

“十一五”国家重点图书

化学与应用化学研究生教学用书

量子化学

陈光巨 黄元河 主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十一五”国家重点图书
化学与应用化学研究生教学用书

量子化学

陈光巨 黄元河 主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

量子化学/陈光巨,黄元河主编. —上海:华东理工大学出版社,2008.8
(化学与应用化学研究生教学用书)
ISBN 978-7-5628-2325-4

I. 量... II. ①陈... ②黄... III. 量子化学—研究生—教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 082078 号

“十一五”国家重点图书

化学与应用化学研究生教学用书

量子化学

主 编 / 陈光巨 黄元河

责任编辑 / 刘 强

责任校对 / 金慧娟

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 上海展强印刷有限公司

开 本 / 787mm×1092mm 1/16

印 张 / 24.25 插页 1

字 数 / 539 千字

版 次 / 2008 年 8 月第 1 版

印 次 / 2008 年 8 月第 1 次

印 数 / 1-4050 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2325-4/O·194

定 价 / 49.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

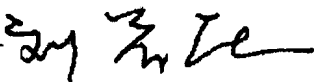
**本书由中国科学院刘若庄院士
审定编写大纲**

序

20 世纪 20 年代中期建立的量子力学,可视为物理学乃至自然科学的最重要的成就之一。紧接其后 Heitler 和 London 用量子力学方法对氢分子的成功处理,则视为量子化学的诞生。至今的八十余年,量子化学走过了从被传统化学家排斥、疑惑,到半信半疑、以至姑妄信之,直到今天的精确的量子化学计算结果被实验化学家奉为主桌的曲折而又不乏光彩的难忘历程。今天的量子化学,结合使用高速发展的计算机的软硬件而衍生的计算化学,已成了化学中极为重要的学科之一。量子化学家在书斋、在计算机房、在头脑中、在计算机屏幕上,结合实验化学家的丰富的实验结果和精确测量,构思、设计着新的化学实验和新分子,探索着微观世界的无穷奥秘。“不会摇瓶子的就不能被称为化学家”的话再也不会被人提起了。不但化学本身,量子化学的原理和方法在相关的学科,如生命科学、材料科学、石油工业、药物设计等领域也发挥着愈来愈重要的作用。

作为一门基础性的并有丰富应用前景的学科,量子化学已成为一门化学和有关学科的研究生必须完成的基础课程。我自 1978 年起即为改革开放后的第一届研究生开设并讲授“基础量子化学”课程,其后一代代的“老”研究生走上教学研究岗位,薪尽火传,为新进的研究生讲授同一课程。我们数代师生切磋磨砺,对讲课的内容与素材精益求精,至今恰好走过了三十年。感谢华东理工大学出版社青眼有加,约我们将多年讲课的内容整理出版,并列入“十一五”国家重点图书的出版规划,由陈光巨、黄元河和其他几位我早年的学生一起编著,这才有了这本书。

这是一本适合于研究生的基础量子化学课程的教材,也可作为大学本科高年级学生学习量子化学的参考书。本书除了包含基础量子化学的内容外,还特色性地设计了计算化学和固体量子化学章节,以将量子化学基础知识用于实践的演练。我热切地期盼这本书能早日出版,相信能对老师和学生的教学与科研有所帮助并为之喜欢。为此,我为本书作序并真诚地向读者推荐。

中国科学院院士 

2008 年 4 月 10 日于北师大小红楼

前 言

量子化学是理论化学的一个分支学科,是近代化学的理论基础。它是20世纪初发展起来的量子力学与化学结合用以研究化学问题的一门基础科学。量子化学理论和方法的不断发展,以及在高速电子计算机上的应用,使得它不但能够探索并预言物质的结构和功能,而且已经有可能按照需求设计具有特定性能的化学物质,从而为“分子设计”及“分子工程”奠定了基础。

作为刘若庄院士和傅孝愿教授的学生,我们在北京师范大学、北京理工大学、郑州大学等高等院校分别讲授过多年研究生和本科生的量子化学、结构化学、晶体结构等课程,而且长期指导量子化学、固体化学等方向的博士、硕士研究生和高年级本科生,为我们编写这本教材积累和储备了好的基础和丰富的素材。

