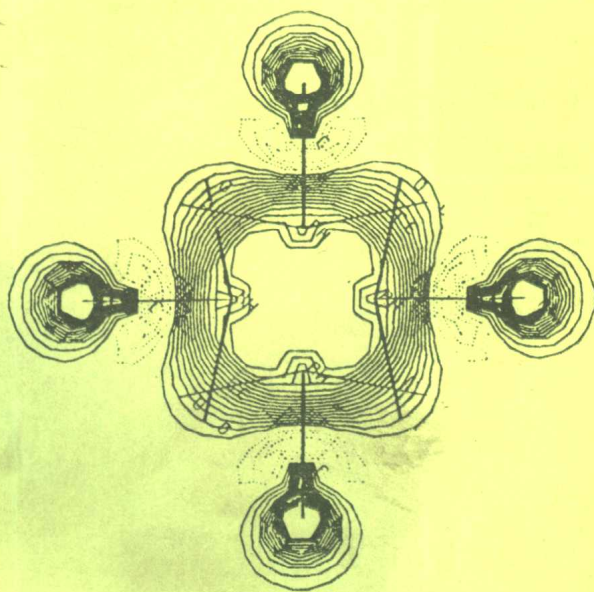


量子化学中的 离散变分 X_α 方法及计算程序

肖慎修 孙泽民 刘洪霖 鄢国森



12

四川大学出版社

量子化学中的 离散变分 X_α 方法及计算程序

肖慎修 孙泽民 刘洪霖 鄢国森

四川大学出版社

内 容 简 介

本书系量子化学离散变分 χ_0 方法研究工作的专著。书中介绍必要的量子化学基本原理，离散变分的数学基础，DV- χ_0 方程的推导与求解，计算程序使用说明与算例，并概述该方法作为一种重要的理论工具研究化学、固体物理与生物分子的成果，最后提供了计算程序的主要部份。

本书可供化学、物理、生物化学、药物化学、计算技术等有关专业的高年级大学生、研究生、教师和科研人员参考。

四川大学出版社出版（四川大学内）

四川省新华书店发行

国营新兴仪器厂印刷所印刷

※

开本：787×1092毫米 1/16 印张：19 字数：486千

1986年8月第一版 1986年8月第一次印刷

印数：0001——4000册

统一书号：13404·8 定价：4.50元

前 言

本书所介绍的是自七十年代中期以来发展起来的两种量子化学计算方法,即电荷自洽离散变分 X_α 方法(Self—Consistent—Charge Discrete Variational Method简称SCC—DV— X_α 方法)和多极电荷密度自洽离散变分 X_α 方法(Self—Consistent—Multipolar DV— X_α 简称SCM—DV— X_α 方法)。它们是在 X_α 方程的基础上,从离散变分法导出久期方程,用丢番图逼近,使对矩阵元的求积分变为求和,从而节约计算机时(约为从头算的1/100左右);这两种方法的理论模型比SW— X_α 方法合理,即不受Muffin—tin球对称势的限制,而且计算精度还可调节,因此,近年来它们已广泛地应用在化学、固体物理、生物等方面,成为重要的量子化学计算方法。

本书主要讨论上述两种方法的原理、应用及其计算程序的使用方法。在讨论过程中,对公式的推导力求详尽,对物理图象的描述力求直观,对计算机程序如何使用及各子程序的功能均作了介绍。化学、物理系的高年级学生、研究生及从事这方面工作的教师及科研人员阅读本书当无困难。

本书分两部份,第一部份共五章,第一章介绍有关的量子化学基础知识;第二章首先从泛函的角度介绍变分原理,然后再着重介绍离散变分法的数学基础,详细讨论了数论分支之一的丢番图逼近理论用于高维数值积分所得结果,并将它用于原子、分子体系,建立离散变分方法,导出久期方程,这样就用多维数值积分解决了多中心积分的困难,可直接得到Fock矩阵元,而无需分子积分的中间步骤;第三章介绍分子轨道的基本原理,介绍了开壳层与闭壳层的Hartree—Fock—Roothaan方程;第四章介绍计算方法的原理,从 X_α 方程出发,并与SW— X_α 方法进行了比较,对它们在计算多原子分子、过渡金属络合物、簇合物、生物大分子络合物、固体材料、催化活性和表面化学、稀土化合物和铜系元素化合物等方面的计算分别作了介绍,并附有参考文献60余篇;第五章介绍计算程序及其使用方法,并提供了算例。书的第二部份附有计算程序的主要部份。计算程序是美国西北大学Ellis教授提供的,又经过我们改进,将原来只能计算18个点群的程序扩大到28个点群,并在IBM370机和M340S机上通过。

