

浅谈量子化学计算中的电子间交换作用

降雅男, 马玉臣*

山东大学化学与化工学院, 济南 250100

摘要: 常用的密度泛函理论量子化学计算需要为交换相关泛函设置参数。电子间交换作用也就成为计算化学教学中经常提及的重要物理量。为了便于学生理解交换作用, 以氦原子和碳原子为例, 利用现有结构化学教材中的知识, 本文阐释了交换作用与一般库仑作用的区别, 为何交换作用源于泡利原理, 以及如何通过交换作用理解洪特规则。

关键词: 计算化学; 电子交换作用; 泡利不相容原理; 洪特规则

中图分类号: G64; O6

Brief Discussion on the Electronic Exchange Interaction in Quantum Chemistry Computations

Yanan Jiang, Yuchen Ma *

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

Abstract: In density functional theory (DFT) quantum chemistry calculations, it is necessary to set parameters for the exchange-correlation functional. Consequently, electronic exchange interaction becomes an important physical quantity frequently mentioned in computational chemistry courses. To facilitate students' better understanding of exchange interaction, this article uses helium and carbon atoms as examples to discuss the difference between exchange interaction and the common Coulomb interaction, explain why the exchange interaction originates from the Pauli exclusion principle, and illustrate how Hund's rule can be understood through the exchange interaction.

Key Words: Computational chemistry; Electronic exchange interaction; Pauli exclusion principle; Hund's rule

理论和计算化学对推动化学学科的发展起到了重要作用。迄今为止颁发的110多次诺贝尔化学奖有近20次颁发给了理论与计算化学^[1]。例如, 由于分别独立发展了关于化学反应过程的理论(前线轨道理论和分子轨道对称守恒原理), Kenichi Fukui和Roald Hoffmann获得了1981年化学奖; 由于发展了化学系统中电子转移反应理论, Rudolph A. Marcus获得了1992年化学奖; 由于发展了密度泛函理论和量子化学计算方法, Walter Kohn和John A. Pople获得了1998年化学奖^[2]; 由于为复杂化学体系设计了多尺度模型, Martin Karplus、Michael Levitt和Arieh Warshel获得了2013年化学奖。近些年, 基于密度泛函理论的量子化学计算软件在计算效率和易用性上取得了巨大发展, 价格适中的服务器和个人电脑的计算性能也得到显著提升, 这些进步推动了量子化学计算在化学研究中的广泛应用。量子化学计算可以提供物质的原子/分子结构、电子结构、反应势垒、反应速率等实验测量难以探测的重要信息, 有助于解析化学反应机制。理论与实验相结合已逐渐成为化学研究的一种重要模式, 很多实验化学课题组对量子化学计算有很大需求。因此, 很有必要将量子化学计算作为一项技能对

收稿: 2024-02-26; 录用: 2024-05-06; 网络发表: 2024-08-15

*通讯作者, Email: myc@sdu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22273048, 21833004); 山东大学本科教育教学改革研究项目(2023Y102)

化学学科的本科生开展相关培训，为学生在将来的研究生阶段或者企业中的工作储备知识。国内很多高校已经在开设的计算化学课程中讲授Gaussian、Materials Studio等商用量子化学计算软件^[3-7]。

Hartree-Fock方法、组态相互作用方法、耦合簇方法、价键理论、密度泛函理论等是量子化学计算中重要的理论方法^[8]。其中，由于其易用性，密度泛函理论是目前本科生计算化学课中讲授的主要量子化学方法。在这些量子化学方法中，电子间相互作用除了人们熟知的经典的库仑排斥作用外，还有由于量子效应而导致的交换作用。例如，密度泛函计算需要为交换相关泛函这一重要物理量设置合适的参数。常用的交换相关泛函有LDA、PBE、B3LYP、M06等^[8]。交换相关泛函决定着交换作用和另一种名为相关作用的电子间相互作用的计算方法。交换作用本质上源于多电子体系波函数需要用行列式来描述，可以通过严格的数学公式精确计算。相关作用则复杂得多，目前仍没有可以精确描述相关作用的表达式，本文暂且不做介绍。本文将尝试用浅显的语言介绍交换作用。期望学生对量子化学计算中相关参数的设置不仅知其然，还要尽量知其所以然。此外，本文对交换作用的介绍也可以帮助学生理解为何原子核外电子的排列需要满足洪特规则。