在教材的编写上,我们充分考虑到研究生教育与本科教育阶段内容的有机衔接,并根据研究生的教学要求进行相应的拓展和提升;在教材内容上力争反映最新的科技发展成果和态势,在阐述基础理论的同时注意充分结合实际应用。全书共9章,各章的执笔者为:北京师范大学李奇(第1章),郑州大学唐明生(第2章),北京理工大学张绍文(第3章、第7章),北京师范大学方德彩(第4章),北京师范大学于建国(第5章、第8章第1~3节),北京师范大学陈光巨(第6章),北京师范大学马思渝(第8章第4节),北京师范大学黄元河(第9章)。全书由陈光巨、黄元河、李奇统稿。前两章为量子力学原理及其对一些简单体系的应用。第3章涉及量子化学中常用的两种基本方法:变分法和微扰法。第5章从群、对称性和对称点群讲起,直至群表示理论,以及在化学中的几个重要应用(分子轨道理论及振动分析),比国内外习见的基础量子化学教材增添了较多的内容,为这个阶段的学生系统引入这部分内容,这在我们多年的教学实践中表明是必需和有效的。第4、6、7章详细叙述了量子化学对多电子原子结构、双原子分子结构和多原子分子结构处理的思路、原理和方法。第8章的计算化学简介既是基础量子化学的有机组成部分,也可视为向更深入的课程(如计算化学)的过渡,或将本书的量子化学基础知识用于实践的演练,该章尽可能包括了当今应用的量子化学的计算方法,系统但并不严格详尽地用数学导出,常用量子化学软件的运用和实练,以适用于该书在目前阶段学习的读者,同时对于涉及领域的最新研究进展,对有志于深究的读者,亦有简单的介绍,并给出了文献。第9章为对用量子化学研究固体体系有兴趣的读者提供了一个详细系统的基础。这一章的引入既反映了近年量子化学在固体和材料研究中的重要性,也丰富了这本书的内容。

刘若庄先生自始至终都在关心着本书的编写,刘先生对本书编写大纲的制定做出了极

大贡献,并奉献了他本人的部分讲稿供我们编写参考,在此对刘先生表示感谢。

刘新厚先生负责本书的主审工作,并提出了许多宝贵的建议,为提高本书的写作质量和科学性付出了辛勤的劳动,在此表示感谢。

特别感谢北京师范大学化学学院的张小平老师为本书的顺利出版所做的工作。

编者虽然多数都是长期主讲本课程的教师,但因各编者本身水平和视野所限,本书难免存在不少纰漏,我们诚恳地希望读者予以批评指正。

编 者

2008年4月20日

内 容 提 要

本书已列入“十一五”国家重点图书出版规划“化学与应用化学丛书”，全书共9章：第1、2章为量子力学基本原理及其对一些简单体系的应用；第3章介绍变分法和微扰法；第4、6、7章从原子结构、双原子分子结构、多原子分子结构的层次，对量子化学基本理论和方法进行了全面的介绍；第5章涉及对称性和群表示理论及其应用；第8、9章则从应用的角度出发，介绍了计算化学方法与重要程序的应用，以及量子化学在固体化学方面的应用。

本书是高等学校拓宽和培养化学、化工专业研究生的科学素养和学术视野的教材，亦可作为化学、化工专业本科高年级学生及物理化学方向研究生的教材，还可作为相关专业学生、教师及科研技术人员的参考书。

目 录

第 1 章 算符代数和量子力学基本原理	1
1.1 算符	1
1.1.1 基本概念	1
1.1.2 线性算符与 Hermite 算符	4
1.2 Schrödinger 方程	8
1.2.1 状态函数和概率	8
1.2.2 Schrödinger 方程	9
1.2.3 原子单位和 Dirac 符号	12
1.3 力学量算符	13
1.3.1 算符与量子力学	14
1.3.2 态的叠加原理	15
1.3.3 不同力学量同时有确定值的条件	20
1.4 量子力学基本假设	22
1.4.1 假设 I——波函数和概率	22
1.4.2 假设 II——力学量与线性 Hermite 算符	23
1.4.3 假设 III——力学量的本征函数和本征值	23
1.4.4 假设 IV——状态随时间变化的 Schrödinger 方程	24
1.4.5 假设 V——全同性原理与 Pauli 原理	24
思考题	24
第 2 章 简单体系的 Schrödinger 方程及其解	26
2.1 一维谐振子	26
2.1.1 谐振子遵从 Hooke 定律	26
2.1.2 谐振子的 Schrödinger 方程及其解	27
2.1.3 谐振子的波函数的性质	33
2.1.4 谐振子解释双原子分子的红外光谱	37
2.2 角动量	38
2.2.1 单粒子体系的角动量	38
2.2.2 角动量的阶梯算符法	50

