

陈飞武 编著

量子化学 中的计算方法



科学出版社

www.sciencep.com

0641.12
10

量子化学中的计算方法

陈飞武 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要介绍量子化学的基本原理和相应的计算方法. 全书共 8 章. 具体内容包括数学预备知识, 量子力学导论, Hartree-Fock 方程及自洽场计算, 单电子和双电子积分计算, 组态相互作用计算, 微扰理论, 耦合簇理论和约化密度矩阵理论.

本书可作为高等院校化学系物理化学专业、量子化学专业或其他相关专业研究生和大学高年级学生的教科书, 也可供相关领域的科研人员阅读参考.

图书在版编目(CIP)数据

量子化学中的计算方法/陈飞武编著. —北京: 科学出版社, 2008

ISBN 978-7-03-021979-4

I. 量… II. 陈… III. 量子化学-计算方法 IV. O641.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008) 第 069046 号

责任编辑: 周巧龙 / 责任校对: 陈玉凤

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

骏 杰 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 6 月第 一 版 开本: B5(720 × 1000)

2008 年 6 月第一次印刷 印张: 13 3/4

印数: 1—2 500 字数: 263 000

定 价: 40.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

前 言

量子化学是应用量子力学基本原理研究原子分子体系中的各种物理和化学现象,及其内在规律的一门科学.

本书是作者近年来给研究生讲授量子化学基本原理和计算方法的一个初步总结. 鉴于目前国内外已有不少量子化学方面的专著, 本书将侧重于介绍量子化学中的计算方法.

对初学者来说, 理论方面的书籍往往给人一种面目可憎、拒人于千里之外的感觉. 为了改变这一形象, 同时也为了方便读者自学, 本书在行文方面特别注重由浅入深, 启发引导. 在推导公式时, 尽可能采取简单直接的方式, 推导步骤也尽可能做到详尽. 这样, 读书好比爬山, 虽然从远处看, 山很高, 但如果每次只迈出一小步, 读者就会在不知不觉中登上山顶, 而不觉得累.

在每章内容的安排上, 不求全, 但求重点突出. 对重点内容力求讲深讲透. 至于更深入的课题, 往往点到为止, 让有兴趣的读者自己去探究. 为了方便读者理解, 每章都配有例子. 这些简单的例子都有解析的结果. 通过这些例子, 读者对每章中介绍的抽象理论将有具体、切实的了解. 有时, 即使理论部分不太好懂, 看完这些例子后, 难的地方也就容易弄清楚了.

量子化学内容非常丰富. 由于作者能力有限, 密度泛函理论、Green 函数方法以及相对论量子化学等内容都没有涉及. 但作者衷心希望本书能为读者打开一扇窗户, 架起一座桥梁. 至于桥那边的风景, 远处的宝藏, 则留给读者自己去探索、去发现、去欣赏.

由于成书时间仓促, 加上作者水平有限, 书中难免有错误及不妥之处, 敬请读者批评指正.

陈飞武

2008年5月

目 录

前言	1
第 1 章 数学预备知识	1
1.1 矢量	1
1.1.1 矢量的定义	1
1.1.2 矢量的点积和长度	1
1.2 矩阵	2
1.2.1 矩阵的定义	2
1.2.2 矩阵的迹和点积	2
1.2.3 矩阵的转置	3
1.2.4 矩阵的加减法	3
1.2.5 矩阵的乘法	3
1.2.6 行列式	4
1.2.7 正定矩阵	5
1.2.8 矩阵的标准特征值问题	5
1.2.9 矩阵的广义特征值问题	6
1.3 各种常用矩阵	9
1.3.1 单位矩阵和逆矩阵	9
1.3.2 对角矩阵和三对角矩阵	9
1.3.3 下三角矩阵及其逆	10
1.3.4 Hermite 矩阵和对称矩阵	11
1.3.5 酉矩阵和正交矩阵	13
1.4 行列式的计算	14
1.4.1 排列和置换	14
1.4.2 行列式的值	15
1.4.3 行列式的性质	16
1.4.4 行列式的 Laplace 展开	18
1.4.5 行列式和矩阵的求导	19
1.5 矢量的正交化	21
1.5.1 Schmidt 正交化方法	21
1.5.2 对称正交化方法 (symmetrical orthogonalization)	24

