

量子化学

李俊篋 田安民 著

四川大学出版社

量子化学

李俊贤 田安民 编著

四川大学出版社

责任编辑：皮俊中

封面设计：李 玫

量 子 化 学

李俊羲 田安民 编著

四川大学出版社出版 (成都四川大学内)
四川省新华书店发行 成都市银河印刷厂印刷

开本787×1092毫米 1/32 印张18 字数370千

1989年4月第1版

1989年4月第1次印刷

印数1——3000册

ISBN7-5614-0151-5/O·31 定价：3.52元

编 者 的 话

随着量子化学的不断发展，它的理论、计算方法及研究成果，日益广泛地渗透到化学、生物、医药和材料等各个领域。了解并应用量子化学的基础知识和计算方法，已经成为从事化学及相关学科教学、科研工作的同志普遍的需要。为了满足化学系有关专业研究生及高年级本科生学习的需要，作者将多年为研究生和高年级本科生讲授量子化学课的讲稿，补充整理为本书。此前，作者曾对讲稿作过多次充实和完善。本书把重点放在量子化学基本概念的阐述及其与化学各方面应用（原子、共价、分子、络合物及晶体）的结合上，内容包括一般的量子化学原理、晶体化学键理论和分子光谱的基本原理、适量的群论、角动量偶合理论和配位场理论的原理和应用。在内容的编排上，注意到不同学时数教学的需要，全部内容可讲授120学时左右，对于要求60学时或80—90学时内容者，可分别取第一、二、三（自旋及多电子波函数部分）、四（点群部分）、五章或第一至第六章讲授。

四川大学鄢国森教授，厦门大学张乾二教授，福州大学黄金陵教授及中国科学院福建物质结构研究所刘春万教授对本书的编写，修改和出版给予了许多指导和帮助，作者向他们表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，错漏之处在所难免，恳请读者勿吝指教。

1988年4月

序

在现代化学飞跃发展的进程中，量子化学的普及与提高起着很大的促进作用。所以在高等学校化学类专业的教学中，量子化学是一门很重要的基础课。因而编写适合各种层次学生使用的量子化学教材是十分需要的。

作者根据自己的教学经验，曾先编写了讲义，并几经修改而写成此书。它可作为化学系研究生及高年级大学生的教材，对于化学类有关专业的教师，学生和研究人员也是一本有益的参考书。

本书的出版，无疑是对高等学校的教材建设做了一件有意义的工作。

鄢国森 1988年12月19日
于四川大学滨江楼

目 录

第一章 量子力学基本原理	(1)
§1.1 量子力学基本公设及其推论	(1)
一、微观粒子运动状态的描述	(1)
二、力学量的性质及其测量	(2)
三、状态叠加原理和反对称波函数	(9)
四、薛定谔方程	(10)
§1.2 简单体系的量子力学处理	(12)
一、自由粒子和箱中粒子	(12)
二、双原子分子的振动	(14)
三、 δ 函数及动量本征函数	(22)
§1.3 关于平均值的两个重要定理	(27)
一、Hellmann—Feynman 定理	(27)
二、Virial 定理	(28)
§1.4 量子力学体系的表象	(31)
一、状态和力学量算符的表象	(31)
二、本征方程的矩阵表示	(34)
三、不同表象之间的变换	(35)
四、Dirac 符号	(37)
§1.5 投影算符和密度矩阵	(39)
一、投影算符	(39)
二、密度矩阵	(43)
习题	(50)

第二章 近似方法	(55)
§2.1 Born—Oppenheimer近似	(55)
§2.2 定态微扰理论	(57)
一、非简并态的微扰	(59)
二、简并态的微扰	(71)
§2.3 变分法	(77)
一、基本原理	(77)
二、一般变分法步骤	(80)
三、激发态的变分法	(82)
四、线性变分法	(84)
习题	(88)
第三章 原子结构和角动量理论	(91)
§3.1 氢原子和类氢离子的电子结构	(91)
一、定态薛定谔方程的解	(91)
二、勒浪德函数和球谐函数的性质	(103)
§3.2 多电子波函数	(108)
一、电子自旋	(109)
二、全同性原理	(113)
三、多电子波函数	(114)
§3.3 角动量偶合理论	(117)
一、原子体系的对易算符	(119)
二、角动量偶合理论	(120)
三、求谱项波函数的方法	(129)
§3.4 多电子原子的能级	(139)
一、对角元加和定律	(140)
二、能量矩阵元的计算	(142)
§3.5 自洽场方法——Hartree—Fock方程	(154)
§3.6 自旋—轨道相互作用	(158)