1 模型

描述多电子体系中交换作用的一般表达式的推导比较繁琐^[9]，需要较多的数学和物理知识，本文不做介绍。为了便于理解，本文以含有两个电子的He原子为模型介绍交换作用。图1分别绘出了He原子在基态、最低三重激发态(本文用He-T标记)和最低单重激发态(本文用He-S标记)的电子分布图。这里T和S分别是三重态与单重态英文单词triplet、singlet的首字母。在基态，He原子的两个电子均占据1s轨道，其中，一个是上自旋电子，一个是下自旋电子；在He-T，基态中占据1s轨道的下自旋电子跃迁到2s轨道，同时自旋方向翻转，成为上自旋电子；在He-S，基态中占据1s轨道的下自旋电子跃迁到2s轨道，同时自旋方向保持不变。本文只讨论He原子的He-T和He-S态。

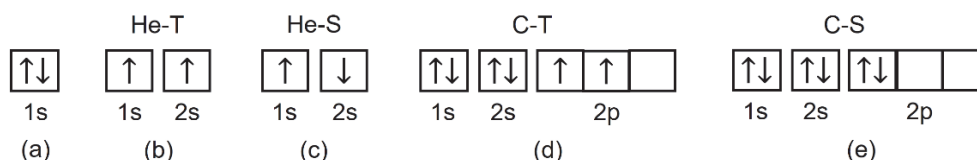


图1 He原子和C原子的轨道图

(a) He的基态; (b) He的最低三重激发态; (c) He的最低单重激发态; (d) C的基态; (e) C的激发态

根据泡利原理，He-T和He-S的波函数分别用如下的Slater行列式表达：

$$\Psi_T(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{2s}(1)\alpha(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{2s}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (1)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{1s}(1)\alpha(1)\psi_{2s}(2)\alpha(2) - \psi_{2s}(1)\alpha(1)\psi_{1s}(2)\alpha(2) \}$$

$$\Psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{2s}(1)\beta(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{2s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (2)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{1s}(1)\alpha(1)\psi_{2s}(2)\beta(2) - \psi_{2s}(1)\beta(1)\psi_{1s}(2)\alpha(2) \}$$

其中，括号内的1和2分别标记两个电子的坐标； ψ_{1s} 和 ψ_{2s} 分别是1s和2s轨道的空间波函数，均满足正交归一化条件； α 和 β 分别是上自旋和下自旋的轨道波函数，也都满足正交归一化条件，即

$$\int \alpha^*(1)\alpha(1)d\xi_1 = \int \beta^*(1)\beta(1)d\xi_1 = 1 \quad (3)$$

$$\int \alpha^*(1)\beta(1)d\xi_1 = 0 \quad (4)$$

其中， ξ 是自旋坐标。有一点这里需要说明，三重态意味着有三个能量简并的状态^[10,11]。这三个简并状态的区别在于它们波函数的总自旋角动量在z轴方向的分量不同，分别是 \hbar 、0和 $-\hbar$ 。严格来说，三重态的波函数应该是这三个简并态的Slater行列式波函数的线性叠加，相应的公式推导非常复杂。为

了简明起见, 本文只取其中的一个行列式波函数近似描述三重态。

如果不考虑泡利原理, He-T和He-S的波函数可以表达成:

$$\Psi_T'(1,2) = \psi_{1s}(1)\alpha(1)\psi_{2s}(2)\alpha(2) \quad (5)$$

$$\Psi_S'(1,2) = \psi_{1s}(1)\alpha(1)\psi_{2s}(2)\beta(2) \quad (6)$$

公式(5)和(6)又称为Hartree形式的波函数。波函数 Ψ_T 、 Ψ_S 、 Ψ_T' 和 Ψ_S' 都分别满足归一化条件。Slater和Hartree这两种形式的两电子波函数在结构化学教材中都有介绍^[10-13]。

采用原子单位制, He原子的哈密顿算符是:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_{1c}} - \frac{Z}{r_{2c}} + \frac{1}{r_{12}} \quad (7)$$

其中, 等号右边前两项是两个电子的动能算符, Z 是He的原子序数, r_{1c} 和 r_{2c} 分别是两个电子与原子核的距离, r_{12} 是两个电子之间的距离。处在状态 Ψ 时, He原子的总能量是哈密顿算符的平均值:

$$\langle \hat{H} \rangle = \int \Psi^*(1,2)\hat{H}\Psi(1,2)d\tau_1d\tau_2 \quad (8)$$

电子间相互作用的平均值是:

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \int \Psi^*(1,2)\frac{1}{r_{12}}\Psi(1,2)d\tau_1d\tau_2 \quad (9)$$

其中, $d\tau = dx dy dz d\xi$, x 、 y 和 z 是笛卡尔坐标。下面通过比较 $1/r_{12}$ 在状态 Ψ_T 、 Ψ_S 、 Ψ_T' 和 Ψ_S' 下的平均值, 我们可以了解交换作用的来源。

