

高等学校教材

基础量子化学 与应用

刘靖疆 编著



高等教育出版社

高等学校教材

基础量子化学与应用

刘靖疆 编著

高等教育出版社

内容提要

本书是南开大学近代化学教学系列丛书之一,在介绍量子化学基本原理的同时也介绍其在化学中的应用。全书共 13 章,分三个部分,第 1~5 章为基本原理及定性部分;第 6~10 章为定量部分;第 11~13 章为专题。在化学键理论中讨论了共价键、配价键、金属键的多种模型,对获 Nobel 奖的“前线轨道理论、量子化学计算方法中的从头计算法和密度泛函法”作了重点介绍,同时也介绍了 IR、UV、NMR、ESR 等光谱的基础。书中安排了应用 Gaussian 程序的上机计算内容,还讨论了化学反应速率、固体量子化学及分子工程学中量子化学的作用。

本书可作为高等学校化学、化工专业本科高年级学生及非物理化学研究生的教材,也可作为相关专业学生及技术人员参考书。

图书在版编目(CIP)数据

基础量子化学与应用/刘靖疆编著. —北京:高等教育出版社,2004.7

ISBN 7-04-014448-4

I. 基... II. 刘... 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(2004)第 046636 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 应丽贞 封面设计 李卫青 责任绘图 朱 静
版式设计 王艳红 责任校对 康晓燕 责任印制 朱学忠

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市西城区德外大街 4 号

邮政编码 100011

总 机 010-82028899

购书热线 010-64054588

免费咨询 800-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京泽明印刷有限责任公司

开 本 787×1092 1/16

印 张 32

字 数 780 000

插 页 2

版 次 2004 年 7 月第 1 版

印 次 2004 年 7 月第 1 次印刷

定 价 33.60 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究



刘靖疆 1934 年生于天津。1955 年毕业于北京大学化学系。长期以来从事结构化学和应用量子化学方面的教学和科研工作。为全国科学大会集体奖技术骨干；还曾获部级科技二等奖。译著各一部，论文五十余篇。现为南开大学教授。

化学要為中國的

經濟繁榮

學術進展

做出更大的貢獻

楊石先

一九八二年

南开大学近代化学教材丛书编委会

主 编 申泮文院士
副 主 编 王积涛教授

编 委 何锡文教授 朱志昂教授
袁满雪教授 程 鹏教授
刘靖疆教授 林少凡教授
张邦华教授 左育民教授
高如瑜教授 车云霞教授
邱晓航博士

通信编委 姚守拙院士(湖南大学) 方肇伦院士(东北大学)
宋俊峰教授(西北大学) 徐辉碧教授(华中科技大学)
庞代文教授(武汉大学) 王延吉教授(河北工业大学)
李玉生高工(航空航天工业部)
王华正高工(航空航天工业部)
陈 亮教授(山西大学)

《丛 书》序

自 1997 年,南开大学化学学院开始进行面向 21 世纪的化学教育改革试点,首先参考了国内外高校的先进化学教育方案,设计了一套创新的教学计划和课程体系,优化的化学课程设置体例如下。

南开大学化学教育课程设置试点方案

第一类课程 必修基础课(本科一年级至三年级)
化学概论 物理化学(含结构化学) 无机化学 有机化学 近代分析科学 实验化学——基础实验化学 中级实验化学 综合实验化学
第二类课程 副修课程(三年级下学期开设,每位学生任选 3 门)
高等有机化学 高分子科学 量子化学与应用 计算机化学 化学生物学与生物技术 近代化学工程
第三类课程 专业选修课及任选课(四年级)
分支学科专业指定选修课 学士毕业论文研究 特别任选课 绿色化学 纳米化学 组合化学 药物化学 材料化学 等等

大学本科一年级第一门启蒙课程“化学概论”,即国际高校通行的 General Chemistry,过去此课程名称错译为“普通化学”,在当前改革大潮之际,应及时加以纠正。经征求教育部高教司的同意,正式定名为“化学概论”。这门课程的教学目的是:以概论的形式向学生讲授化学学科的科学属性,它在科学体系中的地位及其与其他相关学科的关系,它在人类社会中对人类生活与生产的作用与意义;本学科的发展历程和它在当代的发展形势,特别是它的分支学科与边缘交叉学科在进入新世纪的发展趋势,它对支持人类社会可持续发展中的重要作用;本学科的教学计划和培养目标,对学生的要求等等。本课程是一门学科概貌的引论课,是高中化学与大学化学沟通的桥梁课,既是通才教育课,又是素质教育课,同时也是本门学科基础知识讲授课,教书育人,多种任务并举。采用的主教材是申泮文主编的《近代化学导论》(高等教育出版社,2002)。

