



# 第四章 量子力学模型



## § 4.1 背景知识

### 4.1.1 单电子原子Schrödinger方程及解

有精确解—量子力学原子轨道波函数的来源

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi(r, \theta, \phi)$$

$$-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \quad \text{球极坐标、变数分离可精确求解}$$



$$\Phi_m(\phi) = \sqrt{1/2\pi} e^{im\phi}$$

$m$ : 磁量子数:  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[ \frac{(2l+1)(l-|m|!)}{2(l+|m|!)} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$l$ : 角量子数:  $0, 1, \dots, (n-1)$

$$P_l^{|m|}(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!} (1 - \cos^2\theta)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{d\cos\theta^{l+|m|}} (\cos^2\theta - 1)^l$$

联属勒让德函数

$$R_{nl}(r) = - \left[ \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$
$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

$n$ : 主量子数:  $1, 2, \dots$

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} \left[ e^\rho \cdot \frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}} (e^{-\rho} \cdot \rho^{n+l}) \right]$$

联属拉盖尔函数



## 类氢原子径向波函数 $R_{nl}(r)$

$$R_{1,0}(r) = 2(Z/a_0)^{3/2} e^{-\rho/2}$$

$$R_{2,0}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{2}} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}$$

$$R_{3,0}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{3}} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$$

$$R_{3,1}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{6}} (4\rho - \rho^2) e^{-\rho/2}$$

$$R_{3,2}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{30}} \rho^2 e^{-\rho/2}$$

$$R_{4,0}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{96} (24 - 36\rho + 12\rho^2 - \rho^3) e^{-\rho/2}$$

$$R_{4,1}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{32\sqrt{15}} (20\rho - 10\rho^2 + \rho^3) e^{-\rho/2}$$

$$R_{4,2}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{96\sqrt{15}} (6\rho^2 - \rho^3) e^{-\rho/2}$$

$$R_{4,3}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{96\sqrt{35}} \rho^3 e^{-\rho/2}$$

$$\rho = \frac{2Z}{na_0} r$$





## 类氢原子波函数的角度部分 $Y_{lm}(\theta, \phi)$

$$Y_{00} = s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{20} = d_{z^2} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$$

$$Y_{10} = p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$

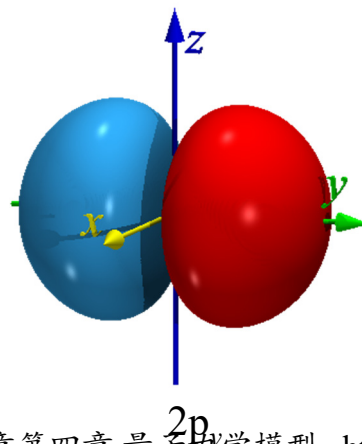
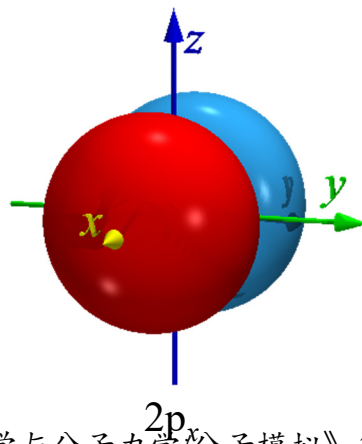
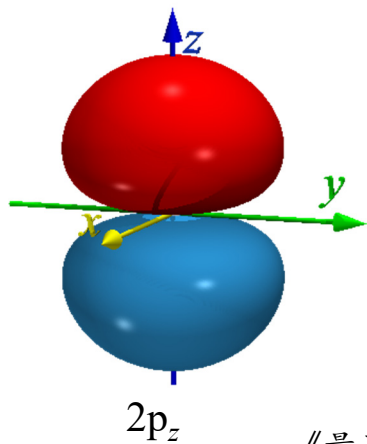
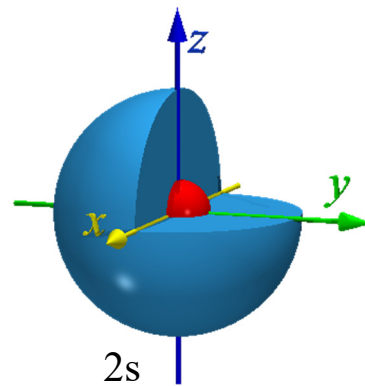
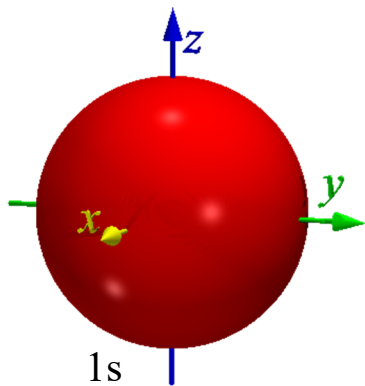
$$Y_{2,\pm 1} = \begin{cases} d_{xz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin\theta \cos\theta \cos\phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2} \\ d_{yz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin\theta \cos\theta \sin\phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} \end{cases}$$

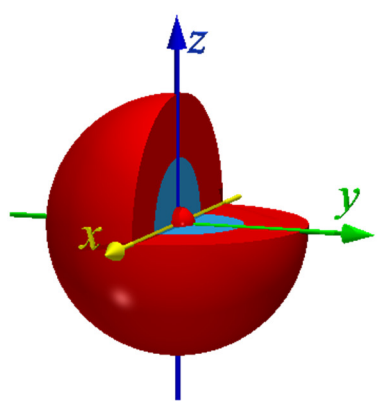
$$Y_{1,\pm 1} = \begin{cases} p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} \\ p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} \end{cases}$$

$$Y_{2,\pm 2} = \begin{cases} d_{xy} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2\theta \sin 2\phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} \\ d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2\theta \cos 2\phi = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2} \end{cases}$$

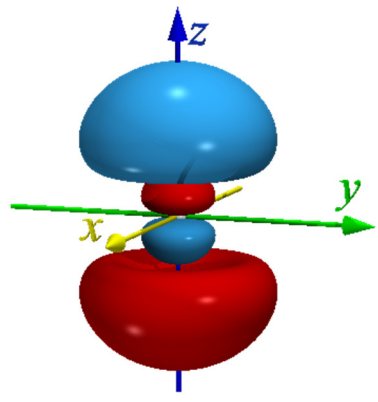
$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