2 电子间相互作用

2.1 Slater行列式波函数

2.1.1 三重态

由公式(1), 电子间相互作用在三重态的平均值是:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle_T &= \int \Psi_T^*(1,2)\frac{1}{r_{12}}\Psi_T(1,2)d\tau_1d\tau_2 \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \int \psi_{1s}^*(1)\psi_{1s}(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_{2s}^*(2)\psi_{2s}(2)dv_1dv_2 \int \alpha^*(1)\alpha(1)d\xi_1 \int \alpha^*(2)\alpha(2)d\xi_2 \right. \\ &\quad - \int \psi_{1s}^*(1)\psi_{2s}(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_{2s}^*(2)\psi_{1s}(2)dv_1dv_2 \int \alpha^*(1)\alpha(1)d\xi_1 \int \alpha^*(2)\alpha(2)d\xi_2 \\ &\quad - \int \psi_{1s}^*(2)\psi_{2s}(2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{2s}^*(1)\psi_{1s}(1)dv_1dv_2 \int \alpha^*(1)\alpha(1)d\xi_1 \int \alpha^*(2)\alpha(2)d\xi_2 \\ &\quad \left. + \int \psi_{1s}^*(2)\psi_{1s}(2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{2s}^*(1)\psi_{2s}(1)dv_1dv_2 \int \alpha^*(1)\alpha(1)d\xi_1 \int \alpha^*(2)\alpha(2)d\xi_2 \right\} \\ &= \frac{1}{2} \{ J_{1s,2s} - K_{1s,2s} - K_{1s,2s} + J_{1s,2s} \} \\ &= J_{1s,2s} - K_{1s,2s} \end{aligned} \quad (10)$$

其中, $dv = dx dy dz$ 。 $J_{1s,2s}$ 和 $K_{1s,2s}$ 分别是库仑积分和交换积分, 它们都是数值大于零的物理量。其中,

$$J_{1s,2s} = \int \psi_{1s}^*(1)\psi_{1s}(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_{2s}^*(2)\psi_{2s}(2)dv_1dv_2 \quad (11)$$

$$K_{1s,2s} = \int \psi_{1s}^*(1)\psi_{2s}(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_{2s}^*(2)\psi_{1s}(2)dv_1dv_2 \quad (12)$$

$J_{1s,2s}$ 和 $K_{1s,2s}$ 的被积函数中电子的分布有所不同。例如, 在 $J_{1s,2s}$ 中, 1号电子只分布在1s轨道; 而在 $K_{1s,2s}$ 中, 1号电子在1s和2s上都有分布。相较于 $J_{1s,2s}$, 两个电子在 $K_{1s,2s}$ 中交换了1个轨道。

2.1.2 单重态

由公式(2), 电子间相互作用在单重态的平均值是:

$$\begin{aligned}
\langle \frac{1}{r_{12}} \rangle_S &= \int \Psi_S^*(1,2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_S(1,2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \int \psi_{1s}^*(1) \psi_{1s}(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{2s}^*(2) \psi_{2s}(2) dv_1 dv_2 \int \alpha^*(1) \alpha(1) d\xi_1 \int \beta^*(2) \beta(2) d\xi_2 \right. \\
&\quad - \int \psi_{1s}^*(1) \psi_{2s}(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{2s}^*(2) \psi_{1s}(2) dv_1 dv_2 \int \alpha^*(1) \beta(1) d\xi_1 \int \beta^*(2) \alpha(2) d\xi_2 \\
&\quad - \int \psi_{1s}^*(2) \psi_{2s}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{2s}^*(1) \psi_{1s}(1) dv_1 dv_2 \int \beta^*(1) \alpha(1) d\xi_1 \int \alpha^*(2) \beta(2) d\xi_2 \\
&\quad \left. + \int \psi_{1s}^*(2) \psi_{1s}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{2s}^*(1) \psi_{2s}(1) dv_1 dv_2 \int \beta^*(1) \beta(1) d\xi_1 \int \alpha^*(2) \alpha(2) d\xi_2 \right\} \\
&= \frac{1}{2} \{ J_{1s,2s} - 0 - 0 + J_{1s,2s} \} \\
&= J_{1s,2s}
\end{aligned} \tag{13}$$

上式利用了公式(4)中自旋轨道波函数的正交性。

2.2 Hartree波函数

2.2.1 三重态

由公式(5), 电子间相互作用在三重态的平均值是:

$$\begin{aligned}
\langle \frac{1}{r_{12}} \rangle'_T &= \int \Psi_T^*(1,2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_T(1,2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \int \psi_{1s}^*(1) \psi_{1s}(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{2s}^*(2) \psi_{2s}(2) dv_1 dv_2 \int \alpha^*(1) \alpha(1) d\xi_1 \int \alpha^*(2) \alpha(2) d\xi_2 \\
&= J_{1s,2s}
\end{aligned} \tag{14}$$

