

量子化學的數學基礎

著者：Jay Martin Anderson

譯者：丁 陳 漢 蓀

臺灣中華書局印行

29.1/60/18

量子化學的數學基礎

Mathematics

Quantum Chemistry

江苏工业学院图书馆

藏书章

著者：Jay Martin Anderson
譯者：丁 陳 漢 孫

臺灣中華書局印行

中華民國六十年三月初版

量子化學的數學基礎 (全一冊)

基本定價二元正

(郵運滙費另加)

Jay Martin Anderson

丁 陳 漢 蓀

臺灣中華書局股份有限公司代表

劉 克 襄

臺北市重慶南路一段九十四號

臺灣中華書局印刷廠

臺北市雙園街六〇巷九〇號

臺灣中華書局

臺北市重慶南路一段九十四號

郵政劃撥帳戶：三九四二二號

Chung Hwa Book Company, Ltd.

94, Section 1, South Chungking Road, Taipei, Taiwan, Republic of China



著者 譯者 發行者 印刷者 發行處

(臺總)甲書

1960/11/18

XXXXXXXXXXXX

譯者序

XXXXXXXXXXXX

我自返國來，匆匆已三年，一直感覺到我們科學的參考書極端缺乏，在普通化學，物理化學方面，許多新的智識不能充分的收納在教科書中，但要求學生在課外研讀有關的原文參考書時間精力均不允許，唯一解救的辦法乃是多方將一些簡單扼要專述某一部門的小書翻譯出來，這樣能供給學生一方面可在很短的時間內瀏覽過去得到對這一部門的一個大概但完整的概念，另一方面也可以花多些時間超出語言的阻礙仔細研究實際有用的學問，補足教科書不足之處。所以年來承中華書局慨允出版了幾冊熱力學及量子力學方面的參考書，一般說來，讀者的反應還算不錯。

這本小書則是強調量子力學中的數學工具及其古典力學的背景，這一方面的參考書，即是英文的也是很少的，但却是量子力學中非常重要而有趣的一部份。特別是矩陣力學，這在一般量子力學課程中很少有時間提到，可是在量子化學的應用，矩陣方法用的特別多，這是一般量子化學教科書中的一大漏洞，我們之所以翻譯這本書，也是想對這一方面的問題稍加以補救。

這本書的初稿是中正理工學院化學研究所的同學們

協助我完成的，書中的材料，有一部份也在他們的高等物理化學課程中討論過，所以這是我們教學相長而得的結果。

丁 陳 漢 蓀

中正理工學院化學系

中華民國五十九年三月

XXXXXXXXXX

原 序

XXXXXXXXXX

近年來大學化學教育的趨勢是要求學生儘早能熟識量子力學的應用，這種趨勢的產生有幾個原因：許多物理化學的資料是由分子光譜學及量子力學中導出來的；化學結構的解釋須依靠量子力學的基本觀念；以及理論化學家積極地利用量子力學來解釋各種化學現象。但將這極為有趣而且有用的方法強迫學生在很短時間內接受往往產生許多不良的副作用，學生不能透過複雜的數學公式看到他所熟知牛頓力學的世界和微小分子現象中間的關係，更不能利用這些新的知識去了解分子的結構和運動了。

在這本書裏我只想介紹兩個數學問題及兩個物理問題：直交函數的微積分和向量空間的代數法；以及古典力學中的 Lagrange 方法及 Hamilton 方法和並用以解分子運動的問題。我所以選這四個題目是因為它們在現代量子化學中的特殊意義及其在分子光譜學上的重要性。強調分子光譜學當然是因為我個人的偏好。其他許多有趣的問題都忽略過去了，例如相對論，電磁效應，放射理論，羣論，偏微分方程式等都不可能在短短的一百頁中詳細討論的。

本書的目的是為學者打好一個量子化學（特別是分子光譜學中），數學及物理的中心基礎。學者須要有一年半的數學基礎大致到偏微分及積分，及一年的普通物理，最好有一年的物理化學等基本知識。我曾用書中的材料在 Bryn-Mawr 學院化學系教過一學期的「應用數學」，學生大致有上述的背景，然後再教正式的量子化學。

Jay Martin Anderson

Bryn Mawr, Penn.

