

量子化学入门

H

$$H\psi = E\psi$$

量子化学入门

蒋寅宾 编

浙江科学技术出版社

责任编辑 吕粹芳

封面设计 孙亚伟

量子化学入门

蒋家俊 编

浙江科学技术出版社出版

浙江印校印刷 浙江新华印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

开本 787×1092 1/32 印张 11 字数 250,000

1986年5月第一版

1986年5月第一次印刷

印数 1—3,040

统一书号: 7221·89

定 价: 2.30 元

前 言

结构化学中，讲到原子、分子结构时，例如类氢离子薛定谔方程的解、价键法对氢分子的计算、分子轨道法对氢分子离子和苯分子的处理、晶体场分裂能、络合物的分子轨道理论以及光谱选律等，由于学时的限制，这些量子化学问题不能深入讨论。因此很多学生希望从量子化学的入门书中，对这些问题得到较深的了解。另一方面，已经从事化学工作的某些同志，也想从一本量子化学通俗读物中得到有关的基础知识，为进一步学习量子化学的专著打下基础。这两方面的需要，促使编者编写此书。为适合初学者的需要，书中避免较深的数学方法，必要的运算，一般有详细步骤。然而由于编者水平有限，缺点、错误在所难免，敬请专家、读者多加指正。

唐敖庆教授，在百忙中，对本书部分章节如何编写提出过宝贵意见，在此表示衷心感谢。

编 者

目 录

第一章 量子力学基础

§ 1.1 波粒二象性	(1)
§ 1.2 体系的状态和波函数	(2)
§ 1.3 算符及其性质	(8)
一、算符的运算规则	(8)
二、算符的本征值和本征函数	(10)
三、线性算符	(11)
四、厄米算符	(11)
§ 1.4 算符与力学量	(14)
§ 1.5 薛定谔方程与状态迭加	(15)
§ 1.6 厄米算符本征函数的性质	(20)
§ 1.7 波函数的展开	(23)
§ 1.8 力学量的平均值	(26)
§ 1.9 算符对易的量子力学意义, 测不准关系	(29)
习题	(33)

第二章 简单体系的精确解

§ 2.1 一维势箱	(34)
§ 2.2 类氢离子的角度函数	(39)
一、变量分离	(39)
二、 Φ 方程的解	(42)
三、联属勒让德多项式和球谐函数	(44)
§ 2.3 类氢原子的径向函数	(57)

§ 2.4 轨道角动量.....	(67)
§ 2.5 刚性转子.....	(73)
§ 2.6 谐振子.....	(75)
习题	(82)

第三章 矩 阵 初 步

§ 3.1 矩阵.....	(84)
§ 3.2 矢量和矩阵的关系.....	(91)
§ 3.3 本征值和本征矢.....	(93)
§ 3.4 矩阵与量子力学.....	(97)
习题	(104)

第四章 近 似 方 法

§ 4.1 变分法.....	(105)
一、变分法大意	(105)
二、变分原理	(106)
三、线性变分法	(108)
四、应用举例	(111)
§ 4.2 微扰法.....	(113)
一、运用微扰法的条件	(113)
二、定态微扰理论	(114)
三、应用举例	(120)
习题	(122)

第五章 多 电 子 原 子

§ 5.1 氢原子和中心力场近似.....	(123)
§ 5.2 电子自旋.....	(130)

§ 5.3 行列式波函数·····	(132)
§ 5.4 自洽场 (SCF) 方法介绍 ·····	(135)
§ 5.5 多电子原子的角动量·····	(145)
习题 ·····	(153)