2.2.2 单重态

由公式(6), 电子间相互作用在单重态的平均值是:

$$\begin{aligned}
\langle \frac{1}{r_{12}} \rangle'_S &= \int \Psi_S^*(1,2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_S(1,2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \int \psi_{1s}^*(1) \psi_{1s}(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{2s}^*(2) \psi_{2s}(2) dv_1 dv_2 \int \alpha^*(1) \alpha(1) d\xi_1 \int \beta^*(2) \beta(2) d\xi_2 \\
&= J_{1s,2s}
\end{aligned} \tag{15}$$

3 讨论

哈密顿算符 \hat{H} 中的电子动能算符和电子与原子核之间库仑吸引势能的平均值在状态 Ψ_T 、 Ψ_S 、 Ψ'_T 和 Ψ'_S 下的平均值相等(本文忽略推导过程)。因此, 哈密顿算符在这四个状态下的平均值 $\langle \hat{H} \rangle$ 的差别完全来源于 $1/r_{12}$ 项。交换积分 $K_{1s,2s}$ 是大于零的物理量。因此, 由公式(10)和(13), $\langle 1/r_{12} \rangle_T < \langle 1/r_{12} \rangle_S$, 从而 $\langle \hat{H} \rangle_T < \langle \hat{H} \rangle_S$, 即最低三重激发态的能量低于最低单重激发态的能量。这个结果与常识相符。当采用Hartree波函数时, 根据公式(14)和(15), $\langle 1/r_{12} \rangle'_T = \langle 1/r_{12} \rangle'_S$, $\langle \hat{H} \rangle'_T = \langle \hat{H} \rangle'_S$, 即最低三重激发态与最低单重激发态的能量相等。这与常识不符。从这里也可以看出必须采用Slater行列式波函数才能正确描述多电子体系的性质。

由于采用了Slater行列式, 计算 $\langle 1/r_{12} \rangle_T$ 和 $\langle 1/r_{12} \rangle_S$ 的积分中不仅出现了含有电荷密度(例如 $\psi_{1s}^*(1) \psi_{1s}(1)$)的积分, 也出现了含有交换电荷密度^[9](例如 $\psi_{1s}^*(1) \psi_{2s}(1)$)的积分。相对应, 自旋部分不仅出现了被积函数为 $\chi_{1s}^*(1) \chi_{1s}(1)$ 的积分, 也出现了被积函数为 $\chi_{1s}^*(1) \chi_{2s}(1)$ 的积分(这里 χ 为自旋波函数, $\chi = \alpha$ 或 β)。须注意的是, 交换电荷密度并非真实存在的电荷密度, 没有经典对应物, 是量子力学中特有的。在He-T和He-S中, 对 $\chi_{1s}^*(1) \chi_{1s}(1)$ 的积分始终等于1, 因为 $\chi_{1s}^*(1)$ 和 $\chi_{1s}(1)$ 的自旋方向相同, 都是向上。对于He-T, 1s和2s轨道中电子的自旋方向相同, 都是向上, 因此对 $\chi_{1s}^*(1) \chi_{2s}(1)$ 的积分等于1, $\langle 1/r_{12} \rangle_T$ 保留了交换积分 $K_{1s,2s}$ 。相反, 对于He-S, 1s和2s轨道中电子的自旋方向相反, 因此对 $\chi_{1s}^*(1) \chi_{2s}(1)$ 的积

分等于0, $\langle 1/r_{12} \rangle_S$ 中没有交换积分 $K_{1s,2s}$, 只有库仑积分 $J_{1s,2s}$ 。从这可以看出, 交换积分只存在于自旋方向相同的轨道之间。

再以C原子为例。图1(d)是C原子基态(本文用C-T标记, 其是一个三重态)的轨道图, 有4个自旋向上的电子(包括1个1s电子、1个2s电子和2个2p电子)和2个自旋向下的电子(包括1个1s电子和1个2s电子), 满足洪特规则。4个自旋向上的电子产生的交换积分有1个 $K_{1s,2s}$ 、2个 $K_{1s,2p}$ 、2个 $K_{2s,2p}$ 和1个 $K_{2p,2p}$; 2个自旋向下的电子产生的交换积分有1个 $K_{1s,2s}$ 。因而, C-T共有2个 $K_{1s,2s}$ 、2个 $K_{1s,2p}$ 、2个 $K_{2s,2p}$ 和1个 $K_{2p,2p}$ 。

