

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

# 量子化学

## 基本原理和从头算法

(中册)

徐光宪 黎乐民 王德民

科学出版社

2001

## 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  $X_{\alpha}$  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〉)

# 目 录

|   |     |
|---|-----|
| <b>第九章 量子化学积分(一) Slater 函数</b> .....                | 505 |
| § 9.1 引言 .....                                      | 505 |
| § 9.2 正交曲线坐标系 .....                                 | 507 |
| 1. 矢量微分算符 .....                                     | 507 |
| 2. Laplace 算符 $\nabla^2$ 在球坐标系的表达式 .....            | 508 |
| 3. 广义坐标系 .....                                      | 512 |
| 4. Laplace 算符在正交广义坐标系的表达式 .....                     | 515 |
| 5. 椭圆坐标系 .....                                      | 517 |
| 6. 圆柱坐标系中的 $\nabla^2$ .....                         | 520 |
| § 9.3 $\frac{1}{r_{12}}$ 的展开式 .....                 | 521 |
| 1. $\frac{1}{r_{12}}$ 在球坐标系的展开式 .....               | 521 |
| 2. $\frac{1}{r_{12}}$ 在椭圆坐标系中的展开式 (Neumann展开) ..... | 526 |
| § 9.4 某些有用的定积分 .....                                | 528 |
| 1. $A_n$ 和 $B_n$ 积分 .....                           | 528 |
| 2. $C_n, D_n, F_n$ 和 $G_n$ 积分 .....                 | 529 |
| 3. $S_n^0(p, q, n)$ 函数 .....                        | 530 |
| § 9.5 单中心积分 .....                                   | 530 |
| 1. 动能积分 .....                                       | 530 |
| 2. 电子-核吸引能积分 .....                                  | 534 |
| 3. 单中心电子-电子相互作用能积分 .....                            | 534 |
| § 9.6 双中心积分 .....                                   | 543 |
| 1. 重叠积分 .....                                       | 544 |
| 2. 动能积分 .....                                       | 548 |
| 3. 电子-核吸引能积分 .....                                  | 549 |
| 4. 电子-电子相互作用能积分 .....                               | 549 |

|   |            |
|---|------------|
| 参考文献 .....  | 552        |
| 习题 .....  | 552        |
| <b>第十章 量子化学积分(二) Gauss 函数</b> .....                   | <b>555</b> |
| § 10.1 Gauss 函数 .....                                 | 555        |
| 1. 未归一化的 Gauss 函数 (GTO) .....                         | 555        |
| 2. 归一化 GTO .....                                      | 556        |
| § 10.2 用 GTO 拟合 STO .....                             | 557        |
| 1. STO 指数标准化 .....                                    | 557        |
| 2. 用 GTO 拟合标准化 STO .....                              | 558        |
| 3. 用 GTO 拟合非标准化 STO .....                             | 562        |
| § 10.3 $\Gamma$ 函数及有关定积分 .....                        | 562        |
| 1. $\Gamma$ 函数 .....                                  | 562        |
| 2. 半整数 $\Gamma$ 函数——包含 $\exp(-ax^2)$ 的积分 .....        | 563        |
| 3. 包含 $\exp(-ax^2 - bx)$ 的积分 .....                    | 565        |
| § 10.4 GTO 乘积定理 .....                                 | 567        |
| 1. $1s$ 型乘积定理 .....                                   | 567        |
| 2. 广义 GTO 乘积定理 .....                                  | 569        |
| § 10.5 GTO 的归一化 .....                                 | 569        |
| § 10.6 重叠积分 .....                                     | 570        |
| 1. $1s$ 型重叠积分 $\langle ar_A   br_B \rangle$ 的求值 ..... | 570        |
| 2. 重叠积分的一般公式 .....                                    | 571        |
| 3. 归一化 GIO 的重叠积分 .....                                | 573        |
| § 10.7 动能积分 .....                                     | 574        |
| 1. GTO 的微商 .....                                      | 574        |
| 2. 动能积分公式 .....                                       | 574        |
| 3. 动能积分特例 .....                                       | 576        |
| § 10.8 不完全 $\Gamma$ 函数 $F_m(\omega)$ .....            | 576        |
| 1. 定义 .....   | 576        |
| 2. 递推关系 .....   | 577        |
| 3. $F_m(\omega)$ 的幂级数形式 .....                         | 580        |
| 4. $F_m(\omega)$ 的 Padé 近似表示式 .....                   | 580        |
| 5. $F_m(\omega)$ 的微商公式 .....                          | 581        |

