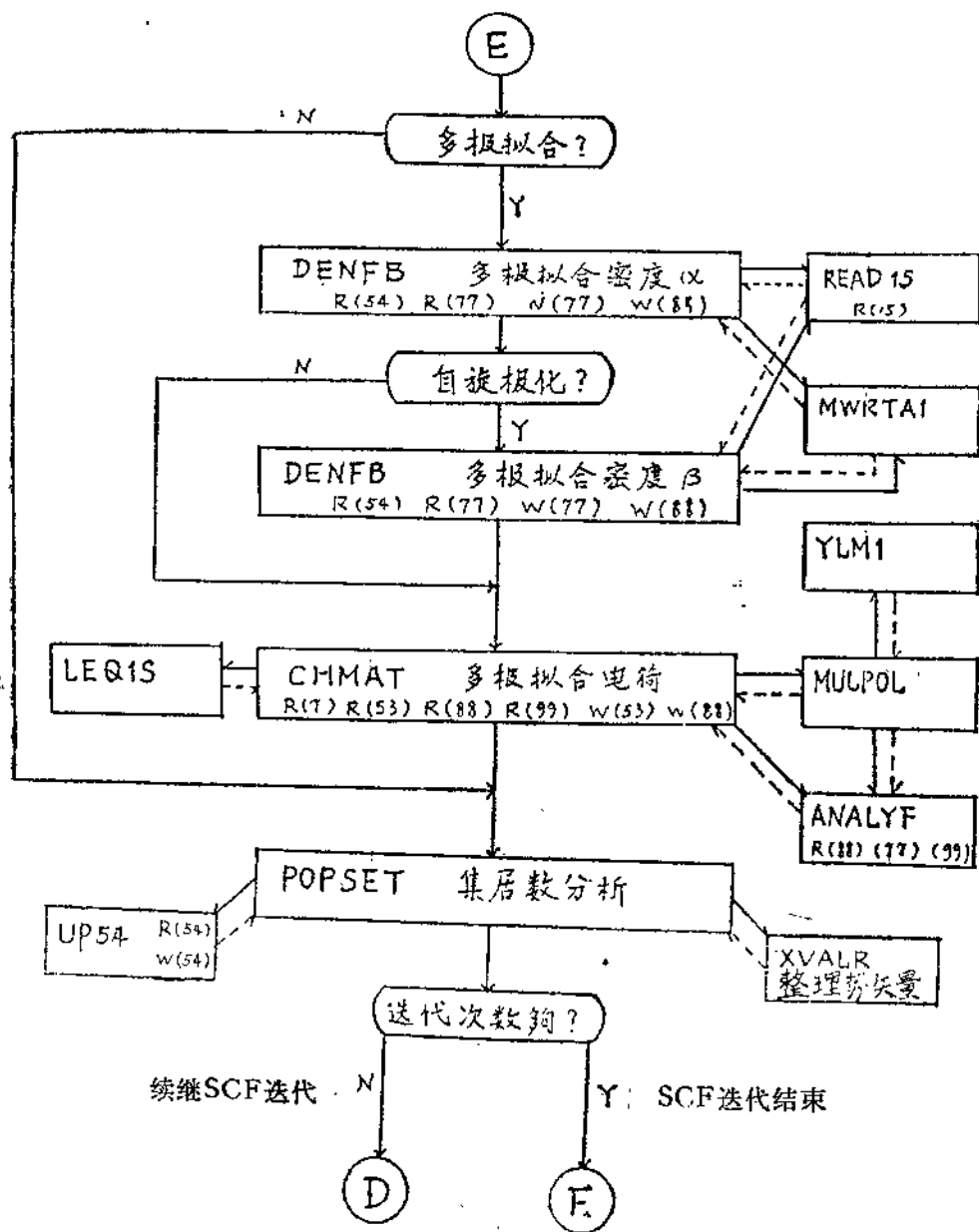


图 5.3—4

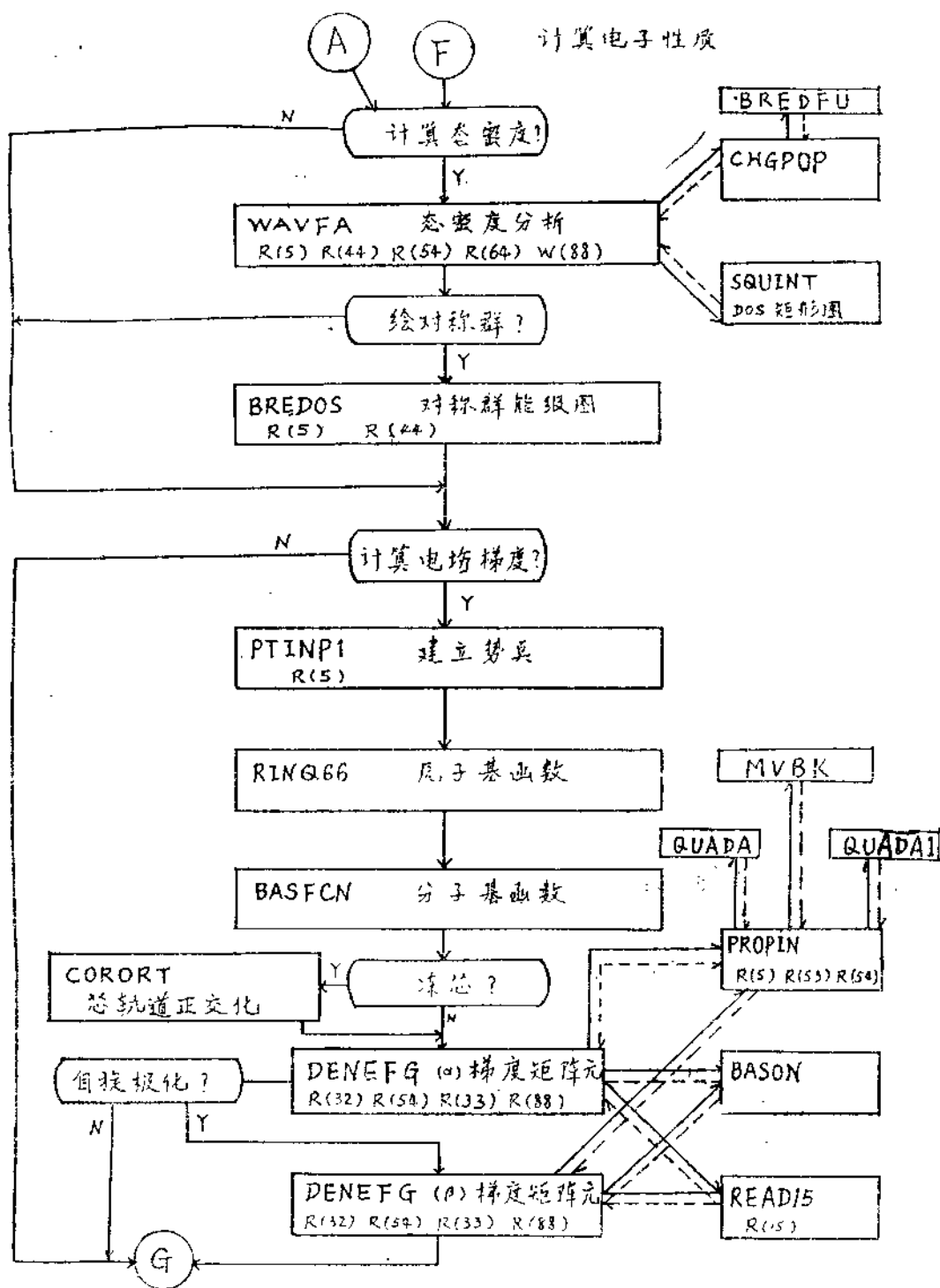


图 5.3—5

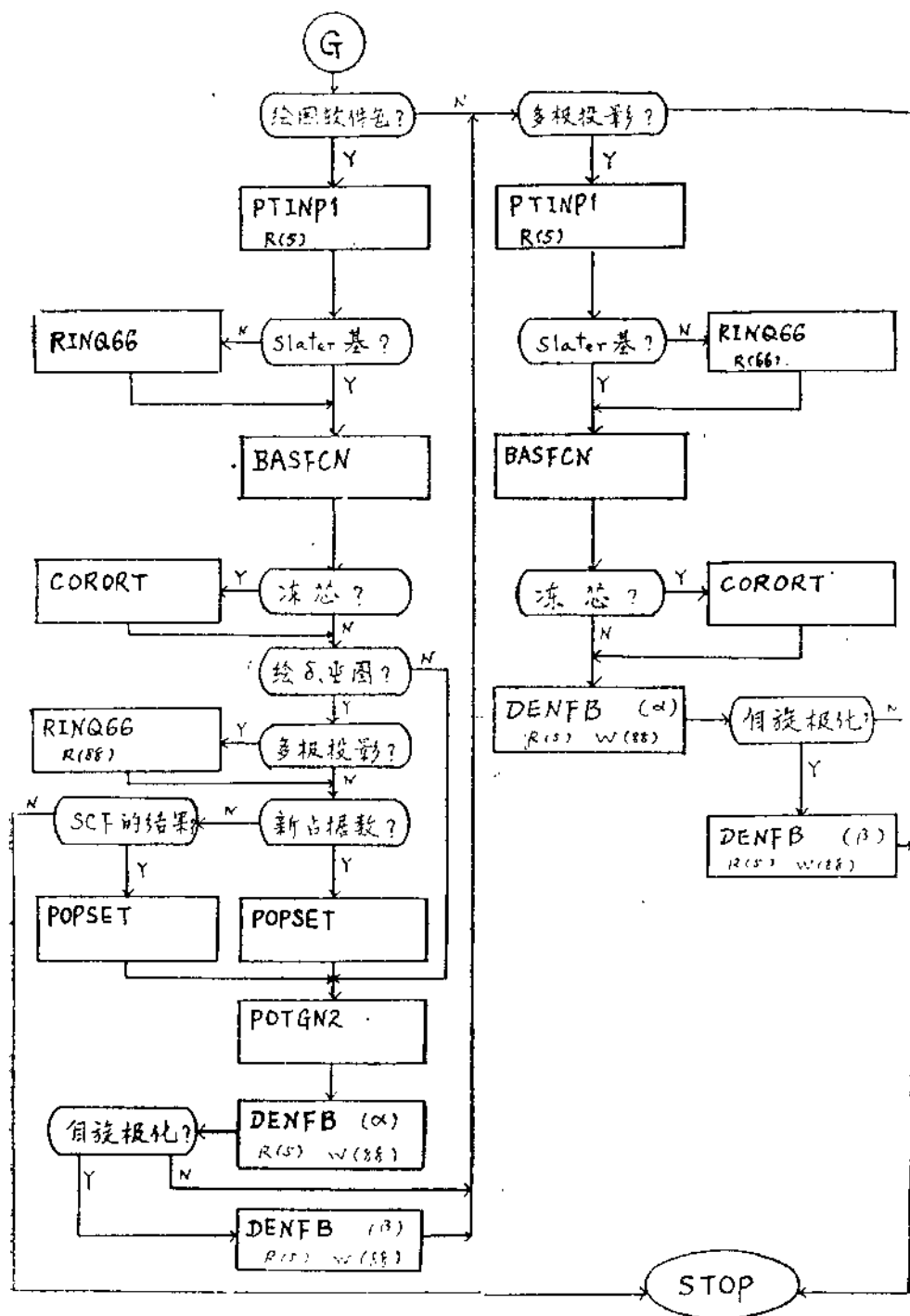


图 5.3—6

$M=1$, 选择多极电荷拟合, SCM—DA— X_α 方法。N为选择电子云密度差分图的原子文件；若 $N=0$, RHO—SP11为通道66号的文件所保存的球原子电子云密度之和； $N=1$, RHO—SP11为通道88号的文件保存的球原子电子云密度之和。

第2组 在主程序输入, 必读。

2) NAT, NDAT, NPRP, NFROZ, NSLAT, NOCUP, NDRP, NSPIN, IPOP (9I5)

NAT	原子总数
NDAT	基组数目
NPRP	变分点打印控制信息, $=0$, 不打印, $=1$, 打印
NFROZ	$=1$, 冻结芯模型; $=0$, 非冻结芯模型。
NSLAT	$=1$, 使用Slater基组; $=0$, 类氢离子基组。
NOCUP	$=1$, 输出电子占有数; $=0$, 不输出。
NDRP	两位数NM, $N \neq 0$, 打印77号通道文件上绘图网格点上的原子密度; $M \neq 0$, 在子程序DENFB中设置四级不同的打印开关, M可等于0, 1, 2, 3, 4, 数值越大, 打印内容越多。

NSPIN $=0$, 非自旋极化方程; $\neq 0$, 自旋极化方程。

IPOP 若越过自洽场直接计算电子性质, IPOP在此取值, 内容见第15组输入; 若进行自洽场计算, IPOP在此无效。

第3组 在主程序读入, 必读。

3) NPOT, (MPOT(I), $I=1$, NPOT) (14I5)