参加编写本书的肖慎修、孙泽民和刘洪霖三位同志在程序的移植、调试与扩充的过程中,对以上两种 X_α 方法的理论基础和计算公式都进行了仔细的推证与核对,其后又经若干实例的验算,说明了计算方法的可靠性。因此本书的完成是与他们两年多来辛勤的工作分不开的。本书初稿完成之后,承成都科技大学何福城教授惠允审阅,提出宝贵的意见,在此表示深切的感谢。

最后编者对提供计算程序的D.E.Ellis教授表示衷心的感谢,编者之一肖慎修1982年在美国西北大学进修时,曾得到他的指导与帮助。

由于时间仓促,加之水平有限,本书的缺点错误在所难免,祈请读者批评指正。

鄢 国 森

于四川大学 1986年5月

目 录

第 一 部 份

第一章 量子化学基础

1.1 算符	1
1.1.1 算符的定义及示例	1
1.1.2 算符的一般性质	1
1.1.3 Dirac符号	5
1.1.4 对称算符	7
1.2 量子力学基本假定	8
1.2.1 基本概念	8
1.2.2 假定 I—状态函数与几率	8
1.2.3 假定 II—力学量与线性厄密算符	9
1.2.4 假定 III—力学量的本征状态和本征值	10
1.2.5 假定 IV—态随时间变化的薛定谔方程	11
1.2.6 假定 V—Pauli 互不相容原理	11
1.3 定态的薛定谔方程	13
1.3.1 定态薛定谔方程的算符形式	13
1.3.2 Born—Oppenheimer近似	15
1.3.3 轨道近似	16
1.4 Virial 定理	18
1.5 群论和对称性的应用	20
1.5.1 群的一个例子	20
1.5.2 群的定义	21
1.5.3 群的某些性质	22
1.5.4 分子的点群	23
1.5.5 群的表示和特征标	26
1.5.6 群论及薛定谔方程	32
1.5.7 投影算符	32
1.6 约化密度矩阵	33
1.6.1 密度函数	33
1.6.2 密度矩阵	34
1.6.3 约化密度矩阵	36
1.6.4 单Slater行列式波函数的密度矩阵	37

第二章 离散变分法

2.1 变分法 概要	39
2.1.1 变分法处理的基本问题	39
2.1.2 泛函数取极值的条件	41
2.2 变分 原理	44
2.3 线性变分 方法	46
2.4 离散变分方法 概述	49
2.5 “开型” Diophantus 积 分	50
2.5.1 周期函数的一种数值积分	50
2.5.2 无理数组 α	51
2.5.3 误差估计	54
2.5.4 求积公式	55
2.6 “闭型” Diophantus 积 分	57
2.6.1 “闭型” 积分的一般理论和特点	57
2.6.2 误差估计	62
2.7 Diophantus积分对原子分子体系的应用	64
2.7.1 基本积分规则	65
2.7.2 离散变分法	66
2.7.3 取样点的分布	69

第三章 自洽场分子轨道理论

3.1 多电子波 函数	71
3.1.1 反对称波函数	71
3.1.2 波函数的分类	74
3.2 闭壳层体系的能量表 达 式	76
3.3 闭壳层体系的Hartree—Fock方 程	82
3.4 闭壳层体系的Hartree—Fock—Roothaan方程	87
3.5 开壳层体系的分子 轨 道	93
3.5.1 自旋限制的Roothaan 方程	93
3.5.2 自旋非限制的Roothaan 方程	98
3.6 电离能和激 发 能	100
3.6.1 Koopmans定理	100
3.6.2 激发能	102
3.7 电子相关与多组态自洽均 方法	103