第六章 对 称 性

§ 6.1 对称元素和对称操作·····	(155)
一、旋转轴 C_n ·····	(155)
二、对称面 σ ·····	(156)
三、对称中心 i ·····	(156)
四、象转轴 S_n ·····	(156)
§ 6.2 群的基本概念·····	(158)
一、群的定义 ·····	(158)
二、乘法表 ·····	(159)
三、生成元素和子群 ·····	(162)
四、共轭元素和类 ·····	(162)
五、同构和同态 ·····	(166)
六、群的直接乘积 ·····	(167)
§ 6.3 点群·····	(167)
一、 C_n 点群 ·····	(167)
二、 C_{nv} 点群·····	(168)
三、 C_{nh} 点群·····	(168)
四、 S_n 点群 ·····	(169)
五、 D_n 点群 ·····	(170)
六、 D_{nh} 点群·····	(171)
七、 D_{nd} 点群 ·····	(172)
八、 T_d 和 T 、 T_h 点群 ·····	(173)
九、 O 和 O_h 点群 ·····	(174)
§ 6.4 群的表示 ·····	(176)

一、 C_{3v} 的表示	(176)
二、可约和不可约表示的特征标	(182)
三、特征标	(182)
四、不等价表示和特征标的几个性质	(183)
五、循环群的表示	(186)
§ 6.5 对称性与量子化学	(189)
一、波函数作为不可约表示的基	(189)
二、特征标投影算符	(191)
三、对称性与积分	(193)
习题	(197)

第七章 分子轨道理论

§ 7.1 玻恩-奥本海默近似	(198)
§ 7.2 氢分子离子	(201)
§ 7.3 分子轨道理论	(215)
§ 7.4 同核双原子分子的相关图	(220)
§ 7.5 共轭分子	(222)
§ 7.6 分子轨道对称守恒原理	(237)
§ 7.7 自洽场方法简介	(240)
习题	(247)

第八章 价键理论介绍

§ 8.1 海特勒-伦敦对 H_2 的处理	(248)
§ 8.2 H_2 波函数的改进	(259)
§ 8.3 杂化轨道理论	(265)
习题	(273)

第九章 配位场理论介绍

§ 9.1 d^n 组态的谱项·····	(274)
§ 9.2 自由离子谱项的波函数和能量·····	(277)
§ 9.3 d 轨道分裂·····	(278)
§ 9.4 晶体场中谱项能级的分裂·····	(289)
§ 9.5 分子轨道理论·····	(299)
习题 ·····	(307)

第十章 光谱问题

§ 10.1 微扰和跃迁 ·····	(308)
§ 10.2 选择规则 ·····	(318)
§ 10.3 分子光谱介绍 ·····	(322)
习题 ·····	(331)

附 录

I 拉普拉斯算符和轨道角动量算符的球坐标表示式 ·····	(333)
II 常见对称群的特征标表 ·····	(338)

第一章 量子力学基础

§ 1.1 波粒二象性

光究竟是粒子还是波，历史上经历了两百多年的争论。到了十九世纪发现了光的干涉衍射现象以后，光是一种波动的看法似乎是无可争辩的了。但是十九世纪末又发现了光电效应，波动说却不能给予解释。1905年爱因斯坦提出了光子学说成功地解释了光电效应。光子学说认为，光是以光速 c 传播的一束光子流，它具有一定的能量 E 和动量 P 。

$$E = h \nu, P = \frac{h}{\lambda} \quad (1.1-1)$$

在有关光的大量实验事实面前，迫使人们对光的本性的认识作出这样的结论：光既有微粒性又有波动性，称为光的二象性。 E 和 P 体现了微粒性，频率 ν 和波长 λ 体现了波动性，两者通过普朗克常数 h 联系起来。