空间波函数，原子轨道

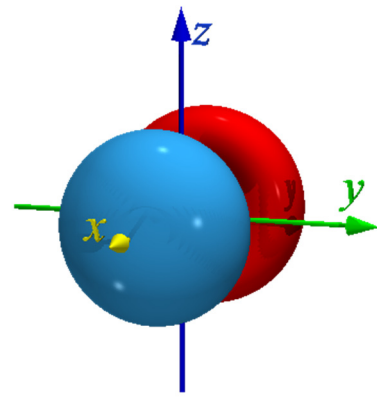




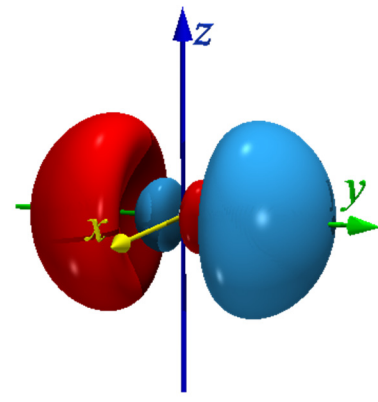
3s



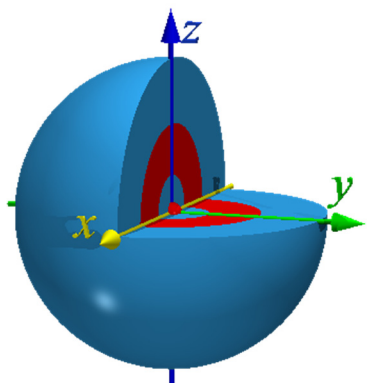
3p<sub>z</sub>



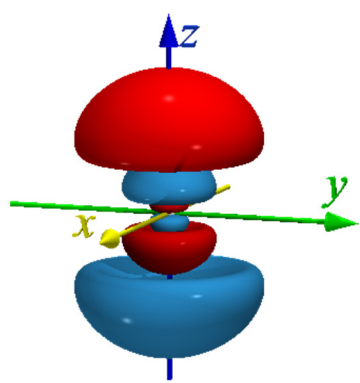
3p<sub>x</sub>



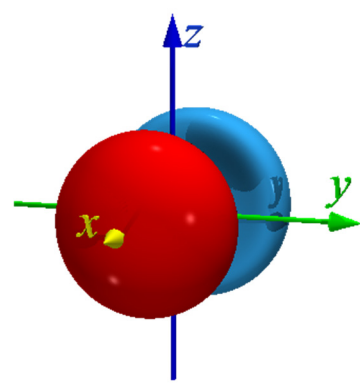
3p<sub>y</sub>



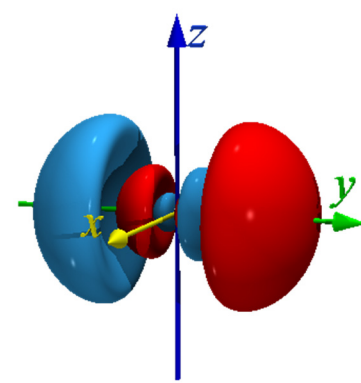
4s



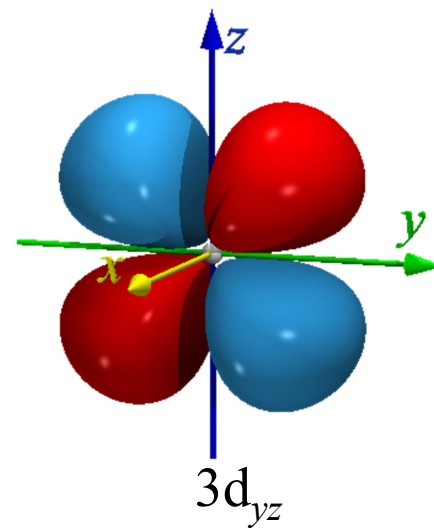
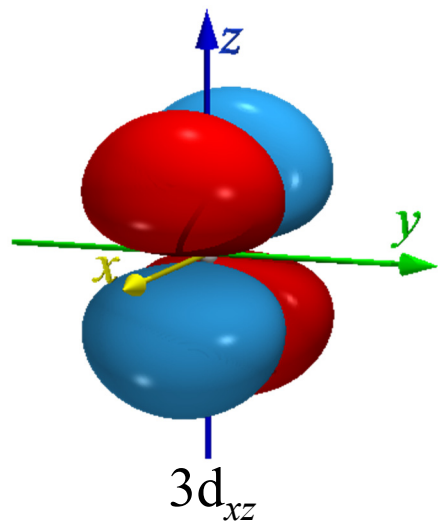
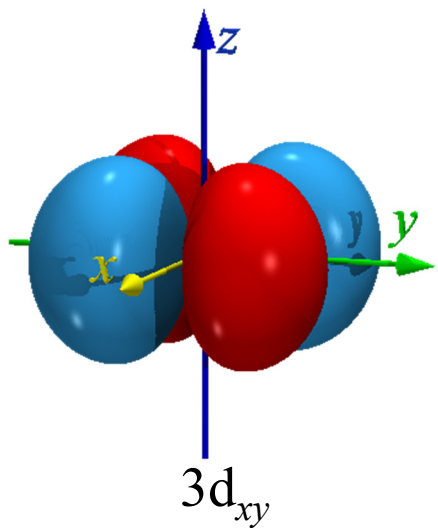
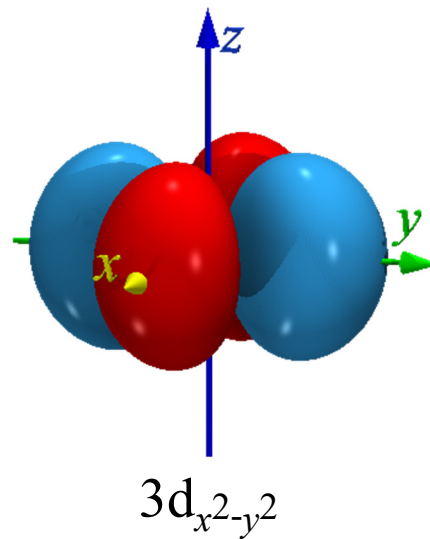
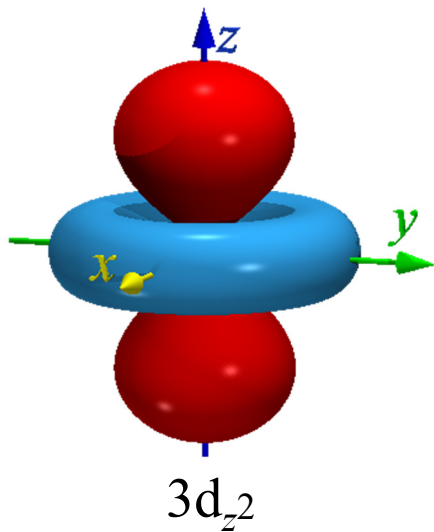
4p<sub>z</sub>

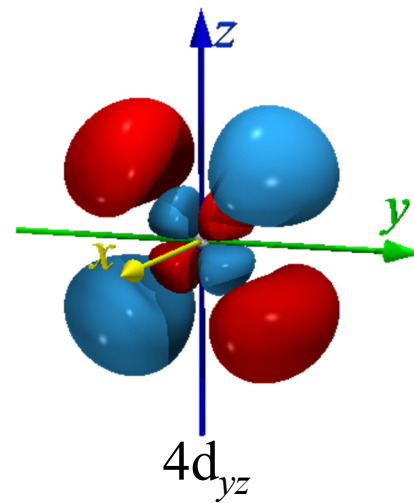
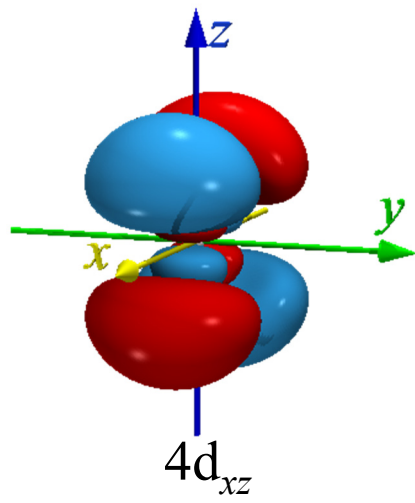
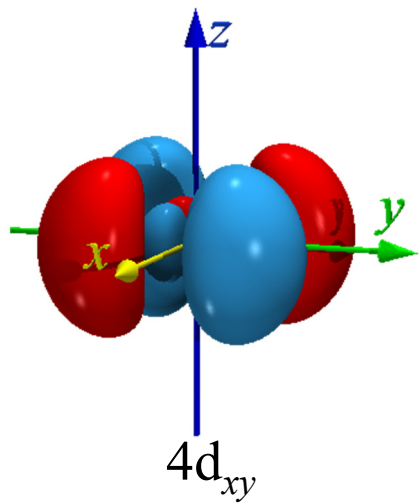
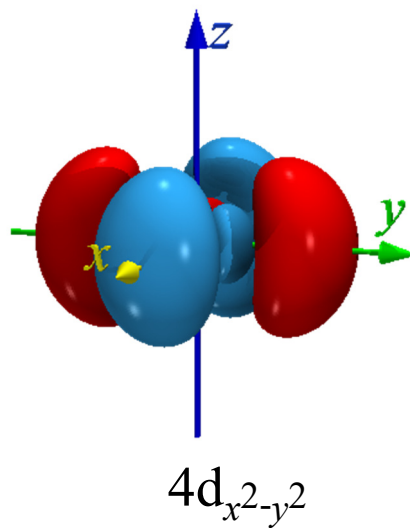
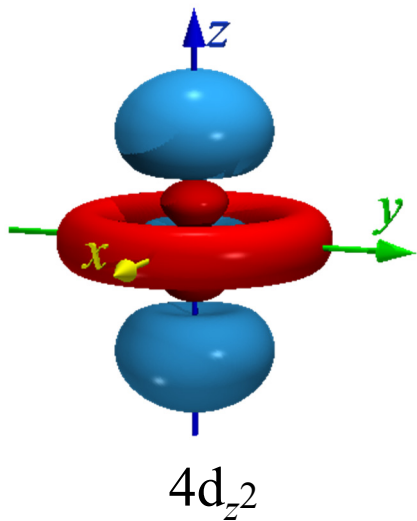