NPOT	不同势类型数
MPOT(I)	与势类型相应的基组类型

第4组 在主程序输入, 必读。

4) MEQ(I), $I=1$, NAT (14I5)

MEQ(I) 第I号原子的势类型, 如, 若 $MEQ(I)=2$, 表示第I个原子使用第3组输入中定义的第2种势类型。

第5组 在主程序输入, 当NFROZ $\neq 0$ 时才读。

5) NFR, (NLSF(I, K), $K=1$, NFR), $I=1$, NDAT (14I5)

NFR	第I基组的径向函数冻结数目。
NLSF(I, K)	冻结函数的MLO标号, N, 主量子数, L, 角量子数。这是3位数。

该组输入, 共NDAT个记录。

第6组 在RINQ66中输入, 当NSLAT $\neq 0$ 才读。

6) 输入Slater函数 $R^{n-1}e^{-\alpha r}$

6A) J J J, ZN(I), $I=1$, NDAT (I5, F10.3)

J J J	该基组的径向函数数目
ZN	原子序

6B) NNLS(I, M), ENLS(I, M), XZZ(I, M), $M=1$, JJJ (I5, 2F10.3)

NNLS Slater函数的N, L标号 (n, l 量子数)。

ENLS 该Slater函数的屏蔽参数 α

XZZ 势占据数的初始试探值。

第7组 在SYMTR1输入, 必读,

7) 构成分子(原子簇)的对称性分子轨道的信息。内容取自程序PROJEC的结果, 允许改变NPRS与NOCISO(I)两项。

7 A) DKTIT (IX, A7, 9A8) 点群符号

7 B) NSYM、NPRS、NFMT (3I5)

NSYM 对称性

NPRS <0 , 只打印最后一次迭代的本征值; $=0$, 在该子程序中打印量最少; $=1$, 打印量最多。

NFMT 控制MN、NATOM、CNR输入格式, $=0$, 按第一种格式输入, $=1$, 按第二种格式(见7 E))

7 C) NDIM, TITLE (I5, 4A8)

NDIM 属于该不可约表示的轨道数, 即矩阵维数。

TITLE 不可约表示的符号。

7 D) LN, NMS (2I5)

LN 轨道的L值

NMS 求和项数

7 E) 由NFMT规定的格式

第一种格式 $I=1$, NMS MN(I), NATOM(I), CNR(I) (2I5, E20.10)

第二种格式 (MN(I), $I=1$, NMS) (14I5)

(NATOM(I), 1, NMS) (14I5)

(CNR(I), $I=1$, NMS) (7 F 10.5)

MN...原子轨道的ML值, NATOM...在原子坐标输入中该原子的顺序号(见8 A), CNR...在对称轨道中该原子轨道的权重系数。

7 F) JSYML(I), $I=1$, NSYM (14I5)

JSYML 指定同一个不可约表示的各维成员(Partner)的处理方式。 $=0$, 基函数与前等价并一起平均; $\neq 0$, 指定有几个对称块(若JSYML = $n \neq 0$)一起平均。

7 G) NOCISO(I), $I=1$, NSYM (14I5)

对称块打印开关。 <2 , SCF迭代中都不打印; $=-2$, 最后一次SCF迭代的结果打印; $=-1$, 每次迭代中都打印特征值总表; $=0$, 对每一计算块另打印本征值; $=1$, 增加打印本征矢系数; $=2$, 打印增加全部矩阵。

注: 7 C) — 7 E) 的输入, 每一对称类型(每一种不可约表示)有一组记录, 共有NSYM组, 输完后, 才输入7 F) 与7 G)。

第二部份 自治场迭代参数

第8组 在PTINP1子程序输入 NPATN(1) $\neq 0$ 必读

8 A) X1, Y1, Z1, J 自由格式, 原子的笛卡尔坐标, 以原子单位为单位, J为原子编号(顺序号, 要与PROJEC程序一致)。每一个原子一个记录。

8 B) EXALF, FASCF 自由格式。EXALF为X α 方法中的交换势参数 α ,

EXALF>0, 程序自动取Kohn—Sham—Slater方案; EXALF<0, 程序取V.Barth—Hedin方案。FASCF为自洽场混合参数, 当FASCF=0.0, 程序自动赋值0.10; >0.0, 程序用外推法取值; <0.0, 固定混合比例。