October 1965

量子化學的數學基礎 目 錄

譯者序	1
原 序	1
第一章 引 言	1
1-1 量子力學中特性值問題	1
1-2 在古典力學中的特性值問題	3
1-3 本書的範圍	4
第二章 直交函數	5
2-1 觀念概論	5
2-2 正交函數之展開法	14
2-3 Fourier 級數	20
2-4 正交函數的構成	26
2-5 Legendre 多項式和其他特性函數	32
第三章 線性代數 (Linear Algebra)	49
3-1 概論	49
3-2 矩陣, 行列式及線性方程式	59
3-3 線性轉換	82
3-4 線性算子	90

第四章	古典力學(Classical Mechanics).....	112
4-1	概論與守恆定律.....	112
4-2	廣義坐標和 Lagrange 方程式; Hamilton 方程式.....	118
4-3	機械系統的振動.....	129
4-4	剛體的轉動.....	138
第五章	結 論	144
5-1	古典力學與量子力學間的關連.....	144
5-2	矩陣力學及波動力學之統一.....	147
附 錄	150
索 引	155

在一定能量以內可以有不連續的能量值，能量再高的電子其能量值便是連續的了。這些能量值在圖 1-1 中說明。

實驗證明量子力學中某些物理量僅能有一些值，而不能有任意的值。這個物理量所有的值稱為特性值 (eigenvalues, characteristic values)。在一個連續或者在一個不連續的特性值的集合中，一個特定的物理量可假設有一個特性值，例如一原子的能量可以是無限多的不連續值和更多的連續特性值中的一個值。一般化學問題所研究的是不連續的特性值而不是連續的特性值。

求一物理量的特性值的數學問題叫做特性值問題 (eigenvalue problem)，通常它的方程式叫做特性值方程式 (eigenvalue equation)。其表示法如下：

$$Qf = qf \quad (1-1)$$

在這方程式中， f 是一函數，稱為 Q 的特性函數 (eigenfunction)， q 為特性值， Q 叫做運算子 (operator)。依照 Q 的定義， Qf 是將 f 變成一新的函數。由 1-1 式可知，運算子 Q 作用在 f 上可得到 f 乘以倍數 q 。函數 Qf 與函數 f 相差一個倍數常數 q 。可能有許多特性函數會有相同的特性值，如 $Qf_1 = qf_1$, $Qf_2 = qf_2$ 等，在這種情形，稱為重合狀態 (degenerate)。具有相同特性值的特性函數的總數稱重合度 (degree of degeneracy)。

運算子可以是簡單的數或函數，例如，運算子 X 的定義是「將運算函數乘以 X 倍」故 $Xx^2 = x^3$ 。運算子也可能比數目或函數更複雜。如讀者也許已使用的算子 Δ ，其定義為「計算其改變」。例如我們將 Δ 運算在熱含量 H 上，我們可得到一個新的函數 ΔH ，這是熱含量的改變量

$\Delta H = H_2 - H_1$ 。另一運算子就是有名的 $\frac{d}{dx}$ ，其意義為「求其對 x 的微分」。

量子力學告訴我們如何決定和要測的物理量相對應的運算子。現在我們的工作在解釋如何解具有運算子的特性值方程式的方法，特別是一些重要的詞彙和觀念。量子力學是從兩個不同的觀點發展出來的，這兩種觀點代表了兩種相似的特性值問題的數學方法。

第一種觀點是 Schrödinger 的波動力學。在波動力學中，算子常有微分的形式（如 $\frac{\partial}{\partial x}$ 等），所以特性值方程式便有微分方程式的形式，必須用偏微分方程法來解的。第二個觀點是 Heisenberg 的矩陣力學 (the matrix mechanics of Heisenberg)。其運算子是以矩陣來表示。而以向量代替特性值方程式的函數。此矩陣算子的運算使向量 ξ 變成平行於 ξ 的向量乘以 q 倍

$$Q\xi = q\xi \quad (1-2)$$

(1-2)式是特性值問題的矩陣力學公式，在第三章中將更詳細的討論。矩陣與向量正好像在 1-1 式中， q 是 Q 的特性值， ξ 也是 Q 運算子的特性向量，這種特性值問題須靠代數法來解，這兩種解量子力學的方法，其數學與物理是深深關連着。Dirac 證明這兩個觀點以及其數學技術根本是相同的。