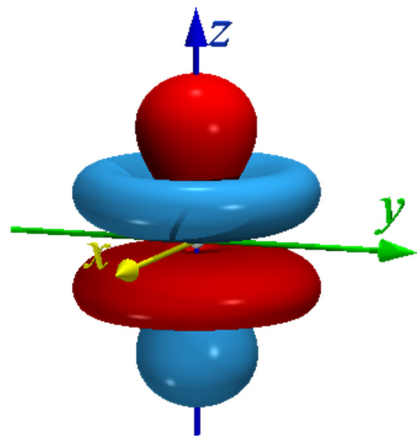
4p<sub>x</sub>



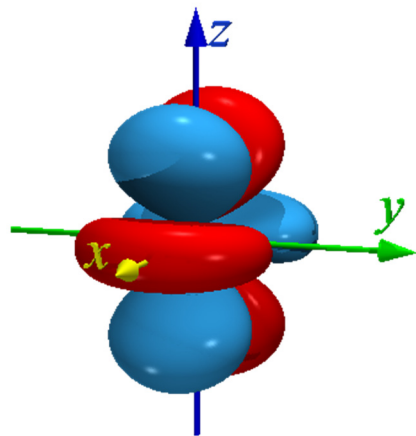
4p<sub>y</sub>



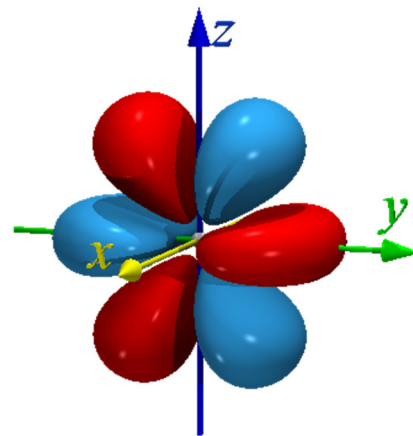




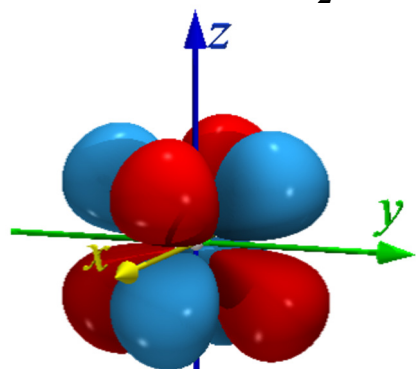
$4f_z^3$



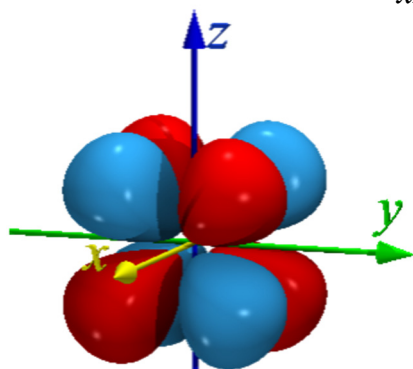
$4f_{xz^2}$



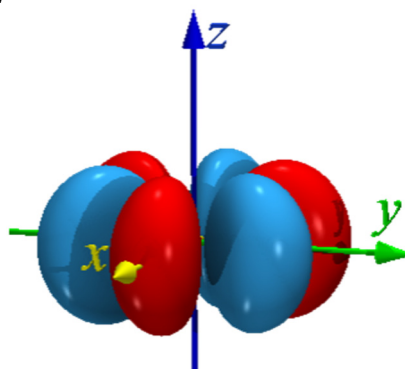
$4f_{yz^2}$



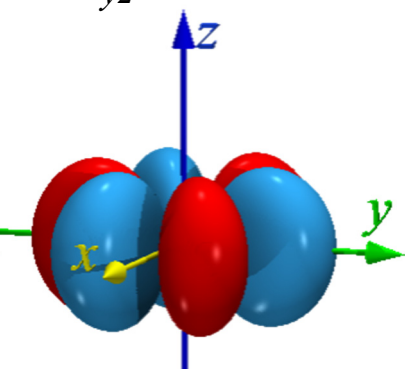
$4f_z(x^2-y^2)$



$4f_{zxy}$



$4f_x(x^2-3y^2)$



$4f_y(3x^2-y^2)$



## 4.1.2. 多电子原子/分子带来的问题

### Schrödinger 方程无法精确求解—近似解

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{K}_e + \hat{K}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \\ &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k<l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}}\end{aligned}$$

**零 玻恩—奥本海默近似 常数**

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{K}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \\ &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} - \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + V_{NN}\end{aligned}$$

无法变量分离，没有精确解析解



### 4.1.3 变分原理和线性变分法

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0$$

$$\phi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \cdots + c_n \psi_n = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i$$

构建尝试波函数

$$\begin{pmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & \cdots & H_{1n} - S_{1n}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & \cdots & H_{2n} - S_{2n}E \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}E & H_{n2} - S_{n2}E & \cdots & H_{nn} - S_{nn}E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

久期方程





## 4.1.4 微扰法

将 $H$ 算符分解成两个或两个以上的部分

$$H=H_0+H'$$

对能量和波函数进行修正逐步接近真实情况。

**变分法和微扰法可以不解Schrödinger方程得到近似能级和波函数**

## 4.1.5 电子自旋和反对称波函数—Slater行列式

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix}$$



## 4.1.6 原子单位

长度:  $1 \text{ au}(1 \text{ Born})=a_0=h^2/4\pi^2m_e e^2=0.529177\text{\AA}$   
(Borh半径)

质量:  $1 \text{ au}=m_e=9.109534\times 10^{-31}\text{kg}$ (电子静质量)

电荷:  $1 \text{ au}=|e|=1.6021892\times 10^{-19}\text{C}$ (电子电荷)

能量:  $1 \text{ au(Hatree)}=27.2166\text{eV}=\mathbf{627.51\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}}$

在原子单位制中,  $h/2\pi=1$ 。



## § 4.2 Hartree-Fock 自洽场(SCF)方法

中心力场近似:

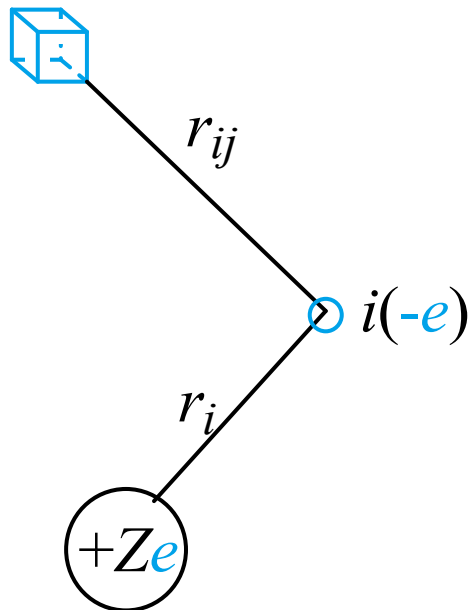
电子之间排斥的库仑积分看成是以核为中心的平均场作用。

优点: 将多电子Schrödinger方程化解为单电子方程, 每个单电子方程解出单电子波函数—轨道, 描述一个电子在所有其它电子的场中运动的特征



## 自洽场(self-consistent field)方法

$$|\psi_j^2|d\tau_j(-e)$$



1928年Hartree轨道近似的思想:

第j个电子在微体积元 $d\tau_j$ 附近呈现的电荷为 $e\psi_j^2d\tau_j$ , 它对第i个电子的排斥能为

$$\frac{e^2 |\psi_j|^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

对j电子出现的整个空间积分, 有

$$V(r) = \sum_{j \neq i}^n \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} |\psi_j|^2 d\tau_j \quad (\text{积分后不再有j的坐标})$$

$V(r_1)$  由  $\psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5, \dots$  来计算

$V(r_2)$  由  $\psi_1, \psi_3, \psi_4, \psi_5, \dots$  来计算

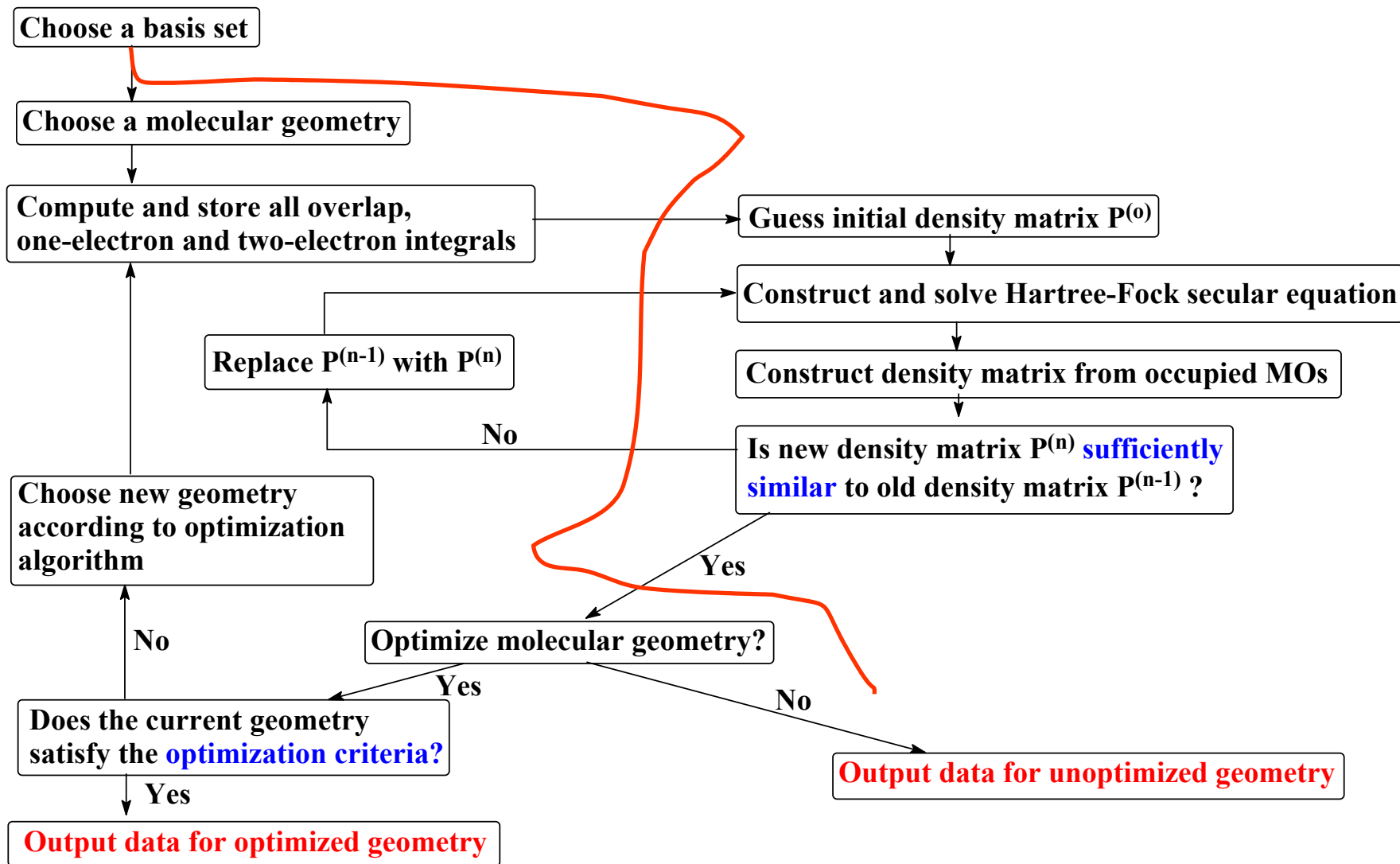


第*i*个电子的Schrödinger方程为：

$$\hat{H}_i \psi_i = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} |\psi_j|^2 d\tau_j \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad \text{Hartree 方程}$$

