

21 世纪 高等院校 教材

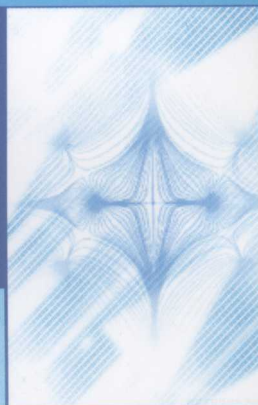
徐光宪 黎乐民 王德民 编著

量子化学

(第二版)

——基本原理和从头计算法

(上册)



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

量子化学

——基本原理和从头计算法

(上册)

(第二版)

徐光宪 黎乐民 王德民 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

《量子化学——基本原理和从头算法》(第二版)分为上、中、下三册。上册讲述量子力学的基本原理、处理问题的基本方法和数学工具以及最重要的普遍性结论,中册介绍重要的量子化学计算方法,下册介绍量子化学研究的高级理论方法。本书是上册,共有8章,第1章简述量子力学基本原理,第2、3章介绍简单体系的精确求解方法和结果,第4章讨论轨道和自旋角动量,第5章介绍量子力学处理问题最常用的数学方法——变分法和微扰理论,第6、7章介绍群论基础知识和群表示理论,第8章简述群论在量子化学中的应用。此外,为方便读者,附录1简要介绍了有关矩阵的基本知识;附录2给出分子对称性群不可约表示的特征标表。

本书可作为量子化学专业研究生教材或者教学参考书,也可供对量子化学基础知识要求比较高的大学高年级学生以及相关专业的教师和科研人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

量子化学:基本原理和从头算法. 上/徐光宪,黎乐民,王德民编著. —2版. —北京:科学出版社,2007

(21世纪高等院校教材)

ISBN 978-7-03-019213-4

I. 量… II. ①徐…②黎…③王… III. 量子化学—高等学校—教材
IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 139799 号

责任编辑:杨淑兰 丁 里 / 责任校对:赵燕珍

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1980年10月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2007年9月第 二 版 印张:29 1/4

2007年9月第七次印刷 字数:551 000

印数:27 021—30 020

定价:45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

第二版序

《量子化学——基本原理和从头计算法》第一版是在我们为北京大学化学系和中国科学院化学研究所的研究生开设量子化学课程编写的讲义的基础上写成的,从1980年开始分上、中、下三册陆续出版。上册主要讲述量子力学的基本原理、量子力学处理化学问题的基本方法和得到的普遍性重要结论,同时介绍用量子化学方法处理问题必须掌握的数学基础知识,如矩阵运算、线性常微分方程的解法和特殊函数、群论基础知识等。中册讲述重要的量子化学计算方法,比较详尽地介绍其理论基础、计算公式、计算过程和具体计算中涉及的问题,并注意介绍量子化学计算方法的新进展,尽量接近学科发展前沿。下册介绍重要的高级理论方法,为读者深入开展量子化学研究打基础。该书自出版发行以来,得到读者较好的评价。有较多学校采用为教材,也成为很多出国留学人员携带的参考书。读者对该书全面系统介绍量子化学内容和论述详尽、容易读懂的特色表示肯定。也有读者来信指出该书存在的一些问题,如一些印刷错误和表述不够严谨之处。我们衷心感谢读者对我们的鼓励和批评指教。

近三十年来,得益于计算技术进步提供的有力支持,量子化学得到迅速的发展。量子化学计算在化学和相邻学科中发挥的作用越来越大,有越来越多的人在自己的工作中采用量子化学方法。很多人有深入学习量子化学知识的要求,需要比较全面系统的教材。另一方面,由于量子化学的蓬勃发展,近年来有很多新的重要研究成果,在量子化学教材中显然应该增添相关的内容。因此我们觉得有必要将《量子化学——基本原理和从头计算法》一书修订再版。第二版除了保持第一版的特色和订正个别印刷错误以及叙述不够清楚或者不够严格之处以外,还补充了近年来量子化学进展的新成果,特别是以下内容:

