

徐光宪  
黎乐民

# 量子化学

基本原理和从头算法  
(上册)

科学出版社

量子化学  
基本原理和从头计算法  
(上册)

徐光宪 黎乐民

科学出版社

1980

## 内 容 简 介

全书分上中下三册出版。上册主要介绍量子力学的基本原理，必要的数学工具——矩阵与群论，以及自由粒子、势阱中的粒子、谐振子和氢原子等简单体系的 Schrödinger 方程的精确解，为阐述量子化学的从头计算方法准备了必要的理论基础。中册主要讨论多电子原子和多原子分子的电子结构的从头计算法的理论、方法和应用。内容包括量子化学积分，Roothaan-Hartree-Fock 自洽场分子轨道理论，组态叠加和其它电子相关能的计算方法，从头计算方法的应用等。下册进一步深入讨论一些量子化学方面的专题。

本书可供量子化学与其它有关专业的研究生、大学高年级学生、教师和科研技术人员参考之用。

## 量 子 化 学 基本原理和从头算法 (上册)

徐光宪 黎乐民

\*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1980 年 10 月 第 一 版 开本：850×1168 1/32

1980 年 10 月 第一次印刷 印张：16 1/4

印数：精 1—4,350 插页：精 2  
平 1—4,620 字数：423,000

统一书号：13031·1312

本社书号：1826·13—4

定价：精装本 2.90 元  
平装本 2.40 元

## 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 研究氢分子的结构开始的,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,已经从量子化学专门家的研究对象,扩大到为其它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。其它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,为了压缩本书的篇幅,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。

# 目 录

第一章 矩阵	1
§ 1.1 矩阵的由来、定义和运算方法	1
1. 矩阵的由来	1
2. 矩阵的定义	2
3. 矩阵的相等	2
4. 矩阵的加减法	3
5. 矩阵和数的乘法	3
6. 矩阵和矩阵的乘法	3
7. 转置矩阵	4
8. 零矩阵	5
9. 矩阵的分块	6
§ 1.2 行矩阵和列矩阵	7
1. 行矩阵和列矩阵	7
2. 行矢和列矢	7
3. Dirac 符号	8
4. 矢量的标积和矢量的正交	8
5. 矢量的长度或模	8
6. 右矢与左矢的乘积	9
§ 1.3 方阵	9
1. 方阵和对角阵	9
2. 三对角阵	10
3. 单位矩阵和纯量矩阵	10
4. Hermite 矩阵	11
5. 方阵的行列式, 奇异和非奇异方阵	11
6. 方阵的迹	12
7. 方阵之逆	13
8. 酉阵和正交阵	13
9. 酉阵的性质	14

10. 准对角方阵 .....	15
11. 下三角阵和上三角阵 .....	16
12. 对称方阵的平方根 .....	17
13. 正定方阵 .....	18
14. Jordan 块和 Jordan 标准型 .....	18
<b>§ 1.4 行列式求值和矩阵求逆 .....</b>	<b>19</b>
1. 行列式的展开 .....	19
2. Laplace 展开定理 .....	20
3. 三角阵的行列式 .....	23
4. 行列式的初等变换及其性质 .....	24
5. 利用三角化求行列式的值 .....	24
6. 对称正定方阵的平方根 .....	25
7. 平方根法求对称正定方阵的行列式之值 .....	27
8. 平方根法求方阵之逆 .....	28
9. 解方程组法求方阵之逆 .....	30
10. 伴随矩阵 .....	32
11. 伴随矩阵法求方阵之逆 .....	32
<b>§ 1.5 线性代数方程组求解 .....</b>	<b>34</b>
1. 线性代数方程组的矩阵表示 .....	34
2. 用 Cramer 法则求解线性代数方程组 .....	34
3. Gauss 消元法解线性代数方程组 .....	35
4. 平方根法解线性代数方程组 .....	37
<b>§ 1.6 本征值和本征矢量的计算 .....</b>	<b>40</b>
1. 方阵的本征方程、本征值和本征矢量 .....	40
2. Cayley-Hamilton 定理及其应用 .....	43
3. 本征矢量的主定理 .....	45
4. Hermite 方阵的对角化——计算本征值和本征矢量的 Jacobi 法 .....	47
<b>§ 1.7 线性变换 .....</b>	<b>52</b>
1. 线性变换的矩阵表示 .....	52
2. 矢量的酉变换 .....	54
3. 相似变换 .....	54