一、旋轨偶合作用能·····	(159)
二、塞曼效应·····	(161)
习题·····	(163)
第四章 群论及其应用·····	(167)
§4.1 群的基本概念·····	(167)
一、群的定义和实例·····	(167)
二、子群·····	(170)
三、同构和同态·····	(170)
四、共轭元素和类·····	(172)
§4.2 分子点群和置换群·····	(174)
一、分子点群·····	(174)
二、群表示理论·····	(179)
三、置换群·····	(194)
§4.3 连续旋转群·····	(202)
一、坐标旋转和函数旋转·····	(202)
二、旋转和角动量·····	(203)
三、角动量本征函数的变换性质·····	(205)
四、三维空间旋转群 $O^+(3)$ ·····	(209)
五、二维特殊酉群 $SU(2)$ ·····	(211)
六、 $O^+(3)$ 群的不可约表示·····	(218)
§4.4 群表示的直积·····	(224)
一、直积表示的基函数·····	(224)
二、直积表示特征标·····	(226)
三、Clebsch—Gordon系数的一般形式·····	(229)
§4.5 群论与量子化学·····	(230)
一、体系的本征函数构成群的不可约表示的基·····	(230)
二、微扰的对称性与能级的分裂·····	(240)
三、利用群论简化矩阵元和久期方程·····	(242)

习题.....	(248)
第五章 分子的电子结构及分子轨道理论.....	(251)
§5.1 简单分子的电子结构.....	(251)
一、氢分子离子 (H_2^+) 的电子状态.....	(251)
二、氢分子的MO和VB法处理.....	(260)
§5.2 有机共轭分子与HMO理论.....	(274)
一、Hückel分子轨道理论.....	(274)
二、有机共轭分子的HMO处理.....	(276)
三、PMO与FEMO.....	(292)
四、共轭分子的电子结构规律及其应用.....	(300)
§5.3 定性分子轨道方法.....	(309)
一、分子轨道能级的表示方法.....	(309)
二、定域和非定域分子轨道.....	(314)
三、构型的定性分子轨道方法.....	(326)
四、化学反应的定性分子轨道理论.....	(329)
§5.4 自洽场分子轨道方法.....	(333)
一、Roothaan方程.....	(335)
二、从头算的计算方法.....	(339)
三、分子轨道的性质及其改进.....	(340)
四、近似SCFMO计算方法.....	(344)
五、基函数问题.....	(349)
习题.....	(350)
第六章 络合物与配位场理论.....	(356)
§6.1 配位场势函数及d轨道分裂.....	(357)
一、配位场基本概念.....	(357)
二、配位场势函数.....	(360)
三、 d^1 能级的分裂.....	(368)
§6.2 d^n 组态的弱场情况.....	(373)

一、 d^n 组态的谱项能量表示方法	(373)
二、 d^2 组态的弱场处理	(375)
三、 由弱场到中间场的进一步计算	(390)
§6.3 d^n 组态的强场情况	(392)
一、 d^2 组态的强场处理	(392)
二、 由强场到中间场的进一步计算	(398)
§6.4 d^n 组态的空穴形式	(402)
§6.5 其它对称性的配位场	(404)
一、 T_d 、 D_4 及 D_{2d} 场	(404)
二、 Jahn—Teller 定理	(410)
§6.6 中心离子的旋轨偶合作用	(411)
一、 双值群	(411)
二、 d^1 组态的旋轨偶合作用	(413)
三、 d^2 组态旋轨耦合的计算	(415)
§6.7 过渡金属络合物的分子轨道理论	(421)
一、 八面体 (O_h) 配位络合物	(421)
二、 计算方法	(427)
三、 角重迭方法(AOM)	(430)
§6.8 原子簇化合物分子轨道理论	(440)
一、 金属间成键的基本观点	(440)
二、 构型的分子轨道研究	(443)
三、 计算方法	(446)
习题	(448)
第七章 晶体化学键理论基础	(452)
§7.1 一维晶体	(452)
一、 一维布洛赫函数(BF)	(452)
二、 平移对称性	(456)
三、 K空间和布里渊区	(457)