§ 1-2 在古典力學中的特性值問題

在量子力學中，我們已大略地討論到特性方程式的用處，但是一些古典力學的問題也可以簡單而且有意義

的特性值方法來表示。一分子振動和轉動的問題。這些問題對於化學上研究分子的運動與光譜是十分重要的。在分子振動中，正規振動與頻率 (the normal modes and frequencies of oscillation) 正表示了特性向量與特性值。在轉動中，主軸和轉動慣量也是特性值的問題。但我們須注意：在分子系統中，要正確的解釋需要量子力學而不是古典力學。

§ 1-3 本書的範圍

本書中首先討論一些與特性函數問題有關的函數，然後再講一些向量代數學與矩陣代數學的觀念及方法，最後將這兩個特性值問題綜合起來。我們最後用古典力學去研究力學系統的振動問題，這問題也可以用求特性值的方法來解，我們也將說明牛頓力學與量子力學的關係。

在討論這些問題的時候，我們將會學得一些解決特性值問題的方法，以及其在化學上的應用。在全書中我們最注重的是觀念，其次是方法，最後才是數學理論的證明。在每一章的最後有一些問題以供練習，同時在書後有提示與解答作為參考。

問 題

1. 運算子 $\frac{d}{dx}$ 的特性函數為何？

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

第二章 直交函數

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

對應所有重要物理量的特性函數 (Eigen functions) 幾無例外,均具有二種特性:——直交性與正規性 (orthogonality & normality)。本章目的在詳儘地引伸以直交函數來展開的觀念並說明一些它們的應用,我們將特別以 Fourier 數系爲例詳加討論,藉以說明此中技巧。我們亦將論及如何運用 Schmidt 直交法 (orthogonalization procedure) 來求此類直交函數,以及如何從特殊的微分方程式解出直交函數,爲了討論後者,我們又將討論 Legendre 函數,及其他的在量子化學中出現的重要的函數,在本書附錄中附有一些基本的數學和複變數的簡單討論,讀者在開始前,最好能先行溫習。

2-1 觀念概論

直交性與正規性 (Orthogonality & Normality)

在討論直交函數前,我們先複習函數的觀念。函數 (Function) 需具三個基本要素:第一、須確定函數在數序中的特定區間,如 a 到 b 。第二、函數要有自變數,如 x ,可有在範圍 a 到 b 內任意值。第三、由任一 x 值遵循約定的規則,可覓得一定值 y 。如此「 y 是 x 的函數」,且區間

爲 $a \leq x \leq b$ 。上述函數定美，有時可作某些修訂，如不僅限定一個自變數，然而此三要素不變，即是：

- (1) 自變數 (Independent variable) x 。
- (2) 自變數 x 的區間 (Interval)。
- (3) 變數 y 與自變數間所關連的規則。

「 y 是 x 的函數」的符號，可以 $y=y(x)$ 表示，其中 $y(\)$ 意爲 y 係變數，其 y 值可由括號內約定的規則求之。此外 $y=y(x)$ 關係成立的區間 (Interval)，對函數展開至爲重要，故我們對區間特作以下定義。

定義—展開區間 (Expansion interval) 或簡稱區間 (Interval)：自變數的數值範圍稱爲區間。此並非說，在區間外之 x 值時，函數即不成立，而祇是我們不考慮區間外的 x 值。

註：區間係以 $[a, b]$ 表之，意謂自變數 x 的允許值 $a \leq x \leq b$ 。

定義—內積 (Inner product)：在一區間 $[a, b]$ 中，兩函數 f 和 g (一般含複數) 的內積定爲：

$$\langle f | g \rangle = \int_a^b f(x) * g(x) dx \quad (2-1)$$

表 f 與 g 兩函數之內積時，其 f 與 g 之先後次序十分重要，譬如：

$$\begin{aligned} \langle g | f \rangle &= \int_a^b g(f) * f(x) dx = \left[\int_a^b f(x) * g(x) dx \right]^* \\ &= \langle f | g \rangle^* \end{aligned} \quad (2-2)$$