4. 等价矩阵 .....	56
5. 二次型 .....	57
6. 标准型 .....	58
7. 方阵的对角化 .....	61
参考文献 .....	61
习题 .....	62
<b>第二章 量子力学基础</b> .....	<b>68</b>
§ 2.1 波动和微粒的矛盾统一 .....	68
1. 从经典力学到量子力学 .....	68
2. 光的波粒二象性 .....	68
3. 驻波的波动方程 .....	70
4. 电子和其它实物的波动性——de Broglie 关系式 .....	72
5. de Broglie 波的实验根据 .....	73
6. de Broglie 波的统计意义 .....	75
7. 态叠加原理 .....	77
8. 动量的几率——以动量为自变量的波函数 .....	80
§ 2.2 量子力学基本方程——Schrödinger 方程 .....	82
1. Schrödinger 方程第一式 .....	82
2. Schrödinger 方程第一式的算符表示 .....	83
3. Schrödinger 方程第二式 .....	83
4. 波函数的物理意义 .....	84
5. 力学量的平均值(由坐标波函数计算) .....	85
6. 力学量的平均值(由动量波函数计算) .....	88
§ 2.3 算符 .....	88
1. 算符的加法和乘法 .....	89
2. 算符的对易 .....	89
3. 算符的平方 .....	90
4. 线性算符 .....	90
5. 本征函数、本征值和本征方程 .....	91
6. Hermite 算符 .....	92
7. Hermite 算符本征函数的正交性——非简并态 .....	94
8. 简并本征函数的正交化 .....	95



9. Hermite 算符本征函数的完全性	96
10. 波函数展开为本征函数的叠加	97
11. 连续谱的本征函数	98
12. Dirac $\delta$ 函数	100
13. 动量的本征函数的归一化	103
14. Heaviside 阶梯函数和 $\delta$ 函数	104
§ 2.4 量子力学的基本假设	106
1. 公理方法	106
2. 基本概念	107
3. 假设 I——状态函数和几率	108
4. 假设 II——力学量与线性 Hermite 算符	109
5. 假设 III——力学量的本征状态和本征值	110
6. 假设 IV——态随时间变化的 Schrödinger 方程	111
7. 假设 V——Pauli 互不相容原理	111
§ 2.5 关于定态的一些重要推论	111
1. 定态的 Schrödinger 方程	111
2. 力学量具有确定值的条件	112
3. 不同力学量同时具有确定值的条件	113
4. 动量和坐标算符的对易规律	115
5. Heisenberg 测不准关系式	115
§ 2.6 运动方程	119
1. Heisenberg 运动方程——力学量随时间的变化	119
2. 量子 Poisson 括号	121
3. 力学量守恒的条件	122
4. 几率流密度和粒子数守恒定律	123
5. 质量和电荷守恒定律	125
6. Ehrenfest 定理	125
§ 2.7 维里定理和 Hellmann-Feynman 定理	126
1. 超维里定理	126
2. 维里定理	127
3. Euler 齐次函数定理	128
4. 维里定理的某些简化形式	129

5. Hellmann-Feynman 定理 .....	130
§ 2.8 表示理论 .....	132
1. 态的表示 .....	132
2. 算符的表示 .....	134
3. 另一套量子力学的基本假设 .....	136
参考文献 .....	137
习题 .....	138
<b>第三章 简单体系的精确解 .....</b>	<b>143</b>
§ 3.1 自由粒子 .....	143
1. 一维自由粒子 .....	143
2. 三维自由粒子 .....	146
§ 3.2 势阱中的粒子 .....	148
1. 一维无限深的势阱 .....	148
2. 多烯烃的自由电子模型 .....	151
3. 三维长方势阱 .....	152
4. 圆柱体自由电子模型 .....	154
§ 3.3 隧道效应——方形势垒 .....	155
1. 隧道效应 .....	155
2. Schrödinger 方程 .....	156
3. 波函数中系数的确定 ( $E > V_0$ ) .....	157
4. 贯穿系数与反射系数 ( $E > V_0$ ) .....	158
5. 能量小于势垒的粒子 ( $E < V_0$ ) .....	159
§ 3.4 二阶线性常微分方程的级数解法 .....	160
1. 二阶线性常微分方程 .....	160
2. 级数解法 .....	161
3. 正则奇点邻域的级数解法 .....	163
4. 若干二阶线性微分方程 .....	165
§ 3.5 线性谐振子和 Hermite 多项式 .....	166
1. 线性谐振子 .....	166
2. 幂级数法解 $U$ 方程 .....	168
3. 谐振子能量的量子化 .....	170
4. Hermite 微分方程与 Hermite 多项式 .....	171

