

896104

量子化学 计算

高扬
刘尚长



辽宁大学出版社

责任编辑 马静
封面设计 本中
责任校对 依人

量子化学计算
高扬 刘尚长

•
辽宁大学出版社出版发行(沈阳市崇山西路3段4号)
朝阳新华印刷厂分厂印刷

•
开本: 850 × 1168 1/32 印张: 15.375 字数: 350千
1987年10月第1版 1987年10月第1次印刷
印数: 1—2.000

•
统一书号: 13429 · 027 定价: 3.00元
ISBN 7-5610-0143-6/Q · 6

序

现代化学的新发展，是以数学、物理理论的惊人渗透，化学与数学、物理学科的相互交叉为主要标志。在化学教育和研究中理论化学的重要意义和地位日益增长。量子化学就是理论化学的一个重要分支学科，是用量子力学原理研究化学变化过程中电子、原子、分子运动及其相互作用规律，以及微观结构和性能关系的科学。量子化学已成为大学高年级学生和研究生必修的一门基础课程。但是量子化学基础理论中涉及了许多新的概念和新颖而较复杂的计算方法，这对一般大学化学系的高年级学生和毕业生是不熟悉的，造成了困难。为有助于学生的学习和教师的教学，我们编写了这套《量子化学计算》一书，通过各种类型的计算实例以达到易于掌握和运用量子化学知识的目的。

本书以一年级研究生并兼顾高年级大学生为主要对象，所以选编的实例不仅包括提高性的数值计算、常规教科书中予以忽略的重要公式的推导、运用，以及相关理论的建立、阐明和应用等，而且还内含相当数量的综合交叉学科的运用、训练和探索等。通过本书的学习可以得到系统的理论提高和计算技术的训练。

全书分上、下两册，上册主要包括经典力学和旧量子论基础，量子力学基础，简单体系的精确解，氢原子和类氢离子，角动量和自旋，近似方法，对称性原理，群论及其应用，拓扑学和群论；下册主要包括自洽场理论，从头算和半经验计算，电子相关，分子轨道理论，价键理论， $X\alpha$ 方法及其应用，光谱理

论，化学拓扑理论，配位场理论等。共选编代表性的实例计总500多个。主要来源于自编和国内外标准量子化学教科书中的选题。

由于编者的水平所限，难免有错误和疏漏之处，敬请读者和诸方专家批评指正。

——编者——

内 容 简 介

本书选编了《量子化学》计算方面的实例 500 多个。全书分上、下二册，上册主要包括经典力学和旧量子论基础，量子力学基础，简单体系的精确解，氢原子和类氢离子，角动量和自旋，近似方法，对称性原理，群论及其应用，群论和拓扑学，代表性实例约 300 个。

本书可作为高等学校低年级研究生和高年级大学生的中级量子化学的参考教材也可供量子化学和其他有关专业的研究生、大学生、教师和科技人员参考。

目 录

第一章 经典力学和旧量子论基础

1.1	电子行星式模型运动的总能量	1
1.2	电子在库仑场中的运动	1
1.3	电子绕核运动的三维空间的 Hamilton 算符的 球坐标形式	3
1.4	平面上两质点运动的动能	4
1.5	自由旋转哑铃的动能	6
1.6	谐振子的振动能和振动的固有频率	7
1.7	光电效应	10
1.8	Einstein 相对论表示的应用	10
1.9	Compton 公式的证明	13
1.10	可见光的 Compton 效应的鉴别	14
1.11	自由质子对 γ 射线的散射	15
1.12	电子在 Bohr 原子轨道上运动特性的判别	15
1.13	氢原子在万有引力和库仑引力下的行为	16
1.14	光子—正负电子对之间的转化行为	17
1.15	Bohr—Sommerfeld 量子化条件的应用	18
1.16	经典力学模型的氢原子轨道半径和相应能量 的计算	20
1.17	N 粒子体系 Hamilton 函数表达式的 推导	22

