

## 五、量子化学计算方法的演进

主要分为(1)分子轨道法(简称MO法)和(2)价键法。以下只介绍MO法。

分子轨道法的核心是哈特里—福克—罗特汉方法,简称HFR方程,它是三个在分子轨道法发展过程中做出卓越贡献的人命名的方程。1928年D·R·哈特里(Hartree)提出了一个将N个电子体系中的每一个电子都看成是由其余的N-1个电子所提供的平均势场运动的假设。这样对于体系中的每一个电子都得到了一个单电子方程(表示这个电子运动状态的量子力学方程),称为哈特里方程。使用自洽场迭代方式求解这个方程(自洽场分子轨道法),就可以得到体系的电子结构和性质。

哈特里方程未考虑由于电子的自旋而需要遵守泡利原理。1930年,B·A·福克(Fock)和J·C·斯莱特(Slater)分别提出了考虑泡利原理的自洽场迭代方程,称为哈特里—福克方程。它的单电子轨道函数(即分子轨道)取为自旋轨道函数(即电子的空间函数与自旋函数的乘积)。泡利原理要求,体系的总电子波函数要满足反对称化要求,即对于体系的任何两个粒子的坐标交换都使总电子波函数改变正负号,而斯莱特行列式波函数正是满足反对称化要求的波函数。

将哈特里—福克方程用于计算多原子分子,会遇到计算上的困难。C·C·J·罗特汉(Roothaan)提出将分子轨道向组成分子的原子轨道(AO)展开,这样的分子轨道称为原子轨道的线性组合(简称LCAO)。使用LCAO-MO,原来积分微分形式的哈特里—福克方程就变为易于求解的代数方程,称为哈特里—福克—罗特汉方程,简称HFR方程。

**RHF方程** 闭壳层体系是指体系中所有的电子均按自旋相反的方式配对充满某些壳层(壳层指一个分子能级或能量相同的即简并的两个分子能级)。这种体系的特点,是可用单斯莱特行列式表示多电子波函数(分子的状态),描述这种体系的HFR方程称为限制性的HFR方程,所谓限制性,是要求每一对自旋相反的电子具有相同的空间函数。限制性的HFR方程简称RHF方程。

**UHF方程** 开壳层体系是指体系中有未成对的电子(即有的壳层未充满)。描述开壳层体系的波函数一般应取斯莱特行列式的线性组合,这样计算方案就将很复杂,然而对于开壳层体系的对应极大多重度(所谓多重度,指一个分子因总自旋角动量的不同而具有几个能量相重的状态)的状态(即自旋角动量最大的状态)来说,可以保持波函数的单斯莱特行列式形式(近似方法)以描述这些体系。

**从头计算法** 原则上讲,有了HFR方程(不论是RHF方程或是UHF方程),就可以计算任何多原子体系的电子结构和性质。真正严格的计算称之为从头计算法。

在从头计算法里,分子轨道由组成体系的原子的全部原子轨道线性组合而成。对于原子轨道有不同的选法。斯莱特型轨道适于描写电子云的分布,但在计算一些积分时包含对无穷级数的积分,十分麻烦,所以在从头计算法里,常取高斯型函数做为基函数,取一个高斯型函数或数个高斯型函数的线性组合模拟一个原子轨道。已经有了不少进行多原子体系的从头计算法的标准的计算机程序,如J·A·波普尔研究集体推出计算机程序系列:高斯系列。该系列第一个公开的版本为高斯70(指1970年),以后差不多每年更新一次,功能逐次增多,算法也日趋完善。

**赝势价轨道从头算法** 从直观的化学观出发，可以想见，在原子形成分子时，仅仅原子的价层电子发生了较大的变形，而内层电子分布则改变较小。为了节省计算时间，而又不失去计算精度，从 20 世纪 70 年代以来，开始只考虑原子的价电子，而把内层电子和原子核看成一个凝固的原子实，用一个核模型势来代替内层电子与价电子的从头算法，称为赝势价轨道从头算法。不同的方案对于赝势的取法不尽相同，且大都能得到与全电子从头算法相近的结果，因而大大节省了计算时间，特别对于含有重原子的体系，恰好是全电子从头算难以处理的。赝势价轨道从头算法将会在过渡金属络合催化的量子化学研究方面发挥重要作用。

**组态相互作用法** 比从头算法精确度更高的组态相互作用法有两个优点：一是不依赖于试探波函数的形式，就能原则上提非相对论薛丁谔方程的精确解；二是原则上可用于原子或分子体系的任何稳定态。

**近似算法** 在半经验算法中，目前最常用的近似是零微分重叠（简称 ZDO）；近似程度最高的是全略微分重叠（简称 CNDO）近似，是 J·A·波普尔在 1965 年提出的。此外，在近似算法中，还有休克尔分子轨道法和推广的分子轨道法。