实物微粒有没有二象性呢？1924年年轻的法国科学家德波罗依大胆预言：实物微粒也有波动性，并打出下列关系式

$$E = h \nu, \lambda = \frac{h}{m v} \quad (1.1-2)$$

(1.1-2)式称为德波罗依关系式。式中 v 是实物微粒的速度。需要指出的是，与实物微粒相联系的德波罗依波的波速 $w = \frac{c^2}{v}$ 。

1927年戴维逊和革末通过电子衍射实验证实了德波罗依波

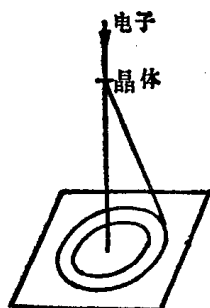


图1.1 电子衍射示意图

的存在。实验表明，具有一定速度的一束电子通过晶体粉末所产生的衍射环纹和某一波长的平面单色光（例如X光）产生的衍射行为相同（见图1.1）。

沿着 x 方向传播的平面单色光的电场或磁场强度

$$\Psi(x, t) = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1.1-3)$$

式中 λ 和 ν 为光的波长和频率。将(1.1-2)式代入(1.1-3)式，得到

$$\Psi(x, t) = A \cos \frac{2\pi}{h} (xp - Et) \quad (1.1-4)$$

写成复数形式则为

$$\Psi(x, t) = A e^{\frac{i2\pi}{h} (xp - Et)} \quad (1.1-5)$$

(1.1-4)或(1.1-5)式就是自由电子的德波罗依波的波函数表达式。

不仅电子有波动性，较重的实物微粒如质子、中子、原子、分子等也有波动性，并遵循(1.1-2)式。一切微观粒子都有波动性，因而也都有二象性。

§ 1.2 体系的状态和波函数

体系的性质称为体系的力学量。经典力学中的力学量都可写成坐标、动量和时间的函数。例如在保守场（总能量不随时间而改变）中运动的质量为 m 的一个质点，它的哈密顿函数

$$H = \frac{1}{2} m v^2 + V(r) = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + V(x, y, z) \quad (1.2-1)$$

经典力学中的质点在任一时刻的坐标和动量是可以同时测准的，因此一个质点的经典力学状态可由该时刻的坐标 x, y, z 和动量 P_x, P_y, P_z (或 v_x, v_y, v_z) 完全确定。某一时刻的坐标和动量一旦确定，这时其他力学量也就完全确定。微观粒子具有波动性，它在任一时刻的坐标和动量不能同时被确定，因而不能用经典力学的方法确定其运动状态。微观粒子的运动规律必须用量子力学来描写。

量子力学的基本原理不可能从经典力学或其他理论推导出来，正如牛顿三大定律只能从实验总结出来一样，量子力学的基本原理也是人们认识微观粒子运动规律的广泛实践过程中推测出来的，通常把它当作基本假设而提出，它的正确性是由它推得的结论和实验事实的一致性而得到证实。

微观粒子具有波动性，其运动状态可以用波函数来描写。量子力学第一个基本假设指出：对于 n 个粒子的体系，若不考虑自旋，体系的运动状态完全由波函数 $\Psi(q, t)$ 描写。 q 是空间坐标 $q_1, q_2, \dots, q_{3n}$ 的缩写。某一时刻 t , q_1 的值在 q_1 和 $q_1 + dq_1$ 之间， q_2 的值在 q_2 和 $q_2 + dq_2$ 之间， $\dots$, q_{3n} 的值在 q_{3n} 和 $q_{3n} + dq_{3n}$ 之间的几率和 $\Psi(q, t)\Psi^*(q, t)d\tau$ 成正比。

量子力学中的力学量，除沿用了在经典力学中使用过的力学量如位置，动量，角动量，能量等，还有一些新的力学量，例如自旋。从实验观测到的力学量的数值称为观测值。经典力学体系在一定状态下，各种力学量都有确定值。在微观体系中，由于二象性的缘故，一般来说，力学量的取值是统计性的。例如某一体系的任一状态 $\Psi(q, t)$ ，任意一个力学量 A 往往可以

取许多可能值（考虑取分立值的情况），这就是说，对无数个处于同一状态 $\Psi(q, t)$ 的体系，某一时刻对这些体系作力学量 A 的观测，总共测量了 N 次，其中有 N_n 次观测值是 $a_n (n=1, 2, 3, \dots)$ ，当 $N \rightarrow \infty$ 时

$$\frac{N_n}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} p(a_n)$$

任一个 $p(a_n)$ 称为力学量取值为 a_n 的几率。 $p(a_n) (n=1, 2, 3, \dots)$ 称为力学量 A 的取值几率分布。显然

$$\sum_n N_n = N, \quad \sum_n p(a_n) = 1 \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (1.2-2)$$

