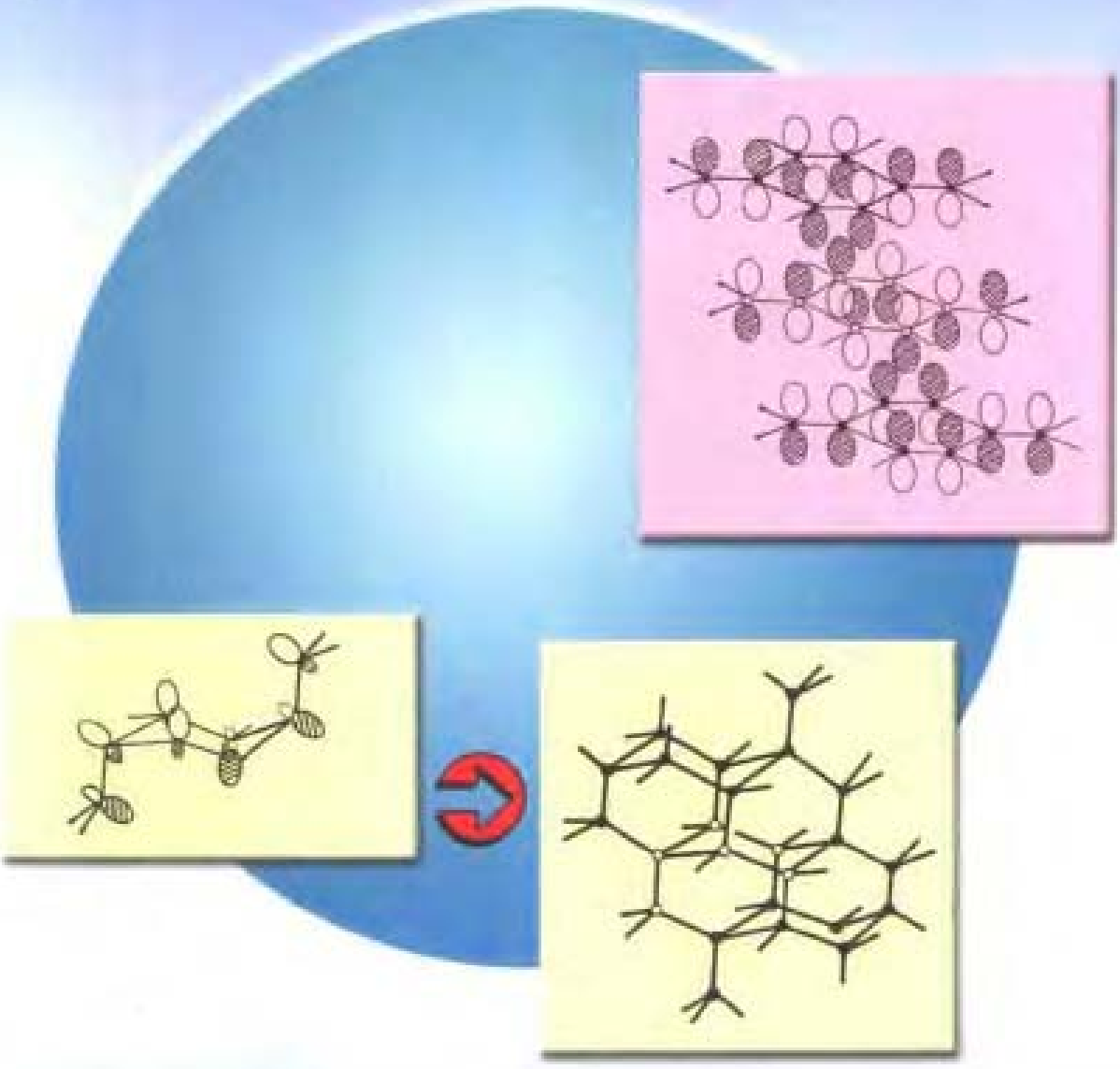
量子化学理论基础

陈念陔　高坡　乐征宇　编著



哈尔滨工业大学出版社

责任编辑　黄菊英
封面设计　卞秉利
ISBN 7-5603-1702-2
O·128　定价 26.00 元
ISBN 7-5603-1702-2
9 787560 317021 >

量子化学理论基础

陈念陔　高坡　乐征宇　编著

哈尔滨工业大学出版社
哈尔滨

内 容 简 介

本书主要介绍量子化学的基本概念、原理以及对一些重要问题的处理，特别是分子轨道法的原理及应用。全书共九章，第一章和第二章介绍量子力学的一些基本概念和简单体系薛定谔方程的解法；第三章介绍群论基础知识；第四章介绍休克尔分子轨道法的原理及应用；第五章、第六章和第七章介绍量子力学中的表象理论、电子自旋、角动量和微扰理论，为学习自洽场分子轨道理论提供必要的预备知识；第八章和第九章介绍自洽场分子轨道理论和在此基础上建立的从头计算及半经验计算方法。除第九章外，每章均附有习题，并在附录Ⅲ中有较详细的习题参考答案。

本书可作为高等学校有关专业高年级学生及研究生的"量子化学"教学参考用书，也可供教师和科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

量子化学理论基础/陈念陔，高坡，乐征宇编著.
哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2002.3
ISBN 7-5603-1702-2
Ⅰ.量… Ⅱ.①陈… ②高… ③乐… Ⅲ.量子化学-高等学校-教材 Ⅳ.064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 006631 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社　　址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号　邮编 150006
传　　真 0451－6414749
印　　刷 肇东市粮食印刷厂
开　　本 787×1092　1/16　印张 20.25　字数 493 千字
版　　次 2002 年 3 月第 1 版　2002 年 3 月第 1 次印刷
书　　号 ISBN 7－5603－1702－2/O·128
印　　数 1～3 000
定　　价 26.00 元

序

1988 年，波谱尔以在量子化学计算方法方面的卓越成就与科恩的密度泛涵理论共同分享诺贝尔化学奖，标志着量子化学在化学各学科全面应用的开始。现今国内外著名的化学实验室和研究机构都十分重视理论化学的发展，使理论化学与实验化学相互交叉和补充。从而化学本身也处于从传统的宏观实验学科向微观结构规律探索的悄然变革之中。学习量子化学已不仅仅是理论化学工作者的使命，而是所有化学人的必须。

作为基础就子化学书籍，本书是一本普及和提高量子化学知识的适宜的教科书和参考书。全书九章内容概括了学习量子化学必备的基础知识、理论方法和多方面的应用。第一章、第二章、第三章和第五章介绍了基本数理基础，其他各章节分别详细讨论了休克尔分子轨道理论、电子自度和角动就理论、微扰理论、自洽场分子轨道理论和量子化学计算方法等近年来广泛应用于量子化学研究的理论和方法。作者结合自己的科研体会，对不确定原理在力学量平均值应用问题、不对称分子轨道约化问题以及"表象"概念的叙述和理解上有独特见算。

基于作者多年的本科生和研究生量子化学课程的教学经历，本书可读性强，适用性广，既可作为非量子化学专业人员学习量子化学的教科书，也可作为就子化学专业人员的学习参考书。

封继康

前　言

量子化学是运用量子力学的原理来研究化学问题的科学。化学由于其本身的复杂性，目前在很大程度上还是一门实验科学。然而，那种把化学知识系统化的理论，对于化学工作者来说，还是必须掌握的。近几十年来，化学科学正处于从定性到定量、从宏观状态到微观结构研究的变革之中。要适应现代化学的发展趋势，量子化学的普及与提高是非常重要的。

在量子化学中，价键法和分子轨道法是并行的两大现代化学键理论方法。量子化学创立的初期，价键法扮演了非常重要的角色，并得到迅速发展。然而，近几十年来，分子轨道法的发展更为迅速，在无机化学、有机化学和高分子化学中的应用也日趋广泛。尤其是高速电子计算机的普遍应用，使得对一些复杂分子的计算成为可能，从而推动了理论和实践更广泛的结合。

本书是作者在黑龙江大学化学系各专业研究生“量子化学”讲义的高键上键写而成的。由于主要读者并不是准备专门从掌理论化学研究的学生，故本书的内容只限于量子化学中一些重要的基础知识和以分子轨道理论为基础的几种主要计算方法。本书在介绍不确定原理时，结合厄米算符和本征态等概念做了较深入的讨论，在分子轨道图形理论一节中介绍了我国量子化学家的一些研究成果(包括作者的一部分工作)。为了使读者能够更深刻地领会书中所介绍的原理和方法，在第一至八章都附有一定数量的习题，并在附录 Ⅲ 中给出较详细的参考答案。

考虑到学习本书的大多数学生面对的主要障碍之一是缺少必要的数学知识，而对于化学系各专业的学生和研究生来说，由于在校学习的时间有限，不可能也没有必要深入学习大量的数学知识。本书在有关的章节中结合各部分内容的需要介绍了算符、微分方程、群论、某些特殊函数以及其他有关的数学知识，以便于读者学习。

本书的键写由陈念陔负责总体安排和指导，高坡、乐征宇负责第一至四章和附录Ⅲ中这四章习题答案的执笔，其余部分由陈念陔执笔。

在本书第写的过程中，黑龙江大学化学化工学院的阎鹏飞教授、傅宏刚教授和吉林大学理论化学研究所的张红提教授都曾提出了许多很好的键议，特别是为了能够适应当前教学改革的新思路，强调对学生的演质教育，在本书某些章节的选取和编排上都给予很多的帮助和指导。这里还应特别说明的是，本书

的顺利出版与傅宏刚教授的大力支持和帮助是分不开的。在此，我们对这三位教授表示由衷的感谢。封继康教授为本书作序，在此，我们一并表示感谢。由于本书是在作者多年讲授“康子化学”讲义的基础上编写而成的，我们还要感谢多年来黑龙江大学化学系及有机化学教研室的领导和教师们，感谢他们对本课程的设立、讲授等工作给予的多方面的支持和帮助。

由于作者的知识水平有限，且编写时间仓促，书中难免有各方面的缺点和疏漏，敬请读者批评指正。

作　者

2001 年 12 月

目　录

第一章　量子力学基础

1.1　量子理论基础——波粒二象性 …… 1
1.2　状态与波函数 …… 3
1.3　算符及其性质 …… 5
1.4　力学量的算符表示和对易关系 …… 9
1.5　厄米算符的本征函数的性质 …… 12
1.6　态的叠加原理 …… 15
1.7　力学量的平均值和差方平均值 …… 16
1.8　不同力学量同时有确定值的条件 …… 17
1.9　不确定原理 …… 19
1.10　薛定谔(Schrödinger)方程 …… 23
习题 …… 27

第二章　某些简单体系定态薛定谔方程的解

2.1　方盒中的粒子 …… 29
2.2　勒让德函数和关联勒让德函数 …… 32
2.3　粒子在中心力场中的运动 …… 36
2.4　氢原子和类氢离子 …… 40
2.5　线性谐振子 …… 45
2.6　轨道角动量 …… 50
习题 …… 55

第三章　群论基础

3.1　群的定义和基本概念 …… 58
3.2　点群 …… 65
3.3　群的表示 …… 71
3.4　群论和量子化学 …… 80
习题 …… 96

第四章　休克尔(Hückel)分子轨道理论

4.1　变分法 …… 98
4.2　休克尔分子轨道法 …… 101
4.3　对称性与群论的应用 …… 108
4.4　分子轨道图形理论的应用 …… 116
4.5　含杂原子或取代基的共轭分子 …… 130
4.6　电子密度 …… 135
4.7　键级(或键序)、成键度和自由价 …… 137
4.8　共轭分子的稳定性和反应活性 …… 140