2.3 类氢离子	55
2.3.1 中心力场问题	55
2.3.2 双粒子问题约化为单粒子问题	57
2.3.3 类氢离子的 Schrödinger 方程的解	59
2.3.4 类氢轨道	68
2.4 特殊算符的本征函数和本征值	77
2.4.1 宇称算符	77
2.4.2 位置的本征函数	80
思考题	82
第3章 量子力学中的两种近似方法——变分法和微扰法	84
3.1 变分法	84
3.1.1 变分原理与变分法	84
3.1.2 线性变分函数与线性变分法	86
3.1.3 氢原子基态的变分处理	87
3.2 微扰理论	89
3.2.1 微扰的概念	89
3.2.2 非简并能级的微扰理论	89
3.2.3 简并能级的微扰理论	93
3.2.4 氢原子基态的微扰处理	96
思考题	98
第4章 多电子原子结构	100
4.1 电子自旋、Pauli 原理和 Hund 规则	100
4.1.1 电子自旋	100
4.1.2 Pauli 原理、Hund 规则和核外电子的排布	103
4.1.3 Slater 行列式	106
4.2 氢原子和锂原子的处理	107
4.2.1 氢原子和锂原子的微扰处理	107
4.2.2 基态氢原子和锂原子的变分处理	113
4.3 Hartree-Fock 自洽场方法	114
4.3.1 多电子体系的 Hamiltonian 算符和方程	115
4.3.2 能量表示式	118
4.4 电子相关、组态与谱项、自旋与轨道作用	119
4.4.1 电子相关	120
4.4.2 组态与谱项	121

4.4.3 自旋与轨道作用	123
思考题	129
第5章 群论基础和化学应用	131
5.1 群论的基础知识	131
5.1.1 群的定义和群的乘法表	131
5.1.2 子群	133
5.1.3 类	134
5.2 分子对称性和对称点群	135
5.2.1 对称元素和对称操作	135
5.2.2 分子对称性	135
5.2.3 对称操作的乘积和互易	138
5.2.4 对称点群	139
5.2.5 各种分子点群	141
5.2.6 分子所属点群的系统判别方法	144
5.3 群表示理论	147
5.3.1 与对称操作对应的矩阵	147
5.3.2 同构和同态	149
5.3.3 群的矩阵表示	150
5.3.4 等价和可约表示	151
5.3.5 不可约表示和特征标表	153
5.4 群论在化学中的应用	157
5.4.1 群论与量子力学	157
5.4.2 群论与分子轨道理论	161
5.4.3 群论与分子振动	165
思考题	168
第6章 双原子分子结构	170
6.1 Born-Oppenheimer 近似	170
6.2 双原子分子中的核运动	172
6.3 氢分子离子的量子力学精确解和近似解	175
6.3.1 H_2^+ 的精确解	175
6.3.2 H_2^+ 的近似解	178
6.4 H_2^+ 的激发态的分子轨道	183
6.5 双原子分子的分子轨道法	186
6.6 双原子分子的价键法	191

6.6.1 氢分子的价键法及其与分子轨道法的对比	191
6.6.2 双原子分子的分子轨道和价键波函数	194
6.7 基本定理	196
6.7.1 Virial 定理	196
6.7.2 Hellmann - Feynman 定理	201
6.7.3 静电定理	202
思考题	204
第7章 多原子分子结构	205
7.1 多原子分子电子结构	205
7.1.1 多原子分子的分子轨道法	205
7.1.2 多原子分子的电子组态和谱项	206
7.2 多原子分子的自洽场分子轨道法处理	207
7.2.1 LCAO - MO 近似	207
7.2.2 闭壳层的 Hartree - Fock - Roothaan 方程	208
7.2.3 水分子的自洽场分子轨道理论处理	211
7.2.4 开壳层的 Hartree - Fock - Roothaan 方程	213
7.2.5 离域分子轨道和定域分子轨道	215
7.3 多原子分子的价键理论处理	217
7.3.1 水分子的价键理论处理	217
7.3.2 原子价态	218
7.3.3 价键理论的进展	219
思考题	219
第8章 计算化学简介	221
8.1 量子化学从头算(ab initio)方法	221
8.1.1 从头算计算的自洽场方程	222
8.1.2 从头算方法中的基组	226
8.1.3 能量梯度和平衡几何构型优化	230
8.2 半经验分子轨道方法	235
8.2.1 半经验分子轨道方法近似的理论推演	235
8.2.2 当代半经验分子轨道方法成功的基础	240
8.2.3 当代半经验分子轨道方法的最新进展	245
8.3 密度泛函理论	246
8.3.1 Hohenberg - Kohn 定理	246
8.3.2 Kohn - Sham 方法	249