如果力学量 A 是取确定值 a_λ 的特殊情况，则相当于

$$p(a_\lambda) = 1, \quad p(a_n) = 0 \quad (n \neq \lambda)$$

在量子力学中我们定义：某一时刻体系的各种力学量取所有可能值的几率分布完全确定时，则称该时刻体系有确定的状态。

通过 § 1.7 的学习就会知道，一旦知道了体系的波函数，体系任一力学量的取值几率分布也都完全确定，即波函数决定了体系的状态。

下面介绍体系的 $\Psi(q, t)$ 是如何决定体系坐标力学量的取值几率分布的。

在电子衍射实验中当大量电子通过晶体粉末后可以很快的在屏上得到衍射环纹，若是控制电子的发射速度，使得电子一个接着一个的通过晶体粉末，开始只有少数电子打在屏上时，分布似乎是无规律的，但只要时间足够长，最终得到同样的衍射环纹。这说明电子的波动性是大量电子在一次实验中的统计

结果，或者是一个电子在多次相同实验中的统计结果。波函数正是为描写电子的这种统计行为而引入的。正因为如此，由体系波函数所作的种种预言，只适用于同一条件下大量同种粒子的行为或单个粒子多次重复行为。

如果用波函数 $\Phi(x, y, z, t)$ 描写大量电子通过晶体粉末后的行为或单个电子在衍射实验中的多次重复行为。按照波的概念，衍射波的强度和振幅模的平方 $|\Phi(x, y, z, t)|^2$ 成正比，屏上衍射环纹越明亮的地方衍射波的强度越大。按照粒子的概念来考察单个电子在多次重复实验中的行为，当只有少数电子落在屏上时，分布似乎是无规律的。对某个电子来说，事先无法知道它究竟落在屏上哪一点，但有一点必须肯定，电子落在衍射环纹较明亮地方的几率较大，即 $|\Phi(x, y, z, t)|^2$ 大的地方电子出现的几率大，或者说，时刻 t 时电子在点 (x, y, z) 附近出现的几率 $dp(x, y, z, t)$ 和 $|\Phi(x, y, z, t)|^2$ 成正比，当然也和点 (x, y, z) 附近小体积元 $d\tau$ 成正比

$$dp(x, y, z, t) \propto |\Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau$$

写成等式

$$dp(x, y, z, t) = c^2 |\Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau \quad (1.2-3)$$

c^2 为比例常数。

应当指出的是，在空间各点， $|c \Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau$ 给出的几率虽然比 $|\Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau$ 给出的大 c^2 倍，但是两种情况下，空间各点粒子的相对几率分布完全相同。例如某一时刻 t ，对任意两点 (x_1, y_1, z_1) 和 (x_2, y_2, z_2) ，有

$$\frac{|c \Phi(x_1, y_1, z_1, t)|^2 d\tau}{|c \Phi(x_2, y_2, z_2, t)|^2 d\tau} = \frac{|\Phi(x_1, y_1, z_1, t)|^2 d\tau}{|\Phi(x_2, y_2, z_2, t)|^2 d\tau}$$

所以， $c \Phi(x, y, z, t)$ 和 $\Phi(x, y, z, t)$ 描写了体系同一状态。

令

$$\Psi(x, y, z, t) = c \Phi(x, y, z, t)$$

(1.2-3)式变为

$$dp(x, y, z, t) = |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau \quad (1.2-4)$$

$$\frac{dp(x, y, z, t)}{d\tau} = |\Psi(x, y, z, t)|^2$$

$|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 就是某一时刻 t ，点 (x, y, z) 附近小体积元 $d\tau$ 内单位体积内找到粒子的几率，称为几率密度。这就是波函数的统计解释。

由于一个粒子在空间各点出现的几率之和为 1，故要求

$$\int |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau = 1 \quad (1.2-5)$$