1.5.3	正则正交化方法	24
1.6	线性变换	25
1.6.1	变换和线性变换	25
1.6.2	单位变换和逆变换	25
1.6.3	酉变换	26
1.6.4	相似变换	26
1.7	变分法	27
1.7.1	Hermite 算符	27
1.7.2	变分原理	27
1.7.3	线性变分方法	29
	参考文献	31
第 2 章	量子力学导论	32
2.1	原子和分子体系的 Schrödinger 方程	32
2.1.1	Schrödinger 方程	32
2.1.2	原子单位	33
2.1.3	Born-Oppenheimer 近似	34
2.2	波函数	36
2.2.1	Pauli 不相容原理与反对称性	36
2.2.2	Slater 波函数	37
2.2.3	Laughlin 波函数	38
2.2.4	Hartree 波函数	39
2.3	哈密顿矩阵元的计算	39
2.3.1	单电子积分和双电子积分	39
2.3.2	Slater 行列式与置换	40
2.3.3	Condon-Slater 规则	42
2.4	角动量和自旋	47
2.4.1	算符对易和共同特征函数	47
2.4.2	角动量算符和阶梯算符	49
2.4.3	角动量算符和阶梯算符间的对易关系	50
2.4.4	单电子的自旋算符和波函数	52
2.4.5	多电子的自旋算符和波函数	56
	参考文献	62
第 3 章	Hartree-Fock 方程及自洽场计算	64
3.1	Hartree-Fock 方程	64

3.1.1 Slater 行列式和总能量	64
3.1.2 Hartree-Fock 方程的推导	65
3.2 Hartree-Fock 方程的性质	70
3.2.1 轨道能量	70
3.2.2 电离势、电子亲和势和 Koopmans 定理	70
3.2.3 电子单重激发和 Brillouin 定理	72
3.3 闭壳层体系	74
3.3.1 自旋限制的闭壳层 Slater 行列式	74
3.3.2 自旋限制的闭壳层 RHF 方程	76
3.3.3 Roothaan 方程	78
3.3.4 电荷密度和布居数分析	80
3.3.5 氢分子	82
3.4 开壳层体系	83
3.4.1 自旋限制的开壳层 ROHF 方程	83
3.4.2 自旋非限制的开壳层 UHF 方程	84
3.4.3 Pople-Nesbet 方程	86
3.4.4 自旋密度分布	86
3.5 自洽场迭代计算	87
3.5.1 能级移动方法	87
3.5.2 Pulay 的 DIIS 方法	89
3.6 大小一致性和氢分子的离解	91
3.6.1 电子总能量的大小一致性	91
3.6.2 氢分子的离解行为	92
参考文献	93
第 4 章 单电子和双电子积分计算	95
4.1 Gauss 基函数的单电子积分	95
4.1.1 Gauss 基函数	95
4.1.2 Gauss 基函数的乘积	97
4.1.3 一维 Gauss 型数值积分	98
4.1.4 重叠积分	102
4.1.5 动能积分	103
4.1.6 核吸引势能积分	104
4.2 Gauss 基函数的双电子积分	111
4.2.1 $1s$ 型双电子积分	111