在化学概论课之后,继之以物理化学与结构化学大课,在物理与结构化学原理的指导下,后面并列先后开设无机化学、有机化学、近代分析科学三门化学主干课。化学实验课分年度独立设课。以上安排构成了基础必修课程体系(第一类课程),这种课程设置模式,体现了 21 世纪学科发展特点的多学科知识交叉与渗透。本学科的继往开来,适应了当前社会经济建设发展趋势,提

高和拓宽了学生的理论知识水平。

本课程体系独有的特色,是设立了副修课程(第二类课程),目前暂设6门课:高等有机化学、高分子科学、计算机化学、量子化学与应用、化学生物学与生物技术、近代化学工程。学生在读完了必修基础课之后,可以在自己感觉有兴趣的化学领域,自主选择(或在教师的咨询指导下)选修其中的3门选课,构成一个未来方向的知识准备。例如,某学生在基础课学习中,对有机化学结构理论和反应机理产生了浓厚的兴趣,准备将来在这方面做深入研究,这样,他可以在副修课程中选读高等有机化学、量子化学和计算机化学3门,作未来深入的准备。如果另一学生对生命科学和生物技术感兴趣,他可以选读化学生物学、高分子科学和近代化学工程3门课,作为未来前进的准备,等等。把选课自主权授给学生自己掌握,为的是培养学生的自主选择自主发展意识,发挥他们自主的创新才能。副修课程准备常年开设,学生如果愿意增选其中一门或两门课程,可以在四年级有余力的时候加选。

到四年级,学生进入分支学科专业,按专业需要选修专业选修课和毕业论文。另外鼓励全院教师发挥积极性,百花齐放、百家争鸣,开设当今前沿知识课,繁荣化学教坛。

千里之行,始于足下。欲使教学改革方案得到具体实施,必须把改革方案落实到新课程的教材上,没有实体教材,任何教学改革只能是一句空话。为此,我们为教学改革投入了最大的力量,组织校内外(兄弟院校和科技机构)优势力量共同协作,成立了南开大学近代化学教材丛书编辑委员会,群策群力,按照教改方案和课程设计,编撰一整套新教材,迎接教育改革新时代的到来。

我们新教材的编撰原则是:(1)以百年诺贝尔自然科学奖为背景,展示化学未来发展趋势;(2)收列文献新颖度水平达到今日国际前沿;(3)重视我国科学家的科学成就;(4)重视培养学生的自主学习能力和发展创新思维。我们编撰系统的整套教改教材的举措,在高等学校也是一项创举,感谢南开大学校院领导、天津市教育委员会、教育部高教司等领导单位给予的大力支持,也感谢高等教育出版社、科学出版社和化学工业出版社所给予的慷慨帮助,分担了全套教材的出版任务。我们也对参加本套丛书编撰工作的兄弟院校和研究机构的专家学者(通信编委和顾问)表示衷心的感谢,没有他们的参与,本套丛书是难以顺利完成的。

本编委会将继续工作,努力于编撰高年级选修课和研究生课程的教材,希望和祝愿兄弟院校的专家和学者们,不耻下问,肯于把你们的化学专著参加到我们的行列中来,我们一定会全心全意地做好我们的服务工作。

本项教改课程方案和教材丛书适用于大学本科化学各类专业,希望得到广泛的批评和指正,谢谢!