引入中心势场近似，对势场函数作球形平均，使势场只是*r*的函数，通过变量分离，获得原子的径向Hartree方程。用迭代逼近方法求解，大致过程：

- 假定*n*个单电子波函数 $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_n^{(0)}$ 作为零级波函数；
- 求出各电子的 $U(r_i)$ ；
- 求解*n*个单电子Schrödinger方程得到一级波函数 $\psi_1^{(1)}, \psi_2^{(1)}, \dots, \psi_n^{(1)}$ 及能量 $E_1^{(1)}, E_2^{(1)}, \dots, E_n^{(1)}$ ；
- 求解二级波函数 $\psi_1^{(2)}, \psi_2^{(2)}, \dots, \psi_n^{(2)}$ 及能量 $E_1^{(2)}, E_2^{(2)}, \dots, E_n^{(2)}, \dots$ ，反复计算(迭代)直到求得的总能量与上一级计算的总能量的差在允许的误差范围内为止(收敛)





原子体系：

一般采用与氢原子解近似的解析解来处理。对多原子体系，采用Slater提出的径向函数的简单形式：

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r}$$
$$\zeta = \frac{Z - \sigma}{n^*}$$

角度部分，与氢原子类氢离子的解相同。

**Slater型轨道(STO: Slater-type orbital)**



分子体系：

将每个自旋轨道写成单电子轨道的线性组合形式(LCAO—Linear combination of atomic orbitals)。单电子轨道通常称为基函数(basis function)，一般为原子轨道。根据变分原理可求出使体系具有最低能量的一套轨道系数。

**Roothaan方程：Fock矩阵元为**

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right]$$





用自洽场求解Hartree-Fock-Roothaan方程，STO难以积分，对于多电子积分的处理，有两类方法：

- **从头算(*ab initio*)方法**：将STO→GTO易于积分，这样在解Shrödinger方程中，只采用了几个物理常数而对多电子积分完全加以计算，不忽略或近似任何积分
- **半经验(*semi-empirical*)方法**：对一些积分使用参数代替或完全忽略，因而可简化计算



## § 4.3 从头算Hartree-Fock方法

### 4.3.1 基组

Slater 函数

$$\chi_{nlm} = N_s R_n(\zeta, r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

使用双 $\zeta$ , 基组数目  
加一倍, 效果好

$$R_n(\zeta, r) = r^{n-1} \exp(-\zeta r)$$

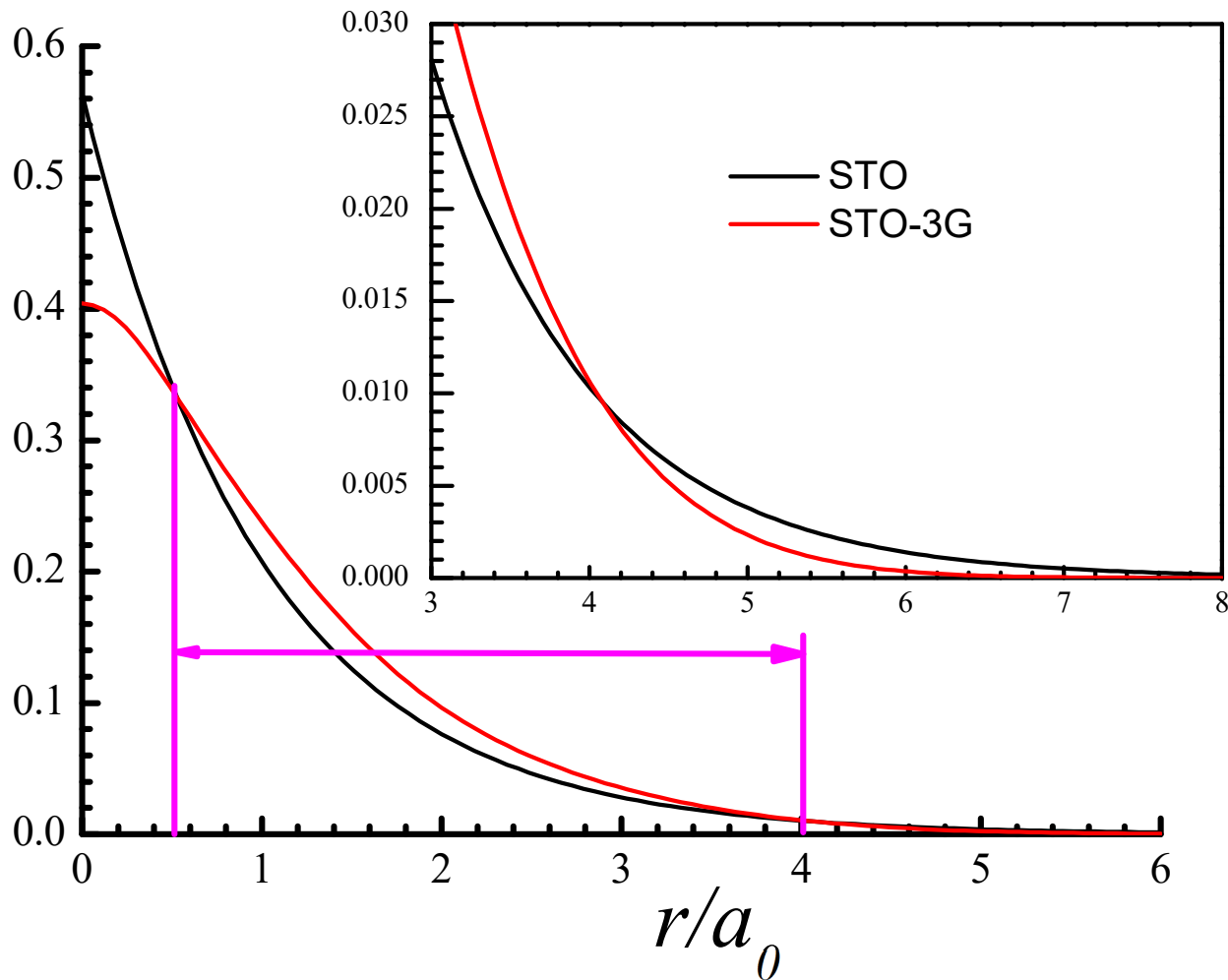
Gaussian 函数

$$\chi_{n_g l m} = N_g R_{n_g}(\alpha, r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$R_{n_g}(\alpha, r) = r^{n_g-1} \exp(-\alpha r^2)$$

收缩Gauss基组

$$(\chi_{nlm})_{CGTO} = \left[ \frac{(2/\pi)^{1/2} 2^{2l+3}}{(2l+1)!} \right]^{1/2} r^l Y_{lm}(\theta, \phi) \times \sum_{k=1}^K d_k a_k^{(2l+3)/4} \exp(-a_k r^2)$$



**0.5~4( $a_0$ ), STO与STO-3G吻合较好**



1. 极小基组,STO-nG, 每一个STO用n个GTO线性组合, n=2~6,  
**STO-3G 可用于非常大的分子定性结果。H~Xe**

**BASIS="STO-2G"**

**H 0**

**S 2 1.00**

**1.30975638( $\alpha_1$ )**

**0.233135974( $\alpha_2$ )**

**\*\*\*\***

$$R_{STO-2G} = C_1 e^{-\alpha_1 r^2} + C_2 e^{-\alpha_2 r^2}$$

**0.430128498( $C_1$ )**

**0.678913531( $C_2$ )**

**BASIS="STO-3G"**

**H 0**

**S 3 1.00**

**3.42525091**

**0.623913730**

**0.168855400**

**\*\*\*\***

$$R_{STO-3G} = C_1 e^{-\alpha_1 r^2} + C_2 e^{-\alpha_2 r^2} + C_3 e^{-\alpha_3 r^2}$$