(1) 第一版中册有“自洽场 $X\alpha$ 方法”一章,详细介绍多重散射 $X\alpha$ 方法。该方法由于精度不够高,近年来很少有人使用。另一方面,密度泛函理论及其高精度计算方法进展很大,应用范围甚至超过了传统的从头计算法。因此在第二版中删去了“自洽场 $X\alpha$ 方法”一章,补充了“密度泛函理论及其高精度计算方法”一章。

(2) 第一版中册有“模型势方法”一章。有效势方法近年来得到广泛应用,特别是对含重元素体系的计算用得更多。原有这一章的内容显得太简单,因此也进行了改写。

(3) 增加了第25章,介绍光与物质相互作用基元过程的理论处理方法和得到的结果。

第一版序

量子化学是用量子力学原理研究原子、分子和晶体的电子层结构、化学键理论、分子间作用力、化学反应理论、各种光谱、波谱和电子能谱的理论,以及无机和有机化合物、生物大分子和各种功能材料的结构和性能关系的科学。

量子化学是从1927年 Heitler 和 London 研究氢分子结构开始的,五十年来已发展成为一门独立的,同时也与化学各分支学科,以及物理、生物、计算数学等互相渗透的学科。自从六十年代以来,由于量子化学从头计算法的发展和大型电子计算机的应用,使原子、分子和晶体的电子能级和电荷分布的计算,已经从量子化学专家们的研究对象,扩大到为其他有关的科研工作者提供必要的信息数据的手段。

本书是我们为北京大学化学系和中国科学院化学研究所的量子化学研究生开设的第一门量子化学课程的教材。学习量子化学需要比较广泛的数学和物理学基础,例如线性代数、群论、复变函数、数学物理方程以及理论力学、电动力学、量子力学等。这些课程一般大学化学系毕业的学生没有学过。如要一一补起来,则时间不够。因此本书在写法上力求深入浅出,只要具备大学化学系毕业的基础,熟悉微积分、常微分方程和物质结构课程的内容就能看懂。其他必要的数学基础如线性代数、群论等在本书中作详细介绍。从头计算法必需的量子化学积分算法在国外的量子化学书上也很少讨论,我们特别写了专章介绍,免得读者去查阅许多分散的文献资料。每章后面附有习题和参考文献,以便读者确实能掌握量子化学的计算方法。另一方面,为了压缩本书和篇幅,有些定理的严格数学证明,不得不省略,在数学严谨性上有时也不得不有所牺牲。这些省略希望并不影响对量子化学原理的正确理解和实际运算能力。

本书编写时间十分匆促,且限于我们的水平,难免有错误不当之处,请读者批评指正,以便重版时改正。

本套书的修订再版工作由徐光宪和黎乐民总负责,王德民协助徐光宪修订第1~5章、第9、10章和附录1,黎乐民负责修订第6~8章、第11~16章、第20~22章和附录2,王德民负责修订第17~19章,陈敏伯负责修订第23、24章,并撰写第25章。

由于本书涉及面很广,我们的知识水平有限,不妥乃至错误之处在所难免,敬请读者不吝赐教,继续提出批评指正意见。

编 者

2007年6月28日

目 录

第二版序

第一版序

第 1 章 量子力学基础	1
1.1 波动和微粒二象性	3
1.1.1 从经典力学到量子力学	3
1.1.2 光的波粒二象性	3
1.1.3 驻波的波动方程	5
1.1.4 电子和其他实物的波动性——de Broglie 关系式	6
1.1.5 de Broglie 波的实验根据	7
1.1.6 de Broglie 波的统计意义	8
1.1.7 态叠加原理	9
1.1.8 动量的概率——以动量为自变量的波函数	12
1.2 量子力学基本方程——Schrödinger 方程	13
1.2.1 Schrödinger 方程第一式	13
1.2.2 Schrödinger 方程第一式的算符表示	14
1.2.3 Schrödinger 方程第二式	14
1.2.4 波函数的物理意义	15
1.2.5 力学量的平均值(由坐标波函数计算)	15
1.2.6 力学量的平均值(由动量波函数计算)	18
1.3 算符	18
1.3.1 算符的加法和乘法	19
1.3.2 算符的对易	19
1.3.3 算符的平方	20
1.3.4 线性算符	20
1.3.5 本征函数、本征值和本征方程	21
1.3.6 Hermite 算符	21
1.3.7 Hermite 算符本征函数的正交性——非简并态	23
1.3.8 简并本征函数的正交化	24
1.3.9 Hermite 算符本征函数的完全性	25
1.3.10 波函数展开为本征函数的叠加	26