第9组 在PTINP1输入 NPA1H(1)≠0必读

9) N300, NBLOCK, NXTAL, KPRP, INORM, ISWFL 自由格式

N300 变分网格点分若干块的块数目

NBLOCK 每一个块中变分点的数目, ≤300, 当输入为0时, 程序赋值300。这样总的变分网格点总数为NBLOCK*N300。

NXTAL ≠0, 需输入晶体参数(见15A)

KPRP ≠0, 要打印X, Y, Z, W积分点及其势等。

INORM >0, 镶嵌原子簇价层重新归一化; <0, 使用原子电荷重新计算每次迭代中的电子数目。

ISWFL >0, 外部原子采用赝势计算。

第10组 PTINP1中输入, NXTAL≠0才读

10A) NXTAL, N1M, N2M, N3M, RMNP, RMXF 自由格式

NXTAL 晶胞中原子数目。

N1M 微晶中A1方向的步数。

N2M 微晶中A2方向的步数。

N3M 微晶中A3方向的步数。

RMNP 空区(被挖去的空体积)体积的半径。

RMXP 晶体中原子的最大半径。

10B) A1, A2, A3 自由格式, 分别为晶格三维矢量, A1(A1X, A1Y, A1Z), A2(A2X, A2Y, A2Z), A3(A3X, A3Y, A3Z), 三维基矢的坐标(以Bohr为单位)。

10C) (TAU(I, J), I=1, 3), JPTYP(J) 自由格式

TAU(XV, YV, ZV) 单胞中第J个原子的坐标, JPTYP单胞中第J个原子的势类型。共有NXTAL个记录。

第11组 在PTINP1输入, 当ISWFL≠0才读

11) RFLOOR, VFLOOR 自由格式。RFLOOR为外部原子的赝势半径; VFLOOR为半径内部的恒等势, 若ISWFL<10, 与Fermi能级相关, 以hartree为单位。

第12组 在PTINP1中输入, 当INORM≠0才读。

12A) NACTV(I), I=1, NPOT 自由格式

NPSET, NPFN, NPTER, (NEVA(I), REVA(I), I=1, NPTER) 自由格式。

NACTV(I) 当所取数值与I相等, 即取活化势; 取为零, 为冻结势; 取其它数值为迟钝势。使用下面公式

$$QVAL(UPSET) = \sum \{ REVA(I) * QVAL[NEVA(I)] \}$$

当NPSET<0, 取平均势 $V(-UPSET) = \sum [POT(I) * REVA(I)]$

UPSET...对第UPSET类的势所对应的电荷重归一化, NPFN...对FCTN = NPFN的集居数进行修改, NPTER...不同类的势数, NEVA(I)...第I类势的值, REVA(I)...第I类势对应的电荷在总电荷中所占的比例。公式中QVAL(I)为第I类势所对应的电荷值。

第13组 在CYLCOR中输入, 取线性分子柱坐标系时, 即NPATH(5) ≥ 10时才读。

13) 公式 $DZ = P^{**}(2^{**}GAM)*DIP$ (0 < P < 1)

$DR = Q^{**}(2*RAM)*DQ$

按上述公式产生每个原子ATOM(I)在Y = 0的平面上的网格点。使用中点规则积分。

13A) ICH (I5), ≤ 0, 坐标系中心位于分子的中心, > 0, 位于原子核上。

13B) GAM(I), I = 1, NAT (5F10.5), 为上面公式中的原子γ值。

13C) RAM(I), I = 1, NAT (5F10.5), 为上面公式中的原子RAM值, GAM(I)与RAM(I)不能重复, RAM(I)不能等于-0.5。

13D) NPS(I), I = 1, NAT (5F11.5), 每个变量的点数, 也就是原子I在平面上的总点数为NPS**2。

13E) RMAX, ZMAX, ZMIN, RMIN, ZMININ (5F10.4)

RMAX...离原子核的最大距离, R的最大值, 即R(NPS); RMIN...R的最小值R(1); ZMAX...Z方向最大值, ZMIN...Z方向最小值, 积分从Z方向的最小值到最大值; ZMININ...Z网格离原子核最近的第一点。

第14组 在PTINP1中输入, NPATH(5) = MN的M = 0必读

14A) VECBAS 自由格式, 取点无理数矢量, 当赋以零时意味着(程序自动取值) $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{5}$ 。