若 f 與 g 爲實數函數，其先後次序即不受影響。由上式

·知若函數的先後次序交換後，兩函數的內積，為原內積的共軛複數 (complex conjugate)。

常數可從內積符號中提出，若其內積內的常數為複數 b 和 c ，則 $\langle bf | cg \rangle = b^*c \langle f | g \rangle$ 。內積類似向量法中的點積 (dot product) 或量積 (scalar product)，由此關係，函數與向量兩者有相同的直交觀念。

定義—兩函數 $f(x)$ 及 $g(x)$ 在區間 $[a, b]$ 中之內積若為零則此二函數在 $[a, b]$ 間為直交函數

$$\langle f | g \rangle = \int_a^b f^* g = 0 = \int_a^b g^* f = \langle g | f \rangle \quad (2-3)$$

假若內積為零， f 及 g 的次序就沒有關係了。

$\langle f | g \rangle = 0 = \langle g | f \rangle$ 兩直交函數和相垂直的兩向量相似：兩向量直交若其點積 (dot product) 為零。

定義—在區間 $[a, b]$ 內，函數的長度 (norm) 等於該函數與其本身的內積，可用 N 表示。

$$N(f) = \langle f | f \rangle = \int_a^b f^* f \quad (2-4)$$

函數的長度 (norm) 必為正實數：此相當於向量長度之平方，茲證於下：

$$\begin{aligned} f^* f &= (\operatorname{Re} f - i \operatorname{Im} f)(\operatorname{Re} f + i \operatorname{Im} f) \\ &= (\operatorname{Re} f)^2 + (\operatorname{Im} f)^2 \end{aligned} \quad (2-5)$$

因上式 $f^* f$ 為正實數，故 $f^* f$ 的積分 (亦即是 norm) 亦為正實數。

定義—若函數的長度 (norm) 等於 1, 則此函數稱之為正規化函數, 亦即是 $\langle f | f \rangle = 1$ 。

在特定的 $[a, b]$ 區間, 一函數的長度必為正實數, 故我們可將函數乘以一常數, 而使此函數正規化。譬如: 函數 f 的長度為 N , 則將函數乘以 $1/N^{1/2}$ 。則乘 $N^{1/2}$ 後之函數長度即為 1, 此函數即被正規化。其算式如下:

$$\left\langle \frac{f}{N^{1/2}} \middle| \frac{f}{N^{1/2}} \right\rangle = \frac{1}{N} \langle f | f \rangle = \frac{1}{N} \times N = 1 \quad (2-6)$$

此項函數除以 $N^{1/2}$ 的程序稱之為「正規化程序」(normalizing the function, or normalizing the function to unity)。

例題 (1) 試求兩函數 x 和 x^2 , 在區間 $[-1, 1]$ 的內積, 並由結果判定其是否為直交函數。

$$\text{解: } \langle x | x^2 \rangle = \int_{-1}^{+1} x^* x^2 dx = \int_{-1}^{+1} x^3 dx = \frac{x^4}{4} \Big|_{-1}^{+1} = 0 \quad (2-7)$$

在區間 $[-1, 1]$ 此兩函數之內積為零故為直交函數。本例函數區間, 若改為 $[0, 1]$ 則為非直交函數。

$$\langle x | x^2 \rangle = \int_0^{+1} x^* x^2 dx = \frac{x^4}{4} \Big|_0^1 = \frac{1}{4} \quad (2-8)$$

由此觀之判定二函數直交與否, 應先行決定其區間, 計算其長度時亦然。

例題 (2) 試求函數 x , 在 $[-1, 1]$ 區間內之長度 (norm)。

$$\text{解: } N(x) = \langle x | x \rangle = \int_{-1}^{+1} x^2 dx = \frac{x^3}{3} \Big|_{-1}^{+1} = \frac{2}{3} \quad (2-9)$$

註: 本例函數區間若改為 $[0, 1]$ 則

$$N(x) = \langle x | x \rangle = \int_0^{+1} x^2 dx = \frac{x^3}{3} \Big|_0^1 = \frac{1}{3} \quad (2-10)$$