4.9 推广的 HMO 方法(EHMO 法) …… 142
习题 …… 144
第五章 表象理论
5.1 状态和力学量的表述方式 …… 145
5.2 量子力学公式的矩阵表示 …… 149
5.3 狄拉克(Dirac)符号 …… 151
习题 …… 163
第六章 电子自旋和角动量
6.1 电子自旋 …… 164
6.2 保里(Pauli)原理 …… 171
6.3 斯雷特(Slater)行列式 …… 174
6.4 角动量的一般讨论 …… 177
6.5 角动量的相加 …… 181
习题 …… 184
第七章 微扰理论
7.1 非简并态的微扰理论 …… 186
7.2 简并态的微扰理论 …… 191
7.3 微扰理论的应用 …… 195
习题 …… 200
第八章 自洽场分子轨道理论
8.1 分子体系 …… 201
8.2 单粒子模型 …… 203
8.3 哈特利 - 福克(Hartree-Fock)方程(H-F 方程) …… 214
8.4 LCAO 自洽场方法和罗汤方程 …… 226
习题 …… 230
第九章 从头计算和半经验计算方法
9.1 理论基础 …… 231
9.2 从头计算法的计算步骤 …… 232
9.3 高斯(Gauss)函数 …… 234
9.4 多中心积分的计算 …… 237
9.5 半经验自洽场分子轨道法 …… 248
附录Ⅰ 矩阵代数 …… 252
附录Ⅱ 特征标表 …… 258
附录Ⅲ 习题参考答案 …… 264

第一章　量子力学基础

1.1　量子理论基础——波粒二象性

量子力学是研究微观粒子运动规律的科学。它是在许多实验事实和旧量子论的基础上建立和发展起来的。

经典力学研究的是宏观世界中物体的运动规律。它所涉及的只是自然界中与物质的根本结构没有直接关系的那些方面。在19世纪末和20世纪初，物理学的研究领域从宏观世界逐渐深入到微观世界，许多新的实验结果用经典理论已经不能解释。因面有必要建立新的微观理论，即量子力学理论。

关于能量量子的概念，最早是由普朗克(Planck)在1900年提出来的，他对黑体辐射做了详细的研究和分析。结果发现，要得到与实验结果相符的黑体辐射的公式，必须假定对于一定频率 ν 的电磁辐射，物体只能以 $h\nu$ 为能量单元，发射或吸收这一频率的电磁辐射。其中

$$h = 6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$$

h 是一个常数，称为普朗克常数，又称为作用量子。这一假设意味着，物体发射或者吸收电磁辐射的过程，不是像经典理论所认为的那样以连续的方式进行，而是不连续地以不可分割的能量量子($h\nu$)为单元进行的。

普朗克的量子假说虽然成功地解释了黑体辐射的规律，但毕竟是间接的。直接的实验证明必须是使人们能够对于有关的微观基元过程作直接分析，从而得出这种过程是不连续的、跳跃式的结论。光电效应就是一个典型的实验。

关于光的本性，曾经有过200多年的争论。到19世纪中，大量的实验无可争辩地证明光是一种电磁波。直至麦克斯韦(Maxwell)的电磁理论把关于光的理论也包括进去并得到直接实验证实以后，光的波动性似乎已经是不可动摇的了。但是到19世纪末发现了光电效应，其中得到的实验结果又是波动理论所无法解释的。

光电效应显示，当一定频率的光照射到某些金属表面时，金属表面会发射出电子，称为光电子。这种电子发射具有下列重要特性：

(1) 对于一定的金属，只有当照射光的频率达到或超过一定值 ν_0 时，才会有光电子从金属表面上发射出来。如果频率低于 ν_0，则无论光多么强，金属表面都不会发射电子。

(2) 光的强度只决定发射出来的光电子的密度(即单位时间内从单位面积上发射出来的电子数目)，即决定光电流的强度，而不决定发射出来的电子的速度(动能)；决定光电子速度(动能)的是照射光的频率 ν。

(3) 当频率足够高的光照射到一定的金属表面上时，光电子几乎是立刻(约为 3×10^{-9} s)射出的，而不论光多么弱。

光电效应的这三个特性都与光的波动论相矛盾。按照光是电磁波的理论，光电子的动能应取决于光的振幅，即光的强度，而与光的频率无关。根据光是电磁波的理论来计算，强

度为 $10^{-6}\,W/m^2$ 的光照在金属钠上，由于光能是分布在波阵面上的，需要大约 10^7 s(约为 115 d)才能使金属钠中的电子获得足够的能量而从表面发射出来。

爱因斯坦(Einstein)依照普朗克的量子假说于 1905 年提出光子理论，认为光是一种微粒——光子。频率为 ν 的光，每个光子的能量为 $h\nu$，h 是普朗克常数。根据这个理论，光电效应就可以很简单地得到说明：当金属中的电子吸收一个频率为 ν 的光子时，它立刻获得了这个光子的全部能量 $h\nu$。如果这个能量大于电子摆脱金属表面的约束所需的功(脱出功) W，电子就会从金属中发射出来，其动能是

$$h\nu - W = \frac{1}{2}mv^2$$

其中 m 是电子的质量，v 为其速度。这就说明光电子的动能(或速度)只与照射光的频率有关，而与光的强度无关。这个理论也说明为什么光强决定着光电流的大小，因为根据光子的概念，光强代表单位时间内落在被照射的金属表面单位面积上的光子数，由此而发射出来的相应的电子数(或者光电流)当然是与此成比例的。此外，按照这个理论所说的光电子发射机制，光电子自然应在光照射到金属表面上时几乎立刻发射出来。

爱因斯坦的光子理论比普朗克的量子假说进了一步，认为电磁辐射(光)不仅是在发射和吸收时以能量量子为单位，而且本身就是在真空中以速度 c(光速 $\approx 3\times10^8$ m/s)运动着的"粒子"(光子)。频率为 ν 的光子不仅具有能量 $E = h\nu$，而且还像普通的运动质点那样，具有动量 p。p 与 E 的关系是

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

其中 $\lambda = c/\nu$ 是波长。这个理论现已被许多实验所证实。

关于光的本性，目前为大多数人所接受的观点是：光由光子组成，频率为 ν 的光的每一光子具有能量 $h\nu$ 和动量 h/λ。光子的运动服从麦克斯韦的电磁场方程，呈现波动性，因此自身能发生干涉，但不是经典意义下的波，而是一种具有统计规律性的波。一个光子在某处出现的几率与该处的光强(正比于经典电磁理论中电矢量或磁矢量振幅的平方)成正比。但出现时必是整个的光子，而不能是一个光子的一部分。

德布罗意(de Broglie)在光的波粒二象性的启示下，根据经典质点力学同几何光学十分相似这一特点，在 1923～1924 年提出物质波的假说：一个能量为 E、动量为 p 的质点同时也具有波的性质，其波长 λ 由动量 p 确定，频率 ν 则由能量 E 确定

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad \nu = \frac{E}{h} \tag{1.1.1}$$

这和前面关于光子的公式完全相同。对实物粒子作这样的假设，从经典力学的观点来看是很难理解的。但到 1927 年这个假设由电子衍射实验得到了证实。实验证明，电子射线以一定的速度射出，穿过晶体粉末射到屏上时，可以观察到屏上出现一系列明暗交德的环纹，正如光的衍射图形一样，这说明电子具有波动性。实验还证明，具有某一速度的电子的衍射行为与具有某一波长的光的衍射行为相一致。由衍射实验可以确定具有某一速度的电子的波长，其结果和用式(1.1.1)计算的波长是一致的。这就不仅从实验上证明了电子的波动性，而且其波长与动量之间的关系确实如式(1.1.1)所示，即动量为 p 的自由电子的波长为 h/p。

实验证明，沿 x 方向传播的频率为 ν、波长为 λ 的电磁波可用电场或磁场强度 ψ 来表示

$$\psi = A\cos 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right) \tag{1.1.2}$$

将式(1.1.1)代入上式,可得

$$\psi = A\cos\frac{2\pi}{h}(xp - Et) \tag{1.1.3}$$

式(1.1.3)可用来描述自由电子的行为,这个波称为德布罗意波或实物粒子波。实际上不仅电子具有波动性,质子、中子等其他粒子都具有波动性,而且都具有式(1.1.1)所表示的那种关系。所以一切微观粒子都具有波动性,并可用波函数 ψ 来描写。

以上事实说明,实物粒子的波粒二象性同光的波粒二象性一样,是与经典的概念相违背的。现今为大多数物理学家所接受的解释是:实物粒子波是一种具有统计性的几率波,它决定着粒子在空间某处出现的几率,但出现时必是一个粒子的整体,而且集中在一定的区域内,表现为一个微粒。

1.2 状态与波函数

在经典力学中,一个质点的运动状态是由它的空间坐标 r 随着时间 t 的变化来描述的。在每一个瞬间,质点的各种力学量(如坐标、动量、角动量、能量等)的值都是完全确定的。这些数值我们可以根据某些已知的条件从理论上计算出来,也可以由实验测定。我们把某一时刻质点的一切力学量取值的集合,称为质点在这一时刻的力学状态。

进一步研究这些力学量之间的关系表明,任何一个力学量 F 都可以表示为坐标 r、动量 p 和时间 t 的函数。

$$F = F(r, p, t)$$

例如,在位能为 $V(r)$的力场中,质点的能量可表示为

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

如果我们知道了在某时刻 t 质点的 r 和 p 值,那么其他一切力学量的值都可以推算出来。因此,在经典力学中可以用坐标 r 和动量 p 来描述质点的力学状态。又由于动量

$$p = mv = m\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}$$

所以只要知道了坐标 r 和时间 t 的函数关系,也就知道了动量 p,任意时刻质点的力学状态也就确定了。因而经典力学中最重要的就是研究 r 和 t 的关系。

在量子力学中,我们要研究微观粒子的运动规律。从前节我们知道,微观粒子具有波的性质,具有确定的动量 p 的粒子表现有波的特性,其波长为 $\lambda = h/p$。这个波长和动量的关系是普遍适用的,即对所有的真实粒子都成立。在电子衍射实验中,我们可以看到屏上出现衍射的环纹,表明电子的运动具有一定的统计规律。但是,单个电子一次的行为是不确定的。也就是说,在电子衍射实验中,如果电子流强度很小,小到电子是一个一个地发射出去的,这样照片上就会出现一个一个的衍射斑点,显示出电子的微粒性。我们无法预言每个电子经过晶体粉末以后将在照片上的什么位置出现。开始时这些斑点是无规则地散布在屏上,随着时间的延长,衍射斑点的数目逐渐增多,在照片上的分布就逐渐显示出规律性,最后的图像与波的衍射强度分布一致,显示出电子的波动性。因此,对于这些电子,坐标这个力

学量不具有确定值，而是有一定的取值几率分布。

一般说来，在一定条件下的微观粒子，总有一些力学量不具有确定值，只有一定的取值几率分布，也有一些力学量可能有确定值。这个问题以后还要进一步讨论。

关于微观粒子的某个力学量的取值几率分布可以给出明确的定义。设我们在一定的宏观条件下，对粒子的某一力学量 F 总共进行了 N 次测量（N 是个很大的数目），结果是有 N_1 次得到的值为 F_1，有 N_2 次得到的值为 F_2，…有 N_n 次得到的值为 F_n，则 $F_1, F_2, \cdots, F_n$ 称为力学量 F 的可能值。而比值 N_1/N 叫做力学量 F 取可能值 F_1 的几率，用 $W(F_1)$ 表示……比值 N_n/N 叫做力学量 F 取可能值 F_n 的几率，用 $W(F_n)$ 表示，即

$$W(F_i) = \frac{N_i}{N} \qquad i = 1, 2, \cdots, n$$

这些 $W(F_i)$ 的全体就表示力学量 F 的取值几率分布

$$W(F_1), W(F_2), \cdots, W(F_n)$$

由于

$$\sum_i N_i = N$$

所以

$$\sum_i W(F_i) = \sum_i \frac{N_i}{N} = 1$$

如果某一力学量的取值几率分布是：它取某一可能值（如 F_k）的几率是 1，而取其他可能值的几率都是 0，也就是说，在给定的条件下，我们对这一力学量无论进行多少次的测量，所得到的值总是 F_k，永远不会得到其他的值，这种情况称该力学量具有确定值 F_k。

