

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

徐光宪 黎乐民 王德民

# 量子化学

基本原理和从头算法

(中册)

科学出版社

徐光宪 黎乐民 王德民 陈敏伯

# 量子化学

基本原理和从头算法

(下 册)

科学出版社

## 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、教师和科研技术人员参考之用。

## 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

精 1—4, 350 插页：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

## 内 容 简 介

本书是《量子化学——基本原理和从头计算法》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水平教材和参考书，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

### 基本原理和从头计算法

(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：1张

精 1—820 字数：522,000

ISBN 7-03-000613-5/O·157(平)

ISBN 7-03-000619-4/O·162(精)

定价：平 装 15.70 元  
布脊精装 17.40 元

## 内 容 简 介

本书是《量子化学——基本原理和从头算法》的中册，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、十六两章介绍近似算法中的模型势方法和自洽场 $X_{\alpha}$ 方法，其它半经验分子轨道理论，已有专著，不再赘述。本书的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 基本理论和从头算法 (中 册)

徐光宪 黎乐民 王德民

责任编辑 白明冻

科学出版社出版

北京朝内大街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

\*

1985年5月第一版 开本：787×1092 1/32

1985年5月第一次印刷 印张：15.1/4

印数：精1—3,000 插页：65 平2

字数：482,000

统一书号：13031·25·6

本社书号：191·13—1

定价：布脊精装 5.85 元  
平 装 5.15 元

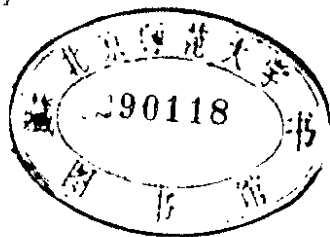
实际运算能力。

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。

量子化学  
基本原理和从头算法  
(中册)

徐光宪 黎乐民 王德民

1985.11



科学出版社

1985



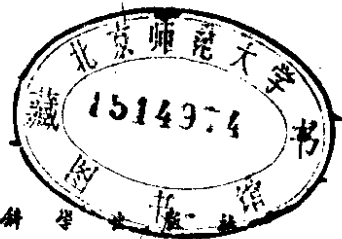
221161106

# 量子化学

基本原理和从头计算法

(下册)

徐光宪 黎乐民 王德民 陈敏伯



1989

# 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<br>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. Heilmann-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. $\varphi$ 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> .....           | 271 |
| § 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 |