四、能带结构	(459)
五、能带结构和晶体的性质	(463)
§7.2 三维晶体的能带理论	(466)
一、三维布洛赫函数	(466)
二、倒易晶格	(467)
三、三维晶体的 K 空间和第一布里渊区	(470)
四、电子结构的计算——LCAO法	(481)
§7.3 K 空间的点群对称性	(484)
一、空间群的基本概念	(484)
二、 K 向量的星和群	(486)
三、用 K 群的不可约表示将波函数分类	(490)
§7.4 共价晶体的电子结构	(497)
一、金刚石型晶体的能带特征	(497)
二、金刚石晶体能带的LCAO法计算	(499)
三、三维晶体中能量矩阵元的计算	(508)
§7.5 能带理论中的等价轨道法	(511)
一、布洛赫函数和定域分子轨道	(511)
二、金刚石晶体的等价轨道方法	(513)
习题	(519)
第八章 分子光谱原理	(520)
§8.1 概述	(520)
§8.2 含时微扰理论	(521)
一、含时微扰公式	(521)
二、光的吸收和发射	(524)
§8.3 分子振动和 F 、 G 矩阵的对称化	(526)
一、正则振动方式和正则坐标	(526)
二、确定正则振动方式(或正则坐标)的方法	(531)
三、 F 、 G 矩阵的对称化	(535)

§8 4 基频振动跃迁的选择定则.....	(542)
一、 分子的振动跃迁波函数.....	(542)
二、 分子振动波函数的对称性.....	(543)
三、 基频红外和拉曼光谱选择定则.....	(544)
习题.....	(546)
附录: 一些常见点群的特征标表.....	(548)
主要参考书目.....	(562)

第一章 量子力学基本原理

§ 1.1 量子力学基本公设及其推论

量子化学的物理基础量子力学是建立在一些已为大量实验所证实的公设之上的，现将结构化学或基础量子化学中所涉及的有关内容概括如下：

一、 微观粒子运动状态的描述

公设一 微观体系的状态用**波函数**来描述。波函数

$\Psi(\vec{r}, t)$ 一般是用粒子运动的坐标和时间表示的函数：

波函数模的平方 $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ 表示在空间某点发现粒子*i*的几率密度。通过对波函数的测量可得到体系可确定的全部知识。**例如**，微观状态的坐标和动量不能同时测准，但它们出现的几率可由相应的波函数得到，由波函数的几率含义，要求 $\Psi(\vec{r}, t)$ 是单值、连续和平方可积的（对连续谱的状态，略去平方可积的要求）。

必须指出，微观粒子用 $\Psi(\vec{r}, t)$ 描述的波只是几率波，既不能认为该波是以粒子组成的，也不能认为粒子是由这些波构成的。因为，微粒的波动性所引起的衍射并不是由粒子间相互作用引起的，不仅单个自由电子重复多次，可以得到跟一束电子同样的衍射图样，而且在电子数目不多的原

子，如H、He中的电子仍具有波动性；再则，如果把一个粒子看作是由波构成的东西，那么，若把衍射前的人射波视为一个粒子，分布在一定范围内的强弱不同的衍射波，其某一局部只能是粒子的一部分。这显然是不合理的。

显然，几率波与实际的波动，如光波、机械波是不同的。 $\Psi(\vec{r}, t)$ 只有相对大小的意义，因为，全空间的几率是归一化为1的。因此，波函数乘上一个常数因子后所描述的状态并不改变，这常数可以是实数、复数或相因子 $e^{i\phi}$ 等；可是，光波和机械波函数乘上一个常数后，状态就改变了。值得注意的是，虽然在一定状态下，某力学量取值几率仅决定于 $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ 的相对大小，但是模相等的两个状态不一定是相同的状态，例如， $f(r, \theta)e^{i\phi}$ 与 $f(r, \theta)e^{-i\phi}$ 所描述的就是不同状态。

同样一个状态，当采用不同的坐标系时，波函数的表达形式也不同，但不同形式的波函数间存在一定的联系。

二、力学量的性质及其测量

公设二， 微观体系的每一个可观测力学量都对应于一个**线性厄米算符**，这是微观体系力学量一个最基本的性质。算符是指某种运算符号，如 $\hat{O}\varphi_1(x) = \varphi_2(x)$ ，若两个算符分别作用在某一个任意的品优波函数上，其结果相等，即称此两算符相等。同时具备以下两个条件的算符**定义**为线性厄米算符：

$$\left\{ \begin{array}{l} (1) \text{线性: } \mathbf{O}[c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x)] = c_1\mathbf{O}\psi_1(x) + c_2\mathbf{O}\psi_2(x); \\ (2) \text{厄米性: } \int \psi_1^*(x)\mathbf{O}\psi_2(x)dx = \int \psi_2(x)\mathbf{O}^*\psi_1^*(x)dx. \end{array} \right.$$

(1.1-1)

式中, $\mathbf{O}$ 表示算符, x 表示自变量的全体, $*$ 号表示复数共轭(即打 $*$ 后,原函数中的 i 变为 $-i$), $\psi(x)$ 为任意波函数。