现在我们可以建立起量子力学中关于粒子的状态的概念：处于给定条件下的粒子，它所具有的一切力学量在某一时刻的取值几率分布的集合，就称为粒子在此时刻的状态。

为了定量地描述微观粒子的状态，量子力学有一个重要的基本假定：微观粒子的任意一个状态，总可以用相应的一个波函数 $\psi(r, t)$ 来描述。波函数的绝对值的平方，即

$$|\psi(r, t)|^2 = \psi^* \psi$$

与在时间 t、在空间 r 这一点发现一个粒子的几率密度成正比。而在时间 t、在空间 r 这一点的一个体积元 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 内粒子出现的几率与 $|\psi(r, t)|^2 \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 成正比。

近代的量子力学类似于一个几何学体系，其中提出某些公理或假设，并且提供一系列规则以导出这些假设的推论。因为量子力学是物理学的一部分，所以它采用的假定应使其推论符合实验的结果。关于微观粒子的状态可以用波函数来描述，就是量子力学中的第一个基本假定。按照这个假定，粒子出现在某处的几率是决定于 ψ 的绝对值的平方。这就导致出现干涉效应的可能性。在干涉效应中，$|\psi|^2$ 为有限值的两个区域相重叠时产生一个区域，其中 $|\psi|^2$ 减小之处是因为描述相重叠的两个区域的波函数是反符号的。这是典型的波动现象。事实上，完全可以把 ψ 与经典力学中波的振幅相类比，因为用来描述它们的微分方程具有相同的形式。

波函数可用来描述微观粒子的状态。但是，由波函数所做出的种种预言，只对在同一条件下大量的、同种粒子的集合或者单个粒子的多次重复行为才有直接意义；而对个别粒子的一次行为，一般来说只有间接的即是几率性的意义。例如，用波函数可以预言，在电子衍射

实验中，通过晶体粉末射到屏上的大量电子是怎样分布的，却不能预言一个电子将会射到哪一点上。这说明了量子力学的根本特点：它是统计性的理论，它所反映的是大量微观过程的统计规律，这些规律是完全客观的，与观测者无关。

我们用 $dW(\boldsymbol{r},t)$ 表示时刻 t、在空间点 $\boldsymbol{r}$ 附近的体积元 $d\tau(dxdydz)$ 内找到一个粒子的几率，则按照前面的基本假定，它应当与 $|\psi|^2 d\tau$ 成正比，即

$$dW = k|\psi|^2 d\tau$$

其中 k 是比例常数。

令 $W'(\boldsymbol{r},t)=\dfrac{dW}{d\tau}$，它表示在时刻 t、在空间点 $\boldsymbol{r}$ 附近，单位体积内发现一个粒子的几率，我们称其为几率分布函数。当 $\boldsymbol{r}$ 与 t 确定时它代表几率密度。显然

$$W'(\boldsymbol{r},t) = k|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2$$

由于在整个空间内找到一个粒子的几率一定等于 1，于是有

$$\int_\infty W'(\boldsymbol{r},t)d\tau = \int_\infty k\,|\,\psi(\boldsymbol{r},t)\,|^2 d\tau = 1$$

$$k = \frac{1}{\int_\infty |\,\psi(\boldsymbol{r},t)\,|^2 d\tau}$$

如果我们使得波函数 ψ 满足下式

$$\int_\infty |\,\psi(\boldsymbol{r},t)\,|^2 d\tau = 1 \tag{1.2.1}$$

则 $k=1$，$W(\boldsymbol{r},t) = |\,\psi(\boldsymbol{r},t)\,|^2$。我们把满足式(1.2.1)的 ψ 称为归一化的波函数。如果一个波函数不是归一化的，只要它的绝对值平方在整个空间内是可以积分的，即

$$\int_\infty |\,\psi\,|^2 d\tau = C$$

C 为有限值，则可以将 ψ 乘一个常数 $(1/\sqrt{C})$，使它归一化。

根据波函数的物理意义，我们可以得出波函数必须具有的一些性质。由于波函数必须是可以归一化的，因而它必须在其整个定义域内是平方可积的。又由于 $|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2$ 表示几率密度，$\psi(\boldsymbol{r},t)$ 必须是 $\boldsymbol{r}$ 和 t 的单值函数。此外，由于几率在空间各点的变化是连续的，所以 ψ 应是坐标的连续函数，而且它对坐标的一级微商也应是连续函数，因为波动方程是 ψ 对坐标的二级微分方程，不连续的函数是不可微的。上面这些要求，即波函数应是坐标的单值、连续、平方可积的函数，叫做波函数应满足的标准条件。满足标准条件的波函数称为品优函数。

对于没有归一化的波函数，将它乘上一个常数后，它所描写的粒子的状态并不改变。因为经过归一化后，常数即被消去。即使是归一化后的波函数，还可以乘一个任意的相因子 $e^{i\alpha}$，这样既不影响空间各点找到粒子的几率，也不影响波函数的归一化。因为

$$|e^{i\alpha}|^2 = e^{i\alpha}\cdot e^{-i\alpha} = e^0 = 1$$

如果 $|\psi|^2$ 对整个空间的积分等于 1，则 $|e^{i\alpha}\cdot\psi|^2$ 对整个空间的积分也等于 1。

1.3 算符及其性质

算符是一个数学运算的符号，它表示一种数学运算。把这种运算作用于某个函数 u，使

它变为另一个函数 v，用符号表示为

$$\hat{F}u = v$$

通常用"^"表示这个符号是算符，以区别于一般的变量。算符有多种多样的形式，例如：

(1) $\frac{du}{dx} = v$，$\frac{d}{dx}$是算符；(2) $xu = v$，x 是算符，它对 u 的作用是与 u 相乘；(3) $\sqrt{u} = v$，$\sqrt{\ }$也是算符。此外，用常数乘、用常数加、∇^2等都是算符。算符具有下面一些基本性质：

1. 算符的相等

如果两个算符 $\hat{F}$和 $\hat{G}$分别作用于任何一个函数 u，所得出的两个新函数都是相等的，即若

$$\hat{F}u = \hat{G}u$$

u 是任意函数，则 $\hat{F} = \hat{G}$。

2. 算符的相加

如果两个算符 $\hat{F}$和 $\hat{G}$分别作用于任一函数 u 所得到的两个新函数之和，等于另一算符 $\hat{M}$作用于 u 的结果，则算符 $\hat{M}$是 $\hat{F}$与 $\hat{G}$之和，即如果

$$\hat{F}u + \hat{G}u = \hat{M}u$$

u 为任意函数，则

$$\hat{M} = \hat{F} + \hat{G}$$

3. 算符的相乘

如果两个算符 $\hat{F}$和 $\hat{G}$先后作用于任一函数 u 所得的结果与另一算符 $\hat{M}$作用于 u 的结果相等，则算符 $\hat{M}$等于 $\hat{G}$和 $\hat{F}$的乘积，即如果

$$\hat{G}(\hat{F}u) = \hat{M}u$$

u 为任意函数，则

$$\hat{M} = \hat{G}\hat{F}$$

注意这里用 $\hat{G}\hat{F}$表示两个算符的乘积，当它作用于一个函数 u 时写为 $\hat{G}\hat{F}u$，表示先用 $\hat{F}$作用于 u，所得的结果再用 $\hat{G}$作用上去。一般说来，两个算符的乘积与算符的前后次序有关，即 $\hat{G}\hat{F}$和 $\hat{F}\hat{G}$不一定相等，所以我们对于算符相乘的先后次序以及它的意义必须十分注意。下面举一些实例加以说明。若 $\hat{G} = x$，$\hat{F} = \frac{d}{dx}$，则 $\hat{G}\hat{F}$和 $\hat{F}\hat{G}$作用于一个 x 的函数 $u(x)$所得的结果是不同的，即

$$\hat{G}\hat{F}u(x) = x\frac{du(x)}{dx}$$

$$\hat{F}\hat{G}u(x) = \frac{d}{dx}[xu(x)] = u(x) + x\frac{du(x)}{dx}$$

所以

$$\hat{G}\hat{F} \neq \hat{F}\hat{G}$$

这种情况下我们称算符 $\hat{F}$和 $\hat{G}$是不可对易的,或者说 $\hat{F}$和 $\hat{G}$不对易。

并不是所有的算符都是不可对易的。例如若 $\hat{F}=x$, $\hat{G}=y$,由于 $xyu=yxu$,而 u 是任意函数,所以 x 和 y 是可对易的。又如若 $\hat{F}=\frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{G}=\frac{\partial}{\partial y}$,因为 $\frac{\partial}{\partial x}(\frac{\partial u}{\partial y})=\frac{\partial}{\partial y}(\frac{\partial u}{\partial x})$, u 是任意函数,所以算符 $\frac{\partial}{\partial x}$和 $\frac{\partial}{\partial y}$是可对易的。此外,不难证明 $\frac{\partial}{\partial y}$与 x 是可对易的,所有的用常数或函数乘、加这一类算符之间也都是对易的。

应当注意,如果算符 $\hat{A}$与 $\hat{B}$对易, $\hat{B}$和 $\hat{C}$对易,我们绝不能由此得出结论说 $\hat{A}$与 $\hat{C}$对易。例如 $\frac{\partial}{\partial x}$和 $\frac{\partial}{\partial y}$对易, $\frac{\partial}{\partial y}$和 x 对易,但 $\frac{\partial}{\partial x}$却和 x 不对易。

如果算符 $\hat{F}$和 $\hat{G}$满足下列等式

$$\hat{F}\hat{G}=-\hat{G}\hat{F}$$

则称算符 $\hat{F}$和 $\hat{G}$是反对易的,或者说 $\hat{F}$和 $\hat{G}$反对易。

两个算符相乘的定义可以推广到多个算符的相乘,例如, $\hat{F}\hat{G}\hat{H}$ 表示先用 $\hat{H}$ 作用于某一函数,再用 $\hat{G}$作用,最后用 $\hat{F}$作用

$$\hat{F}\hat{G}\hat{H}u=\hat{F}[\hat{G}(\hat{H}u)]$$

4. 算符的本征值与本征函数

如果一个算符 $\hat{F}$作用于函数 u,所得的结果等于一个常数 λ 与 u 的乘积

$$\hat{F}u=\lambda u \tag{1.3.1}$$

则 λ 称为算符 $\hat{F}$的本征值, u 称为算符 $\hat{F}$的本征函数。一般说来,对应于不同的本征值,算符有不同的本征函数。为了强调本征值与本征函数之间的对应关系,通常说 u 是算符 $\hat{F}$属于本征值 λ 的本征函数。例如,在等式

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

中,2 是算符 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$的本征值, e^{2x}是算符 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$属于本征值 2 的本征函数。方程(1.3.1)称为算符 $\hat{F}$的本征值方程或本征方程。求本征方程的解,就是要求出本征值和本征函数。例如,要求算符 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$的本征方程的解,也就是要解下列的微分方程

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}=\lambda u$$

这个方程的解 $u=e^{\lambda x}$就是所要求的本征函数, λ 是本征值,它可以是任意常数。

对应于一个本征值,算符可能只有一个本征函数,但也可能有不止一个线性无关的本征函数。如果有 f 个本征函数 $u_1, u_2, \cdots, u_f$ 属于同一个本征值 λ,而且不能找到 f 个不全为 0