4.2.2	Dupuis-Rys-King 方法	114
4.2.3	McMurchie-Davidson 方法	118
	参考文献	122
第 5 章	组态相互作用计算	124
5.1	二次量子化	124
5.1.1	产生和湮灭算符	124
5.1.2	单体算符和二体算符的表示式	126
5.1.3	Wick 定理	127
5.1.4	外积和 Wick 定理的封闭形式	128
5.2	组态波函数	131
5.2.1	单参考态组态波函数	131
5.2.2	多参考态组态波函数	135
5.2.3	自旋组态波函数的构造	136
5.3	Davidson 对角化方法	139
5.4	组态相互作用的大小一致性	142
5.4.1	氢分子的 FCI 计算	142
5.4.2	超氢分子 ($H_2^{(1)} - H_2^{(2)}$) 的 CISD 计算	145
5.4.3	超氢分子 ($H_2^{(1)} - H_2^{(2)}$) 的 FCI 计算	146
5.5	多组态自洽场方法	147
	参考文献	147
第 6 章	微扰理论	149
6.1	单参考态微扰理论	149
6.1.1	瑞利-薛定谔微扰理论	149
6.1.2	Brillouin-Wigner 微扰理论	152
6.2	多参考态微扰理论	154
6.2.1	单参考态	155
6.2.2	多参考态	158
6.3	单参考态微扰理论的应用	162
6.3.1	Møll-Plesset 微扰划分和 Epstein-Nesbet 微扰划分	162
6.3.2	Møll-Plesset 微扰划分的大小一致性	163
6.3.3	Epstein-Nesbet 微扰划分的大小不一致性	166
6.3.4	单参考态微扰理论描述的氢分子的离解	170
6.4	多参考态微扰理论的应用	170
6.4.1	多参考态微扰理论的大小一致性	170
6.4.2	多参考态微扰理论描述的氢分子的离解	171

参考文献	172
第 7 章 耦合簇理论	174
7.1 独立电子对近似	174
7.2 双重耦合簇理论	176
7.2.1 双重激发耦合簇理论	176
7.2.2 线性双重激发耦合簇理论	180
7.2.3 大小一致性	180
7.3 一般耦合簇理论	183
参考文献	186
第 8 章 约化密度矩阵理论	189
8.1 约化密度矩阵简介	189
8.2 约化密度矩阵	191
8.2.1 约化密度矩阵的定义	191
8.2.2 约化密度矩阵的基函数展开	192
8.2.3 Hartree-Fock 约化密度矩阵	193
8.2.4 Löwdin 自然轨道	197
8.3 约化密度矩阵的二次量子化	198
8.3.1 约化密度矩阵的二次量子化形式	198
8.3.2 约化密度矩阵的分解	199
8.4 简缩 Schrödinger 方程	200
8.4.1 简缩 Schrödinger 方程的积分形式	200
8.4.2 简缩 Schrödinger 方程的离散形式	204
参考文献	207

第 1 章 数学预备知识

1.1 矢 量

1.1.1 矢量的定义

一个列矢量由 n 个元素组成, 具有如下形式

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (1.1-1)$$

一个行矢量是列矢量的转置, 写成下列形式

$$\mathbf{a}^T = (a_1 \ a_2 \ \cdots \ a_n) \quad (1.1-2)$$

“T”表示转置. 当然, 列矢量也可以看成是一个行矢量的转置. 如果没有特别指明, 通常说的矢量都是指列矢量.

矢量 \mathbf{a} 和数 β 的乘积仍是一个矢量, 该矢量的元素等于矢量 \mathbf{a} 的相应元素和数 β 之积

$$\beta \mathbf{a} = \begin{pmatrix} \beta a_1 \\ \beta a_2 \\ \vdots \\ \beta a_n \end{pmatrix}$$

1.1.2 矢量的点积和长度

矢量 \mathbf{a} 和矢量 \mathbf{b} 的点积不再是一个矢量, 而是一个数, 即

$$\mathbf{a}^T \cdot \mathbf{b} = (a_1 \ a_2 \ \cdots \ a_n) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + \cdots + a_n b_n \quad (1.1-3)$$

如果矢量 \mathbf{a} 和矢量 \mathbf{b} 的点积为零, 则称矢量 \mathbf{a} 和矢量 \mathbf{b} 正交.

矢量 \mathbf{a} 的长度又称为模 (norm), 记为 $\|\mathbf{a}\|$. 矢量 \mathbf{a} 和它自身点积的平方根定义为该矢量的长度, 即

$$\|\mathbf{a}\| = \sqrt{\mathbf{a}^T \cdot \mathbf{a}} = \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + \cdots + a_n^2}$$

如果矢量 \mathbf{a} 长度为 1, 则称该矢量为归一化的. 如果矢量不是归一的, 则将该矢量除以它的长度, 便得到归一化的矢量.