|             |  |            |
|-------------|--|------------|
| § 10.9      | $1s$ 型电子-核吸引能积分 .....                      | 581        |
| § 10.10     | $1s$ 型电子排斥能积分 .....                        | 584        |
| § 10.11     | 广义 GTO 的势能积分 .....                         | 589        |
|             | 1. 广义 GTO 的递推公式 .....                      | 589        |
|             | 2. 电子-核吸引能积分 .....                         | 590        |
|             | 3. 电子排斥能积分 .....                           | 592        |
|             | 参考文献 .....                                 | 592        |
|             | 习题 .....                                   | 592        |
| <b>第十一章</b> | <b>原子结构的多重态理论</b> .....                    | <b>594</b> |
| § 11.1      | 全同粒子体系的交换对称性和 Pauli 原理 .....               | 594        |
|             | 1. 量子力学的多体问题 .....                         | 594        |
|             | 2. 全同粒子的交换对称性 .....                        | 594        |
|             | 3. 体系状态的对称性守恒, Pauli 原理 .....              | 595        |
|             | 4. 轨道近似, Slater 行列式 .....                  | 597        |
| § 11.2      | 多电子原子的结构 .....                             | 599        |
|             | 1. Schrödinger 方程 .....                    | 599        |
|             | 2. 无微扰态、中心场近似和自旋轨道 .....                   | 600        |
|             | 3. 零级近似波函数 .....                           | 602        |
|             | 4. 电子组态 .....                              | 603        |
|             | 5. 一级近似波函数 .....                           | 605        |
|             | 6. $L$ - $S$ 偶合 .....                      | 606        |
| § 11.3      | 谱项及属于谱项的波函数 .....                          | 609        |
|             | 1. 谱项的推算 .....                             | 609        |
|             | 2. 各种组态的谱项 .....                           | 613        |
|             | 3. 属于谱项的波函数 $\Psi(LM_LSM_S)$ .....         | 615        |
|             | 4. 阶梯算符公式的推导 .....                         | 616        |
|             | 5. $d^2$ 组态各谱项的 $\Psi(LM_LSM_S)$ 的推导 ..... | 618        |
|             | 6. 投影算符法推导 $\Psi(LM_LSM_S)$ .....          | 622        |
| § 11.4      | 谱项的能量 .....                                | 627        |
|             | 1. Slater 行列式波函数的矩阵元 .....                 | 627        |
|             | 2. 原子的能量矩阵元 .....                          | 632        |
|             | 3. 谱项的能量 .....                             | 634        |

|  |            |
|--|------------|
| 4. 已充满壳层的作用和互补组态的能量 .....                  | 637        |
| 5. 组态平均能量 .....                            | 643        |
| 6. Slater 积分的实验拟合 .....                    | 653        |
| <b>§ 11.5 磁相互作用</b> .....                  | <b>655</b> |
| 1. 考虑旋-轨耦合的氢原子 .....                       | 655        |
| 2. 多电子原子中的磁相互作用 .....                      | 659        |
| 3. $i-j$ 耦合 .....                          | 663        |
| 4. Zeeman 效应 .....                         | 667        |
| 5. 原子光谱的指认 .....                           | 671        |
| 参考文献 .....                                 | 673        |
| 习题 .....                                   | 674        |
| <b>第十二章 原子结构的自洽场计算</b> .....               | <b>678</b> |
| <b>§ 12.1 闭壳层组态的 Hartree-Fock 方程</b> ..... | <b>678</b> |
| 1. 自洽场近似和 Hartree 方程 .....                 | 678        |
| 2. 闭壳层组态的 Hartree-Fock 方程的变分推导 .....       | 681        |
| 3. Hartree-Fock 方程的一些性质 .....              | 687        |
| 4. Koopmans 定理 .....                       | 692        |
| 5. Brillouin 定理 .....                      | 696        |
| <b>§ 12.2 开壳层组态的 Hartree-Fock 方法</b> ..... | <b>698</b> |
| 1. 自旋非限制的 Hartree-Fock 方法 .....            | 698        |
| 2. 限制的 Hartree-Fock 方法 .....               | 700        |
| <b>§ 12.3 径向 Hartree-Fock 方程</b> .....     | <b>707</b> |
| 1. 原子的 Hartree-Fock 计算 .....               | 707        |
| 2. 超 Hartree-Fock 方法 .....                 | 711        |
| <b>§ 12.4 径向 Hartree-Fock 方程的求解</b> .....  | <b>715</b> |
| 1. 径向 Hartree-Fock 方程的性态 .....             | 715        |
| 2. 数值方法 .....                              | 719        |
| 3. 齐次方程的数值解法 .....                         | 723        |
| 4. 径向 Hartree-Fock 方程的数值解法 .....           | 736        |
| 5. 径向 Hartree-Fock 方程的分析解法 .....           | 743        |
| 参考文献 .....                                 | 746        |
| 习题 .....                                   | 747        |