南开大学近代化学教材丛书编委会

2003年10月

前 言

量子化学是用量子力学研究化学问题的科学。它是 20 世纪初发展起来的量子力学与化学结合而产生的。量子化学与结构化学的出现使化学研究由宏观进入微观,标志着人类对物质认识的“由表及里”的过程。量子化学与结构化学由分子的结构及其中电子运动来理解物质的物理和化学性质,研究了“结构与性质的关系”。为按照需求设计具有特定性能的化学物质,进行“分子设计”及“分子工程”,奠定了基础。

Mulliken 因“分子轨道理论”获 1966 年 Nobel 化学奖;福井谦一因“前线轨道理论”与 Hoffman 因“分子轨道对称守恒原理”共同获得 1981 年 Nobel 化学奖;Pople 因“从头计算法”与 Kohn 因“密度泛函理论”共同获得 1998 年 Nobel 化学奖。这说明量子化学对化学的发展所作出的贡献,已被化学界所公认。

微观世界是按量子规律运动的。量子化学课对化学系学生来说有两个难点:数学较多;再者就是微观世界的运动规律与宏观世界的直观感觉完全不同。普及性教科书应与专著及量化结构类研究生用书有很大不同,但很多此类教材大都重点讲授原理和方程解法,具体到分子时,仅涉及到简单的双原子分子。对学生来说,感觉全是数学和物理,见不到化学在哪里,更不知道解决过什么化学问题,也就无从感到兴趣及理解其重要性。作者认为,对初学者(化学相关专业本科生及非物理化学专业的研究生)来说,量子化学课首先是一门化学课,而不是量子力学简介。该课程要求学生对如下三个问题有初步的了解:(1) 量子力学基本原理;(2) 解决过哪些重要化学问题;(3) 通过代表例证以说明量子化学是如何去解决具体化学问题的。这样,学生才能有积极性去学,也才有可能学进去,而不再把量子化学看成又难又没用的被动“受惩罚”的课。至于难点化解,基于上述目的不再追求数理体系的严密性和完整性,数学的数量和难度就可减少;通过具体应用,使学生习惯用量子化学的原理去讨论问题,逐步接受微观世界的运动规律和建立量子力学的观点。

本书是为化学相关专业本科生及非物理化学专业的研究生所写的一本入门书。全书可分为三个单元:第一章至第五章为基本原理及定性部分;第六章至第十章为定量部分;第十一章至第十三章为三个专题。重点内容是:第四章化学键理论,对共价、配价、金属三种化学键都兼容并蓄地介绍了几种理论,并说明它们的优缺点及应用范围,以建立静态结构决定物质性质的观点,明确化学键理论的重要性;第五章前线轨道理论,讨论了分子、离子、自由基及光化学等不同类型的化学反应数十个,通过应用来说明动态反应中前线轨道的重要性;第八章量子化学计算方法,列举了很多实例,通过这些实例不仅可了解各种方法的特点,还可了解量子化学的计算结果如何去解释化学问题;第十三章介绍量子化学在分子工程学中进行结构性质研究及分子设计的作用,以说明“量子化学已经不再是解释性的”(20 世纪 80 年代初徐光宪院士给作者的信中所说),而在分子层次的新物质创造中起着无可替代的作用,分子工程学是化学的必然发展,它标志人类在认识世界的基础上能动的改造世界的过程。

在内容安排上,把一些理论分散在应用章节中讲述,避免了理论过分集中及空泛,又可在应用中巩固,如变分法与 Hückel 分子轨道理论(HMO)结合;微扰法与微扰分子轨道理论(PMO)结合。对光谱也给予了一定的重视,如在化学键理论中介绍了电子能谱(ESCA)并与分子轨道理论比较讨论;在群论及含时微扰中讨论红外(IR)、紫外(UV)及拉曼(Raman)光谱;在角动量一章中讨论了原子光谱、核磁共振谱(NMR)及电子自旋共振(ESR)谱。本书第十章介绍量子统计力学。这是因为前几章量子化学计算和讨论都是以分子和原子为对象,并把计算结果直接与实验事实相比较,包括化学反应的讨论。但一般说宏观性质并不能简单地由微观粒子性质直接得出,也不是它们的简单加合。所以举了几个例子说明此观点,特别是与量子现象有关的统计现象。另外,教材内容还需要反映一些新的成就,特别尽可能反映我国量子化学家的工作。

本书希望既介绍原理也介绍应用,既介绍基础知识也介绍些近来的进展。原理和基础知识要求掌握,应用要求明白,进展则仅要求知道。具体讲授哪些内容应由教师依专业性质及学时数等因素自定。书中有的内容可以由学生自己去看,有的则可“举一反三”。如微分方程的级数解法只要详细解一个,其他的在方法上基本相同,只需讲关键步骤和结果就够了。本书中所列的主要参考资料,既是为学生指定的主要参考资料,也是编写本书时的主要参考资料。所以,引自这些文献的内容除特殊情况外不再注明出处。