5. Hermite 多项式的递推公式	173
6. Hermite 多项式的微分式定义——Rodrigues 公式	174
7. Hermite 多项式的母函数展开式定义	175
8. 谐振子的波函数——Hermite 正交函数	177
9. 矩阵元的计算	180
参考文献	181
习题	181
<b>第四章 氢原子和类氢离子</b>	<b>184</b>
§ 4.1 Schrödinger 方程	184
1. 氢原子质心的平移运动	184
2. 氢原子中电子对核的相对运动	184
3. 氢原子作为两个质点的体系	185
4. 坐标的变换	186
5. 变量分离	188
6. 球坐标系	189
7. 球坐标系中的变量分离	190
8. $\Phi$ 方程之解	191
9. $\Theta$ 方程之解	193
10. $R$ 方程之解	196
11. 能级	198
§ 4.2 Legendre 多项式	199
1. 微分式定义	199
2. 幂级数定义	200
3. 母函数展开式定义和递推公式	202
4. 母函数的展开	204
5. 正交性	205
6. 归一化	206
§ 4.3 连带 Legendre 函数	207
1. 微分式定义	207
2. 递推公式	208
3. 正交性	210
4. 归一化	211

§ 4.4	Laguerre 多项式和连带 Laguerre 函数	212
1.	母函数展开式定义	212
2.	微分式定义	213
3.	级数定义	213
4.	积分性质	213
5.	连带 Laguerre 多项式和连带 Laguerre 函数	214
6.	连带 Laguerre 多项式的母函数展开式定义	215
7.	连带 Laguerre 多项式的级数定义	215
8.	连带 Laguerre 函数的积分性质	215
§ 4.5	类氢原子的波函数	217
1.	类氢原子的波函数	217
2.	氢原子的基态	223
3.	径向分布	225
4.	角度分布	227
5.	电子云的空间分布	230
6.	波函数的等值线图和立体表示图	239
	参考文献	243
	习题	243
<b>第五章</b>	<b>角动量和自旋</b>	<b>245</b>
§ 5.1	角动量算符	245
1.	经典力学中的角动量	245
2.	角动量算符	245
3.	对易规则	247
4.	Hamilton 算符与角动量算符的对易规则	249
5.	三个算符具有相同本征函数的条件	250
6.	角动量的本征函数	250
§ 5.2	阶梯算符法求角动量的本征值	253
1.	角动量算符的对易规则	253
2.	阶梯算符的性质	254
3.	阶梯算符的作用	255
4.	角动量的本征值	256
§ 5.3	多质点体系的角动量算符	258

1. 经典力学中多质点体系的角动量 .....	258
2. 总角动量算符及其对易规则 .....	259
3. 多电子原子的 Hamilton 算符的对易规则 .....	259
§ 5.4 电子自旋 .....	261
1. 电子自旋 .....	261
2. 假设 I——自旋角动量算符的对易规则 .....	262
3. 假设 II——单电子自旋算符的本征态和本征值 .....	263
4. 电子自旋的阶梯算符 .....	264
5. 自旋算符的矩阵表示 .....	266
6. 假设 III——自由电子的 $g$ 因子 .....	267
参考文献 .....	268
习题 .....	269
<b>第六章 变分法和微扰理论</b> .....	<b>271</b>
§ 6.1 多电子体系的 Schrödinger 方程 .....	271
1. 原子单位 .....	271
2. 多电子分子的 Schrödinger 方程 .....	273
3. Born-Oppenheimer 原理 .....	273
4. 多电子体系的 Schrödinger 方程举例 .....	275
5. 多电子体系的 Schrödinger 方程的近似解法 .....	276
§ 6.2 变分法 .....	276
1. 最低能量原理 .....	276
2. 变分法 .....	278
3. 氢原子和类氢离子的变分处理(一) .....	278
4. 氢原子和类氢离子的变分处理(二) .....	280
5. 激发态的变分原理 .....	281
6. 线性变分法 .....	281
7. 变分法的推广 .....	284
§ 6.3 定态微扰理论 .....	285
1. 非简并能级的一级微扰理论 .....	285
2. 基态氢原子或类氢离子 .....	289
3. 简并能级的一级微扰理论 .....	290
4. 微扰法在氢原子中的应用 .....	293

5. 二级微扰理论 .....	295
§ 6.4 含时微扰理论与量子跃迁 .....	295
1. 含时微扰理论 .....	295
2. 光的吸收与发射 .....	299
3. 激发态的平均寿命 .....	309
4. 光谱选律 .....	310
5. 偶极强度与吸收系数的关系 .....	315
参考文献 .....	321
习题 .....	322
<b>第七章 群论基础知识</b> .....	<b>325</b>
§ 7.1 群的定义和实例 .....	325
1. 群的定义 .....	325
2. 群的几个例子 .....	327
3. 乘法表和重排定理 .....	332
4. 同构和同态 .....	335
§ 7.2 子群、生成元和直积 .....	336
1. 子群 .....	336
2. 生成元 .....	339
3. 直积 .....	341
§ 7.3 陪集、共轭元素和类 .....	342
1. 陪集 .....	342
2. Lagrange 定理 .....	343
3. 共轭元素和类 .....	344
4. 置换群的类 .....	346
§ 7.4 共轭子群、正规子群和商群 .....	348
1. 共轭子群 .....	348
2. 正规子群(自轭子群) .....	350
3. 商群和同态定理 .....	351
§ 7.5 对称操作群 .....	353
1. 对称操作 .....	353
2. 操作的乘积 .....	355
3. 对称操作群 .....	358