**0.154328970**

**0.535328140**

**0.444634540**



**BASIS="STO-3G"**

**O 0**

**S 3 1.00**

**130.709320 0.154328970**

**23.8088610 0.535328140**

**6.44360830 0.444634540**

**SP 3 1.00**

**5.03315130 ( $\alpha_{sp}$ ) -0.099967230 ( $C_{2s}$ ) 0.155916270 ( $C_{2p}$ )**

**1.16959610 0.399512830 0.607683720**

**0.380389000 0.700115470 0.391957390**

**\*\*\*\***



**BASIS="STO-3G"**

**CI 0**

**S 3 1.00**

**601.345614            0.154328967**

**109.535854           0.535328142**

**29.6446769           0.444634542**

**SP 3 1.00**

**38.9604189        -0.999672292E-01            0.155916275**

**9.05356348        0.399512826            0.607683719**

**2.94449983        0.700115469            0.391957393**

**SP 3 1.00**

**2.12938649        -0.219620369            0.105876043E-01**

**0.594093427        0.225595434            0.595167005**

**0.232524141        0.900398426            0.462001012**

**\*\*\*\***



**BASIS="STO-3G"**

**BR 0**

**S 3 1.00**

**2629.99747 0.154328967**

**479.057322 0.535328142**

**129.651607 0.444634542**

**SP 3 1.00**

**219.835026 -0.999672292E-01 0.155916275**

**51.0849322 0.399512826 0.607683719**

**16.6144055 0.700115469 0.391957393**

**SP 3 1.00**

**19.5017311 -0.227763502 0.495151120E-02**

**5.94864958 0.217543604 0.577766469**

**2.29517394 0.916676961 0.484646037**

**D 3 1.00**

**19.5017311 0.219767951**

**5.94864958 0.655547363**

**2.29517394 0.286573259**

**SP 3 1.00**

**1.39603749 -0.308844122 -0.121546860**

**0.515225632 0.196064117E-01 0.571522760**

**0.227529071 1.13103444 0.549894947**

**\*\*\*\*\***



## 2. 双 $\zeta$ 和多 $\zeta$ 基组(double- $\zeta$ and multiple- $\zeta$ basis)

对每个原子轨道采用2个或更多的基函数

## 3. 分裂价基(split-valence或valence-multiple $\zeta$ )

**N-31G**: 价轨道双 $\zeta$ 简缩基组, 内层轨道用N个GTO, 每个价层轨道用两个STO(双 $\zeta$ )表示, **STO-3G**和**STO-1G**。

由Pople提出, 最常用基组, 适合有机分子。

**3-21G (H~Cs)有机分子定性结果**

**6-31G (H~Ar)有机分子定量结果**

**6-311G (H~Kr)有机分子定量结果**





**BASIS="3-21G"**

**O 0**

**S 3 1.00**

**322.037000 0.592394000E-01**

**48.4308000 0.351500000**

**10.4206000 0.707658000**

**SP 2 1.00**

**7.40294000 -0.404453000 0.244586000**

**1.57620000 1.22156000 0.853955000**

**SP 1 1.00**

**0.373684000 1.00000000 1.00000000**

**\*\*\*\***



**BASIS="6-31G"**

**O 0**

**S 6 1.00**

**5484.67170 0.183110000E-02**

**825.234950 0.139501000E-01**

**188.046960 0.684451000E-01**

**52.9645000 0.232714300**

**16.8975700 0.470193000**

**5.79963530 0.358520900**

**SP 3 1.00**

**15.5396160 -0.110777500 0.708743000E-01**

**3.59993360 -0.148026300 0.339752800**

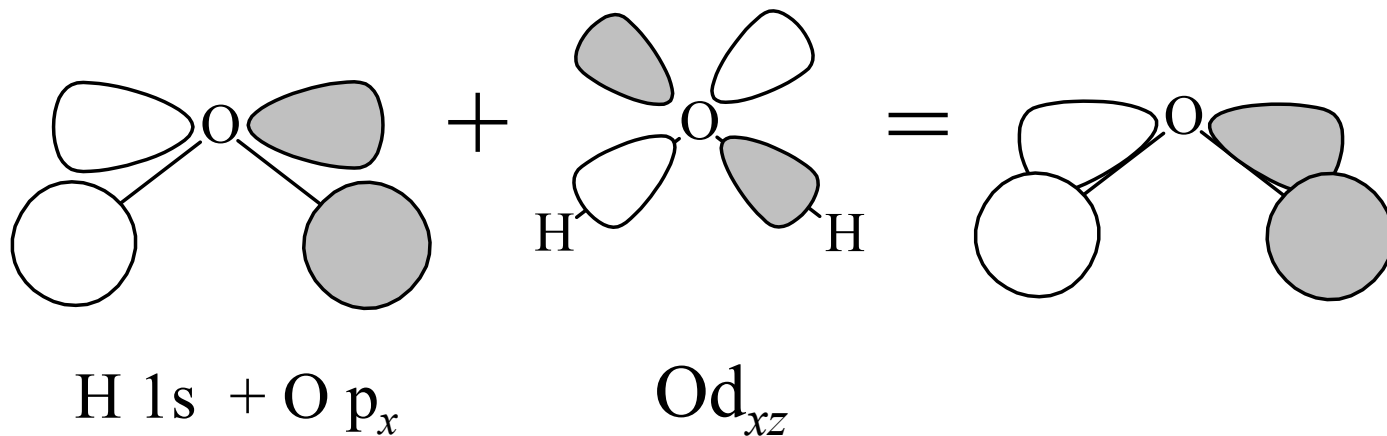
**1.01376180 1.13076700 0.727158600**

**SP 1 1.00**

**0.270005800 1.00000000 1.00000000**

**\*\*\*\***

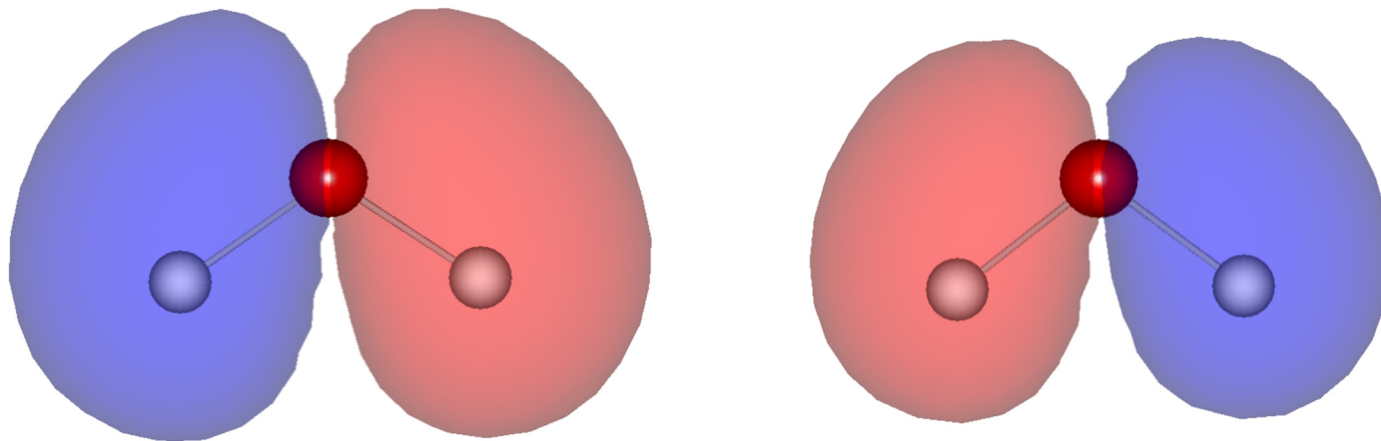
## 4. 极化函数(polarization functions)



**N-31G\***和 **N-31G\*\***: 一个\*表示对重原子加d轨道函数, 两个\*表示对H加p轨道函数, 对重原子加d轨道函数。称极化函数(polarization functions)。增加波函数的变型性, 可给出更精确的构型和振动频率

**6-31G(d)=6-31G\***    **6-31G(d,p)=6-31G\*\***

# 对水分子分别采取加与不加极化函数优化的构型



$\angle\text{HOH}$	6-31G	6-31G(d)
HF	111.54	105.63
B3LYP	108.30	103.65
MP2	109.26	103.99



**BASIS="6-31G\*"**

**O 0**

**S 6 1.00**

**5484.67170 0.183110000E-02**

**825.234950 0.139501000E-01**

**188.046960 0.684451000E-01**

**52.9645000 0.232714300**

**16.8975700 0.470193000**

**5.79963530 0.358520900**

**SP 3 1.00**

**15.5396160 -0.110777500 0.708743000E-01**

**3.59993360 -0.148026300 0.339752800**

**1.01376180 1.13076700 0.727158600**

**SP 1 1.00**

**0.270005800 1.00000000 1.00000000**

**D 1 1.00**

**0.800000000 1.00000000**

**\*\*\*\***



## 5. 弥散函数(diffuse functions)

弥散函数允许轨道占据更大的空间，适于电子离核距离较远的体系(如带有孤对电子、阴离子、带有明显的负电荷、激发态、松散的弱相互作用等)

- **6-31+G** 表示在重原子上加弥散函数
- **6-31++G**表示在所有原子上加弥散函数
- **6-311++G(3df,3pd)** 高角动量基组 包括3个价函数，对所有原子加弥散函数，对重原子加多重极化函数(3个d, 1个f)，对H加多重极化函数(3个p,1个d)