本课程安排量化计算(用 Gaussian 98)上机实习。学生自己能算出结果,不仅会增加学生的兴趣和信心,也为他们今后的科研工作中实际应用量子化学打下基础。在算例中安排了一些典型分子,如甲烷中的三重及苯中的二重简并轨道;氟乙酸中 1s 轨道的 ESCA 光谱相对于乙酸的化学位移;甲醛中两个孤对轨道不等价等,与讲课内容配合加深理解。

作者最早的量子化学和统计力学知识来源于徐光宪院士和唐敖庆院士的授课;梁晓天院士教给作者的光谱化学知识对本书的作用也是明显的,他们还对作者的学习和工作给予了一贯的亲切关怀;作者的学习和工作还得到过嵇汝运、刘若庄、孙家钟、江元生、黎乐民几位院士的指导和帮助,他们对本教材的编写工作也提出过宝贵意见;本教材的编写工作还得到了丁大同和赵成大教授的帮助。在此特致深切谢意!限于作者水平,内容错误及安排欠妥之处在所难免,望专家及读者批评指正。

作者感谢 American Chemical Society, Royal Chemical Society, American Institute of Physics, American physical Society, Biophysical Society, National Research Council of Canada, Elsevier, John-Wiley & Son, Laser Pages Publishing (Israel) 等学术和出版机构,同意作者在本书中使用其所属期刊中相关的图和表。

刘靖疆

2003 年 12 月

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail: dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街 4 号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)64014089 64054601 64054588

目 录

第一章 量子力学基础	1	第二章 变分法与 Hückel 分子 轨道法	37
一、基本假设	1	一、变分法	37
1. 假设 I——状态函数和概率	1	1. 原理	37
2. 假设 II——力学量与线性 Hermite 算符	2	2. 氢原子基态	38
3. 假设 III——本征态和本征值	3	二、线性变分法	41
4. 假设 IV——平均值	3	三、HMO 的基本原理	43
5. 假设 V——态随时间变化 的 Schrödinger 方程	4	1. 假定	43
6. 示例	4	2. 举例	44
二、算符	6	3. 杂原子的引入	46
1. 算符的相等	6	四、具有重复单元分子的 HMO—— 差分方程法	48
2. 算符的加法和乘法	6	1. 多烯烃	48
3. 算符的对易	7	2. 环多烯烃	50
4. 线性算符	7	3. 环烯烃的芳香性	51
5. 算符的本征值与本征函数	7	五、 σ 体系的处理	51
6. Hermite 算符	7	1. LCBO 近似	51
三、力学量同时具有确定值的条件	8	2. LCAO 方法	55
四、不确定性原理	9	第三章 定态微扰法与微扰分子轨道法	57
五、Pauli 原理	11	一、定态微扰理论	57
六、Hellmann - Feynman 定理	12	1. 无简并情况下的一级微扰	58
七、维里定理	13	2. 无简并情况下的二级微扰	59
八、简单体系的精确解	14	3. 简并情况下的微扰	60
1. 一维空间的自由粒子	14	4. 类氢离子的基态	60
2. 一维方势阱	15	5. 氢原子的 Stark 效应	62
3. 一维谐振子	16	二、PMO 法	64
4. 粒子在有心力场中的运动	21	1. 库仑积分 α 的改变对分子轨道的影响	64
5. 双原子分子的转动	30	2. 共振积分 β 的改变对分子轨道的影响	65
6. 小结	33	三、PMO 关于芳香性的讨论	65
九、Dirac 符号	34	四、广义微扰理论	67
1. 内积	34	1. 分子间的一级微扰	68
2. 共轭线性算子	35	2. 分子间的二级微扰	68
3. 单位算子	35	3. 广义微扰理论	69
4. 矩阵元	35	第四章 化学键理论	71
5. 态及矩阵元的时间变率	35	一、化学键	71