假如不按照洪特规则排布C原子的2p电子: 如图1(e)所示的模型C-S, 2个2p电子的自旋方向相反; 这是C原子的一个单重激发态。C-S中3个自旋向上的电子产生的交换积分有1个 $K_{1s,2s}$ 、1个 $K_{1s,2p}$ 和1个 $K_{2s,2p}$; 3个自旋向下的电子产生的交换积分也有1个 $K_{1s,2s}$ 、1个 $K_{1s,2p}$ 和1个 $K_{2s,2p}$ 。因而, C-T共有2个 $K_{1s,2s}$ 、2个 $K_{1s,2p}$ 和2个 $K_{2s,2p}$ 。基态C-T比激发态C-S多1个交换积分 $K_{2p,2p}$ 。C-T和C-S都有6个电子, 两者中的库仑积分完全一样(库仑积分与电子的自旋方向无关, 即自旋方向相同的电子之间和自旋方向相反的电子之间都有库仑积分)。因此, C-T的总能量低于C-S, C-T比C-S稳定。从以上可以看出, 洪特规则可以通过交换作用来理解。下面我们用公式将这一结论推广到更多的原子, 例如第二周期的氮和氧。

假设一个原子的价电子(例如第二周期原子的2p电子)共有 t 个; 内层轨道填满, 内层电子总数为 $2m$ (上自旋和下自旋电子各有 m 个); 价电子中上自旋电子有 u 个($u \geq t/2$), 下自旋电子就有 $t-u$ 个。该原子内电子之间的交换积分可以分成以下三部分。(1) 内层电子之间的交换积分共有 $2C_m^2$ 个(其中上自旋电子之间和下自旋电子之间的交换积分各占一半), 并且该数值与价电子的排布是否遵循洪特规则无关。(2) 上自旋的内层电子和上自旋价电子之间的交换积分共有 mu 个, 下自旋的内层电子和下自旋价电子之间的交换积分共有 $m(t-u)$ 个, 两者之和为 mt , 该数值也与价电子的排布是否遵循洪特规则无关。(3) 上自旋价电子之间的交换积分有 C_u^2 个, 下自旋价电子之间的交换积分有 C_{t-u}^2 个, 两者之和 N 为

$$N = C_u^2 + C_{t-u}^2 = \left(u - \frac{t}{2}\right)^2 + \frac{t}{2} \left(\frac{t}{2} - 1\right) \quad (16)$$

根据上式, 未配对电子数越多(即 u 越大), 交换积分的数量 N 越大, 原子能量就越低。满足洪特规则时, u 取最大值。

4 结语

以He原子为例, 通过对其电子总能量计算公式的推导, 本文阐释了电子交换作用源于泡利原理。当用Slater行列式作为波函数计算多电子体系的总能量时, 会出现一项称为电子交换作用能的、数值大于零的物理量。交换作用只存在于自旋方向相同的轨道之间。计算总能量时, 需要从电子间总的库仑排斥能中减去所有自旋方向相同的电子之间的交换能。交换能越大, 总能量越低。原子在基态时的电子排布遵循洪特规则可以归因于该排布方式下的交换能最大。本文通过对C原子的分析详细阐释了这一点, 并利用公式将这一点推广到了其它原子。

参 考 文 献

- [1] 国家自然科学基金委员会, 中国科学院. 中国学科发展战略·理论与计算化学. 北京: 科学出版社, 2016: 3-4.
- [2] Kohn, W. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71* (5), 1253.
- [3] 许真铭, 刘庆生, 陈江安. *大学化学*, **2024**, *39* (1), 332.
- [4] 张恒, 宋其圣, 贾春江, 苑世领. *大学化学*, **2023**, *38* (5), 172.
- [5] 李晓艳, 张怀玉, 孟令鹏, 曾艳丽. *大学化学*, **2022**, *37* (12), 2112054.

- [6] 周玉芬, 杨艳菊, 滕波涛. 大学化学, **2017**, *32* (10), 61.
- [7] 许秀芳. 大学化学, **2017**, *32* (2), 23.
- [8] 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). 北京: 科学出版社, **2009**.
- [9] 刘成卜. 量子化学. 北京: 科学出版社, **2020**.
- [10] 郭用猷, 张冬菊, 刘艳华. 物质结构基本原理. 第3版. 北京: 高等教育出版社, **2015**.
- [11] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第5版. 北京: 北京大学出版社, **2017**.
- [12] 李炳瑞. 结构化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, **2020**.
- [13] 孙宏伟. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, **2016**.