的常数 $c_1, c_2, \cdots, c_f$ 使下面的等式成立

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

则我们称本征值 λ 是简并的,简并度为 f。

5. 线性算符

设 u_1 和 u_2 是两个任意函数,如果算符 $\hat{F}$ 满足下列等式

$$\hat{F}(c_1 u_1 + c_2 u_2) = c_1 \hat{F} u_1 + c_2 \hat{F} u_2$$

式中 c_1 和 c_2 为任意常数,则 $\hat{F}$ 称为线性算符。显然 x、$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$、$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y}$ 等算符都是线性算符,而 $\sqrt{\ }$ 则不是线性算符,因为

$$\sqrt{c_1 u_1 + c_2 u_2} \neq c_1 \sqrt{u_1} + c_2 \sqrt{u_2}$$

6. 厄米(Hermitian)算符

设 u 和 v 是两个任意函数,如果算符 $\hat{F}$ 满足下列等式

$$\int u^* \hat{F} v \mathrm{d}x = \int (\hat{F} u)^* v \mathrm{d}x \tag{1.3.2}$$

其中 u 和 v 是 x 的任意两个平方可积的函数,积分遍于自变量的全部区域,则称 $\hat{F}$ 是厄米算符(或自轭算符)。

厄米算符也可以用下式定义

$$\int u^* \hat{F} u \mathrm{d}x = \int (\hat{F} u)^* u \mathrm{d}x \tag{1.3.3}$$

表面上看,式(1.3.2)比式(1.3.3)是更为苛刻的条件,但实际上这两个定义是完全等同的。

证明 令

$$\psi = u + Cv \tag{1.3.4}$$

式中 C 是任意参数,于是由式(1.3.3)得

$$\int (u + Cv)^* \hat{F}(u + Cv) \mathrm{d}x = \int [\hat{F}(u + Cv)]^* (u + Cv) \mathrm{d}x$$

即

$$\int u^* \hat{F} u \mathrm{d}x + C^* \int v^* \hat{F} u \mathrm{d}x + C \int u^* \hat{F} v \mathrm{d}x + CC^* \int v^* \hat{F} v \mathrm{d}x =$$

$$\int (\hat{F} u)^* u \mathrm{d}x + C^* \int (\hat{F} v)^* u \mathrm{d}x + C \int (\hat{F} u)^* v \mathrm{d}x + CC^* \int (\hat{F} v)^* v \mathrm{d}x$$

由式(1.3.3)可知,上式等号两边的第一项是相等的,两边的最后一项也是相等的,于是

$$C^* \int v^* \hat{F} u \mathrm{d}x + C \int u^* \hat{F} v \mathrm{d}x = C^* \int (\hat{F} v)^* u \mathrm{d}x + C \int (\hat{F} u)^* v \mathrm{d}x \tag{1.3.5}$$

无论 C 等于何值,上式都应成立,现令 $C = 1$,则

$$\int v^* \hat{F} u \mathrm{d}x + \int u^* \hat{F} v \mathrm{d}x = \int (\hat{F} v)^* u \mathrm{d}x + \int (\hat{F} u)^* v \mathrm{d}x \tag{1.3.6}$$

若令 $C = \mathrm{i}$,代入式(1.3.5),并除以 i,得

$$-\int v^* \hat{F} u \mathrm{d}x + \int u^* \hat{F} v \mathrm{d}x = -\int (\hat{F} v)^* u \mathrm{d}x + \int (\hat{F} u)^* v \mathrm{d}x \tag{1.3.7}$$

将式(1.3.6)和式(1.3.7)相加,并用 2 除,即得

$$\int u^* \hat{F} v \mathrm{d}x = \int (\hat{F}u)^* v \mathrm{d}x$$

这就是式(1.3.2)。

下面通过一些实例说明什么样的算符是厄米算符,什么样的算符不是厄米算符。

用任何一个实函数相乘,这类算符都是厄米算符,因为 $f(x)=f(x)^*$,所以

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^* f(x) v \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)^* u^* v \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} [f(x)u]^* v \mathrm{d}x$$

可见 $f(x)$是厄米算符。这里 $f(x)$可以是 x 的任意一个实函数,如 x、x^2、$\sin x$、$\cos x$、$\ln x$、(x^2+1)等等。但必须注意,算符$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$不是厄米算符,因为

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^* \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x = u^* v\Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}u^*}{\mathrm{d}x} v \mathrm{d}x = -\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}u^*}{\mathrm{d}x} v \mathrm{d}x$$

最后一步是因为 u 和 v 都是平方可积的函数,在 $x \to \pm\infty$时等于 0,从这个结果可知,算符$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$不满足关系式(1.3.2),所以它不是厄米算符。而动量算符 $\hat{P}_x = \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ 是厄米算符,可以证明

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^* \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} v \mathrm{d}x = \frac{\hbar}{\mathrm{i}} u^* v\Big|_{-\infty}^{\infty} - \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}u^*}{\mathrm{d}x} v \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}\right)^* v \mathrm{d}x$$

厄米算符有一个重要的性质,就是它的本征值一定是实数。

证明　设 $\hat{F}$是厄米算符,以 λ 表示它的本征值,u 表示对应的本征函数,即 $\hat{F}u = \lambda u$。

$$\int u^* \hat{F} u \mathrm{d}x = \lambda \int u^* u \mathrm{d}x$$

$$\int (\hat{F}u)^* u \mathrm{d}x = \lambda^* \int u^* u \mathrm{d}x$$

根据厄米算符的定义可知,以上两式左边是相等的,所以右边也应当相等,故可得

$$\lambda = \lambda^*$$

即 λ 是实数。

如果算符既是线性的又是厄米的,就称为线性厄米算符。以后我们将看到量子力学中表示力学量的算符都是线性厄米算符。

必须注意,线性算符的乘法满足结合律和分配律,但不一定满足交换律。因此,对于算符的代数运算,乘积因子的前后次序不能任意交换。例如

$$(\hat{A}+\hat{B})(\hat{A}-\hat{B}) = \hat{A}^2 - \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} - \hat{B}^2$$

其中$\hat{A}\hat{B}$和$\hat{B}\hat{A}$不能消去。

1.4　力学量的算符表示和对易关系

我们已经知道,当微观粒子处于某一状态时,有的力学量可能有确定值,另外有些力学量不具有确定值,只有一定的取值几率分布。在量子力学中,用波函数来描述微观粒子的状态。前面说过,波函数可以说明微观粒子的几率分布,要说明各种力学量的取值,还要应用量子力学的第二个基本假定,这个假定指出:"微观粒子的任意一个给定的力学量 F,总可以

用相应的一个算符 $\hat{F}$ 来表示，算符 $\hat{F}$ 的本征值谱就是实验上观测到的力学量 F 的全部可能取值。算符 $\hat{F}$ 的属于某一本征值 F_n 的本征函数 ψ_n 所描述的状态，就是力学量 F 具有确定值 F_n 的状态。"那么，我们怎样确定每个力学量算符的具体形式呢？量子力学中有以下的算符化规则，作为第二个基本假定的组成部分。这个规则包括：

(1) 空间坐标 x, y, z 和时间 t 的算符就是它本身，即

$$\hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z, \hat{t} = t$$

(2) 动量的三个分量的算符为

$$\hat{p}_x = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_y = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \hat{p}_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

(3) 对于其他任意一个力学量 F，可按下列步骤写出它的算符：

① 写出经典力学中这个力学量与坐标、动量、时间的函数关系

$$F = F(x, y, z, p_x, p_y, p_z, t)$$

② 将上式中的动量换成相应的动量算符(空间坐标和时间的算符就是它本身)。

通过下面的例子说明如何写出一个力学量的算符的具体形式。

(1) 动能。在经典力学中，质点的动能可以表示为

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}p^2 = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \tag{1.4.1}$$

所以，动能算符为

$$\hat{T} = \frac{1}{2m}\left[(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})^2 + (-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y})^2 + (-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z})^2\right] =$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \tag{1.4.2}$$

(2) 角动量。从经典力学中知道，角动量沿 z 轴的分量为

$$L_z = xp_y - yp_x \tag{1.4.3}$$

因而它的算符为

$$\hat{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{1.4.4}$$

(3) 能量。在保守力场中，质点的能量可写为

$$E = T + V = \frac{1}{2m}p^2 + V(x, y, z) \tag{1.4.5}$$

因而能量算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z) \tag{1.4.6}$$

这个算符通常称为哈密顿(Hamiltonian)算符。

这样，对于任何一个力学量，只要知道它和坐标、动量和时间的函数关系，就能很容易地写出它的算符的具体形式。如果我们能够解一个力学量算符的本征方程

$$\hat{F}u = \lambda u \tag{1.4.7}$$

求出它的本征值 λ 和属于这个本征值的本征函数 u，根据量子力学的第二个基本假定，我们就知道函数 u 所描述的状态就是力学量 F 取确定值 λ 的状态。

根据量子力学的这两个基本假定，可以说波函数能够描述一个微观粒子体系的状态。它不仅能表示粒子在空间各点出现的几率，而且能说明所有力学量的取值几率分布。实际上，当体系处于力学量 F 的本征态 ψ 时，测量这个力学量的结果必定就是态 ψ 所属的本征值。而当体系所处的态不是 F 的本征态时，测量 F 的结果必定是 $\hat{F}$ 所有本征值中的某一个。$\hat{F}$ 的每一个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。关于怎样由一个状态来确定这种几率分布，将在以后说明。

前面说过，两个算符可能是对易的，也可能是不对易的。表示力学量的算符之间，也有些是对易的，有些是不对易的。例如 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}_x$ 是不对易的，可以证明如下

$$(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\psi = -\mathrm{i}\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x} + \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) =$$

$$-\mathrm{i}\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x} + \mathrm{i}\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x} + \mathrm{i}\hbar\psi\frac{\partial x}{\partial x} = \mathrm{i}\hbar\psi \tag{1.4.8}$$

所以

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = \mathrm{i}\hbar \neq 0$$

即 $\hat{x}$ 与 $\hat{p}_x$ 不对易。不难证明 $\hat{x}$ 与 $\hat{p}_y$、$\hat{x}$ 与 $\hat{p}_z$、y 与 $\hat{p}_x$ 等都是对易的。

设 $\hat{F}$、$\hat{G}$ 为两个算符，则 $\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}$ 称为这两个算符的对易子，常用 $[\hat{F},\hat{G}]$ 表示。前面的结果可以表示为

$$[\hat{x},\hat{p}_x] = \mathrm{i}\hbar \tag{1.4.9}$$

$$[\hat{x},\hat{p}_y] = 0 \tag{1.4.10}$$

要想求出两个算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的对易关系，可以直接将 $\hat{F}\hat{G}$ 和 $\hat{G}\hat{F}$ 分别作用于一个任意函数上，然后将所得的结果相减，按算符相等的定义就可以得到 $[\hat{F},\hat{G}]$。前面我们就是用这样的方法来求出 $\hat{x}$ 与 $\hat{p}_x$ 的对易关系的。这种方法虽然有效，但往往很麻烦。实际上常通过对易子的代数规则把一些复杂算符的对易子用较简单算符的对易子表示出来，进而可以从较简单算符的对易关系得到复杂算符的对易关系。对易子满足以下几个基本规则

$$[\hat{F},\hat{G}] = -[\hat{G},\hat{F}] \tag{1.4.11}$$

$$[\hat{F},\hat{G}+\hat{H}] = [\hat{F},\hat{G}] + [\hat{F},\hat{H}] \tag{1.4.12}$$

$$\left.\begin{aligned}[\hat{F}\hat{G},\hat{H}] &= [\hat{F},\hat{H}]\hat{G} + \hat{F}[\hat{G},\hat{H}]\\ [\hat{F},\hat{G}\hat{H}] &= [\hat{F},\hat{G}]\hat{H} + \hat{G}[\hat{F},\hat{H}]\end{aligned}\right\} \tag{1.4.13}$$