第二章 量子力学基础

- 2.1 坐标变换矩阵.....24
- 2.2 电子自旋算符矩阵相互作用的规律.....25
- 2.3 复数相乘规则与矩阵相乘规则的关系.....27
- 2.4 矩阵的正交和正交矩阵.....28
- 2.5 数学归纳法用于方阵 n 次方的求解.....31
- 2.6 矩阵的交换.....33
- 2.7 行列式值的求算.....35
- 2.8 行列式值的证明.....37
- 2.9 对称正定方阵行列式的计算.....38
- 2.10 矩阵逆的求算.....38
- 2.11 矩阵方程组法的求解.....42
- 2.12 方程组 Gauss 消元法的求解.....42
- 2.13 对称方阵正交归一本征矢量的验证.....44
- 2.14 对称方阵本征值和本征矢的求算.....45
- 2.15 方阵用于 $\tan 2\theta = 2a_{12}/(a_{22} - a_{11})$ 的证明.....49
- 2.16 酉阵与酉阵交换特征的证明.....50
- 2.17 对称方阵化为对角阵.....52
- 2.18 算符本征函数的求算.....54
- 2.19 品优函数的检验.....55
- 2.20 Hermite 算符本征值为实数的证明.....56
- 2.21 Hermite 算符相互正交本征函数的证明.....57
- 2.22 Hermite 算符正交本征函数的简并特性.....57
- 2.23 算符的对易规则.....59
- 2.24 体系几率密度的求算.....60
- 2.25 量子 Poisson 括号的性质.....61
- 2.26 算符相乘作用的运算.....63

2.27	算符相加作用的运算	63
2.28	算符对易作用的运算	64
2.29	Hermite 算符的检验	65
2.30	δ 函数性质的证明	66
2.31	δ 函数表征函数时性质的证明	69
2.32	$\delta(x-a)$ 和 $\delta(x_1-x_2)$ 函数性质的证明	71
2.33	归一化定理的证明	73
2.34	方形脉冲波的动量波函数及其图象	74
2.35	各种表象中平均值的计算	75
2.36	Virial 定理的应用	78
2.37	定态中的几率密度与时间关系的证明	81
2.38	几率流密度的计算	81
2.39	一维谐振子第一激发态几率的求算	83
2.40	二维谐振子的能级和波函数的求算	83
2.41	几率分布与定态的非统一性	85
2.42	势能改变一常量时的粒子行为的判别	85

第三章 简单体系的精确解

3.1	一维自由粒子波函数的特征	86
3.2	波函数归一化的条件	87
3.3	波函数正交性的证明	87
3.4	一维无限深势阱中运动粒子基态和激发态的 p 和 p^2 的平均值的计算	88
3.5	3.4 中粒子行为的 $\Delta x \cdot \Delta p$ 的计算	89
3.6	球形势场中的电子波函数	90
3.7	一维无限深势阱中粒子的坐标矩阵	91
3.8	平面转子的定态波函数和能级	93

3.9	线性谐振子波函数积分 $(X^2)_{n,n}$, $(X^3)_{n,n}$ 和 $(X^4)_{n,n}$ 的计算	94
3.10	一维定态Schrödinger方程的解 $\psi_n(-x) = \pm \psi_n(x)$ 性质的证明	98
3.11	定态谐振子 \bar{x} , $\overline{x^2}$, $\overline{x^3}$ 和 $\overline{x^4}$ 的计算和应用	99
3.12	定态谐振子 $\overline{p_x}$ 和 $\overline{p_x^2}$ 的计算及应用	100
3.13	线性谐振子相应能量平均值的计算	103
3.14	一维谐振子在基态时的 \overline{U} , \overline{T} 和动量几率密度分布函数的求算	103
3.15	氢原子的 \overline{r} , $(-\frac{e^2}{r})$ 和 \overline{T} 等的计算	105
3.16	硬壁球形空腔中粒子能级和波函数的求算	108
3.17	三维箱中处于点 $a/2$, $b/2$ 和 $c/2$ 粒子平均位置的证明	110
3.18	线性谐振子第一激发态相应能量的平均值	111
3.19	Hermite 多项式的性质及应用	113
3.20	逼近势垒粒子散射的隧道效应的讨论	117
3.21	矩形势箱中运动粒子波函数的正交性和零点能的计算	122
3.22	穿过矩形势垒透射系数的求算	124
3.23	粒子流 ($E < V_0$) 穿过势垒的透射系数的求算	127
3.24	反射系数和透射系数之和为 1 的证明	130
3.25	外力作用下振子运动的简化处理	131
3.26	本征频率随时间改变的振子的 Green 函数的求解	133
3.27	三维势箱中粒子运动的特征	135