14B) 点分布参数 自由格式

TICK(I), ALF(I), RO(I), IANG(I), RMC(I), HMC(I), NMC(I), I = 1, NPOT

TICK(I) 类型I所包含的点的百分比分数, TICK(0) = 0, TICK(NPOT) = 1.0, 第I类型点的分布的百分比为

$$[TICK(I) - TICK(I-1)]$$

ALF(I) 位于I的点费米(Fermi)分布渐近衰减率。

RO(I) 位于I的Fermi分布半径。

典型值ALF = 1, RO = 原子半径。

IA NG(I) 对于6, 12, 24, 18角点, IANG分别取值1, 2, 3, 4。

RMC(I) 原子球外半径。

HMC(I) 径向网格步长因子。

NMC(I) 所要求的径向网格的点数。

第15组 在主程序中输入, 自洽场必读

15) INDSCF, INDP, ISOLV, ICYFR, IPOP, IPCRP, INOCR (14I5)

INDSCF...自洽迭代允许的次数; INDP... = 0, 不打印基函数, = N (数字), 打印N个点的基函数; ISOLV... = 0, 以Jacobi法解本征方程, > 0, 用Sturm法解本征方程, < 0, 连续法解; ICYFR... = 0, Fermi-Dirac占据, = N (大于零的数字), 迭代N次后, 冻结占有态的数目, < 0, 读入冻结构型; IPOP... = 0, Mulliken集居数分析, = 1,

对角权重集居数, $= 2$, 重归一化的对角集居数, $= -1$, 中性原子满势, $= -11$, 满势;
IPCRP... >0 , 打印芯与价之间的重叠矩阵; INOCR... \geq NFROZ, 绘图时跳过芯正交化
处理。

第16组 在SMEAR中输入, 自洽场必读

16) TLT, TTHERM, EF 自由格式

TLT 所要计算的体系电子总数, 若输入零, 则程序自动认为计算中性原子簇(分子)。

TTHERM 能级的热占据数 β , 以 hartree^{-1} 为单位, 若 $= 0$, 表示温度为 0 ; < 0 , 使用Bessel函数渐近抹平。

EF 即 E_f , Fermi能级试探值。若输入零, 只在第一次迭代时影响具有嵌入边界条件的原子簇。

第17组 在SMEAR中输入, 自洽场必读

17) JC, CH (I6, F10.4) 指定计算过渡态的信息。JC有两种输入方式, 取 (I3, I3) 格式, NM两位数。N代表对称数(编号), M为对称块中能级的序号; 另一种格式 (I6), 表示能级的编号, (按能级高低顺序)。JC为改变占据数的轨道号, CH为每一次迭代中, 与JC相应的能级的电子占据数。最多只能计算8个能级的改变数。注意, 输完该组卡片, 要以空卡(零)来结束。

第18组 在POPSET中输入, 自洽场必读。

18) NN, XZM, XZN, XCM, XCN, YCM, YCN 自由格式 这是一组关于修正占据数的参数。NM...轨道指标(量子数NLO); XZM...电荷占据数, 小于 $2(2l+1)$; XZN...净自旋占据数(向上—向下); XCM, XCN...电荷、自旋占据储存量, 以供外推法时使用; YCM, YCN...未混合电荷、自旋储存量。以上每一势类型(NPO)要一个记录, 结束时要有一记录:

0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0

如果不修正占据数, 也要输一个上面的记录。

第19组 在POPSET中输入, 当IPOP < 0 才读

构造密度模型的对称性质

19A) NCORR, NPR, NLOD, NMESH, RMESH, HMESH, THRESH 自由格式

NCORR...多极密度函数数目; NPR... > 0 , 打印, $= 0$, 部份打印, $= -1$, 最后一次迭代时才打印; < -1 , 不打印。NLOD... > 0 , 要读已知的拟合系数; NMESH...径向自由度; RMESH...最大半径; HMESH...网格的步长因子, 要求 < 1.0 ; THRESH...对角元打印的误差阈值, 输0.0时则程序赋予0.02。

19B) 在FITLOD中输入有关对称轨道的信息。输入格式和参数可原封不动地重复7D)、7E)的输入内容。

19C) 当19A中的NLOD > 0 读电荷拟合的多极部份

YY, YS, XCM, XCN, YCM, YCN 自由格式

YY...电荷系数, YS...自旋系数, XCM, XCN, YCM, YCN的意义见18)。19)的记录数目有ITMC=NCORR*NMESH。

第20组 在BREDIN中输入, 当TTHERM > 0 才读

20) 读入计算反对称的Bessel函数所需的信息。

20A) NB, (LBES(ISYM, I), MBES(ISYM, I), CBES(ISYM, I), I=1, NB)