二、共价键理论	73	2. 乘法表	146
1. 共价键的两种模型	73	3. 基在群元素作用下的变换	147
2. 价键理论	74	二、群表示理论与特征标	148
3. 分子轨道和定域化 σ 键	79	1. 群的矩阵表示	148
4. 共价的新定义与 $nxc\pi$ 格式	86	2. 不可约表示与可约表示	149
5. 价键理论与分子轨道理论在全组态 意义下的统一	89	3. 特征标	150
三、配价键理论	91	三、对称匹配函数	151
1. 晶体场理论	92	1. 波函数作为不可约表示的基	151
2. 分子轨道理论	104	2. 投影算符	152
3. 应用示例: 对称禁阻反应的解禁	106	3. 对称匹配函数的构造	153
四、金属键理论	108	四、久期行列式的简化	155
1. 自由电子理论	109	1. 积分值的判断	155
2. 价键理论	114	2. 久期行列式的简化	155
五、分子力学	117	五、关于群的补充知识	158
1. 分子力场	117	1. 群元素的类	158
2. 分子间作用力场	118	2. 子群	158
3. 近期开发出的力场	119	3. 广义正交定理	158
第五章 前线轨道理论	121	4. 有关不可约表示的几个规则	159
一、前线轨道理论概述	121	5. 直积表示	159
1. 原始的前线轨道理论	121	六、晶体场中中心原子的能级分裂	159
2. 前线轨道的相互作用	123	1. 原子轨道构成三维旋转群不可约表 示基	159
3. 应用示例	124	2. 晶体场中的能级分裂	161
二、游离基反应的前线轨道理论	132	七、分子振动	162
1. 亲核和亲电游离基	132	1. 简正坐标	162
2. 氢和卤原子的夺取	134	2. 分子振动可约表示特征标 $\chi(R)$ 的计算 及分析	164
3. 向双键的加成反应	135	3. 对称坐标的生成	166
三、光化学反应的前线轨道理论	136	4. 利用简并度判断结构对称性	167
1. 光化学反应的前线轨道相互作用	136	八、位置群与商群	168
2. 光化芳香取代反应	136	1. 位置群分析	169
3. 烯烃的二聚	138	2. 商群分析	170
4. 胸腺嘧啶的光致二聚	139	九、置换群	171
四、微扰理论结果	139	1. 置换与置换群	171
1. 估算反应性的前线轨道方程	139	2. 轮换和对换	172
2. 离子反应	139	3. 共轭类与分割	173
3. 双烯加成的定向选择性	141	4. Young 表	173
五、FMO 的应用范围	142	5. 基函数	174
六、相互作用前线轨道	143	附录 化学上重要对称群的特征标表	176
第六章 群论简介	146	第七章 角动量	182
一、群论基础	146	一、角动量一般理论	182
1. 定义	146		

1. 轨道角动量算符	182	2. 应用示例	322
2. 轨道角动量的对易关系	183	四、电子相关性	328
二、原子的中心场近似	184	1. 组态相互作用法	329
三、自旋角动量	188	2. Möller - Plesset 微扰法	330
1. 实验基础	188	3. 密度函数方法	333
2. 自旋算符和自旋波函数	188	五、大分子体系的量子化学计算方法进展	333
3. 自旋多重态	190	1. 定域分子轨道法	333
4. 自旋算符与波函数的矩阵表示	193	2. 线性标度半经验量子化学方法	333
四、角动量耦合	194	上机实习	334
五、自旋-轨道相互作用	197	1. 标准几何模型	334
六、自由的复杂原子	198	2. 计算题	336
1. 组态及谱项	198	第九章 含时微扰与光谱跃迁	345
2. 波函数	201	一、含时微扰	345
3. 电子相互作用	204	二、Einstein 吸收和发射系数	348
七、配体场中的离子	209	三、跃迁矩	349
1. 弱场情况	209	四、氢原子的选择定则	352
2. 强场情况	211	五、简谐振子的选择定则	353
八、核自旋耦合与 NMR	218	六、多原子分子的电子光谱	354
1. 两个自旋 $\frac{1}{2}$ 等同核的体系	218	1. Franck - Condon 原理	354
2. 两个自旋 $\frac{1}{2}$ 非等同核的体系	220	2. 多原子分子电子光谱概况	355
九、核与电子自旋耦合及 ESR	223	3. 电荷转移跃迁	356
1. 超精细分裂	223	七、跃迁概率的群论讨论	357
2. 有机 π 自由基的 ESR	225	1. 原则表述	357
第八章 量子化学计算方法	228	2. 电子光谱	357
一、原子轨道线性组合的分子轨道法	228	3. 振动光谱	363
1. Hartree - Fock - Roothaan 方程	228	八、旋光性与圆二色性谱	366
2. 从头计算法	237	第十章 量子统计力学概述	370
3. 模型势方法	259	一、三种统计系综	370
4. 经验与半经验方法	268	二、三种统计法	371
二、密度泛函理论	288	1. Bose - Einstein 统计法	372
1. 泛函与变分知识准备	289	2. Fermi - Dirac 统计法	372
2. Thomas - Fermi 模型	292	3. Maxwell - Boltzmann 统计法	372
3. Hohenberg - Kohn 引理	292	4. 理想气体的 Boltzmann 统计	373
4. Hohenberg - Kohn 定理	294	三、应用示例	378
5. Kohn - Sham 方案	294	1. 橡胶的高弹性	378
6. 广义梯度近似	296	2. 金属中自由电子对热容的贡献	383
7. 离散变分的密度泛函理论	297	3. 光的黑体辐射	384
8. 应用示例	297	4. 固体热容	385
三、 X_α 方法	317	5. 超导电性与超流动性	387
1. 方法概要	317	第十一章 化学反应速率	389
		一、过渡状态理论	389

