

關於分子結構的一個新的 量子力學計算方法*

彭 桓 武

(中國科學院物理研究所)

一. 引 言

量子化學方法在解決化學結構問題上應該起很大作用。切列寧院士¹⁾ 1951 年在有機化學中化學結構理論問題的全蘇聯討論會上指出，為進一步發展分子結構理論，必須創造新的更完善的量子力學計算方法。

我們認為現有計算方法，如電子對法及分子軌道法，其所以不能深刻而靈活地運用到化學結構問題中去，主要是由於這些方法過分糾纏在所謂單個電子的波函數上，而忽略了化學事實的重要概括，即在化學結構問題中更有實際意義的不是個別的電子而是個別的鍵。事實上個別的鍵有相對的獨立和穩定，例如脂肪族分子中的 C—H 鍵，其鍵長度鍵能量等都幾乎相同，即使由於分子中其他鍵的影響雖然有一定的改變，但改變是不大的。

有鑒於此，我們在下面將引入個別鍵的波函數，以此作基礎企圖建立一個新的量子力學計算方法。這新方法的優點是：(i) 在確定每個鍵的波函數時，由於鍵中所包含的電子數目不多（電子對鍵中只包含兩個電子），我們可以採用類似詹姆斯庫利吉處理氫分子（亦即 H—H 鍵）的方法，數學計算方面遠較海特勒-倫敦運用單個電子波函數的方法精確，以求對每個鍵有更深刻的認識；(ii) 在處理分子結構問題時我們可以把相當鍵的波函數配合在一起，並根據其互相影響作進一步的修正，以收靈活運用之效。

當然，孤立的鍵例如 C—H 鍵是不存在的，C—H 鍵只存在於某些種分子中。

*1954 年 11 月 7 日收到。

1) 切列寧“有機化學中化學結構理論底狀況”（科學譯叢，中國科學院出版）第 89 頁。

所以我們只能比較這些種分子中的 C—H 鍵。為比較有標準我們可以選擇適當的分子例如 CH₄ 分子, 取其中的 C—H 鍵作為 C—H 鍵的標準狀態。這點說明我們這個計算方法的發展道路必須通過若干標準分子來確定各種鍵的標準狀態的波函數。這工作是繁重的。

在取得鍵的標準波函數後, 我們便有條件研究鍵的互相影響。譬如, 從 CH₄ 分子及 CCl₄ 分子定出 C—H 鍵及 C—Cl 鍵的標準狀態波函數後, 我們便可以研究這些鍵在 CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃ 等分子中的相互影響, 包括它們波函數的修正。

在這篇引言性的文章裏, 我們只把: (i) 個別鍵的波函數如何確定, (ii) 這些鍵的波函數在分子結構中如何配合, 這兩個密切結合在一起的問題, 原則上大致解決。具體分子的計算, 如 CH₄ 分子, 則剛剛開始進行。

二. 用個別鍵的波函數之連乘積來逼近全分子波函數

給定分子, 令其中原子核 α, β 間相互作用為 $V_{\alpha\beta}$, 電子 i, j 間相互作用為 $\mathcal{G}(i, j)$, 原子核 α 與電子 i 間相互作用為 $V_{\alpha}(i)$; 則依照玻恩和歐賁海默先考慮電子運動後考慮原子核運動的處理方法, 我們在考慮電子運動時, 可以假定原子核在固定位置不動。全分子波函數 Ψ 和位能 U 由描述電子運動的薛定諤波動方程決定如下:

$$H\Psi = U\Psi,$$

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_{\alpha} V_{\alpha}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathcal{G}(i, j) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} V_{\alpha\beta}; \quad (1)$$

其哈密頓算符除包含所有粒子間相互作用外, 並包含所有電子的動能算符。(注意取和符號上面不加字母限制時便了解其取和範圍為全分子, 這了解也同樣適用於取積符號。) 根據化學事實, 該分子認為由若干鍵 $a, b, \dots$ 等組成; 我們也就引入個別鍵的波函數而用其連乘積來逼近全分子波函數。即設

$$\Psi = \Psi_0, \quad \Psi_0 \equiv \prod_a \psi_a; \quad (2)$$

不難料到這些鍵的波函數將滿足一套自洽場型的方程, 其聯立性質與哈崔自洽場方法中那些單個電子波函數的聯立性質相像; 兩者的導演方法也很相像。

令 K_a 為 a 鍵中所有電子動能及位能之和, $\mathfrak{G}_{ab}$ 為 a 鍵中所有電子與 b 鍵中所有電子間相互作用之和. 引入下列縮寫:

$$K_a = \sum_i^a -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^a \mathfrak{G}(i, j) + \sum_i^a \sum_a V_a(i), \quad \mathfrak{G}_{ab} = \sum_i^a \sum_j^b \mathfrak{G}(i, j). \quad (3)$$