NB…匹配公式 $\sum CB_i * Bf_i * Sf_i$ 中求和项数, 式中CB为系数, Bf为Bessel函数, Sf为球谐函数, NB最大值为5。LBES…实球谐函数的L; MBES…实球谐函数的M; CBES…求和项中的系数, 上式中的CB。输入对所有对称组循环。

20B) IPR, E1, E2, VO, RCLU (I5, 4F10.4)

IPR…=1, 在BREDOS中打印每次迭代中的矢量, =-1, 只打印最后一次的矢量, =0, 不打印; E1, E2…E1与E2之间的能级才被计算; VO…相应于零动能的势; RCLU…凡超过RCLU的两原子的重叠矩阵元以零处理, 不计算。

第三部份 自洽场之后电子性质计算部份的输入

第21组—第22组 计算态密度, 当NPATH(3)≠0才读

第21组 在WAVFA中输入, 当NPATH(3)=1或=2才读

21A) IPRC, NDOS, (NTRX(I), I=1, NDOS) (I2, I3, 12I5)

IPRC…=1, 打印每个能级的电荷分布; NDOS…要绘图的态密度数目; NTRX(I)…第I个态密度求和的分量数目。

21B) ICHX(J), KIDX(J), MVAX(J), J=1, NTRX(I), I=1, NDOS (12I5)

ICHX…势类型, KIDX…轨道标号, MVAX…把具有同样NL值的独立分量区分开, 常规值输入零。

21) TEMIN, TDEL, TGAMMA, IFL (3F10.4, I5)

常规值TEMIN=-1.00, TDEL=0.015, TGAMMA=0.015, 若输入时以零赋值, 程序自动采用常规值。IFL常规值为0。这些量的意义是: TEMIN+EF为绘图能级间隔的能量底EBOT, 若IFL≠0, EBOT=EMIN, TDEL是能量步长, 共100个点。TGAMMA为Lorentzian能级宽度。

第22组 在BREDOS中输入, 计算态密度且NPATH(3)=2或3才读

22) MMSY, (MSY(I), I=1, MMSY) (14I5)

MMSY…要绘图的对称组数目, 若=0表示全要绘图; MSY(I)为第I个对称组的标号。

第23—第24组 绘图软件所需参数, 当NPATH(4)≠0才读。这里输入较复杂, 若本次计算没有作自洽场, 则要在第23组之前输入第8组8) —第12组12)。若本次计算已包括自洽场, 则要在第23组之前输入第9组9) —第12组12)。

23) 画图的网格信息在PTINP1中输入

23A) ID1, NPT1, X1, Y1, Z1, X2, Y2, Z2 自由格式

ID1…=1, 画线, =2, 画面, =3画棱柱形立体感的图。NPT1…沿矢量1的点的数目, X1, Y1, Z1, X2, Y2, Z2分别为第1矢量两点的坐标。

23B) ID2, NPT2, X3, Y3, Z3 (当ID1≤1, 不读) 自由格式

ID2…无效; NPT2…沿矢量2方向的点的数目; X3, Y3, Z3…第3点的坐标。

23C) ID2, NPT3, X4, Y4, Z4 (当ID1≤2不读) 自由格式

ID2…无效。NPT3…沿矢量3方向的点数, X4, Y4, Z4…第4点的坐标。

以上画图的要求, 可以重复输入作更多的图, 若不再作图, 以一张赋零值的记录来结

束。

第24组 在DENFB中输入 (当NPATH(4)≠0才读)

24) IDF, NRORB, (IDORB(I), I=1, NRORB) (I2, 3I1, I5, 6I10)

IDF(1)—IDF(4)…绘RHO.VAL, DIFF, RHO.MOL, POT的控制信息 (即价层电荷密度, 差分图, 分子电荷密度, 势等); HRORB…欲绘图的轨道数目; IDORB(I)…轨道名称。

若自旋非极化只输一组记录、若自旋极化, 要重复输入。

第25组 电场梯度计算 当NPATH(5)=MN的N≠0才读

本组卡片在PROPIN子程序中读。

25) NMON, (NMO(I), I=1, NMON) 自由格式

NMON…所要计算的矩阵元数目; NMO(I)…轨道的顺序 (按能量大小排序)。

注: 若本次计算越过自洽场, 要在25)之前输入8) — 9), 若已包括SCF, 则要输9)后才输25)。对于自旋极化, 25)要重复一遍。

第26组 多极投影图象计算 当NPATH(6)=MN的M=1才读。这组记录在子程序SPHPTS中读的。

26) NR(I), RMAG(I), HNV, I=1, NPOT (I5, 2F10.5)