1.3.11	连续谱的本征函数	27
1.3.12	Dirac δ 函数	28
1.3.13	动量的本征函数的归一化	30
1.3.14	Heaviside 阶梯函数和 δ 函数	31
1.4	量子力学的基本假设	33
1.4.1	公理方法	33
1.4.2	基本概念	34
1.4.3	假设 I——状态函数和概率	34
1.4.4	假设 II——力学量与线性 Hermite 算符	35
1.4.5	假设 III——力学量的本征状态和本征值	36
1.4.6	假设 IV——态随时间变化的 Schrödinger 方程	37
1.4.7	假设 V——Pauli 不相容原理	37
1.5	关于定态的一些重要推论	37
1.5.1	定态的 Schrödinger 方程	37
1.5.2	力学量具有确定值的条件	38
1.5.3	不同力学量同时具有确定值的条件	38
1.5.4	动量和坐标算符的对易规律	40
1.5.5	Heisenberg 测不准关系式	40
1.6	运动方程	43
1.6.1	Heisenberg 运动方程——力学量随时间的变化	43
1.6.2	量子 Poisson 括号	45
1.6.3	力学量守恒的条件	47
1.6.4	概率流密度和粒子数守恒定律	47
1.6.5	质量和电荷守恒定律	49
1.6.6	Ehrenfest 定理	49
1.7	维里定理和 Hellmann-Feynman 定理	49
1.7.1	超维里定理	50
1.7.2	维里定理	51
1.7.3	Euler-齐次函数定理	52
1.7.4	维里定理的某些简化形式	52
1.7.5	Hellmann-Feynman 定理	53
1.8	表示理论	54
1.8.1	态的表示	54
1.8.2	算符的表示	56
1.8.3	另一套量子力学的基本假设	57

参考文献	59
习题	59
第 2 章 简单体系的精确解	65
2.1 自由粒子.....	67
2.1.1 一维自由粒子	67
2.1.2 三维自由粒子	69
2.2 势阱中的粒子.....	71
2.2.1 一维无限深的势阱	71
2.2.2 多烯烃的自由电子模型	73
2.2.3 三维长方势阱	73
2.2.4 圆柱体自由电子模型	75
2.3 隧道效应——方形势垒.....	76
2.3.1 隧道效应	76
2.3.2 Schrödinger 方程	76
2.3.3 波函数中系数的确定($E > V_0$)	77
2.3.4 贯穿系数与反射系数($E > V_0$)	78
2.3.5 能量小于势垒的粒子($E < V_0$)	79
2.3.6 共振透射	80
2.4 二阶线性常微分方程的级数解法.....	81
2.4.1 二阶线性常微分方程	81
2.4.2 级数解法	82
2.4.3 正则奇点邻域的级数解法	83
2.4.4 若干二阶线性微分方程	85
2.5 线性谐振子和 Hermite 多项式	85
2.5.1 线性谐振子	85
2.5.2 幂级数法解 U 方程	87
2.5.3 谐振子能量的量子化	88
2.5.4 Hermite 微分方程与 Hermite 多项式	89
2.5.5 Hermite 多项式的递推公式	91
2.5.6 Hermite 多项式的微分式定义——Rodrigues 公式	92
2.5.7 Hermite 多项式的母函数展开式定义	93
2.5.8 谐振子的波函数——Hermite 正交函数	94
2.5.9 矩阵元的计算	96
参考文献	97
习题	98