可以证明,坐标(如 x)和动量(如 P_x)所对应的算符是线性厄米算符。坐标 x 的算符就是 x 自身;动量 P_x 的算符为 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 。可以认为,动量算符是这样得来的:具有确定动量的自由粒子德布罗意波(不含时间部分)可以用平面波 $Ae^{ip_x x/\hbar}$ 表示,也即该平面波函数就是动量的本征态,即

$$P_x(Ae^{ip_x x/\hbar}) = P_x(Ae^{ip_x x/\hbar}),$$

由此得

$$P_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}.$$

将坐标和动量算符分别代入式(1.1-1),并考虑到波函数的品优性质,有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(x)x\psi_2(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2(x)x\psi_1^*(x)dx, \quad (\because x=x^*),$$

而

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(x)P_x\psi_2(x)dx = -i\hbar\psi_1^*(x)\psi_2(x)\Big|_{-\infty}^{\infty}$$

$$\begin{aligned}
 & +i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_2(x) \frac{\partial}{\partial x} \Psi_1^*(x) dx \\
 & = i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_2(x) \frac{\partial}{\partial x} \Psi_1^*(x) dx \\
 & = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_2(x) \hat{p}_x \Psi_1^*(x) dx,
 \end{aligned}$$

$\hat{x}$ 与 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 的线性算符性质是显而易见的。

既然,坐标和动量算符都是线性厄米的,而由这两个力学量构成的所有力学量,其算符也是由 $\hat{x}$ 和 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 构成的,

因而也是线性厄米的。

由这一公设可以得到以下几个重要推论:

(1)对任一体系进行某一力学量的测量时,只能得到本征值 g_i ,并由下列本征方程给出

$$\hat{G}\Psi_i(x) = g_i\Psi_i(x) \quad (1.1-2)$$

公设二把力学量的测量与算符的本征值问题联系起来。算符作用于某函数得到常数乘该函数,这就是所谓**本征方程**,该常数即为本**本征值**,相应的函数称为**本征函数**;本征值是与测量得到力学量的确定值一致的。

显然,如果体系处在本征态 $\Psi_i(x)$,则对力学量 $\hat{G}$ 所进行的每次测量均得到 g_i 这一确定值;如果体系处在非本征态,则每次对 $\hat{G}$ 的测量不可能都得到一个 g_i ,因而无法用式(1.1-2)表达,但对某一次的测量而言,则一定是得到确定的数值,如 g_i ,但 g_i 不一定等于 g_i 。

(2)厄米算符及其本征函数有如下主要性质:

①厄米算符的本征值为实数;

②同一厄米算符属于不同本征值的本征函数正交, 即

$$\int \Psi_n^*(x) \Psi_m(x) dx = 0; \quad (m \neq n)$$

③任一力学量算符的本征函数系均构成一个完全集合。所谓**完全集合**, 指的是任何函数均可向该函数系展开。

由式(1.1—2)及厄米算符的定义, 读者不难自行证明①、②两个性质; 性质③的一般证明还有困难, 但是, 当本征函数取足够多时, 它将以足够的精确度逼近真实的完全集合, 这一点是确信无疑的。应当提及的是, 相同本征值的不同本征函数, 即所谓简并态, 仍可以用线性组合的办法, 使其正交化。这种线性组合显然是允许的, 因为属于同一本征值的不同本征函数的任意线性组合还是这个本征值的本征函数。例如, 简并态本征方程为

$$A\Psi_{ni} = a_n \Psi_{ni}, \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (1.1-3)$$

取这 k 个简并函数的线性组合

$$\Phi_n = c_1 \Psi_{n1} + c_2 \Psi_{n2} + \dots + c_k \Psi_{nk}, \quad (1.1-4)$$

则有

$$\begin{aligned} A\Phi_n &= A[c_1 \Psi_{n1} + c_2 \Psi_{n2} + \dots + c_k \Psi_{nk}] \\ &= c_1 A\Psi_{n1} + c_2 A\Psi_{n2} + \dots + c_k A\Psi_{nk} \\ &= a_n [c_1 \Psi_{n1} + c_2 \Psi_{n2} + \dots + c_k \Psi_{nk}] \\ &= a_n \Phi_n \end{aligned} \quad (1.1-5)$$

(3)体系的力学量算符之间是否对易, 决定了它们是否有共同的本征函数系, 也即这些力学量是否可以同时测得准确值。这一推论可归结为以下两条定理。

定理一 如果算符 L 和 M 对易, 则它们必有共同的本