最后一个式子可以证明如下：

左边

$$[\hat{F},\hat{G}\hat{H}] = \hat{F}\hat{G}\hat{H} - \hat{G}\hat{H}\hat{F}$$

右边

$$[\hat{F},\hat{G}]\hat{H} + \hat{G}[\hat{F},\hat{H}] = (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\hat{H} + \hat{G}(\hat{F}\hat{H} - \hat{H}\hat{F}) =$$

$$\hat{F}\hat{G}\hat{H} - \hat{G}\hat{F}\hat{H} + \hat{G}\hat{F}\hat{H} - \hat{G}\hat{H}\hat{F} = \hat{F}\hat{G}\hat{H} - \hat{G}\hat{H}\hat{F}$$

所以两边相等。

最简单的(基本的)算符是坐标算符 $\hat{x},\hat{y},\hat{z}$；动量算符 $\hat{p}_x,\hat{p}_y,\hat{p}_z$ 和常数 $\hat{C}$。这些算符的对易关系可以归结为

$$[\alpha,\beta]=0$$

$$[\hat{p}_\alpha,\hat{p}_\beta]=0$$

$$[\beta,\hat{p}_\alpha]=\mathrm{i}\hbar\delta_{\alpha\beta}$$

这里 $\alpha,\beta=x,y,z;\delta_{\alpha\beta}$的定义是

$$\delta_{\alpha\beta}=\begin{cases}0 & \text{当 } \alpha\neq\beta\\ 1 & \text{当 } \alpha=\beta\end{cases} \tag{1.4.14}$$

常数 C 与任意一个线性算符都是对易的

$$[\hat{F},\hat{C}]=0 \tag{1.4.15}$$

$\hat{F}$是线性算符。

有了这些基本的对易关系,再利用对易子的代数运算规则,就可以推出一些较复杂算符的对易关系。例如

(1) $$[\hat{x},\hat{p}_x^2]=[\hat{x},\hat{p}_x]\hat{p}_x+\hat{p}_x[\hat{x},\hat{p}_x]=\mathrm{i}\hbar\hat{p}_x+\hat{p}_x\mathrm{i}\hbar=2\mathrm{i}\hbar\hat{p}_x$$

(2) $$[\hat{L}_x,\hat{p}_y]=[(\hat{y}\hat{p}_z-\hat{z}\hat{p}_y),\hat{p}_y]=[\hat{y}\hat{p}_z,\hat{p}_y]-[\hat{z}\hat{p}_y,\hat{p}_y]=$$
$$y[\hat{p}_z,\hat{p}_y]+[\hat{y},\hat{p}_y]\hat{p}_z-0=\mathrm{i}\hbar\hat{p}_z$$

(3) $$[\hat{l}_x,\hat{y}]=[(\hat{y}\hat{p}_z-\hat{z}\hat{p}_y),\hat{y}]=[\hat{y}\hat{p}_z,\hat{y}]-[\hat{z}\hat{p}_y,\hat{y}]=$$
$$0-\hat{z}[\hat{p}_y,\hat{y}]-[\hat{z},\hat{y}]\hat{p}_y=\hat{z}[\hat{y},\hat{p}_y]=\mathrm{i}\hbar\hat{z}$$

[注] $\hbar\equiv\dfrac{h}{2\pi}$是量子力学中常用的符号,它等于 $1.054\,5\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}$。

1.5 厄米算符的本征函数的性质

量子力学中,力学量都是用线性厄米算符来表示的。前面已经证明,表示空间坐标的算符 $\hat{x}$和表示动量的算符 $\hat{p}_x$ 都是厄米算符,同样地 $\hat{y},\hat{z},\hat{p}_y,\hat{p}_z$ 也都是厄米算符。容易看出这些算符也都是线性算符。不难证明角动量和能量算符也都是线性厄米算符。

厄米算符的本征函数具有一些基本性质,这些性质在量子力学理论中占有重要的地位。

首先我们讨论厄米算符本征函数的正交性。如果两个函数 u_1 和 u_2 满足下列等式

$$\int u_1^*\,u_2\mathrm{d}\tau=0 \tag{1.5.1}$$

式中积分是对变数的全部区域进行的,则我们称 u_1 和 u_2 两个函数相互正交。

现在我们来证明一个定理:厄米算符属于不同本征值的任意两个本征函数相互正交。

设 $u_1,u_2,\cdots,u_n,\cdots$是厄米算符 $\hat{F}$的本征函数,它们所属的本征值 $\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n,\cdots$互不相等,我们要证明

$$\int u_k^*\,u_l\mathrm{d}\tau=0\qquad k\neq l \tag{1.5.2}$$

证明 已知

$$\hat{F}u_k=\lambda_k u_k \tag{1.5.3}$$

$$\hat{F}u_l = \lambda_l u_l \tag{1.5.4}$$

且当 $k \neq l$ 时，$\lambda_k \neq \lambda_l$。

因为 $\hat{F}$是厄米算符，它的本征值都是实数，所以 $\lambda_k = \lambda_k^*$，于是式(1.5.3)的共轭方程是

$$(\hat{F}u_k)^* = \lambda_k u_k^*$$

以 u_l 右乘上式两边，并对变数的整个区域积分，得

$$\int (\hat{F}u_k)^* u_l \mathrm{d}\tau = \lambda_k \int u_k^* u_l \mathrm{d}\tau \tag{1.5.5}$$

再以 u_k^* 左乘式(1.5.4)两边，并对变数的整个区域积分，得

$$\int u_k^* (\hat{F}u_l) \mathrm{d}\tau = \lambda_l \int u_k^* u_l \mathrm{d}\tau \tag{1.5.6}$$

由厄米算符的定义可知

$$\int u_k^* (\hat{F}u_l) \mathrm{d}\tau = \int (\hat{F}u_k)^* u_l \mathrm{d}\tau$$

即(1.5.5)和(1.5.6)两个等式的左边相等，因而它们的右边也应当相等

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

或

$$(\lambda_k - \lambda_l) \int u_k^* u_l \mathrm{d}\tau = 0 \tag{1.5.7}$$

因为当 $k \neq l$ 时 $\lambda_k \neq \lambda_l$，即 $\lambda_k - \lambda_l \neq 0$，所以由式(1.5.7)可得

$$\int u_k^* u_l \mathrm{d}\tau = 0$$

因而式(1.5.2)得证。

如果 $\hat{F}$的本征函数都是归一化的，即

$$\int u_k^* u_k \mathrm{d}\tau = 1 \qquad k = 1,2,\cdots \tag{1.5.8}$$

(1.5.2)和(1.5.8)两式可以合写成一个等式

$$\int u_k^* u_l \mathrm{d}\tau = \delta_{kl} \qquad k,l = 1,2,\cdots \tag{1.5.9}$$

在前面的证明中，我们曾假定 $\hat{F}$的所有的本征函数所属的本征值互不相等。如果 $\hat{F}$的一个本征值λ_n 是简并的，属于它的线性无关的本征函数不止一个，而是 f 个($u_{n1}, u_{n2}, \cdots, u_{nf}$)

$$\hat{F}u_{ni} = \lambda_n u_{ni} \qquad i = 1,2,\cdots,f$$

则前面的证明对这些函数不能适用，一般说来，这些函数并不相互正交。但我们总可以把这 f 个函数线性组合成 f 个新的函数 V_{nj}

$$V_{nj} = \sum_{i=1}^{f} a_{ji} u_{ni} \qquad j = 1,2,\cdots,f$$

使得这些新函数 V_{nj} 是相互正交的，而且它们仍是 $\hat{F}$属于本征值 λ_n 的本征函数。我们可以这样做的根据有以下两点：

(1) 若 $\hat{F}$是线性算符，它的一个本征值 λ_n 是简并的，则属于这一个本征值的不同的本

征函数的任意线性组合，仍是属于这个本征值的本征函数。

证明 设 $\hat{F}$的本征值λ_n是f重简并的，$u_{ni}(i=1,2,\cdots,f)$表示属于 λ_n 的一组本征函数

$$\hat{F}u_{ni}=\lambda_n u_{ni} \qquad i=1,2,\cdots,f$$

又设 V_n 是这一组本征函数 u_{ni}的任意线性组合

$$V_n=C_1u_{n1}+C_2u_{n2}+\cdots+C_fu_{nf}$$

由于 $\hat{F}$是线性算符，所以

$$\begin{aligned}\hat{F}V_n&=C_1\hat{F}u_{n1}+C_2\hat{F}u_{n2}+\cdots+C_f\hat{F}u_{nf}=\\&C_1\lambda_nu_{n1}+C_2\lambda_nu_{n2}+\cdots+C_f\lambda_nu_{nf}=\\&\lambda_n(C_1u_{n1}+C_2u_{n2}+\cdots+C_fu_{nf})=\\&\lambda_nV_n\end{aligned}$$

可见 V_n 仍是 $\hat{F}$的属于本征值λ_n 的本征函数。

(2) 由 f 个线性无关的函数 $u_{n1}, u_{n2}, \cdots, u_{nf}$线性组合，可以组合成 f 个相互正交的函数。组合系数可用待定系数法求出。

证明 设

$$V_{nj}=\sum_{i=1}^{f}a_{ji}u_{ni} \qquad j=1,2,\cdots,f$$

现假定 f 个 V_{nj}都是正交归一化的，则

$$\int V_{nj}^{*}V_{nj'}\,\mathrm{d}\tau=\sum_{i=1}^{f}\sum_{i'=1}^{f}a_{ji}^{*}a_{j'i'}\int u_{ni}^{*}u_{ni'}\,\mathrm{d}\tau=\delta_{jj'} \qquad j,j'=1,2,\cdots,f$$

一共有$\frac{1}{2}f(f+1)$个方程(其中 $j=j'$的归一化条件有f个，$j\neq j'$的正交条件有$\frac{1}{2}f(f-1)$个)，而待定系数 a_{ji}有f^2个。当$f>1$时，$f^2>\frac{1}{2}f(f+1)$，即待定系数 a_{ji}的数目大于a_j，所应满足的方程的数目，故可以有许多种方法选择 a_{ji}，使 V_{nj}满足正交归一化条件。

因而，我们可用这样的方法，造出 f 个新的本征函数(因为原来有 f 个线性无关的本征函数，经过线性组合后，线性无关的本征函数仍然是 f 个)，它们是相互正交的。

厄米算符的本征函数的另一个基本性质是完全性。完全性的定义是：若一个函数系列具备这样的性质，对于任何一个与它具有相同自变量，在同一定义域且满足同样边界条件的连续函数，总可以写成这个函数系列的线性组合，则这个函数系列是完全的。

厄米算符 $\hat{F}$的所有的本征函数 $u_n(n=1,2,\cdots)$构成的系列称为 $\hat{F}$的本征函数系，它是完全的，即任何一个函数 u 只要和这个本征函数系有相同的自变量，在同一定义域且满足同样的边界条件，则可写为

$$u=\sum_{n}C_nu_n \tag{1.5.10}$$

当体系所处的状态不是某个力学量 F 的本征态(即 $\hat{F}$的本征函数所对应的状态)时，就可以表示为 F 的本征态的线性组合。

现在我们来看如何确定 C_n。设 u_n 是归一化的，以 $\hat{F}$的任意一个本征函数的共轭复数

u_m^* 乘式(1.5.10)两边，再对变数的整个区域积分，得

$$\int u_m^* u \mathrm{d}\tau = \sum_n C_n \int u_m^* u_n \mathrm{d}\tau$$

由于

$$\int u_m^* u_n \mathrm{d}\tau = \delta_{mn}$$

所以

$$\int u_m^* u \mathrm{d}\tau = \sum_n C_n \delta_{mn} = C_m$$

或

$$C_n = \int u_n^* u \mathrm{d}\tau$$

1.6 态的叠加原理

在经典物理学中，关于声、光的波动理论都有波的叠加原理。通过电子衍射实验证明了微观粒子也会产生干涉和衍射现象，这些现象通过实物粒子波的理论得到解释，这就使我们容易想到描写实物粒子状态的波函数也应该服从叠加原理。