第3章 氢原子和类氢离子	101
3.1 Schrödinger 方程	103
3.1.1 氢原子质心的平移运动	103
3.1.2 氢原子中电子对核的相对运动	103
3.1.3 氢原子作为两个质点的体系	103
3.1.4 坐标的变换	104
3.1.5 变量分离	106
3.1.6 球坐标系	107
3.1.7 球坐标系中的变量分离	107
3.1.8 Φ 方程之解	108
3.1.9 Θ 方程之解	110
3.1.10 R 方程之解	112
3.1.11 能级	114
3.2 Legendre 多项式	115
3.2.1 微分式定义	115
3.2.2 幂级数定义	116
3.2.3 母函数展开式定义和递推公式	117
3.2.4 母函数的展开	118
3.2.5 正交性	119
3.2.6 归一化	120
3.3 连带 Legendre 函数	121
3.3.1 微分式定义	121
3.3.2 递推公式	122
3.3.3 正交性	123
3.3.4 归一化	124
3.4 Laguerre 多项式和连带 Laguerre 函数	125
3.4.1 母函数展开式定义	125
3.4.2 微分式定义	126
3.4.3 级数定义	126
3.4.4 积分性质	126
3.4.5 连带 Laguerre 多项式和连带 Laguerre 函数	127
3.4.6 连带 Laguerre 多项式的母函数展开式定义	127
3.4.7 连带 Laguerre 多项式的级数定义	127
3.4.8 连带 Laguerre 函数的积分性质	128
3.5 类氢离子的波函数	129

3.5.1 类氢离子的波函数	129
3.5.2 氢原子的基态	135
3.5.3 径向分布	136
3.5.4 角度分布	137
3.5.5 电子云的空间分布	139
参考文献	148
习题	148
第4章 角动量和自旋	151
4.1 角动量算符	153
4.1.1 经典力学中的角动量	153
4.1.2 角动量算符	153
4.1.3 对易规则	154
4.1.4 Hamilton 算符与角动量算符的对易规则	156
4.1.5 三个算符具有相同本征函数的条件	157
4.1.6 角动量的本征函数	157
4.2 阶梯算符法求角动量的本征值	160
4.2.1 角动量算符的对易规则	160
4.2.2 阶梯算符的性质	160
4.2.3 阶梯算符的作用	161
4.2.4 角动量的本征值	163
4.3 多质点体系的角动量算符	165
4.3.1 经典力学中多质点体系的角动量	165
4.3.2 总角动量算符及其对易规则	165
4.3.3 多电子原子的 Hamilton 算符的对易规则	165
4.4 电子自旋	167
4.4.1 电子自旋	167
4.4.2 假设 I——自旋角动量算符的对易规则	168
4.4.3 假设 II——单电子自旋算符的本征态和本征值	169
4.4.4 电子自旋的阶梯算符	170
4.4.5 自旋算符的矩阵表示	172
4.4.6 假设 III——自由电子的 g 因子	173
参考文献	174
习题	174
第5章 变分法和微扰理论	177
5.1 多电子体系的 Schrödinger 方程	179

5.1.1 原子单位	179
5.1.2 多电子分子的 Schrödinger 方程	180
5.1.3 Born-Oppenheimer 原理	181
5.1.4 多电子体系的 Schrödinger 方程举例	182
5.1.5 多电子体系的 Schrödinger 方程的近似解法	183
5.2 变分法	184
5.2.1 最低能量原理	184
5.2.2 变分法	185
5.2.3 氢原子和类氢离子的变分处理(一)	185
5.2.4 氢原子和类氢离子的变分处理(二)	186
5.2.5 激发态的变分原理	187
5.2.6 线性变分法	188
5.2.7 变分法的推广	190
5.3 定态微扰理论	191
5.3.1 非简并能级的一级微扰理论	191
5.3.2 基态氢原子或类氢离子	194
5.3.3 简并能级的一级微扰理论	195
5.3.4 微扰法在氢原子中的应用	198
5.3.5 二级微扰理论	199
5.4 含时微扰理论与量子跃迁	199
5.4.1 含时微扰理论	199
5.4.2 光的吸收与发射	203
5.4.3 激发态的平均寿命	211
5.4.4 光谱选律	212
5.4.5 偶极强度与吸收系数的关系	216
5.4.6 振子强度	219
参考文献	221
习题	221
第 6 章 群论基础知识	225
6.1 群的定义和实例	227
6.1.1 群的定义	227
6.1.2 群的几个例子	228
6.1.3 乘法表和重排定理	232
6.1.4 同构和同态	234
6.2 子群、生成元和直积	235