|   |     |
|---|-----|
| <b>第十三章 分子的自洽场计算</b> .....                  | 749 |
| § 13.1 分子电子结构概述 .....                       | 749 |
| 1. Born-Oppenheimer 近似与单粒子近似 .....          | 749 |
| 2. 分子的多重态和谱项 .....                          | 751 |
| 3. 分子谱项的能量和波函数 .....                        | 757 |
| § 13.2 分子轨道的自洽场方程 .....                     | 760 |
| 1. LCAO-MO 近似 .....                         | 760 |
| 2. 闭壳层组态的 Hartree-Fock-Roothaan 方程 .....    | 762 |
| 3. 开壳层组态的限制的 Hartree-Fock-Roothaan 方程 ..... | 767 |
| 4. 非限制的 Hartree-Fock-Roothaan 方程 .....      | 770 |
| 5. 自旋态的纯化 .....                             | 772 |
| § 13.3 计算过程和结果的解释 .....                     | 775 |
| 1. 自洽场计算过程 .....                            | 775 |
| 2. 一个具体的例子——氮的自洽场计算 .....                   | 778 |
| 3. 电离能和激发能 .....                            | 786 |
| 4. 电荷密度分布 .....                             | 789 |
| 5. 布居数分析 .....                              | 793 |
| § 13.4 实际计算中的一些问题 .....                     | 802 |
| 1. 基函数的选择 .....                             | 802 |
| 2. 分子积分的存贮和使用 .....                         | 819 |
| 3. 本征值方程的求解 .....                           | 825 |
| 4. 收敛问题 .....                               | 833 |
| § 13.5 对称性的利用 .....                         | 837 |
| 1. 简化分子积分的计算 .....                          | 837 |
| 2. 节省内存 .....                               | 844 |
| 3. 简化久期方程的求解 .....                          | 846 |
| § 13.6 定域分子轨道 .....                         | 849 |
| 1. 正则(离域)分子轨道与定域分子轨道的等价性 .....              | 849 |
| 2. 定域准则 .....                               | 852 |
| 3. 直接求自洽场定域轨道的方法 .....                      | 860 |
| 4. 浮动球 Gauss 函数法和分子片法 .....                 | 862 |
| 参考文献 .....                                  | 864 |



|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 习题 .....                      | 866 |
| <b>第十四章 电子相关问题</b> .....      | 869 |
| § 14.1 电子相关作用 .....           | 869 |
| 1. 物理图象 .....                 | 869 |
| 2. 电子相关能 .....                | 871 |
| § 14.2 组态相互作用 .....           | 874 |
| 1. 波函数的组态展开 .....             | 874 |
| 2. 非动态相关能的计算, 多组态自洽场方法 .....  | 877 |
| 3. 波函数的歧点条件 .....             | 883 |
| 4. 动态相关能的计算 .....             | 885 |
| § 14.3 组态相互作用计算中的一些具体问题 ..... | 889 |
| 1. 概述 .....                   | 889 |
| 2. 基组选择 .....                 | 890 |
| 3. 分子轨道基组的选择 .....            | 891 |
| 4. 组态函数的选择 .....              | 893 |
| 5. 分子积分的计算和变换 .....           | 896 |
| 6. 构成有正确对称性的组态函数 .....        | 898 |
| 7. Hamilton 矩阵元的计算 .....      | 904 |
| 8. Hamilton 矩阵的对角化 .....      | 909 |
| 9. 大小一致性问题 .....              | 912 |
| § 14.4 约化密度矩阵和自然轨道 .....      | 914 |
| 1. 约化密度矩阵 .....               | 914 |
| 2. CI 波函数的密度矩阵 .....          | 919 |
| 3. 自然轨道 .....                 | 926 |
| 4. 近似自然轨道 .....               | 936 |
| § 14.5 电子对相关理论 .....          | 938 |
| 1. 波函数的相关簇展开 .....            | 938 |
| 2. 电子对相关 .....                | 941 |
| 3. 独立电子对近似 .....              | 947 |
| 4. 准自然轨道 .....                | 951 |
| 5. 偶合电子对近似 .....              | 957 |
| § 14.6 微扰理论方法 .....           | 962 |