NR(I)…势I的径向壳层数; RMAG(I)…势I最大半径; HNV…建立网格时的步长因子。

至此输入完毕。要注意, 电子性质计算部份几组输入是相互独立的。

例: PF₃的IN.MOL

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7

```
6 MAXA008.MOLOUR
7 MAXA008.MO07
32 MAXA008.MO32
33 MAXA008.MO33
53 MAXA008.MO53
54 MAXA008.MO54
64 MAXA008.MO64
66 MAXA008.FILE.DIRAC
77 MAXA008.MO77
88 MAXA008.MOL.CONT
99 MAXA008.MO99
```

```
1 0 1 4 0 0
04 2 0 1 0 0 0 0
2 1 2
1 2 2 2
1 100
```

```

-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7
1 100
C3V
4 1 1 PF3
6 A1 .1
0 1
0
1
1.0000000
1 1
0
1
1.0000000
2 1
0
1
1.0000000
0 3
0 0 0
2 3 4
0.3333333 0.3333333 0.3333333
1 3
0 0 0
2 3 4
0.3333333 0.3333333 0.3333333
1 5
1 1 -1 1 -1
2 3 3 4 4
0.3333333-0.1666667 0.2886751-0.1666667-0.2886751
1 A2 .1
1 5
-1 1 -1 1 -1
2 3 3 4 4
0.3333333-0.2886751-0.1666667 0.2886751-0.1666667
7 E .1
1 1
1
1
1.0000000

```

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7
2      1
1
1
1.0000000
2      1
2
1
1.0000001
0      3
0      0      0
2      3      4
0.6666667-0.3333333-0.3333333
1      3
0      0      0
2      3      4
0.6666667-0.3333333-0.3333333
1      5
1      1      -1      1      -1
2      3      3      4      4
0.6666667 0.1666667-0.2886751 0.1666667 0.2886751
1      4
1      -1      1      -1
3      3      4      4
0.5000000 0.2886751 0.5000000-0.2886751
7      E .2
1      1
-1
1
1.0000000
2      1
-1
1
1.0000000
2      1
-2
1
-1.0000000
0      2

```



```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
0      0
3      4
0.5773503-0.5773503
1      2
0      0
3      4
0.5773503-0.5773503
1      4
1      -1      1      -1
3      3      4      4
-0.2886751 0.5000000 0.2886751 0.5000000
1      5
-1      1      -1      1      -1
2      3      3      4      4
0.6666667 0.2886751 0.1666667-0.2886751 0.1666667
1      1      2      0
-1      -1      -1      -1
0.0      0.0      0.1486360000D+01
0.2552380000D+01 0.0      0.0
-0.1276190000D+01 0.2210420000D+01 0.0
-0.1276190000D+01 -0.2210420000D+01 0.0
0.70,0.20
10, 300, 0, 0, 0, 0,
0.0,0.0,0.0
0.30,1.0,2.0,0.0,0.,0
1.0,1.0,2.1,0.0,0.,0
15 0 0 0 -11 0 0
0.0,0.0,0.0
000000 0.
0,0.,0.,0.,0.,0.,0
0,0.,0.,0.,0.,0.,0
5,0,0,5,1.5,0.80,0.02
0 1
0
1
1.0000000
0 3
0 0 0

```

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7
      2      3      4
0.3333333 0.3333333 0.3333333
      1      1
      0
      1
1.0000000
      1      3
      0      0      0
      2      3      4
0.3333333 0.3333333 0.3333333
      1      5
      1      1      -1      1      -1
      2      3      3      4      4
0.3333333-0.1666667 0.2886751-0.1666667-0.2886751
1 4      1      1      1      1
      1 300      0
      1 310      0
      2 200      0
      2 210      0
          0.0          0.0          0.0      0
      10, 300,      0,      0,      0,      0
2, 30, -2.0000,      0.0000, -2.0000,      4.0000, 0.0000,-2.000
2, 30, -2.0000,      0.0000,      4.0000
0,0,0.,0.,0.,0.,0.,0.
      1111      2          1006          3006
0
0
0
STOP

```