6.2.1 子群	235
6.2.2 生成元	237
6.2.3 直积	238
6.3 陪集、共轭元素和类	239
6.3.1 陪集	239
6.3.2 Lagrange 定理	240
6.3.3 共轭元素和类	241
6.3.4 置换群的类	243
6.4 共轭子群、正规子群和商群	244
6.4.1 共轭子群	244
6.4.2 正规子群(自轭子群)	245
6.4.3 商群和同态定理	246
6.5 对称操作群	248
6.5.1 对称操作	248
6.5.2 操作的乘积	249
6.5.3 对称操作群	252
6.5.4 共轭对称元素系,共轭对称操作类和两个操作可对易的条件	253
6.5.5 生成元、子群和直积	255
6.6 分子所属对称性群的确定	256
6.6.1 单轴群	256
6.6.2 双面群	259
6.6.3 立方体群	261
6.6.4 分子对称性群的生成元和生成关系	266
6.6.5 晶体学点群	267
6.6.6 分子所属对称性群的确定	268
参考文献	270
习题	270
第 7 章 群表示理论	275
7.1 对称操作的矩阵表示	277
7.1.1 基矢变换和坐标变换	277
7.1.2 物体绕任意轴的旋转, Euler 角	280
7.1.3 对称操作的矩阵表示	282
7.1.4 函数的变换	284
7.2 群的表示	293
7.2.1 群表示的定义	293

7.2.2	等价表示和特征标	295
7.2.3	可约表示和不可约表示,不变子空间	297
7.2.4	Schur 引理	300
7.2.5	正交关系	302
7.2.6	正交关系示例	308
7.2.7	投影算符和表示空间的约化	310
7.2.8	直积群的表示	313
7.2.9	实表示和复表示	315
7.3	表示的直积及其分解	318
7.3.1	表示的直积	318
7.3.2	对称积和反对称积	319
7.3.3	直积表示的分解	320
7.3.4	Clebsch-Gordan 系数	321
7.4	某些群的不可约表示	322
7.4.1	循环群	323
7.4.2	互换群	323
7.4.3	点群	324
7.4.4	回转群	328
7.4.5	旋转群	328
7.4.6	双值表示	329
	参考文献	331
	习题	332
第 8 章	群论在量子化学中的应用	333
8.1	体系能级与其所属对称性群不可约表示的联系	335
8.1.1	态的分类和谱项	335
8.1.2	能级的分裂	338
8.1.3	时间反演对称性和 Kramers 简并	340
8.2	矩阵元的计算	345
8.2.1	零矩阵元的鉴别和光谱选律	345
8.2.2	不可约张量方法	351
8.3	能量本征值的计算	354
8.3.1	久期行列式的因式分解	354
8.3.2	不可约表示基的构造	356
8.3.3	杂化轨道的构造	360
8.4	对称性在化学反应过程中的作用	362

8.4.1 轨道对称性守恒原理	362
8.4.2 反应体系电子状态的对称性守恒	368
参考文献	371
习题	371
附录 1 矩阵及其运算	373
A1.1 矩阵的由来、定义和运算	375
A1.1.1 矩阵的由来	375
A1.1.2 矩阵的定义	376
A1.1.3 矩阵的相等	376
A1.1.4 矩阵的加减法	376
A1.1.5 矩阵和数的乘法	376
A1.1.6 矩阵和矩阵的乘法	377
A1.1.7 转置矩阵	378
A1.1.8 零矩阵	379
A1.1.9 矩阵的分块	379
A1.2 行矩阵和列矩阵	380
A1.2.1 行矩阵和列矩阵	380
A1.2.2 行矢和列矢	381
A1.2.3 Dirac 符号	381
A1.2.4 矢量的标积和矢量的正交	381
A1.2.5 矢量的长度或模	381
A1.2.6 右矢与左矢的乘积	382
A1.3 方阵	382
A1.3.1 方阵和对角阵	382
A1.3.2 三对角阵	383
A1.3.3 单位矩阵和纯量矩阵	383
A1.3.4 Hermite 矩阵	384
A1.3.5 方阵的行列式, 奇异和非奇异方阵	384
A1.3.6 方阵的迹	384
A1.3.7 方阵之逆	385
A1.3.8 酉阵和正交阵	385
A1.3.9 酉阵的性质	386
A1.3.10 准对角方阵	387
A1.3.11 下三角阵和上三角阵	388
A1.3.12 对称方阵的平方根	389