基于上述思想，提出量子力学的第三个基本假定——态的叠加原理：如果 $\psi_1(r,t)$ 和 $\psi_2(r,t)$ 分别表示微观体系的两个可能的状态，则由这两个波函数线性组合得到的波函数

$$\psi(r,t) = C_1\psi_1(r,t) + C_2\psi_2(r,t) \tag{1.6.1}$$

也是这个体系的一个可能的状态。推广到多个波函数的情况，即如果波函数 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n, \cdots$ 是描写微观体系的一系列可能状态，则由这些波函数的线性组合所得出的波函数

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \cdots + C_n\psi_n + \cdots \tag{1.6.2}$$

所描写的也是这个体系的一个可能的状态。

前面说过，当体系处于某一个状态 ψ 时，体系的某一个力学量 F 不一定有确定值，只有在 F 的本征态 ψ_n，F 才有确定值。如果 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n, \cdots$ 都是 F 的本征态，在 ψ_1 态测量得到的 F 的值为 F_1，在 ψ_2 态测得 F 的值为 F_2，在 ψ_n 态测得 F 的值为 $F_n \cdots$

现在要问，若 ψ 不是 F 的本征态，那么在 ψ 态测得 F 的各个不同值的几率分布是什么？

前面讲过，体系的任何一个状态 ψ，可以写成一个力学量的本征函数系的线性组合，也就是一系列本征态的线性叠加

$$\psi(x) = \sum_n C_n\psi_n(x) = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \cdots + C_i\psi_i + \cdots$$

其中 $\psi_i(x)$ 适合本征方程

$$\hat{F}\psi_i(x) = F_i\psi_i(x)$$

在 $\psi_1(x)$ 态，力学量 F 的取值为 F_1，在 $\psi_2(x)$ 态，力学量 F 的取值为 $F_2, \cdots$ 在 $\psi(x)$ 态，力学量 F 取各种可能值 $F_1, F_2, \cdots, F_n \cdots$ 显然，取 F_1 的几率应当和 C_1 有关，取 F_2 的几率应当和 C_2 有关……取 F_n 的几率应当和 C_n 有关。

现在来证明

$$\sum_n |C_n|^2 = 1 \tag{1.6.3}$$

由于 $\psi(x)$ 代表体系的一个可能的状态，因此它应当是归一化的，即

$$\int \psi^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x = 1$$

$\psi(x)$也可以写成

$$\psi(x) = \sum_m C_m \psi_m(x)$$

于是

$$\psi^*(x) = \sum_m C_m^* \psi_m^*(x)$$

所以

$$\int \psi^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x = \int \sum_m C_m^* \psi_m^*(x) \sum_n C_n \psi_n(x)\mathrm{d}x = \sum_m \sum_n C_m^* C_n \int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x$$

根据厄米算符的本征函数的正交归一化性质

$$\sum_m \sum_n C_m^* C_n \int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x = \sum_m \sum_n C_m^* C_n \delta_{mn} = \sum_n C_n^* C_n = \sum_n |C_n|^2$$

即

$$\sum_n |C_n|^2 = \int \psi^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x = 1$$

从这个结果可以看出$|C_n|^2$具有几率的意义。实际上它正是在状态$\psi(x)$中，力学量F取F_n值的几率。也就是说，由波函数$\psi(x)$所描述的微观状态，可将$\psi(x)$向某力学量F的本征函数系展开，展开式中每一项的系数的绝对值的平方，即代表该力学量F的取值几率分布，即

$$\left.\begin{aligned} \psi(x) &= \sum_n C_n \psi_n(x) \\ |C_n|^2 &= W(F_n) \end{aligned}\right\} \tag{1.6.4}$$

这叫做力学量取值几率原理。

1.7 力学量的平均值和差方平均值

对于处在给定状态的粒子，如果它的某一个力学量F不具有确定值，而是有一定的取值几率分布，设它取F_n的几率为$W(F_n)(n=1,2,3,\cdots)$，则它的平均值为

$$\overline{F} = \sum_n F_n W(F_n) \tag{1.7.1}$$

此外，为了定量地表示力学量F取值不确定的程度，也就是在多次测量中F的个别取值所具有的统计偏差的大小，我们引进“差方平均值”概念，即

$$(\overline{\Delta F})^2 = \sum_n (F_n - \overline{F})^2 W(F_n) \tag{1.7.2}$$

由这样的定义可以看出，如果对于给定的状态力学量F的取值不确定，则$(\overline{\Delta F})^2 > 0$；如果$F$取确定值，则$(\overline{\Delta F})^2 = 0$，$(\overline{\Delta F})^2$越大，说明$F$的取值越不确定。

现在来寻求力学量F的平均值$\overline{F}$和差方平均值$(\overline{\Delta F})^2$的公式。

将式(1.6.4)$W(F_n) = |C_n|^2$代入式(1.7.1)，得

$$\overline{F} = \sum_n F_n |C_n|^2 \tag{1.7.3}$$

另一方面由

$$\psi = \sum_n C_n \psi_n$$

$$\psi^* = \sum_m C_m^* \psi_m^*$$

得
$$\int \psi^* \hat{F}\psi \mathrm{d}x = \int \sum_m C_m^* \psi_m \hat{F} \sum_n C_n \psi_n \mathrm{d}x = \sum_m \sum_n C_m^* C_n \int \psi_m^* \hat{F}\psi_n \mathrm{d}x =$$
$$\sum_m \sum_n C_m^* C_n \int \psi_m^* F_n \psi_n \mathrm{d}x = \sum_m \sum_n C_m^* C_n F_n \int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}x =$$
$$\sum_m \sum_n C_m^* C_n F_n \delta_{mn} = \sum_n C_n^* C_n F_n = \sum_n |C_n|^2 F_n \qquad (1.7.4)$$
比较(1.7.3)和(1.7.4)两式,得
$$\overline{F} = \int \psi^* \hat{F}\psi \mathrm{d}x \qquad (1.7.5)$$
这就是量子力学中任意一个力学量 F 的平均值公式。

如果引进一个差方算符
$$(\Delta\hat{F})^2 = (\hat{F} - \overline{F})^2$$
则
$$(\overline{\Delta F})^2 = \int \psi^* (\Delta\hat{F})^2 \psi \mathrm{d}x = \int \psi^* (\hat{F} - \overline{F})^2 \psi \mathrm{d}x$$
这就是力学量 F 的差方平均值公式。

若 ψ 不是力学量 F 的本征函数,在 ψ 所代表的体系中,如果我们对力学量 F 进行大量的测量(注意,这种"大量的测量"不能是对一个样品进行连续很多次的测量,而只能是对大量等同的样品进行测量,每个样品测量一次。因为对微观体系来说,测量会引起状态的变化),则测量的结果得到 $\hat{F}$ 的各个不同的本征值,将它们平均起来就是 $\hat{F}$ 在这个态的平均值
$$\overline{F} = \int \psi^* \hat{F}\psi \mathrm{d}x$$
这就是平均值公式在量子力学理论中的重要意义。

现在来证明当 $\hat{F}$ 是厄米算符时,它的平均值 $\overline{F}$ 一定是实数。

证明
$$\overline{F} = \int \psi^* \hat{F}\psi \mathrm{d}x$$
$$\overline{F}^* = \int \psi \hat{F}^* \psi^* \mathrm{d}x$$
由于 $\hat{F}$ 是厄米算符,根据厄米算符的定义
$$\int \psi^* \hat{F}\psi \mathrm{d}x = \int \psi \hat{F}^* \psi^* \mathrm{d}x$$
所以
$$\overline{F} = \overline{F}^*$$
即 $\overline{F}$ 是实数。

1.8 不同力学量同时有确定值的条件

当体系处于某一状态 ψ 时,体系的力学量 F 在这个状态中不一定具有确定值。如果 F 在 ψ_n 态有确定值,则 ψ_n 必定是 $\hat{F}$ 的本征函数,这时 F 的值就是 ψ_n 所对应的本征值 F_n,即
$$\hat{F}\psi_n = F_n\psi_n \qquad (1.8.1)$$
设体系的另一个力学量 G 在 ψ_n 态也有确定值 G_n,则

$$\hat{G}\psi_n = G_n\psi_n \tag{1.8.2}$$

即 ψ_n 是 $\hat{F}$和 $\hat{G}$的共同本征函数。由此可得

$$\hat{F}\hat{G}\psi_n = \hat{F}G_n\psi_n = G_n\hat{F}\psi_n = G_nF_n\psi_n \tag{1.8.3}$$

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n = \hat{G}F_n\psi_n = F_n\hat{G}\psi_n = F_nG_n\psi_n \tag{1.8.4}$$

将以上两式相减,即得

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi_n = 0 \tag{1.8.5}$$

注意,式(1.8.5)并不能说明 $\hat{F}$和 $\hat{G}$是对易的,因为这里 ψ_n 是一个确定的本征函数,而不是一个任意的函数。即不能作出这样的结论:只要两个力学量有一个共同的本征函数,它们就是对易的。事实上这个结论也是错误的,例如角动量算符 $\hat{L}_x$和 $\hat{L}_z$不对易,而在角量子数 $l=0$ 的状态中,L_x 和 L_z 同时有等于 0 的确定值。

如果 $\hat{F}$和 $\hat{G}$的共同本征函数 ψ_n 不止一个,而且这些共同的本征函数组成完全系,则 $\hat{F}$和 $\hat{G}$必定是可对易的。现在来证明这个定理。

以 ψ 表示任意波函数,因为 ψ_n 组成完全系($n=1,2,3,\cdots$),所以可将 ψ 按 ψ_n 展开

$$\psi = \sum_n C_n\psi_n$$

于是有

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi = \sum_n C_n(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi_n = 0$$

由于 u 是任意波函数,从上面的等式即可得到

$$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 0$$

即 $\hat{F}$和 $\hat{G}$是可对易的。

上述定理的逆定理也成立,即若算符 $\hat{F}$和 $\hat{G}$是可对易的,则它们必定有一系列共同本征函数,这些本征函数组成一个完全系。

现在我们只就算符的本征值没有简并的情况来证明这一结论,设 ψ_n 是 $\hat{F}$的任一本征函数,本征值是 F_n,则

$$\hat{F}\psi_n = F_n\psi_n$$

且

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n = F_n\hat{G}\psi_n$$

因为 $\hat{G}$和 $\hat{F}$是可对易的,所以

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n = \hat{F}\hat{G}\psi_n$$

由上面两等式可得

$$\hat{F}\hat{G}\psi_n = F_n\hat{G}\psi_n$$

这个等式说明 $\hat{G}\psi_n$ 也是 $\hat{F}$的本征函数,本征值是 F_n。我们已经假定 F_n 是没有简并的,即对于 $\hat{F}$属于本征值 F_n 的本征函数只有一个,所以 $\hat{G}\psi_n$ 和 ψ_n 所描述的是同一个状态,即 $\hat{G}\psi_n$ 可写为 ψ_n 乘一个常数。以 G_n 表示这个常数,即

$$\hat{G}\psi_n = G_n\psi_n$$

这就是说 ψ_n 也是 $\hat{G}$ 的本征函数，于是，$\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 有共同的本征函数 ψ_n。由于 $\hat{F}$ 的本征函数 ψ_n 组成完全系，所以 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的共同本征函数也组成完全系。

把上面的两个定理合在一起，就得到下面的定理：两算符具有完全的共同本征函数系的充要条件是这两个算符可以对易。

这些定理可以推广到多于两个算符的情况中去。如果一组算符有共同的本征函数，而且这些本征函数组成完全系，则这组算符中的任何一个算符和所有其余的算符对易。同样，逆定理也成立。

必须注意，虽然两个相互对易的算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 有完全的共同本征函数系，但 $\hat{F}$ 的本征函数不一定总是 $\hat{G}$ 的本征函数。只有当 $\hat{F}$ 的本征值没有简并时，$\hat{F}$ 的本征函数才一定是 $\hat{G}$ 的本征函数。