第四章 SCM—DV— X_α 方法及应用

4.1 X_α 方 程	106
4.1.1 能量表达式	106
4.1.2 X_α 方程	109
4.2 X_α 方程的 性 质	111
4.2.1 分子轨道能量	111

4.2.2	过渡态	111
4.2.3	χ_a 方法中的Virial定理	112
4.3	多重散射 χ_a 方法	114
4.3.1	Muffin—fin近似	114
4.3.2	I区和II区的解	114
4.3.3	II区的解	115
4.3.4	久期方程	117
4.3.5	分子轨道	119
4.4	离散变分法的优点	120
4.4.1	离散变分法的优点	120
4.4.2	SCC—DV— χ_a 方法	121
4.4.3	SCM—DV— χ_a 方法	127
4.5	SCM—DV— χ_a 和SCC—DV— χ_a 方法的应用	129
4.5.1	多原子分子和离子的计算	129
4.5.2	过渡金属络合物、簇合物及生物大分子络合物的计算	129
4.5.3	固体材料、金属及合金的计算	130
4.5.4	催化活性和表面化学的计算	130
4.5.5	稀土化合物和锕系元素化合物的计算	136
第五章 多极电荷密度自洽离散变分χ_a方法(SCM—DV—χ_a方法)程序说明		
5.1	DIRAC程序说明	140
5.2	PROJEC程序说明	147
5.3	MOL51程序说明	151

第 二 部 分

I	DIRAC程序	1
II	PROJEC程序	33
III	MOL51程序	61

第一部 份

第一章 量子化学基础

本章所涉及的内容是多极电荷密度自洽离散变分 X_a (SCM—DV— X_a) 方法所需的量子化学理论知识, 为便于读者阅读后面几章作准备。

1.1 算 符

1.1.1 算符的定义及示例

一个算符是一个运算符号, 它作用到它后面的函数上, 可得另一个新函数。例如开方这个运算以算符 $\sqrt{\quad}$ 表示, 当 $\sqrt{\quad}$ 这个算符作用到函数 $X^2 + a$ 时, 我们得到一个新函数 $\sqrt{X^2 + a}$ 。因此算符的作用可以表示为

$$(\text{算符}) (\text{函数}) = (\text{新函数})$$

设 A 表示算符, U 表示原来的函数, V 表示 A 作用于函数 U 后所得新函数, 则有

$$AU = V \quad (1.1)$$

如 $\left[\frac{d}{dx}\right]$ 、 $[3+]$ 、 $[X \cdot]$ 、 $[\log]$ 等是算符, $U = X^2$, 则有 $\left[\frac{d}{dx}\right] X^2 = 2X$,

$[3+]X^2 = 3 + X^2$, $[X \cdot]X^2 = X^3$, $[\log]X^2 = 2\log X$ 等。

1.1.2 算符的一般性质

(1) 算符的相等 如果两个算符 A 和 B , 对任意函数 U 都有

$$AU = BU \quad (1.2)$$

则称算符 A 和 B 相等, 记为 $A = B$

(2) 算符的相加 如果两个算符 A 和 B 分别作用到任意函数 U 上然后再加和, 其结果与另一算符 C 作用到 U 上的结果相等, 即有

$$AU + BU = CU \quad (1.3)$$

则称算符 C 是算符 A 与算符 B 之和, 记为 $C = A + B$ 。

(3) 算符的相乘 如果两算符A和B先后作用于任一函数U所得结果与另一算符C作用于U的结果相等, 即有 $B(AU) = CU$, 则称算符C等于B和A的乘积, 记为

$$C = BA \quad (1.4)$$

但必须注意两算符的积与算符前后次序有关, 一般说来, $AB \neq BA$ 例如, $A = X$,

$$B = \frac{d}{dx}, \text{ 则有 } A(BU) = X \frac{dU}{dx} \text{ 而 } B(AU) = \frac{d}{dx}(XU) = U + X \frac{dU}{dx},$$

显然 $AB \neq BA$ 。但是, 有的算符A和B, 却能满足关系

$$AB = BA \quad (1.5)$$

此时, 则称算符A和B可对易。

$$\text{例如 } A = \frac{\partial}{\partial x}, \quad B = \frac{\partial}{\partial y},$$

因为 $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)$, u是任意函数, 所以算符 $\frac{\partial}{\partial x}$ 和 $\frac{\partial}{\partial y}$ 是可对易的。