1. 基本假定	389	1. 简正坐标表示的经典 Hamilton	451
2. Eyring 公式	390	2. Hamilton 算符的二次量子化表示	452
3. 几点讨论和发展	391	3. 粒子数表象	453
二、势能面	396	八、电子-声子相互作用与电阻	454
1. 若干实例	397	九、离子晶体的铁磁性	457
2. 几个基本概念	405	十、低维固体及其电性质	458
3. 溶剂效应	405	1. Peierls 不稳定性	458
三、内禀反应坐标	415	2. 孤子	460
四、微观反应机理的实验结果	418	十一、高温超导体	461
1. 红外化学发光法	418	1. A_xC_{60}	461
2. 激光诱导荧光法	419	2. 氧化物超导体	461
3. 交叉分子束	419	第十三章 量子化学与分子力学在分子 设计及分子工程学中的应用	465
五、分子的碰撞截面	421	一、药物设计	465
1. 反应碰撞截面	421	1. 间接药物设计	465
2. 势能线膺相交与鱼叉机理	423	2. 直接药物设计	466
3. 反应截面与速率常数	424	3. 成功例证	466
六、反应散射的量子理论	425	二、非线性光学材料	469
1. 散射矩阵	425	1. 无机倍频晶体	470
2. Lippmann-Schwinger 方程	426	2. 有机非线性光学材料	471
3. Born 近似	428	三、超硬材料的设计与合成	476
4. 重叠法	429	四、高能密度材料的理论探索	478
第十二章 固体量子化学	433	1. 氮原子簇	478
一、空间群	433	2. $(CH)_{8-n}N_n$ 型化合物	478
二、倒易晶格	434	3. 环五甲撑五硝胺	479
1. 晶格周期性	434	4. 多异氰基立方烷	479
2. 倒易晶格具有晶格同样的点群	435	五、缓蚀剂	479
3. Brillouin 区	435	1. 缓蚀机理探讨	480
三、Bloch 函数	436	2. 新缓蚀剂的设计与合成	480
1. Born-von Karmann 循环边界条件	436	六、麝香香气的分子结构基础	483
2. 平移对称性	437	1. 麝香香气化合物的结构类型	483
3. Bloch 函数	437	2. 麝香香气产生的分子作用模型	484
四、时间反演与 Kramers 简并	438	3. 硝基麝香的作用模型	485
五、能带结构与态密度	439	七、电致发光材料	487
1. 能带结构	439	附录	492
2. 态密度	441	1. 基本常数及换算因子	492
六、固体量子化学计算方法	442	2. Gaussian 98 程序使用简介	492
1. 晶体轨道法	442		
2. 分子簇法	447		
七、晶格振动	451		