(注意取和符號上面加字母 a 便了解其取和範圍限制為 a 鍵. 這了解也同樣適用於取積符號.) 全分子哈密頓算符則簡寫為

$$H = \sum_a K_a + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \mathfrak{G}_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq \beta} V_{a\beta}. \quad (4)$$

全分子薛定諤方程 (1) 可以從下列變分法導出:

$$\delta I = 0, \quad I = \int \Psi^* H \Psi d\tau \quad \left(\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \right); \quad (5)$$

其中

$$d\tau = \prod_i d\tau_i = \prod_a d\tau_a, \quad d\tau_a = \prod_i^a d\tau_i, \quad (6)$$

在對電子空間坐標積分時同時也對電子的自旋坐標求和. 當引入近似 (2) 時不妨令每個鍵的波函數分別歸一化,

$$\int \psi_a^* \psi_a d\tau_a = 1. \quad (7)$$

這樣積分 I 近似得

$$\begin{aligned} I &\doteq \int \Psi_0^* H \Psi_0 d\tau = \sum_a \int \psi_a^* K_a \psi_a d\tau_a + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \int \psi_a^* \psi_b^* \mathfrak{G}_{ab} \psi_a \psi_b d\tau_a d\tau_b + \frac{1}{2} \sum_{a \neq \beta} V_{a\beta}. \end{aligned} \quad (8)$$

注意在變分時對每鍵的歸一化條件相應地要引入一個拉格朗日乘數 ϵ_a , 所以從 (8) 的變分式得出各鍵所滿足的自洽場方程組

$$H_a \psi_a = \epsilon_a \psi_a, \quad H_a = K_a + \sum_{b \neq a} \int \psi_b^* \mathfrak{G}_{ab} \psi_b d\tau_b. \quad (9)$$

這組聯立的本徵值問題決定各鍵的 ψ_a 和 ϵ_a , 包含着 ψ_a 和 ϵ_a 隨分子中各鍵組

合的不同而改變——這改變可以看做各鍵間一種動的影響。各鍵間還有靜電相互作用，因為從 (1), (5), (8), (9) 我們得

$$U = I \doteq \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \int \psi_a^* \psi_b^* \mathcal{G}_{ab} \psi_a \psi_b d\tau_a d\tau_b + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b V_{ab}. \quad (10)$$

在解 a 鍵的自洽場方程時，須注意 H_a 對 a 鍵中所有電子為全對稱，而根據鮑利原理， ψ_a 對這些電子（包括自旋坐標在內）必須是全反對稱。例如 a 鍵中只包含兩個電子，則其自旋必須相反，其波函數空間部分對兩電子坐標必須對稱。這時我們還可做效詹姆斯庫利吉方法去求解。

三. 用個別鍵的波函數之全反對稱化連乘積來逼近全分子波函數

注意到泡利原理對全分子波函數的反對稱要求，我們可以改進 (2)，而採取如下近似：

$$\Psi \doteq \sum_c \pm C \Psi_0, \quad (11)$$

此處 C 為將全分子所有電子劃屬各鍵的組合算符，作用在連乘積波函數 $\Psi_0 \equiv \prod_a \psi_a$ 上；而視 C 的排列為偶或奇在 (11) 中取正號或負號。在用單個電子波函數情形下， Ψ 相當於母行列式（行數列數等於全分子中所有電子數）， ψ_a, ψ_b 等相當於子行列式（行數列數等於 a 鍵， b 鍵等每鍵所包含電子數），而上式 (11) 即相當於用子行列式把母行列式展開的拉普拉斯公式。這個比較同時也就是用符號法來證明 (11) 式右端總和的全反對稱性。引入全反對稱化算符 A 我們可以把上述全反對稱化連乘積的近似更明顯的表示出來：

$$A = \sum_c \pm C, \quad \Psi \doteq A \Psi_0. \quad (12)$$

不難料到在這種近似情形下，鍵與鍵間將有交換作用出現。其導演如下：

薛定諤方程 (1) 也可以用如下變分法導出

$$\delta U = 0, \quad U = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}; \quad (13)$$