(4) 线性算符 满足下列条件的算符称为“线性算符”

$$A(C_1U_1 + C_2U_2) = C_1AU_1 + C_2AU_2 \quad (1.6)$$

式中 C_1 和 C_2 为常数, U_1 和 U_2 为任意函数, 例如 $\frac{d}{dx}$ 是线性算符, 因有

$$\frac{d}{dx}(C_1U_1 + C_2U_2) = C_1 \frac{d}{dx}U_1 + C_2 \frac{d}{dx}U_2$$

而“开方”算符 $\sqrt{\quad}$ 是非线性算符, 因有

$$\sqrt{C_1U_1 + C_2U_2} \neq C_1\sqrt{U_1} + C_2\sqrt{U_2}$$

以后我们会看到, 量子力学中的算符都是线性算符。

(5) 算符的本征值与本征函数 如果一算符A作用于函数U, 所得结果等于一常数a与U的乘积,

$$AU = aU \quad (1.7)$$

则a称为算符A的本征值, a可以是实数, 也可以是复数, U称为算符A的本征函数,

(1.7)称为算符A的本征方程。一般说来, 算符A作用于函数U后, 得到一个新函数V, 即满足(1.1), 但在特殊情况下, 可满足(1.7)。例如 $A = \frac{d}{dx}$, $U = e^{2x}$, 有 $V = 2e^{2x} = 2U$, 即

$$\frac{d}{dx}e^{2x} = 2e^{2x}$$

一般情况下，对应于不同的本征值，算符有不同的本征函数，本征方程的解（求出本征值和本征函数）不单决定于算符 A 的性质，而且还决定于函数 U 所满足的边界条件。本征值的数目可能是有限的，也可能是无限的；在本征值有无限多个的情况下，本征值的分布可能是分立的，也可能是连续的；这些都由算符的性质和本征函数应满足的边界条件决定。算符本征值的集合称为本征值谱。如果本征值是一些分立值，则称这些本征值组成分立谱；如果本征值是连续分布的，则称这些本征值组成连续谱。

对应于一个本征值，算符可能只有一个本征函数（非简并的），但也可能有不止一个相互独立的本征函数，如果有 f 个本征函数 $u_1, u_2, \dots, u_f$ 属于同一个本征值 a ，而且不能找到 f 个常数 $c_1, c_2, \dots, c_f$ （它们不同时为零），使下面的等式成立：

$$c_1 u_1 + c_2 u_2 + \dots + c_f u_f = 0$$

则称本征值 a 是简并的， f 为简并度。

对于本征函数 U 作些限制条件，能够影响本征值所能采取的值，例如，若限制 $U(x)$ 在区间 $-\pi \leq x \leq \pi$ 是单值、连续和有限的函数，而且 $A = \frac{d}{dx}$ ，则本征函数的形式是 e^{kx} （ k 可以是实数或复数），因为

$$\frac{d}{dx} e^{kx} = k e^{kx} \quad (k = \text{实数或复数})$$

但若进一步要求 $U(x = \pi) = U(x = -\pi)$ ，则本征函数为 e^{imx} ， m 为整数，即本征值 $k = im$ 。

现在讨论算符 A 和 B 有共同本征函数的条件。我们可以证明，若算符 A 和 B 可对易，则它们有共同的本征函数组成的完全集；反之，若算符 A 和 B 有共同的本征函数组成的完全集，则 A 和 B 可对易。

先证明第一个结论，即当 $AB = BA$ 时，则存在 A 和 B 的共同本征函数组成的完全集 $\{\phi_i\}$ 。这里只证明 B 的本征值是非简并的情况，我们有

$$B\phi_i = b_i\phi_i \quad (\text{每一个 } b_i \text{ 只对应一个 } \phi_i)$$

$$A(B\phi_i) = Ab_i\phi_i$$

因为已知 $AB = BA$ ，所以

$$B(A\phi_i) = A(B\phi_i) = Ab_i\phi_i = b_i A\phi_i$$

可见 $A\phi_i$ 也是算符 B 的对应本征值为 b_i 的本征函数。因为 b_i 是非简并的，即对应于 b_i ， B 的本征函数只有一个，所以 $A\phi_i$ 描写同一状态，即 $A\phi_i$ 和 ϕ_i 之间只相差一相乘常数，故可令

$$A\phi_i = C\phi_i \quad (C \text{ 为常数})$$

从上式可以看出， ϕ_i 也是算符 A 对应本征值为 C 的本征函数。因 B 的所有本征函数组成完全集 $\{\phi_i\}$ ，所以 $\{\phi_i\}$ 为 A 和 B 的共同本征函数组成的完全集。