要完全确定体系所处的状态，需要一组相互对易的力学量（通过它们的本征值）。这一组完全确定体系状态的力学量叫做力学量的完全集合。在完全集合中力学量的数目与体系自由度相等。例如三维空间中自由粒子的自由度是 3，完全确定它的状态需要三个力学量 p_x, p_y, p_z。

这里还要说明，若 ψ_n 是 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的共同本征函数，则式(1.8.5)必定成立。但是当式(1.8.5)成立时，ψ_n 并不一定是 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的共同本征函数。例如当 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 对易时，$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 0$，从而对于任意函数 ϕ，下式都可成立

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\phi = 0$$

但我们绝不能认为任意函数 ϕ 都是 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的共同本征函数，或者可以说，式(1.8.5)是 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 在 ψ_n 中同时有确定值的必要条件，却并不是充分条件。从前面的推导可以看出，我们可以从式(1.8.1)和式(1.8.2)导出式(1.8.5)，但却不能从式(1.8.5)推导出式(1.8.1)和式(1.8.2)。

1.9 不确定原理

从上一节可以看到，如果表示两个力学量的算符是不对易的，则这两个力学量不能同时具有确定值。实验表明，坐标的某一分量(x)和动量的相应分量(p_x)不能同时有确定值。一般地说，这两个量之一的差方平均值$(\overline{\Delta x})^2$越小，则另一个量的差方平均值$(\overline{\Delta p_x})^2$就越大。二者同时取确定值的状态是不存在的。

现在要问，像这样的两个力学量的差方平均值之间有什么样的关系。为了推导这种关系——不确定关系，首先需要介绍数学上的一个不等式——许华兹(Schwarz)不等式。

对任意两个平方可积的函数 $f(x), g(x)$，下列不等式总是成立的

$$4\left(\int f^* f\mathrm{d}x\right)\left(\int g^* g\mathrm{d}x\right) \geqslant \left[\int (gf^* + fg^*)\mathrm{d}x\right]^2 \tag{1.9.1}$$

证明 现引入一个实参数 λ，则显然

$$\int(\lambda f+g)^*(\lambda f+g)\mathrm{d}x=\int|\lambda f+g|^2\mathrm{d}x\geqslant 0 \tag{1.9.2}$$

式中积分的范围是变量 x 的全部区域。这是一个定积分，故积分值只依赖于参数 λ。令

$$I(\lambda)=\int(\lambda f+g)^*(\lambda f+g)\mathrm{d}x\geqslant 0 \tag{1.9.3}$$

将上式中的乘积展开，则得

$$I(\lambda)=A\lambda^2+B\lambda+C\geqslant 0 \tag{1.9.4}$$

其中

$$\left.\begin{aligned}A&=\int f^*f\mathrm{d}x \text{ 是正实数}\\ B&=\int(f^*g+fg^*)\mathrm{d}x \text{ 是实数}\\ C&=\int g^*g\mathrm{d}x \text{ 是正实数}\end{aligned}\right\} \tag{1.9.5}$$

这里 A 和 C 显然是正的实数，而由于

$$B^*=B$$

所以 B 是一个实数。

式(1.9.4)是实变数 λ 的二次代数式，由初等数学知识我们知道 $I=A\lambda^2+B\lambda+C$ 相当于一条抛物线，由于 $I\geqslant 0$，所以这条抛物线和 λ 轴最多能在一点相切，而不可能有两个交点(图 1.1 中所有的实线表示这类情况)。而图中虚线所表示的抛物线不能满足 $I\geqslant 0$ 这个不等式，它和 λ 轴有两个交点 λ_1 和 λ_2，这相当于在这两个交点满足下列等式

$$A\lambda^2+B\lambda+C=0$$

由此式可以解得 λ_1 和 λ_2 的值为

$$\lambda=\frac{-B\pm\sqrt{B^2-4AC}}{2A}$$

由于 λ_1 和 λ_2 都是实数，故一定有下列关系

$$B^2-4AC\geqslant 0$$

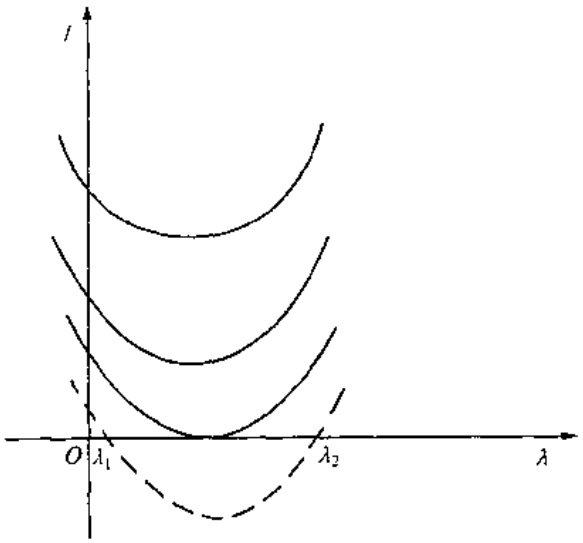


图 1.1　二次方程 $I(\lambda)$的曲线图

现在我们讨论的情况正好与此相反，由于要求 $I\geqslant 0$，抛物线和 λ 轴不能有两个交点，整个抛物线在 λ 轴的上方(最多有一点相切)，因此 λ_1 和 λ_2 只能是共轭复根或相等的实根，即必须满足 $B^2-4AC\leqslant 0$ 或 $B^2\leqslant 4AC$。

按式(1.9.5)即得

$$4\left(\int f^*f\mathrm{d}x\right)\left(\int g^*g\mathrm{d}x\right)\geqslant\left[\int(f^*g+fg^*)\mathrm{d}x\right]^2$$

于是式(1.9.1)得证。

现在来推导不确定关系式，首先令

$$\left.\begin{aligned} f(x) &= (\hat{F} - \overline{F})\psi(x) \\ g(x) &= \mathrm{i}(\hat{G} - \overline{G})\psi(x) \end{aligned}\right\} \tag{1.9.6}$$

其中 $\psi(x)$代表一个归一化的波函数，$\hat{F}$和 $\hat{G}$分别表示两个力学量的算符，$\overline{F}$ 和 $\overline{G}$ 分别表示在状态$\psi(x)$中 F 和 G 的平均值。

上节我们得到差方平均值的公式为

$$(\overline{\Delta F})^2 = \int \psi^* (\hat{F} - \overline{F})^2 \psi \mathrm{d}x$$

由于 $\hat{F}$是线性厄米算符，而 $\overline{F}$ 是一个实常数，也是一个线性厄米算符，所以它们的差$(\hat{F} - F)$也是线性厄米算符。而对于任意一个线性厄米算符 A，总有下面的关系式

$$\int \psi^* \hat{A}^2 \psi \mathrm{d}x = \int \psi^* \hat{A}(\hat{A}\psi)\mathrm{d}x = \int \hat{A}\psi \hat{A}^* \psi^* \mathrm{d}x = \int \hat{A}\psi(\hat{A}\psi)^* \mathrm{d}x = \int |\hat{A}\psi|^2 \mathrm{d}x \tag{1.9.7}$$

从而差方平均值公式又可写为

$$(\overline{\Delta F})^2 = \int |(\hat{F} - \overline{F})\psi|^2 \mathrm{d}x \tag{1.9.7'}$$

于是我们有

$$\int f^* f \mathrm{d}x = \int |f|^2 \mathrm{d}x = \int |(\hat{F} - \overline{F})\psi|^2 \mathrm{d}x = (\overline{\Delta F})^2 \tag{1.9.8}$$

$$\int g^* g \mathrm{d}x = \int |g|^2 \mathrm{d}x = \int |(\hat{G} - \overline{G})\psi|^2 \mathrm{d}x = (\overline{\Delta G})^2 \tag{1.9.9}$$

$$\int g f^* \mathrm{d}x = \mathrm{i}\int (\hat{G} - \overline{G})\psi \cdot (\hat{F} - \overline{F})^* \psi^* \mathrm{d}x = \mathrm{i}\int \psi^* (\hat{F} - \overline{F})(\hat{G} - \overline{G})\psi \mathrm{d}x \tag{1.9.10}$$

最后一步是由于$(\hat{F} - \overline{F})$是厄米算符，又

$$\int f g^* \mathrm{d}x = -\mathrm{i}\int (\hat{F} - \overline{F})\psi \cdot (\hat{G} - \overline{G})^* \psi^* \mathrm{d}x = -\mathrm{i}\int \psi^* (\hat{G} - \overline{G})(\hat{F} - \overline{F})\psi \mathrm{d}x \tag{1.9.11}$$

最后一步是由于$(\hat{G} - \overline{G})$是厄米算符。将(1.9.10)和(1.9.11)两式相加，即得

$$\begin{aligned} \int (g f^* + f g^*)\mathrm{d}x &= \mathrm{i}\int \psi^* (\hat{F} - \overline{F})(\hat{G} - \overline{G})\psi \mathrm{d}x - \mathrm{i}\int \psi^* (\hat{G} - \overline{G})(\hat{F} - \overline{F})\psi \mathrm{d}x = \\ &\int \psi^* \mathrm{i}[(\hat{F} - \overline{F})(\hat{G} - \overline{G}) - (\hat{G} - \overline{G})(\hat{F} - \overline{F})]\psi \mathrm{d}x = \\ &\int \psi^* \mathrm{i}(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi \mathrm{d}x \end{aligned} \tag{1.9.12}$$

将式(1.9.8)、(1.9.9)、(1.9.12)代入式(1.9.1)，得

$$(\overline{\Delta F})^2 (\overline{\Delta G})^2 \geqslant \frac{1}{4}\left\{\int \psi^* \mathrm{i}[\hat{F}, \hat{G}]\psi \mathrm{d}x\right\}^2 \tag{1.9.13}$$

这就是任意两个力学量的差方平均值所应满足的普遍关系，称为“不确定”关系，它也就是不确定原理(Uncertainty principle)的数学表示式。

作为它的一个特例，我们可以得到位置和动量的不确定关系，这时 $\hat{F}=x$，$\hat{G}=p_x$。

因为

$$[\hat{x},\hat{p}_x]=\mathrm{i}\hbar$$

$$(\overline{\Delta x})^2(\overline{\Delta p_x})^2\geqslant\frac{1}{4}\left\{\int\psi^*(-\hbar)\psi\mathrm{d}x\right\}^2$$

由于 ψ 是归一化的，所以

$$\left[\int\psi^*(-\hbar)\psi\mathrm{d}x\right]^2=\hbar^2$$

$$(\overline{\Delta x})^2(\overline{\Delta p_x})^2\geqslant\frac{1}{4}\hbar^2 \tag{1.9.14}$$

这是最常见的不确定原理的关系式。

不确定原理是从量子力学的基本原理中合乎逻辑地推导出来的一个结果，因而这个关系的物理意义也必须从波函数和算符的意义来理解。关系式(1.9.14)既然对于任意状态都成立，这就表示，虽然对于不同的状态，$(\overline{\Delta x})^2$ 和 $(\overline{\Delta p_x})^2$ 的大小可以不同，但这两个量的乘积至少要等于 $\hbar^2/4$，从而不能同时为0，即不论在怎样的宏观条件下，粒子的位置 x 和动量 p_x 不能同时具有确定值。x 的取值越确定，p_x 的取值就越不确定，反之亦然。这种关系正是具有波粒二象性的微观粒子在本质上区别于宏观客体的一种标志。我们知道，对于宏观客体的抽象——质点来说，在任意一个时刻 t，它的坐标和动量都各有完全确定的值 x 和 p_x。

通过对测量微观粒子的坐标和动量的任何实验过程的分析，都可以验证不确定关系的存在。因此也可以把不确定原理看成是量子力学的重要实验基础。

从不确定原理的一般式(1.9.13)出发，可以进一步讨论任何两个力学量 F 和 G 的一些关系。

在式(1.9.13)中，$(\overline{\Delta F})^2$ 和 $(\overline{\Delta G})^2$ 是在 ψ 所描写的状态中 F 和 G 两个力学量的差方平均值。现在考虑以下两种不同情况：