8.3.3 几个 DFT 计算方法中处理交换-相关项的近似方案	252
8.3.4 DFT 的计算和运行	255
8.3.5 TDDFT 简介	256
8.4 电子相关的计算方法简介	257
8.4.1 电子相关和相关能计算	257
8.4.2 组态相互作用(CI)方法	258
8.4.3 多组态自洽场(MCSCF)方法	262
8.4.4 微扰理论(MP)	265
8.4.5 耦合簇(CC)方法	268
8.5 溶剂化效应	272
8.5.1 PCM 方法	272
8.5.2 基于半经验 Hamiltonian 的 SMx 方法	274
8.6 相对论量子化学	275
8.6.1 Dirac 方程	276
8.6.2 多粒子体系的微扰处理	277
8.6.3 直接求解 Dirac 方程	277
8.6.4 相对论密度泛函理论	278
8.7 大型量子化学计算程序的使用	279
8.7.1 关于量子化学计算程序	279
8.7.2 Gaussian 程序使用:分子结构优化与性质计算	293
8.7.3 Gaussian 程序使用:过渡态计算	298
8.7.4 综合算例:2-亚氨基丁烷稳定构象及其异构化研究	302
思考题	311
第9章 基础固体量子理论简介	313
9.1 引言	313
9.2 周期场的电子状态	314
9.2.1 倒格子空间(k 空间)和 Brillouin 区	314
9.2.2 Bloch 定理	317
9.2.3 周期性势场的电子运动	319
9.2.4 几个重要的概念	324
9.3 周期性场的晶体轨道法处理	328
9.3.1 原子轨道线性组合晶体轨道(LCAO-MO)	328
9.3.2 一些典型体系的简单晶体轨道法处理	329
9.3.3 自洽场晶体轨道法简介	342
9.4 一维导体的金属-绝缘体相变(Peierls 相变)	345

思考题	346
参考文献	348
附录 1 笛卡儿坐标与球坐标之间的变换关系	350
附录 2 积分表	357
附录 3 特征标表	358

第 1 章 算符代数和量子力学基本原理

量子化学是应用量子力学的基本原理及方法去研究和解决化学问题的学科,研究对象为微观粒子。微观粒子有着不同于宏观物体的运动规律,微观粒子具有波粒二象性,其状态用状态函数(波函数)来描述。因此,描述微观粒子运动规律的量子力学也就不同于描述宏观物体运动规律的经典力学。在量子力学理论中,微观粒子的力学量不能用经典的方法来描述,因而引入了一种数学手段——算符来表示。

1.1 算 符

1.1.1 基本概念

1. 算符

算符是代表进行某种运算规则的一种符号,算符作用在一个函数上时,将使它变成一个新的函数。例如,将算符 $\hat{A} = \sqrt{\quad}$ 作用到函数 $f(x) = x^2 + a$ 时,可以得到一个新的函数 $\hat{A}f(x) = \sqrt{x^2 + a}$; 将算符 $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ 作用于以上函数时,结果为 $\hat{A}f(x) = \frac{d}{dx}(x^2 + a) = 2x$ 。因此,算符的作用可以表示为

$$\hat{A}f(x) = g(x)$$

式中, $\hat{A}$ 表示算符; $f(x)$ 表示原来函数; $g(x)$ 表示 $\hat{A}$ 作用于函数 $f(x)$ 后所得的新函数。

2. 算符的基本运算法则

1) 算符相等

如果两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对任意函数 $f(x)$ 都有

$$\hat{A}f(x) = \hat{B}f(x)$$

则称算符 $\hat{A}$ 和算符 $\hat{B}$ 相等,可记为 $\hat{A} = \hat{B}$ 。

2) 算符加法

如果两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 分别作用到任意函数 $f(x)$ 上然后再相加,其结果与另一算符 $\hat{C}$ 作用到 $f(x)$ 上的结果相等,即有

$$\hat{A}f(x) + \hat{B}f(x) = \hat{C}f(x)$$

则称算符 $\hat{C}$ 是算符 $\hat{A}$ 与算符 $\hat{B}$ 之和, 可记为 $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$, 上式可表示为

$$\hat{A}f(x) + \hat{B}f(x) = \hat{C}f(x) = (\hat{A} + \hat{B})f(x)$$

例如, 若 $\hat{A} = \hat{c}$, 表示乘上任意常数 c , $\hat{B} = \frac{d}{dx}$, 则有

$$\hat{A}f(x) + \hat{B}f(x) = \hat{c}f(x) + \frac{d}{dx}f(x) = \left(\hat{c} + \frac{d}{dx}\right)f(x)$$