再来证明后一个结论，即有 $\{\phi_i\}$ 为算符 A 和 B 的共同本征函数的完全集，则 A 和 B 可

对易。

根据已知条件有

$$A\phi_i = a_i\phi_i, \quad B\phi_i = b_i\phi_i$$

$\{\phi_i\}$ 是一完全集合, 因此任一函数 u , 可展开为 ϕ_i 的线性组合, 即 $u = \sum C_i \phi_i$, 于是

$$\begin{aligned} (AB - BA)u &= A(Bu) - B(Au) \\ &= A(\sum C_i \phi_i) - B(\sum C_i \phi_i) \\ &= \sum C_i B\phi_i - \sum C_i A\phi_i \\ &= \sum C_i b_i \phi_i - \sum C_i a_i \phi_i \\ &= \sum C_i b_i A\phi_i - \sum C_i a_i B\phi_i \\ &= \sum C_i b_i a_i \phi_i - \sum C_i a_i b_i \phi_i \\ &= 0 \end{aligned}$$

因此, $AB - BA = 0$, 即 $AB = BA$, 这就是算符 A 和 B 可对易。

(6) 厄密 (Hermite) 算符 设 u 和 V 为任意有限函数, 如果算符 A 满足下列等式

$$\int u^* A V d\tau = \int (A u)^* V d\tau \quad (1.8)$$

则称 A 为厄密算符。上式中 $d\tau$ 代表体积元, 积分号表示对所有变数的整个区域积分, u^* 和 $(A u)^*$ 分别为 u 和 $A u$ 的共轭函数。

量子力学中表示力学量的算符都是线性厄密算符, 厄密算符有两个很重要的性质。

性质一: 厄密算符的本征值是实数。

设 A 是厄密算符, 以 λ 表示它的本征值, u 表示对应的本征函数, $A u = \lambda u$ 。

令公式 (1.8) 中的两个函数 u 和 V 都等于 A 的本征函数 u , (1.8) 式的左边则可写成

$$\int u^* A u d\tau = \int u^* \lambda u d\tau = \lambda \int u^* u d\tau$$

(1.8) 式的右边可以写成

$$\int (A u)^* u d\tau = \int \lambda^* u^* u d\tau = \lambda^* \int u^* u d\tau$$

因 A 是厄密算符, 从 (1.8) 式得知

$$\lambda = \lambda^*$$

即 λ 是实数。

性质二: 厄密算符的两个本征函数, 若属于不同的本征值, 则它们相互正交。

设 $u_1, u_2, \dots, u_n \dots$ 是厄密算符 A 的本征函数, 它们所属 $\lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_n \dots$ 互不相等。我们要

证明

$$\int u_k^* u_l d\tau = 0 \quad (k \neq l)$$

证明如下：我们已知

$$A u_k = \lambda_k u_k \quad (1.9)$$

$$A u_l = \lambda_l u_l \quad (1.10)$$

当 $k \neq l$ 时, $\lambda_k \neq \lambda_l$ 。因为 A 是厄密算符, 它的本征值都是实数, 所以 $\lambda_k = \lambda_k^*$ 。

(1.9) 式的共轭方程是

$$(A u_k)^* = \lambda_k u_k^*$$

以 u_l 右乘上式两边, 并对变数的整个区域积分, 得

$$\int (A u_k)^* u_l d\tau = \lambda_k \int u_k^* u_l d\tau \quad (1.11)$$

以 u_k^* 左乘 (1.10) 式两边, 并对变数的整个区域积分, 得

$$\int u_k^* (A u_l) d\tau = \lambda_l \int u_k^* u_l d\tau \quad (1.12)$$

由厄密算符的定义 (1.8), 可得

$$\int u_k^* (A u_l) d\tau = \int (A u_k)^* u_l d\tau$$

即 (1.11) 和 (1.12) 两式的左边相等, 因而这两等式的右边也相等, 即

$$\lambda_k \int u_k^* u_l d\tau = \lambda_l \int u_k^* u_l d\tau$$

或

$$(\lambda_k - \lambda_l) \int u_k^* u_l d\tau = 0 \quad (1.13)$$

因为 $k \neq l$ 时, $\lambda_k \neq \lambda_l$ 即 $\lambda_k - \lambda_l$ 不为零, 所以由 (1.13) 式可得

$$\int u_k^* u_l d\tau = 0$$

1.1.3 Dirac符号

量子力学的理论表述, 常采用Dirac符号, 这里简单介绍Dirac符号的各种规定。

(1) 右矢 (ket vector) 与左矢 (bra vector)