# 弥散函数的应用：气态HF的酸度



			$\Delta\text{H}$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )
	<b>HF</b>	<b>F<sup>-</sup></b>	<b>acid</b>
<b>MP2/6-31G(d)</b>	<b>-100.1697</b>	<b>-99.5242</b>	<b>405.01</b>
<b>MP2/6-31+G(d)</b>	<b>-100.1906</b>	<b>-99.6215</b>	<b>357.15</b>
<b><math>\Delta\Delta\text{H}</math></b>			<b>47.86</b>



**BASIS="6-31++G"**

**O 0**

**S 6 1.00**

**5484.67170 0.183110000E-02**

**825.234950 0.139501000E-01**

**188.046960 0.684451000E-01**

**52.9645000 0.232714300**

**16.8975700 0.470193000**

**5.79963530 0.358520900**

**SP 3 1.00**

**15.5396160 -0.110777500 0.708743000E-01**

**3.59993360 -0.148026300 0.339752800**

**1.01376180 1.13076700 0.727158600**

**SP 1 1.00**

**0.270005800 1.00000000 1.00000000**

**SP 1 1.00**

**0.845000000E-01 1.00000000 1.00000000**

**\*\*\*\***





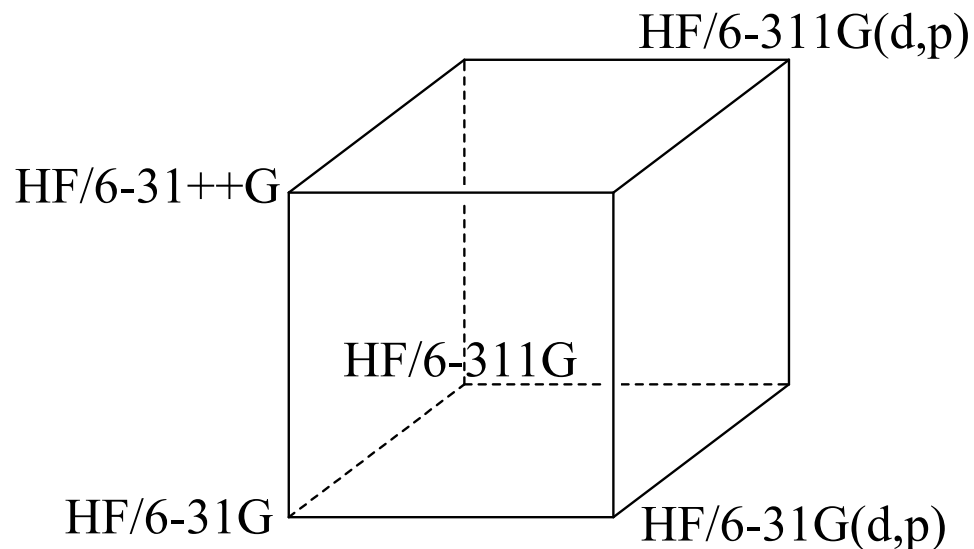
BASIS="6-311++G(3df,3pd)"

```
O 0
S 6 1.00
    8588.50000      0.189515000E-02
    1297.23000     0.143859000E-01
    299.296000    0.707320000E-01
    87.3771000    0.240001000
    25.6789000    0.594797000
    3.74004000    0.280802000
SP 3 1.00
    42.1175000     0.113889000     0.365114000E-01
    9.62837000     0.920811000     0.237153000
    2.85332000     -0.327447000E-02  0.819702000
SP 1 1.00
    0.905661000     1.000000000     1.000000000
SP 1 1.00
    0.255611000     1.000000000     1.000000000
D 1 1.00
    5.16000000     1.000000000
D 1 1.00
    1.29200000     1.000000000
D 1 1.00
    0.322500000     1.000000000
F 1 1.00
    1.40000000     1.000000000
SP 1 1.00
    0.845000000E-01  1.000000000     1.000000000
```

\*\*\*\*



$$\begin{aligned} & [\text{HF}/6\text{-}311++\text{G}(\text{d},\text{p})] \approx [\text{HF}/6\text{-}31\text{G}] \\ & + \{E[\text{HF}/6\text{-}31\text{G}(\text{d},\text{p})] - E[\text{HF}/6\text{-}31\text{G}]\} \\ & + \{[\text{HF}/6\text{-}311\text{G}] - E[\text{HF}/6\text{-}31\text{G}]\} \\ & + \{E[\text{HF}/6\text{-}31++\text{G}] - [\text{HF}/6\text{-}31\text{G}]\} \end{aligned}$$





## 6. 有效核势(effective core potential—ECPs)

对非常重的原子(第三周期后), 可采用有效核势,

常用基组**LANL2DZ** (**Los Alamos National Laboratory**)

具体选用可参考

**D.C. Young, “*Computational Chemistry*”**

一些新的基组可以在下面的网址找到:

**<http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>**



**BASIS="LANL2DZ ECP"**

**BR 0**

**S 2 1.00**

**1.15900000      -3.03787690**

**0.710700000      3.37037350**

**S 1 1.00**

**0.190500000      1.00000000**

**P 2 1.00**

**2.69100000      -0.118980000**

**0.444600000      1.04244710**

**P 1 1.00**

**0.137700000      1.00000000**

**\*\*\*\***

## Hay-Wadt LANL2DZ ECP Basis Sets



Elements	Contraction		References
H	(4s)	[2s]	T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay, in <i>Methods of Electronic Structure, Theory, Vol. 2</i> , H. F. Schaefer III, ed., Plenum Press (1977) P. J. Hay and W. R. Wadt, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>82</b> , 270 (1985). P. J. Hay and W. R. Wadt, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>82</b> , 284 (1985). P. J. Hay and W. R. Wadt, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>82</b> , 299 (1985). Y-Ag (5s,6p,4d) [3s,3p,2d] Cd (3s,3p,4d) [2s,2p,2d]
Li	(10s,4p)	[3s,2p]	
Be-Ne	(10s,5p)	[3s,2p]	
Na-Ar	(3s,3p)	[2s,2p]	
K-Ca	(5s,5p)	[3s,3p]	
Sc-Cu	(5s,5p,5d)	[3s,3p,2d]	
Zn	(3s,2p,5d)	[2s,2p,2d]	
Ga-Kr	(3s,3p)	[2s,2p]	
Rb-Sr	(5s,5p)	[3s,3p]	
Y-Ag	(5s,6p,4d)	[3s,3p,2d]	
Cd	(3s,3p,4d)	[2s,2p,2d]	
In-Xe	(3s,3p)	[2s,2p]	These sets are unpublished, but their use has been described in J.V. Ortiz, P.J. Hay and R.L. Martin, <i>JACS</i> <b>114</b> , 2736-114, 2736 (1992).
U-Np	(6s,5p,2d,2f)	[3s,3p,2d,2f]	
Pu	(7s,6p,2d,2f)	[3s,3p,2d,2f]	



## 7. 相关一致基组 (Correlation consistent set)

**cc-pVnZ** ( $n=D, T, Q, 5, 6$ ):

Dunning 的相关一致基组 (分别为双 $\zeta$ , 三 $\zeta$ , 四 $\zeta$ , 五 $\zeta$ , 和六 $\zeta$ ), 常包含了极化函数, 主要用于高精度的计算。这些基组加弥散函数时在关键字前添加 **aug-** 前缀或 **n-aug-** ( $n=d, t, q$ ) 表示所加弥散函数的数量。

“月份基组”

**jul-cc-pVnZ**: 将 **aug-cc-pVnZ** 的氢的所有弥散砍掉。重元素的弥散函数不变

**jun-cc-pVnZ**: 将 **jul-cc-pVnZ** 的重元素的角动量最高的弥散函数砍掉

**may-cc-pVnZ**: 将 **jun-cc-pVnZ** 的重元素的角动量最高的弥散函数砍掉

**apr-cc-pVnZ**: 将 **may-cc-pVnZ** 的重元素的角动量最高的弥散函数砍掉...



## 8. Ahlrichs 的def2-系列基组

Def2-**XVY**:

**X**=S、TZ、QZ对应2、3、4: 价层分裂**XZeta**

**Y**=P、PD、PP、PPD: 有几个P就多几套极化; 加D代表加弥散, 此类基组常常表现得比Pople基组更快, 或者说同耗时下更精准

Def2**SV**, Def2**SV**P****, Def2**SV**PP****, Def2**TZV**, Def2**TZ**V**P******,  
Def2**TZ**V**PP******, Def2**QZV**, Def2**QZ**V**P******, Def2**QZ**V**PP******



## 4.3.2 Hartree-Fock方法的实用问题

### 1. SCF收敛问题

在SCF计算中，迭代中可能出现下面几种情况：

- 能量与前一次相同→收敛解
- 两个值或多个值随机出现
- 能量几乎重复但不总如此(Lorenz 吸引子系统)
- 能量在固定区域内随机出现
- 能量随机出现但没有上下限





解决方法:

- **改变initial guess**
- **对开壳层体系, 尝试先计算同一分子的闭壳层离子, 然后以此作为initial guess(阳离子比阴离子更容易收敛)**
- **先采用小的基组, 待收敛后作为initial guess进行大基组的计算**
- **改变方法(HF-MP2-DFT-半经验)**
- 在构型优化时, 如果SCF逼近但达不到收敛条件, 可放宽收敛条件, 待到达平衡构型时, 即可收敛



