

高等院校选用教材系列

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

高等院校选用教材系列

量子化学

基本原理和从头计算法 (中册)

徐光宪 黎乐民 王德民



科学出版社

徐光宪 黎乐民 王德民 陈敏伯

量子化学

基本原理和从头计算法
(下 册)

科学出版社

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

2001

量 子 化 学
基本原理和从头计算法
(中册)

徐光宪 黎乐民 王德民

科 学 出 版 社

2001

量子化学

基本原理和从头算法

(下 册)

徐光宪 黎乐民 王德民 陈敏伯

科学出版社

1989

内 容 简 介

全书分三册出版。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,Rootaan-Hartree-Fock 自洽场分子轨道理论,组态叠加和其它电子相关能的算法,从头计算法的应用等。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、大学高年级学生做教材,也可供教师和科研技术人员参考。

量 子 化 学

基本原理和从头算法

(上册)

徐光宪 黎乐民

责任编辑 杨淑兰

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

北京双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1980年10月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

2001年1月第五次印刷 印张: 16 1/4

印数: 22 521—25 520 字数: 423 000

ISBN 7-03-007472-6/○·1115

定价: 28.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换<环伟>)

内 容 简 介

本书是《量子化学——基本原理和从头算法》中册,内容共八章。第九、十两章讨论量子化学积分的计算方法,是以后各章的数学准备。第十一、十二两章讨论原子结构的多重态理论和自洽场计算方法。第十三、十四两章讨论分子的自洽场计算方法和电子相关问题。以上六章包括了量子化学从头算法的主要内容。第十五、十六两章介绍近似计算方法中的模型势方法和自洽场 X_α 方法。其它半经验的分子轨道理论,因已有专书,不再赘述。本书下册将进一步讨论量子化学的进展和某些专题。

本书上、中两册可作为研究生开设的中级量子化学的教材或参考书,也可供量子化学和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。

量 子 化 学 基本原理和从头算法 (中册)

徐光宪 黎乐民 王德民

责任编辑 杨淑兰

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

北京双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1985年5月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2001年1月第三次印刷 印张:18 3/8

印数:9 701—12 700 字数:482 000

ISBN 7-03-007473-4/O · 1116

定价:30.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换<环伟>)

内 容 简 介

本书是《量子化学——基本原理和从头算法》的下册，内容共八章，第十七章介绍二次量子化方法，为以下几章提供必要的准备知识。第十八、十九两章详细介绍格林函数方法的原理及其某些应用。第二十、二十一两章介绍置换群的表示和线性变换群的整式表示。第二十二章介绍李群、李代数的基础知识、表示理论以及在化学和物理中的一些应用。第二十三、二十四两章简要介绍量子散射理论。

本书是供量子化学研究生提高理论方法水平的教材和参考书，也可供量子化学和其它有关专业的研究生、高年级大学生、教师和基础科学研究人员参考。

量 子 化 学

基本原理和从头算法

(下册)

徐光宪 黎乐民 王德民 陈敏伯

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京东黄城根北街16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

*

1989年5月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1989年5月第一次印刷 印张：19 3/4

印数：平 1—1420 插页：插 2

插 1—820 字数：522,000

ISBN 7-03-000613-5/O·157(平)

ISBN 7-03-000619-4/O·162(精)

平 装 15.70 元

定价：布脊精装 17.40 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。

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
§ 1.4 行列式求值和矩阵求逆	19
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
§ 1.5 线性代数方程组求解	34
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
§ 1.6 本征值和本征矢量的计算	40
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
§ 1.7 线性变换	52
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
第二章 量子力学基础	68
§ 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 δ 函数	100
13. 动量的本征函数的归一化	103
14. Heaviside 阶梯函数和 δ 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
第三章 简单体系的精确解	143
§ 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
第四章 氢原子和类氢离子	184
§ 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. Φ 方程之解	191
9. Θ 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