量子力学体系的一切可能状态构成一抽象的线性空间, 其中的矢量 (一般为复量) 用右矢 $|\rangle$ 表示。若要标志某特殊的态, 则于其内标上某种记号, 例如 $|\psi\rangle$ 表示波函数 ψ 描述的状态。对于本征态, 常用本征值或相应的量子数标在右矢内。例如 $|p'\rangle$ 表示动量的本征态 (本征值为 p'), $|lm\rangle$ 表示 (L^2, L_z) 的共同本征态 (本征值分别为 $l(l+1)\hbar^2$ 与 $m\hbar$) 等。

与 $|\rangle$ 相应, 左矢 $\langle|$ 表示共轭空间的一个抽象矢量。例如 $\langle\psi|$ 是 $|\psi\rangle$ 的共轭矢量, $\langle p'|$ 是 $|p'\rangle$ 的共轭矢量等。

如所周知, 仅有一行的矩阵称为行矩阵,

例如

$$A \equiv (a_i) = (a_1 \ a_2 \cdots a_n)$$

仅有一列的矩阵称为列矩阵, 例如

$$B \equiv \{ b_i \} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix}$$

为书写和印刷节省篇幅起见, 我们有时把列矩阵横转来写, 但用花括号表示, 或仍用方括号, 但在右上角加上转置符号 T, 即

$$B \equiv \{ b_i \} \equiv \{ b_1 \ b_2 \ \cdots \ b_n \} \equiv (b_1 \ b_2 \ \cdots \ b_n)^T = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix}$$

由于n维空间的矢量有n个分量 $a_1 a_2 \cdots a_n$, 它们正好用一个行矩阵 (a_i) 或列矩阵 $\{a_i\}$ 表示。如果矢量的分量 a_i 中有复数, 则称 (a_i) 为n维复矢量。因此行矢可用行矩阵表示, 列矢可用列矩阵表示。

Dirac把行矢叫做左矢, 以 $\langle |$ 表示, 把列矢叫做右矢, 以 $|>$ 表示, 左矢和右矢互为转置共轭。例如

$$|X\rangle = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \qquad |Y\rangle = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix}$$

则

$$\langle X| = |X\rangle^H \equiv (x_1^*, x_2^*, \cdots x_n^*)$$

(1) 矢量的标积和矢量的正交

在n维复空间中矢量X与Y的标积定义为

$$\begin{aligned} \langle X|Y\rangle &= X^H Y = (x_i^*) \{y_i\} = (x_1^* \ x_2^* \cdots x_n^*) \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} \\ &= \sum_{i=1}^n x_i^* y_i = \langle Y|X\rangle^H \end{aligned}$$

左矢和右矢相乘就成为一个括号。事实上 bra 和 ket 两个字是Dirac创造出来的，这就是把 bracket (括号) 拆成两段，并省略了中间的字母C。

当X与Y的标积 $\langle X | Y \rangle = 0$ 时，称矢量X与Y正交，当一组矢量中任何两个都互相正交时，则称之为正交矢量组。若 $|Y\rangle$ 是归一化矢量，则 $\langle Y | Y \rangle = 1$ 。

(3) 矢量的长度或模

当 $Y = X$ 时，标积 $X^H X$ 的平方根称为矢量X的长度或模，以 $\|X\|$ 表示，即

$$\|X\| = \sqrt{X^H X} = \sqrt{x_1^* x_1 + x_2^* x_2 + \cdots x_n^* x_n} \quad (1.14)$$

长度等于1的矢量称为单位矢量。如有一组矢量 x_i ($i = 1, 2, \cdots n$)，其长度都等于1，且全部互相正交，则称为正交归一矢量组。

(4) 右矢与左矢的乘积

$$\begin{aligned} |Y\rangle \langle X| &= \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} (x_1^* \ x_2^* \ \cdots \ x_n^*) = \begin{pmatrix} y_1 x_1^* & y_1 x_2^* & \cdots & y_1 x_n^* \\ y_2 x_1^* & y_2 x_2^* & \cdots & y_2 x_n^* \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ y_n x_1^* & y_n x_2^* & \cdots & y_n x_n^* \end{pmatrix} \\ &= (y_i x_j^*)_{n \times n} \end{aligned} \quad (1.15)$$