1.2 矩 阵

1.2.1 矩阵的定义

一个矩阵定义为

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nm} \end{pmatrix} \quad (1.2-1)$$

矩阵 \mathbf{A} 称为 $(n \times m)$ 矩阵. 它由 n 行和 m 列组成, 共有 $n \times m$ 个元素. 为了方便地标记矩阵的元素, 每个元素有两个下标, 第一个下标表示元素所在的行, 第二个下标表示元素所在的列. 如果一个元素的两个下标一样, 则该元素称为对角元素, 否则, 称为非对角元素. 如果一个元素的两个下标相差 1, 则该元素称为次对角元素. 行矢量和列矢量可以看作是特殊的矩阵, 即只有 1 行或 1 列的矩阵.

对 $(n \times m)$ 矩阵 \mathbf{A} , 如果 n 等于 m , 则称矩阵 \mathbf{A} 为方矩阵. $(n \times n)$ 方阵简称为 n 阶矩阵.

1.2.2 矩阵的迹和点积

n 阶矩阵 \mathbf{A} 的迹 (trace) 定义为矩阵对角元素之和, 即

$$\text{Tr}(\mathbf{A}) = \sum_i a_{ii} \quad (1.2-2)$$

两个 n 阶矩阵 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 的点积, 又称为标量积 (scalar product). 它是一个数, 定义为矩阵 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 的乘积的迹, 即

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \text{Tr}(\mathbf{AB}) = \sum_{i=1}^n (\mathbf{AB})_{ii} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} b_{ji}$$

和矢量的长度定义类似, 矩阵 \mathbf{A} 的模定义为它与自身点积的平方根, 即

$$\|\mathbf{A}\| = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\mathbf{A}^2)_{ii}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} a_{ji}} \quad (1.2-3)$$

(1.2-3) 式定义的模又称为 Frobenius 模^[1]. 如果将矩阵的所有元素排成一个列向量, 则可以看出矩阵的点积以及矩阵的模, 都和向量的点积以及模完全一样.

1.2.3 矩阵的转置

一个行矢量的转置为一个列向量, 一个列矢量的转置为一个行向量. 矩阵的转置和矢量的转置类似, 即将相应的行变为相应的列, 或相应的列变为相应的行.

$$A^T = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nm} \end{pmatrix}^T = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & \cdots & a_{n1} \\ a_{12} & a_{22} & \cdots & a_{n2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1m} & a_{2m} & \cdots & a_{nm} \end{pmatrix}$$

矩阵 A 的转置共轭记为 A^\dagger . 符号 “ \dagger ” 表示转置共轭. 它定义为对矩阵 A 转置后, 再对所有的元素取复数. 具体数学形式为

$$A^\dagger = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nm} \end{pmatrix}^\dagger = \begin{pmatrix} a_{11}^* & a_{21}^* & \cdots & a_{n1}^* \\ a_{12}^* & a_{22}^* & \cdots & a_{n2}^* \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1m}^* & a_{2m}^* & \cdots & a_{nm}^* \end{pmatrix}$$

注意转置后的矩阵为 m 行 n 列.

1.2.4 矩阵的加减法

如果矩阵 A 和矩阵 B 都是 $(n \times m)$ 矩阵, 则它们可以相加. 相加后的结果仍为一个矩阵, 它的元素等于矩阵 A 和矩阵 B 相应元素之和

$$A + B = \begin{pmatrix} a_{11} + b_{11} & a_{12} + b_{12} & \cdots & a_{1m} + b_{1m} \\ a_{21} + b_{21} & a_{22} + b_{22} & \cdots & a_{2m} + b_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} + b_{n1} & a_{n2} + b_{n2} & \cdots & a_{nm} + b_{nm} \end{pmatrix}$$

矩阵的减法可以同样定义.

1.2.5 矩阵的乘法

一个矩阵 A 和一个数 β 相乘的结果仍是一个矩阵. 该矩阵的元素等于矩阵 A 相应的元素和数 β 之积. 它可以表示为

$$\beta \mathbf{A} = \beta \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta a_{11} & \beta a_{12} & \cdots & \beta a_{1m} \\ \beta a_{21} & \beta a_{22} & \cdots & \beta a_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta a_{n1} & \beta a_{n2} & \cdots & \beta a_{nm} \end{pmatrix}$$