此處全分子波函數無需歸一化。在 (12) 近似情形下，利用算符 A 的自伴性， H 的全對稱性，及 A^2 為 A 的倍數這關係，

$$A^2 = \left\{ \sum_c 1 \right\} A, \quad (14)$$

我們可以得到

$$U = \frac{\int A\Psi_0^* \cdot H\Psi_0 d\tau}{\int A\Psi_0^* \cdot \Psi_0 d\tau} = \int \Psi_0^* H\Psi_0 d\tau + \frac{\int A\Psi_0^* \cdot \Delta H \Psi_0 d\tau}{\int A\Psi_0^* \cdot \Psi_0 d\tau}; \quad (15)$$

$$\text{此處} \quad \Delta H = H - \int \Psi_0^* H\Psi_0 d\tau = \sum_a \Delta H_a + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \Delta^2 \mathcal{G}_{ab}. \quad (16)$$

其中，根據 H 與 H_a 的定義及 Ψ_0 的連乘積形式，再利用各鍵波函數已分別歸一化，得有

$$\Delta H_a = H_a - \int \psi_a^* H_a \psi_a d\tau_a, \quad (17)$$

$$\Delta^2 \mathcal{G}_{ab} = \mathcal{G}_{ab} - \int \psi_a^* \mathcal{G}_{ab} \psi_a d\tau_a - \int \psi_b^* \mathcal{G}_{ab} \psi_b d\tau_b + \int \psi_a^* \psi_b^* \mathcal{G}_{ab} \psi_a \psi_b d\tau_a d\tau_b. \quad (18)$$

注意 (15) 式右端第一項與 (8) 式右端相同，所以 (15) 式右端第二項可以看做是交換作用項。對 ψ_a 變分時這項將在 (9) 式 $H_a \psi_a = \epsilon_a \psi_a$ 左方引起增加項，這可以看作各鍵間交換作用的影響。

我們初步揣測在分子結構中鍵與鍵間交換作用不大，因為如果兩個電子對鍵（每鍵包含一對電子）間交換作用很大，按我們在本文引言中說明的精神，我們便不應該過份糾纏在電子對鍵上而需要引入一個四電子鍵（包含這四個電子）。如果這個揣測真够精確，那麼各鍵間交換作用項便可以作為攝動項處理， ψ_a 和 ϵ_a 仍舊用 (9) 式決定；但根據 (15) 式計算全分子位能時，其交換作用項給出（只保留交換積分的一次項，略去更高次項）

$$\frac{\int A\Psi_0^* \cdot \Delta H \Psi_0 d\tau}{\int A\Psi_0^* \cdot \Psi_0 d\tau} = -\frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \int t_{ab} \psi_a^* \psi_b^* \cdot \Delta^2 \mathcal{G}_{ab} \psi_a \psi_b d\tau_a d\tau_b, \quad (19)$$

$$t_{ab} = \sum_i^a \sum_j^b t_{ij}; \quad (20)$$

此處兩鍵間易位算符 t_{ab} 為兩鍵中電子 i, j 易位算符 t_{ij} 的總和。在求得 (19)

式過程中，我們用到（參照（17），（18）及（7））

$$\int \psi_a^* \Delta H_a \psi_a d\tau_a = 0, \quad \int \psi_a^* \Delta^2 \mathcal{G}_{ab} \psi_a d\tau_a = 0, \quad \int \psi_b^* \Delta^2 \mathcal{G}_{ab} \psi_b d\tau_b = 0. \quad (21)$$

從（19）式的形式上看，每兩鍵間似乎有靜電的交換作用，但注意積分中出現的是 $\Delta^2 \mathcal{G}_{ab}$ 而非 $\mathcal{G}_{ab}$ ；至於實際上鍵與鍵間交換作用的大小，如此近似是否够精確，則有待以後具體的計算決定。

A NEW METHOD OF CALCULATION FOR THE STRUCTURE OF MOLECULES

PENG HUAN-WU

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A new method of calculation of the self-consistent field type is outlined for studying the electronic structure of molecules. In this method the fundamental wave functions refer to individual bonds of the molecule and not to individual electrons as in the existing methods of atomic orbitals and molecular orbitals.