(1.2-5)式称为归一化条件。满足归一化条件的 $\Psi(x, y, z, t)$ 称为归一化波函数。

用常数 $e^{i\delta}$ (δ 为实数) 乘归一化波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ ， $e^{i\delta}\Psi(x, y, z, t)$ 与 $\Psi(x, y, z, t)$ 描写了体系同一状态。例如当 $\delta = \pi$ 时， $e^{i\delta} = -1$ ， $-\Psi(x, y, z, t)$ 与 $\Psi(x, y, z, t)$ 描写了体系同一状态。由于

$$|e^{i\delta}\Psi(x, y, z, t)|^2 = |\Psi(x, y, z, t)|^2$$

说明，即使归一化的波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 仍然有一个任意的相因子可供选择。如果

$$\int |\Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau = k \quad (k \text{ 是非零有限数}) \quad (1.2-6)$$

满足(1.2-6)式的 $\Phi(x, y, z, t)$ 称为平方可积的。

如何由 $\Phi(x, y, z, t)$ 求归一化的波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 呢？

令

$$\Psi(x, y, z, t) = c \Phi(x, y, z, t)$$

由(1.2-5)和(1.2-6)式得

$$c = \frac{1}{\sqrt{\int |\Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau}} = \frac{1}{\sqrt{k}}$$

$$\Psi(x, y, z, t) = \frac{1}{\sqrt{k}} \Phi(x, y, z, t)$$

这时 $\Psi(x, y, z, t)$ 就是归一化的波函数了。

$$\begin{aligned} \int |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau &= \int \left| \frac{\Phi(x, y, z, t)}{\sqrt{k}} \right|^2 d\tau \\ &= \frac{1}{k} \cdot k = 1 \end{aligned}$$

$|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 既然代表几率密度，空间各点的几率必须是单值的而不是多值的、有限的而不是无限大的，波函数也应该是单值的、有限的。故在无穷远处， $\Psi^* \Psi$ 以及 Ψ 均为零，否则，在无穷远处比在其他任何地方更易发现粒子，在粒子可到达的点却找不到它。几率的分布应该处处连续，几率的改变也应处处连续而不发生突变。从数学上讲，波函数是薛定谔方程的解，薛定谔方程是二阶微分方程。当波函数连续时，一阶导数存在。一阶导数连续时，二阶导数存在。满足薛定谔方程的解是很多的，但不是所有的解都是具有物理意义的合格解。如果解是单值的、有限的、连续的(包括一阶导数连续)，则是合格解。上述三个条件称为波函数的合格条件。满足合格条件的波函数称为合格波函数。

§ 1.3 算符及其性质

一、算符的运算规则

上一节已经介绍过波函数决定了体系的状态。体系的任何可观测量力学量可以从波函数导出，在作这种数学运算时要用到算符的概念。

算符是表示数学运算的符号。通常是对函数进行运算。算符 $\hat{A}$ 作用到任意函数 f 上产生函数 g ，可表示为

$$\hat{A}f = g$$

算符的形式很多。例如， $\frac{d}{dx}$ ，常数（或函数）乘，常数（或函数）加， $\sqrt{\quad}$ ，拉普拉斯算符 $\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ，...

下面介绍算符代数运算的三个规则

1. 算符相等

如果 $\hat{A}f = \hat{B}f$ (f 为任意函数)，则称 $\hat{A} = \hat{B}$

2. 算符的加减

如果

$$\left. \begin{aligned} \hat{C}f &= \hat{A}f + \hat{B}f \\ \hat{G}f &= \hat{A}f - \hat{B}f \end{aligned} \right\} \quad (1.3-1)$$

则称

$$\left. \begin{aligned} \hat{C} &= \hat{A} + \hat{B} \\ \hat{G} &= \hat{A} - \hat{B} \end{aligned} \right\} \quad (1.3-2)$$

3. 算符相乘

用两个或两个以上算符对一个函数的连续运算可称为两个或两个以上算符的相乘。例如在 $\hat{A}\hat{B}f$ 中， $\hat{A}\hat{B}$ 称作 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 相