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 .....	359
5. 生成元、子群和直积 .....	362
§ 7.6 分子所属对称群的确定 .....	364
1. 单轴群 .....	364
2. 双面群 .....	368
3. 立方体群 .....	370
4. 分子对称群的生成元和生成关系 .....	376
5. 晶体学点群 .....	377
6. 分子所属对称群的确定 .....	378
参考文献 .....	381
习题 .....	381
<b>第八章 群表示理论</b> .....	<b>387</b>
§ 8.1 对称操作的矩阵表示 .....	387
1. 基矢变换和坐标变换 .....	387
2. 物体绕任意轴的旋转, Euler 角 .....	391
3. 对称操作的矩阵表示 .....	394
4. 函数的变换 .....	396
§ 8.2 群的表示 .....	407
1. 群表示的定义 .....	407
2. 等价表示和特征标 .....	409
3. 可约表示和不可约表示,不变子空间 .....	412
4. Schur 引理 .....	415
5. 正交关系 .....	418
6. 正交关系示例 .....	425
7. 投影算符和表示空间的约化 .....	428
8. 直积群的表示 .....	432
9. 实表示和复表示 .....	435
§ 8.3 表示的直积及其分解 .....	438
1. 表示的直积 .....	438
2. 对称积和反对称积 .....	440
3. 直积表示的分解 .....	441

4. Clebsch-Gordan 系数	442
§ 8.4 某些群的不可约表示	444
1. 循环群	444
2. 互换群	446
3. 点群	446
4. 回转群	451
5. 旋转群	452
6. 双值表示	453
§ 8.5 群论在量子化学中的应用	456
1. 态的分类和谱项	456
2. 能级的分裂	460
3. 时间反演对称性和 Kramers 简并	463
4. 零矩阵元的鉴别和光谱选律	467
5. 矩阵元的计算, 不可约张量方法	475
6. 久期行列式的劈因子	478
7. 不可约表示基的构成	481
8. 杂化轨道的构成	487
9. 轨道对称性守恒原理	490
参考文献	500
习题	500



# 第一章 矩 阵

矩阵是量子化学中常用的数学工具之一。特别是本征值和本征矢量问题，在量子化学计算中常常要碰到。所以在本书的第一章中先介绍矩阵的基本知识和运算方法。

## § 1.1 矩阵的由来、定义和运算方法

### 1. 矩阵的由来

矩阵是由英国数学家 Arthur Cayley (1821—1895) 和 James J. Sylvester (1814—1897) 大约在 1850 年左右提出来的。Cayley 在研究坐标的变换中，引进矩阵的概念。例如，在直角平面坐标系中的某一点  $P(x, y)$ ，在另一原点相同的坐标系中的坐标为  $P(x', y')$ 。则由图 1-1 可见  $(x', y')$  与  $(x, y)$  之间存在下列变换关系：

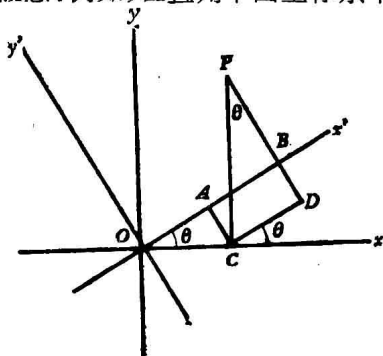


图 1.1-1 坐标的变换

$$\begin{aligned} x' &= \overline{OB} = \overline{OA} + \overline{AB} \\ &= \overline{OA} + \overline{CD} \\ &= \overline{OC} \cos \theta + \overline{PC} \sin \theta \\ &= x \cos \theta + y \sin \theta \quad (1.1-1a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y' &= \overline{PB} = \overline{PD} - \overline{BD} = \overline{PD} - \overline{AC} \\ &= \overline{PC} \cos \theta - \overline{OC} \sin \theta \\ &= -x \sin \theta + y \cos \theta \end{aligned} \quad (1.1-1b)$$

一般而言，由  $(x, y)$  到  $(x', y')$  的坐标变换可以写为

$$\begin{aligned} x' &= ax + by \\ y' &= cx + dy \end{aligned} \quad (1.1-2)$$

由  $(x', y')$  到  $(x'', y'')$  的坐标变换可以写为