一个 $(n \times m)$ 矩阵 \mathbf{A} 和一个 $(m \times k)$ 矩阵 \mathbf{B} 可以相乘, 其结果是一个 $(n \times k)$ 矩阵 \mathbf{C} . 这里要特别注意矩阵 \mathbf{A} 的列数须等于矩阵 \mathbf{B} 的行数. 具体规则如下

$$\mathbf{C} = \mathbf{AB} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1k} \\ b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{m1} & b_{m2} & \cdots & b_{mk} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1k} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nk} \end{pmatrix} \quad (1.2-4)$$

其中元素 c_{ij} 为

$$c_{ij} = \sum_{l=1}^m a_{il} b_{lj} \quad (1.2-5)$$

(1.2-5) 式说明元素 c_{ij} 等于矩阵 \mathbf{A} 的第 i 行组成的矢量和矩阵 \mathbf{B} 的第 j 列组成的矢量的点积. 注意和数的乘法不一样, \mathbf{AB} 不一定等于 \mathbf{BA} .

由 (1.2-5) 式两边取转置共轭, 得到

$$c_{ji}^* = \sum_{l=1}^m a_{li}^* b_{jl}^* = \sum_{l=1}^m b_{jl}^* a_{li}^* \quad (1.2-6)$$

将 (1.2-6) 式写成矩阵形式就是

$$(\mathbf{AB})^\dagger = \mathbf{B}^\dagger \mathbf{A}^\dagger \quad (1.2-7)$$

(1.2-7) 式两边不取复数也是成立的.

1.2.6 行列式

矩阵 (1.2-1) 式可以看成是一组数的集合. 对于 n 阶矩阵 \mathbf{A} , 如果将它的 n^2 个数的集合和一个数对应起来, 则这种对应关系称为行列式. n 阶行列式记成如下形式

$$|\mathbf{A}| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \quad (1.2-8)$$

其中 a_{ij} 称为行列式的元素. 行列式的值是一个数. 1 阶行列式只有一个元素, 行列式的值就是该元素本身. 2 阶和 3 阶行列式的值可如下计算

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} \\ + a_{13}a_{32}a_{21} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{22}a_{13}a_{31} - a_{33}a_{12}a_{21}$$

更高阶行列式值的计算以及更多有关行列式的知识将在 1.4 节介绍.

如果 n 阶矩阵的行列式的值为零, 则称该矩阵为奇异矩阵, 行列式称为奇异行列式. 否则称为非奇异矩阵, 非奇异行列式.

1.2.7 正定矩阵

如果 n 阶矩阵

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

满足如下条件

$$a_{11} > 0, \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} > 0, \dots, \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} > 0$$

则称矩阵 A 为正定矩阵.

1.2.8 矩阵的标准特征值问题

对 n 阶矩阵 A , 矢量 x , 以及参数 λ , 它们之间满足如下关系

$$Ax = \lambda x \quad (1.2-9)$$

方程 (1.2-9) 式称为标准特征值问题. 矢量 x 称为矩阵 A 的特征矢量. λ 称为矩阵 A 的特征值.

将方程 (1.2-9) 式的右边移到左边, 整理得

$$\begin{pmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = 0$$

如果上述方程组有非零解, 则矢量 x 前面的矩阵的行列式必须为零, 即

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (1.2-10)$$

方程 (1.2-10) 式称为久期方程 (secular equation). 它对应一个以 λ 为变量的 n 次多项式. 矩阵 A 的特征值对应于多项式的根. 方程 (1.2-10) 式的左边又称为矩阵 A 的特征多项式.

标准特征值问题的计算, 这里不准备深入讨论, 有兴趣的读者可参看相关专著 [5]. 在第 5 章中还要讨论求解大型标准特征值问题的 Davidson 方法 [6].

1.2.9 矩阵的广义特征值问题

如果 n 阶矩阵 A 和 S , 满足下述关系

$$Ax = \lambda Sx \quad (1.2-11)$$

上述方程 (1.2-11) 式称为广义特征值问题. λ 和 x 分别称为特征值和相应的特征矢量. 这时 n 个特征矢量相对矩阵 S 正交归一, 即

$$x_i^T S x_j = \delta_{ij} \quad (1.2-12)$$

其中 δ_{ij} 为 Kronecker δ 函数. 在 1.3.3 节将讨论, 如果矩阵 S 对称正定, 广义特征值问题可以转化为标准特征值问题.