人类的历史,就是一个不断地从必然王国向自由王国发展的历史。这个历史永远不会完结。

——毛泽东

第一章 量子力学基础

一、基本假设

由于波粒二象性,微粒子的运动不能用经典力学来描写。这里以公理化的形式阐明量子力学的基本假设。

1. 假设 I —— 状态函数和概率

(1) 状态函数和概率

微观体系的任何状态可由状态函数 $\Psi(q, t)$ 来表示。 $\Psi(q, t)$ 是体系内所有微粒的坐标 $q_1, q_2, q_3, \dots, q_f$ 和时间 t 的函数, 即

$$\Psi \equiv \Psi(q, t) \equiv \Psi(q_1, q_2, \dots, q_f, t) \quad (1.1.1)$$

式中 $f=3N$, 为体系的空间自由数, N 为体系的微粒数, q 为 $q_1, \dots, q_f$ 的缩写。 $\Psi^* \Psi d\tau$ 表示在时间 t 发现体系在 f 维体积元 $d\tau$ 内的概率, 即在时间 t , 体系在 $(q_1, \dots, q_f)$ 至 $(q_1 + dq_1, \dots, q_f + dq_f)$ 之间的概率 $dW(q, t)$ 。

$$dW(q, t) = \Psi^*(q, t) \Psi(q, t) d\tau \quad (1.1.2)$$

式中 $\Psi^*(q, t)$ 为 $\Psi(q, t)$ 之共轭复函数, 如为实函数, 则 $\Psi^*(q, t) = \Psi(q, t)$ 。

粒子在全空间出现的概率等于 1, 故

$$W = \int \Psi^*(q, t) \Psi(q, t) d\tau = 1 \quad (1.1.3)$$

概率密度 ρ 等于

$$\rho(q, t) \equiv \frac{dW(q, t)}{d\tau} = \Psi^*(q, t) \Psi(q, t) \quad (1.1.4)$$

(2) 状态函数的条件

(a) 连续性: 状态函数 Ψ 在变量变化的全部区域内必须是连续的, 而且有连续的一阶微商。

(b) 单值性: 由于 $\rho = \Psi^* \Psi$ 代表概率密度, 所以 Ψ 必须是坐标和时间的单值函数。

(c) 平方可积: 积分

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = c \quad (1.1.5)$$

必须是有限的。如果 c 等于无穷大, 那么波函数就无法归一化。

(3) 态叠加原理

如果波函数 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 描写微观体系的 n 个可能的状态,则由这些波函数的线性叠加所得出的波函数

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_n \psi_n = \sum_n c_n \psi_n \tag{1.1.6}$$

也是一个可能状态。其中 $c_1, c_2, \dots, c_n$ 是任意数, ψ_i 所描写的状态出现的概率与 $c_i^* c_i$ 成正比。

例如: ψ_{2s}, ψ_{2p} 为碳原子的 2s 及 2p 状态波函数,则下列波函数

$$\psi_a = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z})$$

$$\psi_b = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z})$$

$$\psi_c = \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z})$$

$$\psi_d = \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z})$$

为碳原子允许状态,称为 sp^3 杂化轨道,这种状态中 s 轨道与 p 轨道出现的概率比为 1:3。其中 ψ_{2s}, ψ_{2p} 所描述的态为单纯态(本征态); $\psi_a, \psi_b, \psi_c, \psi_d$ 所描写的状态为混合态(非本征态)。

(4) 状态函数可给出体系一切运动性质。知道了 $\psi(q, t)$,就知道了体系的一切运动性质。这就是状态函数的含义和重要性。

2. 假设 II ——力学量与线性 Hermite 算符

对于体系的每一个可观测的力学量,有一个对应的线性 Hermite 算符。组成力学量算符的规则如下:

(1) 如力学量 F 是 q 和 t 的函数(q 是 $q_1, q_2, \dots, q_f$ 的缩写),则其算符就是 F ,即

$$\hat{F}(q, t) = F(q, t) \tag{1.1.7}$$

(2) 如力学量 G 是 q, p 和 t 的函数,则其算符为

$$\hat{G}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f, t) = G(q_1, \dots, q_f, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_f}, t) \tag{1.1.8}$$

表 1.1 力学量及其算符

力 学 量	算 符
时间 t	$\hat{t} = t$
位置 q_i	$\hat{q}_i = q_i$
动量 p_i	$\hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$
角动量 $L_z = x p_y - y p_x$	$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
总动能 $T = \sum_{i=1}^N T_i$	$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right)$
总能量 $E = T + V$	$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(q_1, \dots, q_{3N}) \right)$