A1.3.13 正定方阵	389
A1.3.14 Jordan 块和 Jordan 标准型	389
A1.4 行列式求值和矩阵求逆	390
A1.4.1 行列式的展开	390
A1.4.2 Laplace 展开定理	391
A1.4.3 三角阵的行列式	394
A1.4.4 行列式的初等变换及其性质	394
A1.4.5 利用三角化求行列式的值	395
A1.4.6 对称正定方阵的平方根	396
A1.4.7 平方根法求对称正定方阵的行列式之值	397
A1.4.8 平方根法求方阵之逆	398
A1.4.9 解方程组法求方阵之逆	400
A1.4.10 伴随矩阵	401
A1.4.11 伴随矩阵法求方阵之逆	401
A1.5 线性代数方程组求解	403
A1.5.1 线性代数方程组的矩阵表示	403
A1.5.2 用 Cramer 法则求解线性代数方程组	403
A1.5.3 Gauss 消元法解线性代数方程组	403
A1.5.4 平方根法解线性代数方程组	405
A1.6 本征值和本征矢量的计算	408
A1.6.1 方阵的本征方程、本征值和本征矢量	408
A1.6.2 Cayley-Hamilton 定理及其应用	410
A1.6.3 本征矢量的主定理	411
A1.6.4 Hermite 方阵的对角化——计算本征值和本征矢量的 Jacobi 法	414
A1.7 线性变换	418
A1.7.1 线性变换的矩阵表示	418
A1.7.2 矢量的酉变换	419
A1.7.3 相似变换	420
A1.7.4 等价矩阵	421
A1.7.5 二次型	422
A1.7.6 标准型	423
A1.7.7 方阵的对角化	425
参考文献	425
习题	425
附录 2· 特征标表	431

A2.1 点群特征标表	433
A2.1.1 无轴群	433
A2.1.2 单轴群	433
A2.1.3 双面群	438
A2.1.4 立方体群	442
A2.1.5 正二十面体群	444
A2.1.6 线性分子的 $C_{\infty v}$ 和 $D_{\infty h}$ 群	444
A2.2 双值点群附加表示特征标表	445
A2.2.1 C_1^* 群	445
A2.2.2 $C_i^* = S_2^*$ 群	445
A2.2.3 C_2^* 、 $C_{1h}^* = C_s^*$ 群	445
A2.2.4 C_{2h}^* 群	446
A2.2.5 C_{2v}^* 、 D_2^* 群	446
A2.2.6 C_3^* 群	446
A2.2.7 C_{3v}^* 、 D_3^* 群	446
A2.2.8 C_4^* 、 S_4^* 群	447
A2.2.9 C_{4v}^* 、 D_{2d}^* 、 D_4^* 群	447
A2.2.10 C_{5v}^* 、 D_5^* 群	447
A2.2.11 C_6^* 、 C_{3h}^* 群	447
A2.2.12 C_{6v}^* 、 D_{3h}^* 、 D_6^* 群	448
A2.2.13 C_{8v}^* 、 D_{4d}^* 、 D_8^* 群	448
A2.2.14 T^* 群	449
A2.2.15 T_d^* 、 O^* 群	449
A2.2.16 $C_{\infty v}^*$ 、 D_{∞}^* 群	449
A2.2.17 I^* 群	450