对大型广义特征值问题, 通常采用迭代算法. 求解标准特征值问题的各种迭代方法一般都能推广到求解广义特征值问题. 下面给出一种迭代方法 [7], 用于求解少数最低或最高的特征值以及相应的特征矢量. 它是 Davidson 方法的推广 [6].

假设有 k 个线性无关的初始矢量 $\{Z_1, Z_2, \dots, Z_n\}$, 则特征矢量 x 可以表示成它们的线性组合

$$x = \sum_{i=1}^k c_i Z_i \quad (1.2-13)$$

其中 c_i 是待定系数. 将方程 (1.2-13) 式代入 (1.2-11) 式, 两边再乘以 \mathbf{Z}_j^T , 经整理后得到

$$\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{C} = \lambda\tilde{\mathbf{S}}\mathbf{C} \quad (1.2-14)$$

其中 $\tilde{\mathbf{A}}$, $\tilde{\mathbf{S}}$ 和 \mathbf{C} 的具体形式如下

$$\tilde{A}_{ij} = \mathbf{Z}_i^T \mathbf{A} \mathbf{Z}_j, \quad \tilde{S}_{ij} = \mathbf{Z}_i^T \mathbf{S} \mathbf{Z}_j, \quad \mathbf{C}^T = (c_1, c_2, \dots, c_k) \quad (1.2-15)$$

这样, 一个 n 阶大型广义特征值问题转化为一个 k 阶的小型广义特征值问题. 一般来说, k 很小, 方程 (1.2-14) 式可以直接对角化. 将求出的 k 组特征矢量代入 (1.2-13) 式, 得到 k 组对应于方程 (1.2-11) 式的特征矢量. 将它们看作新的 $\{\mathbf{Z}_1, \mathbf{Z}_2, \dots, \mathbf{Z}_n\}$, 重复上述步骤, 直至收敛停止. 这就是子空间迭代法的基本思想. 子空间以外的空间称为补空间. 如果子空间的特征值和补空间的特征值有重叠, 或特征值之间的间距很小, 则子空间迭代法收敛非常慢, 甚至发散. 这就是子空间迭代法的困难. 为此, 需要将每次迭代后的特征矢量加以改进, 以提高迭代的收敛性.

容易验证, 广义特征值问题 (1.2-11) 式等价于如下的函数极小值问题

$$f(\mathbf{x}) = \mathbf{x}^T \mathbf{A} \mathbf{x} - \lambda \mathbf{x}^T \mathbf{S} \mathbf{x} \quad (1.2-16)$$

求函数 $f(\mathbf{x})$ 对 \mathbf{x} 的分量 x_k 的偏导数 (见 1.4.5 节), 得到

$$\frac{\partial}{\partial x_k} f(\mathbf{x}) = 2(\mathbf{A}\mathbf{x})_k - 2\lambda(\mathbf{S}\mathbf{x})_k \quad (1.2-17)$$

如果矢量 \mathbf{x} 的第 k 个分量 x_k 发生了微小的变化, 变化量为 δ_k , 而其他分量保持不变, 则由

$$\frac{\partial}{\partial x_k} f(\mathbf{x})|_{x_k+\delta_k} = 0 \quad (1.2-18)$$

得到

$$\delta_k = [(\mathbf{A}\mathbf{x})_k - \lambda(\mathbf{S}\mathbf{x})_k] / (\lambda s_{kk} - a_{kk}) \quad (1.2-19)$$

方程 (1.2-19) 式右边的分子其实就是方程 (1.2-11) 式左边减去右边后的残量的第 k 个分量. 如果这些分量的平方和的平方根接近零, 或小于设定的误差值, 则表明 λ 和 \mathbf{x} 就是要求的特征值和相应的特征矢量. 否则, 将 (1.2-19) 式计算出来的分量, 构成一个新的矢量, 记为 \mathbf{Z}_{k+1} , 重复方程 (1.2-13) 式, (1.2-14) 式和 (1.2-19) 式的计算, 直到迭代收敛为止.