于是

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B} = \left(\hat{c} + \frac{d}{dx}\right)$$

3) 算符乘法

如果算符 $\hat{B}$ 作用到任意函数 $f(x)$ 上得到结果 $\hat{B}f(x)$, 然后再用算符 $\hat{A}$ 作用到这个结果上, 得到一个新的结果 $\hat{A}[\hat{B}f(x)]$, 若能找到另一个算符 $\hat{C}$, 使得 $\hat{C}f(x) = \hat{A}[\hat{B}f(x)]$, 则称算符 $\hat{C}$ 是算符 $\hat{A}$ 与算符 $\hat{B}$ 的积, 可记为 $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$ 。

例如, 若 $\hat{A} = \hat{x}$, 表示乘上任一变量 x , $\hat{B} = \frac{d}{dx}$, 则有

$$\hat{A}[\hat{B}f(x)] = \hat{x}\left[\frac{d}{dx}f(x)\right] = \hat{x}\frac{d}{dx}f(x) = \left(\hat{x}\frac{d}{dx}\right)f(x)$$

于是

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B} = \hat{x}\frac{d}{dx}$$

4) 算符的幂

n 个相同算符 $\hat{A}$ 的连乘积可定义为算符 $\hat{A}$ 的 n 次幂。例如, $\hat{A} = \frac{d}{dx}$, 则

$$\hat{A}^2 = \frac{d^2}{dx^2}, \quad \hat{A}^n = \frac{d^n}{dx^n}。$$

5) 算符的对易

算符的乘法服从结合律, 即 $\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$ 。

例如, 若 $\hat{A} = \frac{d}{dx}$, $\hat{B} = \hat{x}$, $\hat{C} = \hat{c}$, 则有

$$(\hat{A}\hat{B})\hat{C}f(x) = \left[\left(\frac{d}{dx}\hat{x}\right)\hat{c}\right]f(x)$$

其中

$$\left(\frac{d}{dx}\hat{x}\right)f(x) = \frac{d}{dx}[xf(x)] = f(x) + xf'(x)$$

所以

$$\begin{aligned}\left[\left(\frac{d}{dx}\hat{x}\right)\hat{c}\right]f(x) &= \left(\frac{d}{dx}\hat{x}\right)f(x) \cdot c = [f(x) + xf'(x)] \cdot c \\ &= cf(x) + cxf'(x)\end{aligned}\quad (1.1-1)$$

而

$$\begin{aligned}\hat{A}(\hat{B}\hat{C})f(x) &= \left[\frac{d}{dx}(\hat{x}\hat{c})\right]f(x) = \frac{d}{dx}[(\hat{x}\hat{c})f(x)] \\ &= \frac{d}{dx}[xc f(x)] = c \frac{d}{dx}[xf(x)] = cf(x) + cxf'(x)\end{aligned}\quad (1.1-2)$$

比较式(1.1-1)和式(1.1-2)可知

$$\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$$

但是,一般情况下算符不满足乘法交换律,即 $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$, 可验证如下。

当 $\hat{A} = \frac{d}{dx}$, $\hat{B} = \hat{x}$ 时,

$$\hat{A}[\hat{B}f(x)] = \frac{d}{dx}[\hat{x}f(x)] = \frac{d}{dx}[xf(x)] = f(x) + xf'(x) \quad (1.1-3)$$

而

$$\hat{B}[\hat{A}f(x)] = \hat{x}\left[\frac{d}{dx}f(x)\right] = x \frac{d}{dx}f(x) = xf'(x) \quad (1.1-4)$$

比较式(1.1-3)和式(1.1-4)可知

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$$

若算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对于任意函数 $f(x)$ 能够满足关系

$$\hat{A}[\hat{B}f(x)] = \hat{B}[\hat{A}f(x)]$$

此时,则称算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是对易的,即 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ 。例如,算符 $\frac{d}{dx}$ 和 $\hat{c}$ 即为对易算符,因为

$$\left[\frac{d}{dx}\hat{c}\right]f(x) = \left[\hat{c}\frac{d}{dx}\right]f(x) = cf'(x)$$

6) 对易子

如果两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 可以组成乘积 $\hat{A}\hat{B}$, 也可以组成乘积 $\hat{B}\hat{A}$, 则这两个乘积之差被称为算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的对易子,并用符号 $[\hat{A}, \hat{B}]$ 来表示,即

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

一般来说,两个算符的积与算符的前后次序是有关的,往往存在