|                                     |      |
|-------------------------------------|------|
| 1. 多体微扰理论                           | 962  |
| 2. 图解方法                             | 968  |
| 3. Brueckner-Goldstone 定理           | 974  |
| 4. 对部分高级项求和与微扰-变分方法                 | 982  |
| 5. 各种理论方法的比较                        | 986  |
| § 14.7 显含电子相关坐标的波函数                 | 990  |
| 1. 相关坐标波函数法                         | 990  |
| 2. 超相关方法                            | 991  |
| 3. 相关孔方法                            | 1001 |
| § 14.8 计算相关能的近似方法                   | 1004 |
| 1. 过程相关能不变的条件                       | 1004 |
| 2. 相关能的加和性                          | 1005 |
| 3. 密度函数方法                           | 1006 |
| 参考文献                                | 1007 |
| 习题                                  | 1010 |
| <b>第十五章 模型势方法</b>                   | 1013 |
| § 15.1 原子体系                         | 1014 |
| § 15.2 分子体系                         | 1027 |
| 参考文献                                | 1032 |
| <b>第十六章 自洽场 <math>X_c</math> 方法</b> | 1033 |
| § 16.1 第一类 Bessel 函数                | 1034 |
| 1. Bessel 微分方程和第一类 Bessel 函数        | 1034 |
| 2. 整数阶的 Bessel 函数                   | 1035 |
| 3. 半奇数阶的 Bessel 函数                  | 1036 |
| 4. Bessel 函数的递推关系                   | 1037 |
| 5. Bessel 函数的生成函数                   | 1037 |
| 6. 加法公式                             | 1037 |
| 7. Bessel 函数的积分表达式                  | 1038 |
| 8. 渐近表达式                            | 1038 |
| § 16.2 第二类 Bessel 函数 (Neumann 函数)   | 1039 |
| 1. 定义                               | 1039 |

|  |      |
|--|------|
| 2. 渐近表达式 .....   | 1042 |
| § 16.3 第三类 Bessel 函数 (Hankel 函数) .....   | 1043 |
| 1. 定义 .....  | 1043 |
| 2. 渐近表达式 .....   | 1044 |
| § 16.4 四类 Bessel 函数的递推公式 .....   | 1045 |
| § 16.5 变型 Bessel 函数 .....  | 1046 |
| 1. 定义 .....  | 1046 |
| 2. 渐近表达式 .....   | 1049 |
| § 16.6 球 Bessel 函数 .....   | 1050 |
| 1. 定义 .....  | 1050 |
| 2. 变型球 Bessel 函数 .....   | 1052 |
| 3. 递推公式 .....  | 1053 |
| § 16.7 平面波的展开及有关展开公式 .....   | 1053 |
| 1. 实球函数 .....  | 1053 |
| 2. 平面波 $e^{ik \cdot r}$ 展开为球面波的叠加 .....  | 1055 |
| 3. $j_l(k \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 )$ 的展开 .....                                       | 1057 |
| 4. $i_l(k \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 )Y_L(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ 的展开 .....       | 1059 |
| § 16.8 球面波的展开及有关展开公式 .....   | 1059 |
| 1. 球面波 $\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik_2 r_2}}{ \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 }$ 的展开 .....     | 1059 |
| 2. $K_l^{(1)}(k \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 )Y_L(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ 的展开 ..... | 1061 |
| 3. $n_l(k \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 )Y_L(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ 的展开 .....       | 1062 |
| § 16.9 $X_\alpha$ 方程 .....   | 1062 |
| 1. 交换能的统计平均 .....  | 1062 |
| 2. 多重散射 $X_\alpha$ 方法与圆球分区近似 .....   | 1064 |
| § 16.10 $X_\alpha$ 方程的解 .....  | 1065 |
| 1. I 区——原子内区 .....   | 1066 |
| 2. III 区——分子外区 .....   | 1066 |
| 3. II 区——原子间区 .....  | 1067 |
| § 16.11 各区波函数的连接 .....   | 1068 |
| 1. $\epsilon < V_{II}$ 情况 .....  | 1068 |
| 2. $\epsilon > V_{II}$ 情况 .....  | 1072 |