上述方法也可以用于同时求出多个特征值和相应的特征向量, 这就是所谓的块算法. 如果需要计算多个特征值和相应的特征矢量, 则块算法的效率相对来说要高得多. 假设要求前 k 个特征值, 选取 r 个初始向量 $\{\mathbf{Z}_1, \mathbf{Z}_2, \dots, \mathbf{Z}_r, r \geq k\}$, 它们相对于矩阵 \mathbf{S} 正交归一. 块算法的具体细节如下.

(a) 计算 $\tilde{A}_{ij} = \mathbf{Z}_i^T \mathbf{A} \mathbf{Z}_j$ 和 $\tilde{S}_{ij} = \mathbf{Z}_i^T \mathbf{S} \mathbf{Z}_j$, 求解一个小型的广义特征值问题 $\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{C} = \lambda \tilde{\mathbf{S}}\mathbf{C}$. 特征值和相应的特征向量分别记为 λ_g 和 $\mathbf{C}_g, g = 1, 2, \dots, r$.

(b) 选取前 k 个特征值和相应的特征矢量, 计算残量

$$\mathbf{x}_g = \sum_{i=1}^r c_{ig} \mathbf{Z}_i, \quad \mathbf{E}_g = \mathbf{A} \mathbf{x}_g - \lambda_g \mathbf{S} \mathbf{x}_g, g = 1, 2, \dots, k$$

其中 c_{ig} 为第 g 个特征矢量 \mathbf{C}_g 的第 i 个分量. 计算 $\|\mathbf{E}_g\|$ 的值. 如果所有的 k 个 $\|\mathbf{E}_g\|$ 值都满足设定的收敛条件, 如均小于 10^{-6} , 则 k 个 $\{\lambda_g, \mathbf{C}_g\}$ 就是要求的特征值和相应的特征矢量, 停止迭代. 如果不满足, 则继续下面的步骤.

(c) 构造新的矢量

$$p_{ig} = E_{ig} / (\lambda_g s_{ii} - a_{ii}), \quad i = 1, 2, \dots, n; g = 1, 2, \dots, k$$

(d) 将矢量 $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_k\}$ 和 $\{\mathbf{Z}_1, \mathbf{Z}_2, \dots, \mathbf{Z}_r\}$ 正交归一化, 并记正交归一化后的矢量为

$$\mathbf{Z}_{r+1}, \mathbf{Z}_{r+2}, \dots, \mathbf{Z}_{r+k}$$

具体的正交化步骤将于 1.5 节中介绍.

(e) 回到步骤 (a), 开始新一轮迭代.

在迭代过程开始时, 初始矢量可选为单位矢量. 选为其他的正交归一矢量也可以, 但数值计算表明, 初始矢量的选择对迭代的快慢并没有明显的影响. 但初始子空间大小确实对迭代过程有影响. 一般来说, 子空间取得越大, 迭代次数就越少. 但子空间越大, 在子空间中求解广义特征值问题方程 (1.2-14) 式的规模也越大, 计算量也越大, 效率反而会越低. 一般来说, 初始子空间的大小取为 15. 另外, 块算法对子空间的大小也有要求. 假设迭代次数为 m , 子空间大小为 r , 要求的特征值个数为 k , 则

$$n = r + k \cdot m \quad (1.2-20)$$

其中 n 为广义特征值矩阵 \mathbf{A} 的维数. 由于 n, m 和 k 都为正整数, 这就限制了子空间大小 r 的取值. 对于某一个 r , 如果经过 m 次迭代, 在 $r + k \cdot m \leq n$ 前就收敛了, 那么方程 (1.2-20) 式对 r 没有任何限制. 另一方面, 如果对于某一个 r , (1.2-20) 式不存在 m 的正整数解, 那么, 如果迭代在 $r + k \cdot m = n$ 前还没有收敛, 由于矢量的线性相关, 迭代过程就永远不可能收敛了. 在这种情况下, 可以并且总可以通过选择适当的 r , 以保证方程 (1.2-20) 式有正整数解. 这样, 只要迭代过程不分散, 最多迭代 m 次就可收敛. 这是因为如果迭代矢量的个数等于 n 时, 任何 n 维空间的特征矢量都可完全由它们表示出来.