3.28	各向异性和同性的三维谐振子的运动形式·····	137
3.29	一维势的粒子运动的能量本征值和 本征函数·····	138
3.30	一维势中分立的能量本征值和本征 函数·····	140
3.31	谐振子运动行为及应用·····	141
3.32	粒子在立方势箱中的运动行为·····	143

第四章 氢原子和类氢离子

4.1	球坐标中 ∇^2 表达式的求证·····	145
4.2	Legendre多项式及母函数展开式一致性 的证明·····	148
4.3	$\cos\theta Y_{l,m}$ 的证明·····	150
4.4	类氢原子的 \bar{r} 及相应状态的计算·····	153
4.5	类氢原子的 \bar{r}^2 , $\left(\frac{1}{r}\right)$, $\left(\frac{1}{r^2}\right)$ 和 $\left(\frac{1}{r^3}\right)$ 的证明·····	156
4.6	Unsöld定理的证明·····	159
4.7	氢原子中电子运动产生的电流密度的球坐标 分量的证明·····	160
4.8	类氢原子质心 Schrödinger 方程的分离·····	162
4.9	氢原子波函数系数及相应能量的求解·····	164
4.10	一维波动方程及其近似解·····	166
4.11	二维氢原子限制运动的讨论·····	169
4.12	类氢原子波函数动量表象的求算·····	173
4.13	球面函数和球函数的一些性质·····	174
4.14	氢原子能级的相对论修正·····	176
4.15	自旋轨道相互作用对氢原子能级的修正·····	177

4.16	考虑核运动时对氢原子磁矩的影响	179
------	-----------------	-----

第五章 角动量和自旋

5.1	$\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$ 微分算符的证明	180
5.2	$\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$ 球坐标表示式的证明	181
5.3	$[\hat{H}, \hat{M}_x] = [\hat{H}, \hat{M}_y] = [\hat{H}, \hat{M}_z] = 0$ 的验证	183
5.4	$\hat{M} \times \hat{M} = i\hbar \hat{M}$ 的推导	184
5.5	球坐标中 \hat{M}_+, \hat{M}_- 的证明	185
5.6	$(\hat{M}_x \pm i\hat{M}_y)Y_{l,m}$ 的证明	186
5.7	$(\overline{\Delta M_x})^2 (\overline{\Delta M_y})^2 \geq \frac{1}{4} m^2 \hbar^4$ 的证明	188
5.8	$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = 0, [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = 0, [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0$ 的证明	189
5.9	递升算符 \hat{M}_+ 和递降算符 \hat{M}_- 的应用	190
5.10	一维谐振子 ψ 的 \hat{M}_+ 和 \hat{M}_- 相互作用的行为	191
5.11	Pauli 自旋算符的性质和应用	195
5.12	α 和 β 是算符 \hat{S}_z^2 本征态的证明	197
5.13	$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = i$ 的证明及 \hat{S}_x, \hat{S}_y 本征值的求算	197
5.14	自旋函数和自旋算符	197
5.15	\hat{S}_x 和 \hat{S}_y 本征值和本征函数的求取	201
5.16	投影算符本征值的证明	202
5.17	p^2 组态 3p 谱项的波函数	203
5.18	f^2 组态 3H 谱项的本征函数	206
5.19	d^2 组态 3p 谱项本征函数的投影算符法及阶梯算符的应用	206
5.20	f^2 组态中存在光谱项的推算	209

5.21	fd^2 组态中存在光谱项的推算	211
5.22	sp^2, d^2s, f^2s, sdp 组态的光谱项及 l^2s 和 l^2 组态光谱项之间的关系	212