所以n维右矢与n维左矢的乘积是一个n阶方阵，而左矢与右矢的乘积(即标积)则是一个数。

1.1.4 对称算符

如果n维函数空间由线性独立基函数 $u_1, u_2, \cdots u_n$ 定义，以及如果它们三个直角坐标 x, y, z 的函数，那么，我们就能用下列方程来定义一个对称算符 O_R (对应于对称操作R)

$$(O_R u_i)(x', y', z') = u_i(x, y, z) \quad i = 1, 2, \cdots n$$

这里在实体空间中坐标为 x, y 和 z 的一点经对称操作R作用而移动到 x', y' 和 z' 位置。换句话说，新函数 $O_R u_i$ 将旧函数 u_i 在 x, y, z 的值转给 x', y' 和 z' 的位置。

对称算符对化学家来说是非常重要的一类算符。如有一个函数 $u(x, y, z)$ 若绕一定的轴 z 轴旋转 180° 则可用

$$c_2(z) u(x, y, z) = u'(-x, -y, z)$$

来表示，其中 $c_2(z)$ 中的 c 表示旋转，2表示进行 360° 旋转时所需要的次数。 $c_2(z)$ 表示绕 z 轴旋转 180° ，容易想象这种旋转相当于将 $u(x, y, z)$ 中的 x 换成 $-x$ ， y 换成 $-y$ ， z 不变，即

$$c_2(z) u(x, y, z) = u(-x, -y, z)$$

除掉旋转算符外，还有反映、倒反等，反映的算符用 σ_{xy} ，它表示对 xy 平面的反映，因此有

$$\sigma_{xy} u(x, y, z) = u(x, y, -z)$$

倒反常用*i*表示，倒反时有一点不动（即原点），物体在此原点两边的点都通过原点（对称心）联起来，正如照相机原理中的物与相的关系，即

$$iu(x, y, z) = u(-x, -y, -z)$$

1.2 量子力学基本假定

1.2.1 基本概念

量子力学的基本假定，象几何学中的公理一样，是不能被证明的，公理虽不能被直接证明，但却不是凭空想象出来的，而是从广泛的实践经验中抽象出来的，并在发展过程中直接或间接地受到实践的检验。在科学发展的长河中，公理的方法很重要。例如Euclid几何就是建立在少数几条公理上的。

量子力学的基本假定，至今还没有统一的说法，不同作者在不同书中有不同说法，但它们都是等价的。我们认为写成五条为宜。

在介绍量子力学的基本假定之前，先讨论一下量子力学中常用的三个基本概念，其中第一个是经典力学中固有的，其余两个是量子力学的新概念。

(1) 力学量 在经典力学中常用的时间、位置、速度、质量、动量、角动量、势能、动能、总能等力学量在量子力学中也是经常用到的。与经典力学一样，这些力学量被认为是体系的可测的性质。但在量子力学中如何去预测或计算这些力学量可能采取的数值的方法则与经典力学迥然不同。

(2) 状态函数 由于微观体系具有波粒二象性，所以微观运动的状态要由波函数或叫状态函数来描写，因此体系的状态函数是量子力学中一个新的概念。

(3) 算符 为了使状态函数与可观测的力学量联系起来，量子力学又引进了算符概念，算符是和力学量或对称操作一一对应的。

1.2.2 假定 I——状态函数与几率

微观体系的任何状态可由坐标波函数 $\psi(q, t)$ 来表示。 $\psi(q, t)$ 是体系内所有微粒的坐标 $q_1, q_2, \dots, q_f$ 和时间 t 的函数，即

$$\psi \equiv \psi(q, t) \equiv \psi(q_1, q_2, \dots, q_f, t)$$

上式中 $f = 3N$ 为体系的空间自由度， N 为体系所含微粒数， q 为 $q_1, q_2, \dots, q_f$ 的缩写。 $\psi^* \psi d\tau$ 表示在时间 t 发现体系在 f 维微体积内的几率，即在时间 t_1 ， q_1 在 q_1 与 $q_1 + dq_1$ ， $\dots$ ， q_f 在 q_f 与 $q_f + dq_f$ 之间的几率 $dw(q, t)$ ，即

$$dw(q, t) = \psi^*(q, t) \psi(q, t) d\tau$$

积分上式得总几率

$$w = \int \psi^*(q, t) \psi(q, t) d\tau = 1$$

几率密度 ρ 等于

$$\rho(q, t) = \frac{dw(q, t)}{d\tau} = \psi^*(q, t) \psi(q, t) \quad (1.16)$$

为了使状态函数有明确的物理意义，它必须在变数变化的全部区域内满足下列三个条件。

(1) 连续性条件 状态函数 ψ 在变数变化的全部区域内必须是连续的，而且有连续的一级微商，这是因为Schrodinger方程是二阶线性微分方程，如果 ψ 或其一级微商是不连续的，那就无法求得二级微商。