- 一些程序通过降低积分精度的方法加速SCF过程，对含有弥散函数、远程相互作用等加高积分精度
- 对DFT计算，用更细的积分网格
- 试验改变几何构型，略微减少键长，然后在逐步变为正常键长
- 考虑用不同的基组
- 考虑采用不同水平的方法，虽然并不常用，但迭代次数的增加与用更高水平的方法所耗时间是差不多的



## 2. 闭壳层、开壳层

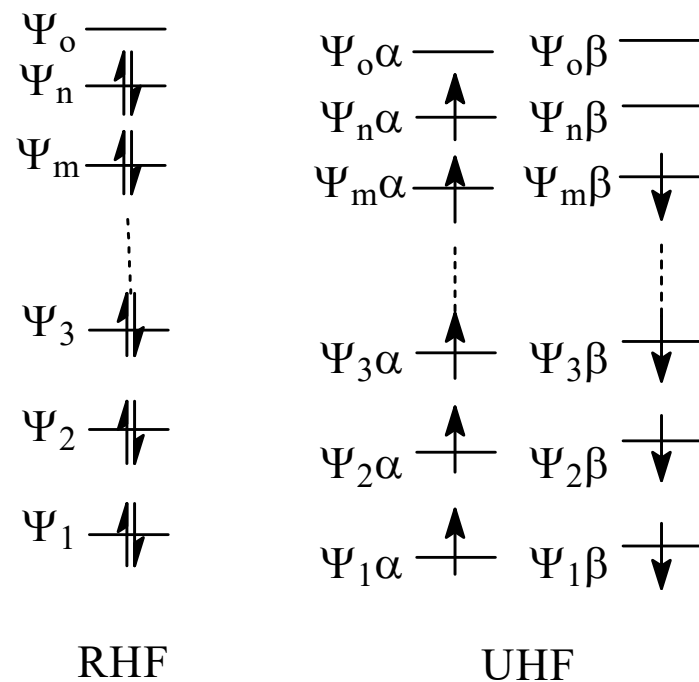
- **RHF** (spin-restricted HF)

对 $\alpha$ 和 $\beta$ 自旋的电子使用相同的空间函数

- **UHF** (spin-unrestricted HF)

使用两个不同的分子轨道基组来分别表示 $\alpha$ 和 $\beta$ 自旋的电子。(成对电子会有不同的空间分布—自旋污染)

- **ROHF** (restricted open shell HF) 不包含自旋极化 (spin polarization), 不可用来预测 EPR 谱, 不能预测自旋密度



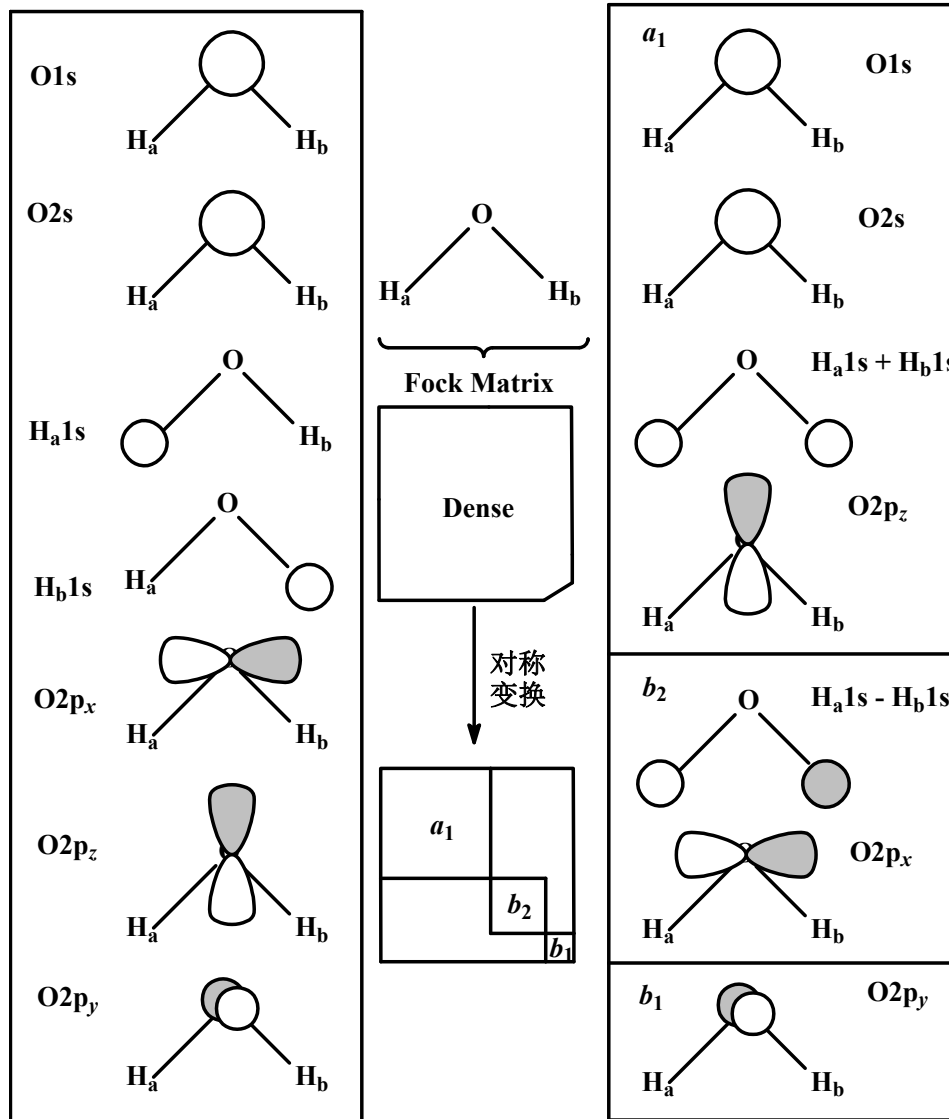


### 3. 对称性的重要性

对于有对称性的分子，其计算时间可大大降低，因为分子轨道必须符合对称性的限制，这样就减少了计算量。另外由于对称性，其Hamiltonian矩阵简化，许多矩阵元无须积分就可根据对称性限制得到为零的结果

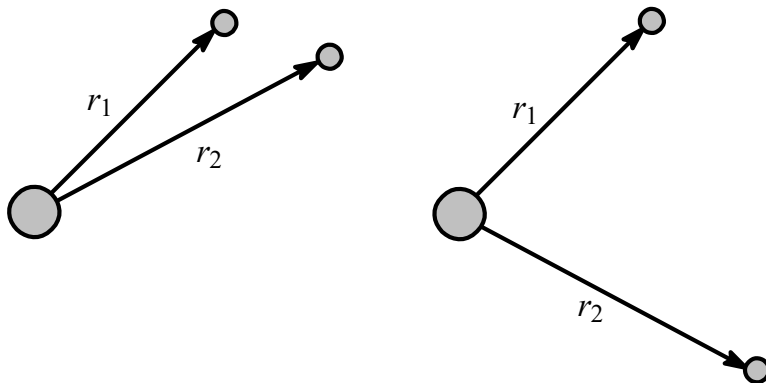
Gaussian要求输入文件显示其对称性，如果需要宽松，Symmetry=loose。但注意在优化过程中会一直保持该对称性

举例 苯/ $D_{6h}$ / $C_1$



## § 4.4 电子相关(correlation)

HF没有考虑电子相关作用，即HF中发现某个电子的几率只与该电子与核的距离有关而与该电子和其它电子的距离无关。  
HF计算的能量要高于实际能量，需要进行相关校正



在HF中，出现概率相同（考虑电子相关后不同）



## 4.4.1 多体微扰理论

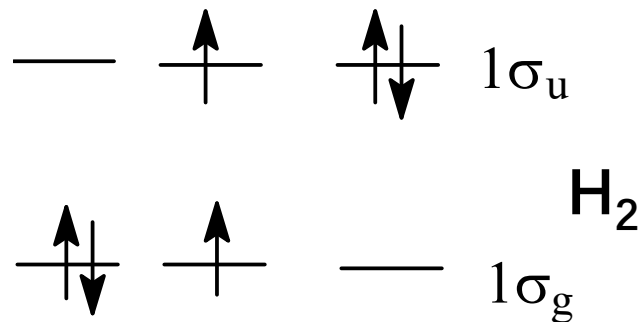
(Many body—**Møller-Plesset perturbation theory**)

对HF波函数加微扰，HF为一级微扰，MP<sub>n</sub>方法最低的是MP2，是目前量子力学中解决分子中电子相关的最常用的方法。**MP2**, MP3, MP4(约相当于CISD精度), MP5(>N<sup>10</sup>, 很少使用)



## 4.4.2 组态相互作用CI (configuration interaction)

在电子态描述中包含激发态，将基态和激发态的波函数线性组合起来，使用线性变分法将系统的能量最小化以求出组合系数



精度高，但计算的积分数目也非常多( $N^8$ )，按激发态数目分类：  
**CIS**(CI single-excitation)、**CISD**(single-and double-excitation)  
**CISDT**、**CISDTQ**，**full CI**—计算所有激发态