第六章 近似方法

6.1	变分法用于线性谐振子能量和波函数的 求算	214
6.2	Gauss函数用于氢原子基态近似能级和 波函数的求算	215
6.3	一维势阱粒子的微扰行为	217
6.4	非线性谐振子一级微扰能量的计算	219
6.5	各向同性介质在外电场作用下的极化行为	220
6.6	平面转子在均匀电场中微扰能量的计算	222
6.7	三维势阱荷电粒子处于各向同性辐射照射下 电偶极跃迁选律的推导	224
6.8	三维谐振子类似 6.7 条件下偶极跃迁选 律的推导	225
6.9	一维谐振子电四极跃迁选律的推导	226
6.10	氢原子 Stark 效应的应用	227
6.11	Virial定理对氢原子和类氢离子相关性质 的应用	229
6.12	$D_{n\ell}, f_{n\ell}, B_{n\ell}, A_{n\ell}$ 和 τ 的计算	231
6.13	辐射能量密度, 磁感应强度, 电场强度等 的计算	233
6.14	氢原子 $2p \rightarrow 1s$ 跃迁光谱线强度的计算	234
6.15	氢原子跃迁自发发射几率的计算	236
6.16	三维各向同性谐振子第一激发微扰能的 计算	237

6.17	有关 Hamilton 矩阵的微扰行为	239
6.18	$u = c_1(1 - x^2) + c_2(1 - x^4)$ 用于一维 势箱中粒子的微扰处理	241
6.19	Hellmann-Feynman 关系式的应用	244
6.20	Green 函数的特征及满足的条件	245
6.21	变分法用于双电子体系在 Z 核场运动的基态 能的求算	245
6.22	氦抗磁化率的近似求算	247
6.23	原子 (离子) 能量的变分处理	248
6.24	相关微扰作用对 $npn'p$ 组态诸谱项一级微扰 能的求算	250
6.25	强磁场中氢原子能级分裂的条件	252
6.26	微扰势 H' 作用下的一个原子的行为	253
6.27	相关微扰作用对转子能级的第一个修正	257
6.28	相关微扰作用对原子 (离子) 第一电离势 的求算	259
6.29	算符 ω 微扰作用对某一双重能级的影响	262
6.30	两个未激发氢原子相互作用规律的微扰 研究	265

第七章 群 论

7.1	群的定义和判别	270
7.2	$a^N = E$ 的证明	272
7.3	最低阶非互换群为六阶群的证明	272
7.4	C_{3v} 群的建立及其群表	273
7.5	两元素属于同一陪集的充要条件的证明	274
7.6	置换群 S_n 中元素类的划分	274
7.7	Lagrange 定理用于群结构的判断	275

7.8	置换群 S_6 及其子群的求取	276
7.9	群中同类元素有同阶及其逆结论不一定成立的证明	277
7.10	指数为2的子群都是正规子群的证明	278
7.11	直积群、商群、同构及同态的证明	278
7.12	除E外所有元素皆为2的群为Abel群的证明	281
7.13	S_3 群的证明及其群表	281
7.14	点群元素共轭类的划分	283
7.15	$O_k = O \otimes C_i$, $T_k = \overline{T \otimes C_i}$ 等的证明	285
7.16	点群的国际符号及 $\bar{1} = J$ 一些关系式的证明	287
7.17	T的极射投影图	287
7.18	$D_2 \xrightarrow{C_3} T$, $T \xrightarrow{\sigma_d} T_d$ 的证明	288
7.19	欲定特殊集合组成矢量空间的证明及相关判别	288
7.20	n 数组矢量空间中相应矢量线性无关的证明	291
7.21	矢量空间矩阵表示中直积的证明	292
7.22	基函数线性组合构成等价表示的证明	293
7.23	群表示的证明	294
7.24	可约表示和不可约表示的证明	295
7.25	不可约表示矩阵元大正交性定理的验证	297
7.26	相关 n 阶循环群的特征标表的建立及不可约表示表的求取	299
7.27	C_{3v} 特征标表和不可约表示表的构造	301
7.28	C_{3v} 所有不可约表示的直积及其约化为不可	