|                        |      |
|------------------------|------|
| 3. $\alpha$ 值的确定 ..... | 1073 |
| § 16.12 过渡态方法.....     | 1075 |
| 1. 电离能的计算.....         | 1075 |
| 2. 光谱的计算.....          | 1076 |
| 参考文献.....              | 1078 |

## 第九章 量子化学积分(一) Slater 函数

### § 9.1 引 言

在量子化学的变分法、微扰法和自洽场法处理中,在波函数的归一化过程中,以及在求物理量  $G$  的平均值  $\bar{G}$  和矩阵元  $G_{ij}$  时,我们都要遇到许多特殊积分的求值问题。这些在量子化学中常见的积分叫做量子化学积分,也叫做分子积分。量子化学积分中最重要的是 Hamilton 算符的矩阵元  $H_{ij}$

$$H_{ij} \equiv \langle i | \hat{H} | j \rangle \equiv \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \quad (9.1-1)$$

Hamilton 算符由动能算符、核和电子的吸引势能算符以及电子与电子的排斥势能算符组成,因此  $H_{ij}$  可分为三部分。

(1) 动能积分  $T_{ij}$

$$\begin{aligned} T_{ij} &\equiv \langle i | \hat{T} | j \rangle \equiv \left\langle i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| j \right\rangle \\ &\equiv \int \phi_i^* \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_j d\tau \end{aligned} \quad (9.1-2)$$

(2) 核吸引能积分  $V_{ij}$

$$\begin{aligned} V_{ij} &\equiv \langle i | \hat{V} | j \rangle \equiv \left\langle i \left| \frac{Z_A}{r_A} \right| j \right\rangle \\ &\equiv \int \phi_i^* \frac{Z_A}{r_A} \phi_j d\tau \end{aligned} \quad (9.1-3)$$

(3) 电子排斥能积分  $(ij|kl)$

$$\begin{aligned} (ij|kl) &\equiv \left\langle ik \left| \frac{1}{r_{12}} \right| jl \right\rangle \\ &= \int \phi_i^*(1) \phi_k^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_l(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (9.1-4)$$

动能积分和核吸引能积分是包含一个电子的积分,称为单电

子积分。电子排斥能积分是两个电子间的排斥能积分，叫做双电子积分。

根据波函数坐标中心的不同，量子化学积分还可分为单中心、双中心、三中心和四中心积分四类。

### (1) 单中心积分

$$T_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_A) \nabla \phi_j(\mathbf{r}_A) d\tau \quad (9.1-5)$$

$$V_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_A) \frac{Z_A}{r_A} \phi_j(\mathbf{r}_A) d\tau \quad (9.1-6)$$

$$(ij|kl) = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_{A1}) \phi_k^*(\mathbf{r}_{A2}) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_{A1}) \phi_l(\mathbf{r}_{A2}) d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.1-7)$$

### (2) 双中心积分

$$T_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_A) \hat{\mathbf{T}} \phi_j(\mathbf{r}_B) d\tau \quad (9.1-8)$$

$$V_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_A) \frac{Z_A}{r_A} \phi_j(\mathbf{r}_B) d\tau \quad (9.1-9)$$

$$(ij|kl) = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_{A1}) \phi_k^*(\mathbf{r}_{B2}) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_{A1}) \phi_l(\mathbf{r}_{B2}) d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.1-10)$$

### (3) 三中心积分

$$V_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_A) \frac{Z_C}{r_C} \phi_j(\mathbf{r}_B) d\tau \quad (9.1-11)$$

$$(ij|kl) = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_{A1}) \phi_k^*(\mathbf{r}_{B2}) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_{A1}) \phi_l(\mathbf{r}_{C3}) d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.1-12)$$