### 4.4.3 其它方法

- 多组态自洽场(multi-configuration SCF) **MCSCF** 需要用  
户选择轨道
- **MRCI**(multi-reference CI)
- **Coupled Cluster & Quadratic CI**  
**CCSD CCSDT CCSD(T)**  
**QCISD QCISD(T)**

### 4.4.4 参数化方法

## Gaussian-n methods



Table Average errors in correlation energies (kcal·mol<sup>-1</sup>) compared to full CI for various methods applied to HB, H<sub>2</sub>O, and HF at both equilibrium and bond-stretched geometries

Level of theory	Equilibrium geometry	Equilibrium and stretched geometries
MP2	10.4	17.4
MP3	5.0	14.4
CISD	5.8	13.8
CCD	2.4	8.0
MP4SDQ	2.7	7.1
CCSD	1.9	4.5
QCISD	1.7	4.0
MP4	1.3	3.7
MP5	0.8	3.2
MP6	0.3	0.9
CCSD(T)	0.3	0.6
QCISD(T)	0.3	0.5
CCSDT	0.2	0.5
CCSDTQ	0.01	0.02

*ab initio* 计算相对精度:

**HF < MP2 ~ MP3 ~ CCD < CISD < MP4SDQ ~ QCISD ~ CCSD < MP4 < QCISD(T) ~ CCSD(T) < Full CI**



	解离能 (eV)	键长 (Å)	价键函数
1927年海特勒-伦敦	3.14	0.896	
当时实验值:	4.74	0.74	
1968年Kolos与Wolniewicz	4.7467	0.74127	多达100项的变分函数
1970年, G. Herzberg实验	4.7467	0.7412	
MP2/6-31G	4.018	0.7375	
MP2/6-311++G (3df,2pd)	4.4906	0.7370	
MP2/aug-cc-pCVZ	4.4905	0.7374	
MP3(SDQ)/6-311++G(3df,2pd)	4.6434	0.7394	
MP4(SDQ)/6-311++G(3df,2pd)	4.6833	0.7411	
MP4(SDQ)/aug-cc-pvtz	4.6810	0.7416	
CID/ 6-311++G(3df,2pd)	4.696	0.7420	
CID/aug-cc-pvqz	4.7277	0.7415	
QCISD/ 6-311++G(3df,3pd)	4.695	0.7422	
CISD/ 6-311++G(3df,3pd)	4.695	0.7422	
CISD(T)/aug-cc-pv5z	4.7416	0.74127(单点能)	



可见选取合适的方法和函数是可以得到非常精确的结果的。



## 4.4.4 密度泛函DFT

密度泛函采用泛函(以函数为变量的函数)对Shrödinger方程进行求解, 由于密度泛函包涵了电子相关, 它的计算结果要比HF方法好, 计算速度也快。DFT方法是当今最为常用的量子化学方法之一。它比基于波函数的一些现代方法更简单, 所以可用于大一些的分

对有机分子: **B3LYP/6-31G\*(or higher)精度相当于MP2**

实际上, DFT含有半经验的成分, 但由于其精度较高, 因此也常将其与从头算等同。但DFT的缺点是明显的, 即无法进行更高精度的计算, 建议使用前先查阅相关文献



## Kohn-Sham 方程

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xx}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1)$$

$$v_{xx}(r) = \frac{\delta E_{xx}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \text{交换相关势}$$

- **LDA**(the local-density approximation) 局域密度近似
- **GGA**(generalized-gradient approximation) 广义梯度近似法/梯度校正法  
例: **B88, PW86, PW91**
- **Hybrid-GGA** 杂化泛函理论  
例: **B3LYP, B3PW91, M06-2X** (杂化meta-GGA方法)
- 双杂化泛函理论 **B2PLYP**
- 色散校正(dispersion correction) **DFT-D3**



# Jacob's Ladder





## § 4.5 半经验方法

- HMO (Hückel Method)
- EHMO(Extended Hückel Method)
- PPP(Pariser-Parr-Pople Method HMO扩展到杂原子)
- CNDO(Complete neglect of differential overlap)  
CNDO/2 CNDO/S
- INDO(Intermediate neglect of DO)
- NDDO(Neglect of Diatomic DO)
- MINDO(Modified INDO)  
MINDO/1 MINDO/2 MINDO/3



- **MNDO(Modified NDDO)**
- **AM1(Austin Model 1)**  
广泛用于有机化合物
- **PM3(Parameter Method 3)、PM5、PM6、PM7**  
广泛用于有机化合物
- **SAM1(Semi-*ab initio* Method 1)**
- **ZINDO(Zerner INDO)可算过渡金属**
- **G1 G2 G3(高精度)**

半经验方法对预测有机分子的几何构型和能量可得到满意的结果，也可以用来预测振动模式和过渡态结构，但比从头算要差得多。半经验方法对弱相互作用(如VDW和分子间色散力)很难得到好的结果





## Method Time Complexities

Method	Scaling	Comments
DFT	$N$	With linear scaling algorithms (非常大分子)
MM	$M^2$	
MD	$M^2$ or $L^6$	
Semiempiricals	$N^2$	对中小分子(limited by integrals)
HF	$N^2-N^4$	取决于对称性和积分精度
Semiempiricals	$N^3$	非常大分子(limited by matrix inversion)
DFT	$N^3$	
QMC	$N^3$	With inverse slater matrix
MP2, CC2 双杂化泛函	$N^5$	
MP3,MP4(SDQ),CCSD,CISD	$N^6$	
MP4, CC3, CCSD(T)	$N^7$	
MP5, CISDT, CCSDT	$N^8$	
MP6	$N^9$	
MP7, CISDTQ	$N^{10}$	
CASSCF	$A!$	A is the number of active space orbitals.
Full CI	$N!$	
QMC	$N!$	Without inverse slater matrix



AM1 ~ PM3 < PM6 < PM7 < HF < MP2 ~ MP3 ~ CCD ~ 普通泛  
函 < CISD < 双杂化泛函 ~ MP4SDQ ~ QCISD ~ CCSD < MP4 <  
QCISD(T) ~ CCSD(T) < Full CI

一般 *ab initio* 方法可给出非常好的定性结果，对小分子体系，可得到好的定量结果。误差来源：

- Born-Oppenheimer近似
- 使用不完全基组
- 不完全的相关
- 忽略相对论效应

缺点：expensive, HF— $N^4$  N基函数个数  
函数个数增加1倍，计算时间16倍



<b>AM1</b>	<b>Austin Model 1</b>
<b>AO</b>	<b>Atomic orbital</b>
<b>B3LYP</b>	<b>Scheme for hybrid Hartree-Fock/density functional theory introduced by Becke</b>
<b>BLYP</b>	<b>Becke-Lee-Yang-Parr gradient-corrected functional for use with density functional theory</b>
<b>BSSE</b>	<b>Basis set superposition error</b>
<b>CASSCF</b>	<b>Complete active space self-consistent field</b>
<b>CI</b>	<b>Configuration interaction</b>
<b>CIS</b>	<b>Configuration interaction singles</b>
<b>CISD</b>	<b>Configuration interaction singles and doubles</b>
<b>CNDO</b>	<b>Complete neglect of differential overlap</b>
<b>DFT</b>	<b>Density functional theory</b>
<b>DVP</b>	<b>Double zeta with polarisation</b>
<b>DZ</b>	<b>Double zeta</b>
<b>EHT</b>	<b>Extended Hückel theory</b>



<b>GVB</b>	<b>Generalised valence bond model</b>
<b>HF</b>	<b>Hartree-Fock</b>
<b>HOMO</b>	<b>Highest occupied molecular orbital</b>
<b>INDO</b>	<b>Intermediate neglect of differential overlap</b>
<b>LCAO</b>	<b>Linear combination of atomic orbitals</b>
<b>LDA</b>	<b>Local density approximation</b>
<b>LSDFT</b>	<b>Local spin density functional theory</b>
<b>LUMO</b>	<b>Lowest unoccupied molecular orbital</b>
<b>MBPT</b>	<b>Many-body perturbation theory</b>
<b>MINDO/3</b>	<b>Modified INDO version 3</b>
<b>MNDO</b>	<b>Modified neglect of diatomic overlap</b>
<b>MO</b>	<b>Molecular orbital</b>
<b>MP</b>	<b>Møller-Plesset</b>
<b>MP<math>n</math></b>	<b>Møller-Plesset theory at 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup> order, etc.</b>
<b>NDDO</b>	<b>Neglect of diatomic differential overlap</b>



<b>PM3</b>	<b>Parametrisation 3 of MNDO</b>
<b>QCISD</b>	<b>Quadratic configuration interaction singles and doubles</b>
<b>QCISD(T)</b>	<b>Configuration interaction method involving single, double and quadratic excitations with an estimated triple excitation</b>
<b>RHF</b>	<b>Restricted Hartree-Fock</b>
<b>SAM1</b>	<b>Semi-Ab initio Model 1</b>
<b>SCF</b>	<b>Self-consistent field</b>
<b>STO</b>	<b>Slater type orbital</b>
<b>STO-nG</b>	<b>Minimal basis sets in which <math>n</math> Gaussian functions are used to represent the atomic orbitals on an atom</b>
<b>UHF</b>	<b>Unrestricted Hartree-Fock</b>
<b>ZDO</b>	<b>Zero differential overlap</b>