	约直和的求证.....	304
7.29	C_{3v} 的正则表示的构造及对称化基函数的求解.....	310
7.30	不等价的不可约表示和恒等表示的证明.....	319
7.31	分别得自 XY 和 $X^2 - Y^2$ 的 C_{4v} 群的表示 $\Gamma^{(2)}$ 和 $\Gamma^{(3)}$ 的证明.....	320
7.32	C_3 操作下的 d_{z^2} 和 $d_{x^2 - y^2}$ 的变换行为.....	322
7.33	T_d 群配合物中心原子轨道的不可约表示的确定.....	324
7.34	$C_{1M_n}(\text{CO})_5$ 中羰基振动所属的不可约表示的确定及其应用.....	327
7.35	Hückel 分子轨道对称性简化法用于对苯醌能量和波函数的求算.....	332
7.36	对称元素的实际应用.....	340
7.37	等边三角形对称操作的证明及相关特性.....	340
7.38	Abelian 群的证明及应用.....	342
7.39	群的特征表的推演及有关同构、置换群的证明.....	343
7.40	可约表示与不可约表示.....	345
7.41	不可约表示的识别.....	346
7.42	Kronecker 积的约化.....	346
7.43	LCAO近似的吡嗪分子对称轨道的群论应用.....	348
7.44	参差二茂铁的10个 $C(2p)$ 轨道的对称形态的判断.....	350

第八章 群论和拓扑学

8.1	集性质的确定.....	351
-----	-------------	-----

8.2	集交换性质的证明.....	351
8.3	有限集的 $<$ 良序的证明.....	352
8.4	可数集的子集是可数的证明.....	352
8.5	非空集一特性的证明.....	352
8.6	非空集另一特性的证明.....	353
8.7	两个不同集的子集间的等价性证明.....	353
8.8	满足一定条件的 $ U\{A_\alpha:\alpha\in M\} < \Pi$ $\{A_\alpha:\alpha\in M\} $ 的证明.....	354
8.9	基数 $\tau < cf(2^\tau)$ 的证明.....	354
8.10	一定条件下 $\alpha', \alpha'' \in C$ 且 $\alpha' \neq \alpha''$, $f(\alpha') = f(\alpha'')$ 的证明.....	355
8.11	拓扑空间定义及相关性质的复述.....	355
8.12	度量空间定义及相关性质的复述.....	357
8.13	每个完备度量空间为第二类型空间的 证明.....	359
8.14	两个可数集 $A \cup B$ 也是可数的证明.....	360
8.15	拓扑空间 (α, \mathfrak{A}) 子集的闭合集的证明.....	360
8.16	拓扑空间中无极限点的证明.....	360
8.17	相关开集和闭集的证明.....	360
8.18	T_1 空间中相关等价的证明.....	360
8.19	拓扑空间子空间中相关等价的证明.....	361
8.20	拓扑空间中开集内部相关性质的证明.....	361
8.21	拓扑空间中开集的无处稠密集的证明.....	362
8.22	有关无处稠密集特性的判断.....	362
8.23	有关正则闭集的证明.....	362
8.24	$A \subset X$ 且 A 为 X 的稠密 $A = X$ 是否成立的 判断.....	363

第一章 经典力学和旧量子论基础

1.1 试讨论电子绕着原子核（具有电荷 $+Ze$ ）在平面上作行星式模型运动时的总能量。

解：在平面上一个质点的位置是用两个极坐标 r 和 ϕ 来规定的，它和笛卡儿坐标的关系是

$$x = r \cos \phi, \quad y = r \sin \phi \quad (1.1-1)$$

在笛卡儿坐标中，粒子动能的表示式为

$$T = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) \quad (1.1-2)$$

根据坐标变换，由 (1.1-1) 微分得

$$\dot{x} = \dot{r} \cos \phi - r \sin \phi \cdot \dot{\phi} \quad (1.1-3)$$

$$\dot{y} = \dot{r} \sin \phi + r \cos \phi \cdot \dot{\phi} \quad (1.1-4)$$

代入 (1.1-2) 则得

$$T = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) \quad (1.1-5)$$

由于原子核带有 $+Ze$ 的电荷，因此有势能

$$V = -\frac{Ze^2}{r} \quad (1.1-6)$$

所以，总能量

$$E = T + V = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) - \frac{Ze^2}{r} \quad (1.1-7)$$

1.2 讨论电子在库仑场（二维空间）中的运动

(a) 写出该体系的 Lagrange 函数和 Lagrange 方程。

(b) 写出该体系的 Hamilton 函数和 Hamilton 正则方程。