### (4) 四中心积分

$$(ij|kl) = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_{A1}) \phi_k^*(\mathbf{r}_{B2}) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_{C1}) \phi_l(\mathbf{r}_{D2}) d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.1-13)$$

对上述积分求值时，首先要选择坐标系。对于单中心积分，通常采用球坐标系。对于双中心积分通常采用椭圆坐标系或双中心坐标系。因此在本章的 § 9.2 中先讨论正交曲线坐标系。

在计算电子排斥能积分时，要遇到  $\frac{1}{r_{12}}$  的展开问题，因此在

§ 9.3 中介绍  $\frac{1}{r_{12}}$  的展开。在 § 9.4 中我们总结了某些在量子化学中有用的定积分。在 § 9.5 和 § 9.6 中分别讨论以 Slater 函数为基组的单中心和双中心积分。至于多中心积分通常用 Gauss 函数来求值，见第十章。

## § 9.2 正交曲线坐标系

### 1. 矢量微分算符

定义矢量微分算符  $\nabla$  为

$$\nabla \equiv \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (9.2-1)$$

当  $\nabla$  作用于某一标量函数  $\phi$  时，得到下列矢量：

$$\nabla \phi \equiv \text{grad} \phi = \mathbf{i} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (9.2-2)$$

$\nabla \phi$  称为  $\phi$  的梯度。

矢量微分算符  $\nabla$  和矢量  $\mathbf{A}$  的标量积称为  $\mathbf{A}$  的散度，以  $\text{div} \mathbf{A}$  表示之，即

$$\text{div} \mathbf{A} \equiv \nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \quad (9.2-3)$$

矢量微分算符  $\nabla$  和矢量  $\mathbf{A}$  的矢量积称为  $\mathbf{A}$  的旋度，以  $\text{curl} \mathbf{A}$  表示之，即

$$\text{curl} \mathbf{A} \equiv \nabla \times \mathbf{A} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix} \quad (9.2-4)$$

$\phi$  的梯度的散度为

$$\begin{aligned} \text{div}(\text{grad} \phi) &\equiv \nabla \cdot \nabla \phi \equiv \nabla^2 \phi \\ &= \left( \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) \left( \mathbf{i} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \\ &= \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (9.2-5)$$

式中  $\nabla^2$  也称为 Laplace 算符, 它等于

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (9.2-6)$$

2. Laplace 算符  $\nabla^2$  在球坐标系的表达式

在直角坐标系中

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \quad (9.2-7)$$

变换为球坐标系

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (9.2-8)$$

逆变换为

$$\left. \begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \\ \tan \theta &= \sqrt{x^2 + y^2}/z \\ \tan \phi &= y/x \end{aligned} \right\} \quad (9.2-9)$$

偏导数的运算规则为

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (9.2-10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial^2 r}{\partial x^2} + \frac{\partial r}{\partial x} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta \partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta \partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \\ &\quad \times \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi \partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi \partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \quad (9.2-11) \end{aligned}$$

同样可得  $\frac{\partial \psi}{\partial y}$ ,  $\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}$ ;  $\frac{\partial \psi}{\partial z}$ ,  $\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$  的类似关系式。



利用上述公式,可得

$$\begin{aligned}
 \nabla^2 \psi &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \\
 &= \left[ \left( \frac{\partial r}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial r}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial r}{\partial z} \right)^2 \right] \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \\
 &\quad + \left[ \frac{\partial^2 r}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 r}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 r}{\partial z^2} \right] \frac{\partial \psi}{\partial r} \\
 &\quad + \left[ \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \right] \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} \\
 &\quad + \left[ \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right] \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \\
 &\quad + \left[ \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 \right] \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \\
 &\quad + \left[ \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right] \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \\
 &\quad + 2 \left( \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \theta} \\
 &\quad + 2 \left( \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \phi} \\
 &\quad + 2 \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta \partial \phi}
 \end{aligned} \tag{9.2-12}$$

(9.2-12)式中交错项均为零,即

$$\left( \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) = 0$$

$$\left( \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) = 0$$

$$\left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) = 0$$

微分(9.2-9)式的第一式,可得