(2) 单值性条件 由于 $\rho = \psi^*\psi$ 是粒子出现的几率密度，所以 ψ 必须是坐标和时间的单值函数，因为在时间 t 时在空间某微体积内找到粒子的几率必须是确定值

(3) 平方可积条件 积分

$$\int \psi^* \psi d\tau = c$$

必须是有限的，如果 c 等于无穷大，那么波函数 ψ 就无法使之归一化。满足以上三个条件的 ψ 称为品优函数。

1.2.3 假定 I ——力学量与线性厄密算符

对于体系的每一个可观测的力学量，有一个对应的线性厄密算符，组成为力学量算符的规则如下：

(q 是 $q_1, q_2 \dots q_f$ 的缩写)

(1) 如力学量 F 是(q, t)的函数，则其算符就是简单地用 F 乘。即

$$F(q, t) = F(q, t)$$

(2) 如力学量 G 是(q, p, t)的函数，则其算符为

$$G(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f, t) = G\left(q_1, \dots, q_f, \dots, i\hbar \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, i\hbar \frac{\partial}{\partial q_f}, t\right)$$

表1·2—1列出若干力学量及其对应的算符。

表1·2—1 力学量及其算符

力 学 量		算 符
时 间	t	$t = t$
位 置	q_i	$q_i = q_i$
动 量	p_i	$P_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$
角动量	$M_z = x p_y - y p_x$	$M = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
动 能	$T = \sum_{i=1}^N T_i$	$T = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right)$
总 能	$H = T + V$	$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + V(q_1, \dots, q_{3N})$

有了力学量与算符的假定后, 则任何力学量的平均值可按下式计算:

$$\overline{G(q, p, t)} = \int \psi^*(q, t) G\left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, t\right) \psi(q, t) d\tau = \langle \psi | G | \psi \rangle$$

同样, 对于坐标函数力学量的平均值, 可由下式求得

$$\overline{F(q, t)} = \int \psi^*(q, t) F(q, t) \psi(q, t) d\tau = \langle \psi | F | \psi \rangle \quad (1.17)$$

这里 $\langle \psi | G | \psi \rangle$ 和 $\langle \psi | F | \psi \rangle$ 是相应积分的缩写。

1.2.4 假定 II —— 力学量的本征状态和本征值

如果某一力学量 G 的算符 G 作用于某一状态函数 $\psi(q, t)$ 等于某一常数 g 乘以 $\psi(q, t)$, 即

$$G\psi(q, t) = g\psi(q, t) \quad (1.18)$$

则这一微观体系的力学量 G 在状态 $\psi(q, t)$ 就具有确定的数值 g , g 称为 G 的本征值, $\psi(q, t)$ 称为 G 的本征状态, 此方程称为本征方程。

当体系处于力学量 G 的算符 G 的本征态时, 对力学量 G 进行测量所得的测量值就是本征值, 我们说此时力学量只有确定值。当体系所处的状态不是 G 的本征态时, 对力学量进行测量所得的测量值只能是 G 的本征值 $g_1, g_2, \dots, g_i$ 中的某一个, 即 G 的本征值以各自的几率出现, 几率的分布由体系所处的状态决定。所以我们说体系处于 G 的非本征态时, 力学量 G 不具有确定值, 只有统计平均值。

G 的本征函数 ψ_i 组成一个正交归一化完全集合, 而任意状态 $\Phi(q, t)$ 可表为

$$\Phi(q, t) = \sum_i c_i(t) \psi_i(q) \quad (1.19)$$

上式中 c_i 随时间而变化, 故以 $c_i(t)$ 表示, 按照 $\psi^* \psi$ 是几率密度的解释, 因总几率必须等于 1, 故有

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = 1 \quad (1.20)$$

将 (1.19) 式代入 (1.20) 式中, 得

$$\begin{aligned} \int \Phi^* \Phi d\tau &= \int \sum_i c_i^* \psi_i^* \sum_j c_j \psi_j d\tau \\ &= \int \sum_i \sum_j c_i^* c_j \psi_i^* \psi_j d\tau \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau = 1 \end{aligned}$$

因为 $\{\psi_i\}$ 是正交归一完全集合, 即

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$$

于是

$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_i |c_i|^2 = 1$$