(1) 若 $[\hat{F},\hat{G}]\psi\neq0$，则在 ψ 描写的状态中 F 和 G 是不能同时有确定值的。且若 $(\overline{\Delta F})^2$ 越小，$(\overline{\Delta G})^2$ 就越大，反之亦然。

(2) 若 $[\hat{F},\hat{G}]\psi=0$，则 $(\overline{\Delta F})^2$ 和 $(\overline{\Delta G})^2$ 有可能均为零，即 F 和 G 在 ψ 态中同时有确定值。但并非一定是这样，因为若 $(\overline{\Delta F})^2$ 和 $(\overline{\Delta G})^2$ 之中有一个为零，在式(1.9.13)中的等号仍然成立。此外，若 $(\overline{\Delta F})^2$ 和 $(\overline{\Delta G})^2$ 均大于零也是可能的，因为在式(1.9.13)中的"$>$"号仍然成立。因此可以说 $[\hat{F},\hat{G}]\psi=0$ 是 F 和 G 两个力学量在 ψ 状态中同时有确定值的必要条件，但并不是充分条件。

若是从 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的对易关系出发，还可以作出如下的讨论：

(1) 若 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 对易($[\hat{F},\hat{G}]=0$)，在任意状态 ψ 中 $[\hat{F},\hat{G}]\psi=0$。这时 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 有一系列共同的本征函数，它们组成完全系。但必须注意，这并不是说 $\hat{F}$ 所有的本征函数一定也是 $\hat{G}$ 的本征函数。为清楚起见，可以用两个圆圈分别代表 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的本征函数的范围。其中两个圆重叠的部分代表 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的共同本征函数的范围。

如图1.2所示，在Ⅰ区的函数都是 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的共同本征函数。对于它们来说

$$(\overline{\Delta F})^2 = 0,\ (\overline{\Delta G})^2 = 0$$

即在这些函数所描写的状态中，F 和 G 都有确定值。

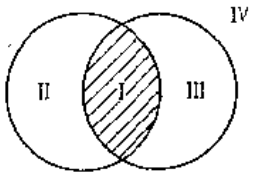


图 1.2　$\hat{F}$与$\hat{G}$的本征函数范围

在Ⅱ区的函数都是 $\hat{F}$的本征函数而不是 $\hat{G}$的本征函数。对于它们来说

$$(\overline{\Delta F})^2 = 0,\ (\overline{\Delta G})^2 > 0$$

即在这些函数所描写的状态中，F 有确定值，G 没有确定值。

在Ⅲ区的函数都是 $\hat{G}$的本征函数而不是 $\hat{F}$的本征函数。对于它们来说

$$(\overline{\Delta G})^2 = 0,\ (\overline{\Delta F})^2 > 0$$

即在这些函数所描写的状态中，G 有确定值，F 没有确定值。

在Ⅳ区的函数既不是 $\hat{F}$的本征函数，也不是 $\hat{G}$的本征函数。对于它们来说

$$(\overline{\Delta F})^2 > 0,\ (\overline{\Delta G})^2 > 0$$

在这些函数描写的状态中，F 和 G 都没有确定值。

请注意，在所有区域的函数所描写的状态中，式$[\hat{F}, \hat{G}]\psi = 0$均成立。

(2) 若 $\hat{F}$与$\hat{G}$不对易，可以分两种不同情况来讨论。

① $[\hat{F}, \hat{G}]$ = 常数。即$[\hat{F}, \hat{G}]$在任何状态中均不为零。它们不可能有共同的本征函数。例如 x 与 p_x 的关系就是这样。

② $[\hat{F}, \hat{G}]$等于某一变量的函数(例如，$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar L_z$，$[\hat{L}_x, \hat{y}] = i\hbar z$等)。这种情况下$[\hat{F}, \hat{G}]\psi$有可能等于零(例如，在 $L_z = 0$的状态 ψ 中$[\hat{L}_x, \hat{L}_y]\psi = 0$)。也就是说，在一些特定的状态中，$(\overline{\Delta F})^2$ 和$(\overline{\Delta G})^2$ 同时为零。或者说，这种状态是 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 的共同本征态。

1.10　薛定谔(Schrödinger) 方程

前面几节中已经在原则上解决了怎样描述微观粒子的状态这个基本问题，但是还有一个基本问题没有涉及，就是怎样反映微观粒子的状态随时间变化的规律。

在经典力学中，当质点在某一时刻的状态(例如坐标和速度) 为已知时，由质点的运动方程就可以求出以后时刻质点的状态。在量子力学中的情况也是这样，即当微观粒子在某一时刻的状态为已知时，以后时刻粒子所处的状态也要由一个方程来决定。所不同的是：在经典力学中，质点的状态用质点的坐标和速度来描写，质点的运动方程就是我们所熟知的牛顿(Newton) 运动方程；而在量子力学中，微观粒子的状态则用波函数来描述，决定粒子状态变化的方程不再是牛顿运动方程，而是下面我们要建立的薛定谔方程。像所有的基本方程(如经典力学中的牛顿方程) 一样，这个方程不能通过严格的数学方法推导出来，而只能从概括某些实验规律出发来建立，它反映了微观粒子的运动规律，它的正确性的检验标准只有实践，即看它所给出的理论预言是否在更广泛的范围内与实验结果符合。

由于我们要建立的是描写波函数随时间变化的方程，因此它必须是波函数应满足的含有对时间微商的微分方程。此外，这方程还应满足下述两个条件：① 方程是线性的，即如果

ψ_1 和 ψ_2 都是这方程的解，则 ψ_1 和 ψ_2 的线性叠加 $a\psi_1 + b\psi_2$ 也是这方程的解。这是因为根据态叠加原理，如果 ψ_1 和 ψ_2 都是粒子可能的状态，则 $a\psi_1 + b\psi_2$ 也是粒子可能的状态；② 方程的系数不应含有状态的参量，如动量、能量等。因为方程的系数如含有状态的参量，则方程只能被粒子的一个或者一部分状态所满足，而不能被各种可能的状态所满足。

现在来建立满足上述条件的方程。我们采取的步骤是先由波函数已知的自由粒子得出这种方程，然后把它推广到一般情况中去。

自由粒子的能量和动量都是常量，所以由德布罗意关系可知：与自由粒子联系的波，它的频率和波长都不变，即它是一个平面波。

频率为 ν，波长为 λ，沿 x 方向传播的平面波可用下面的式子表示

$$\psi = A\cos\left[2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right] \tag{1.10.1}$$

如果波沿单位矢量 $\boldsymbol{n}$ 的方向传播，则

$$\psi = A\cos\left[2\pi\left(\frac{\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{n}}{\lambda} - \nu t\right)\right] = A\cos[\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t] \tag{1.10.2}$$

这里 $\boldsymbol{k}$ 是波矢，ω 是角频率，它们的定义是

$$\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\boldsymbol{n} \qquad \omega = 2\pi\nu$$

把式(1.10.2)改写成复数形式

$$\psi = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \tag{1.10.3}$$

已知微观粒子具有波粒二象性，它的能量 E 和动量 p 与平面波的频率 ν 和波长 λ 之间的关系为

$$E = h\nu = \frac{h}{2\pi}2\pi\nu = \hbar\omega$$

$$\boldsymbol{p} = \frac{h}{\lambda}\boldsymbol{n} = \frac{h}{2\pi}\frac{2\pi}{\lambda}\boldsymbol{n} = \hbar\boldsymbol{k}$$

将这两个式子代入式(1.10.3)，就得到与自由粒子相联系的平面波

$$\psi = A\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)} \tag{1.10.4}$$

这就是我们所要建立的方程的解，现将这个式子对时间求偏微商，得

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E\psi \tag{1.10.5}$$

但这还不是我们所要求的方程，因为它的系数中含有能量 E。再把式(1.10.4)对 x 求二次偏微商，得到

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \frac{-Ap_x^2}{\hbar^2}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p_x x+p_y y+p_z z-Et)} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2}\psi$$

同理有

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} = -\frac{p_y^2}{\hbar^2}\psi$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{p_z^2}{\hbar^2}\psi$$

将以上三式相加，得

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}=\nabla^2\psi=-\frac{p^2}{\hbar^2}\psi \tag{1.10.6}$$

利用自由粒子的能量和动量的关系式

$$E=\frac{p^2}{2m} \tag{1.10.7}$$

式中 m 是粒子的质量。比较(1.10.5) 和(1.10.6) 两式,我们得到自由粒子波函数所满足的微分方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi \tag{1.10.8}$$

它满足前面所述的条件。

(1.10.5) 和(1.10.6) 两式可以写为如下形式

$$E\psi=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi \tag{1.10.9}$$

$$(p\cdot p)\psi=(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\cdot(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\psi \tag{1.10.10}$$

式中∇是劈形算符

$$\nabla=i\frac{\partial}{\partial x}+j\frac{\partial}{\partial y}+k\frac{\partial}{\partial z}$$

由式(1.10.9) 和式(1.10.10) 可以看出,粒子能量 E 和动量p 都与下列作用在波函数上的算符相当

$$E\rightarrow\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t},\quad p\rightarrow-\mathrm{i}\hbar\nabla \tag{1.10.11}$$

这两个算符依次称为能量算符和动量算符。把式(1.10.7) 两边乘上 ψ,再以这两个算符代替 E 和p,即得微分方程(1.10.8)。

现在利用式(1.10.11) 来建立在力场中粒子波函数所满足的微分方程。设粒子在力场中的势能为 $V(r)$。在这种情况下,粒子的能量和动量的关系式是

$$E=\frac{p^2}{2m}+V(r) \tag{1.10.12}$$

上式两边乘以波函数 ψ,并以式(1.10.11) 代人,便得到 ψ 所满足的微分方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V(r)\psi \tag{1.10.13}$$

这个方程称为薛定谔波动方程,或薛定谔方程,也常简称为波动方程,它反映了微观粒子的运动规律,它的正确性是由在各种具体情况下从方程得出的结论和实验结果相比较来验证的。

现在来讨论 $V(r)$ 与时间无关的情况。若 $V(r)$ 不含时间,薛定谔方程(1.10.13) 的解可以用分离变量法进行一些简化。考虑此方程的一种特解

$$\psi(r,t)=\phi(r)f(t) \tag{1.10.14}$$

方程(1.10.13) 的解可以表示为许多这种特解之和。将式(1.10.14) 代人方程式(1.10.13) 中,并把方程两边用 $\phi(r)f(t)$ 去除,得到

$$\frac{\mathrm{i}\hbar}{f}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\phi}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi+V(r)\phi\right]$$

因为这个等式的左边只是 t 的函数，右边只是 r 的函数，而 t 和 r 是相互独立的变量，所以只有当两边都等于同一常量时，等式才能被满足。以 E 表示这个常量，则由等式左边等于 E，有

$$i\hbar\frac{df}{dt} = Ef \tag{1.10.15}$$

由等式右边等于 E，有

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi + V(r)\phi = E\phi \tag{1.10.16}$$

从方程(1.10.15)的解可以直接得

$$f(t) = Ce^{-iEt/\hbar}$$

C 为任意常数。将这个结果代入式(1.10.14)中，并把常数 C 放到 $\phi(r)$ 里面去，这样就得到薛定谔方程(1.10.13)的特解

$$\psi(r,t) = \phi(r)e^{-iEt/\hbar} \tag{1.10.17}$$

这个波函数与时间的关系是正弦式的，它的角频率是 $\omega = E/\hbar$。按照德布罗意关系，E 就是体系处于这个波函数所描述的状态时的能量。由此可见，当体系处于式(1.10.17)所描述的状态时，能量具有确定值，所以这种状态称为定态。式(1.10.17)称为定态波函数。函数 $\phi(r)$ 由方程(1.10.16)和在具体问题中波函数应满足的条件得出。方程(1.10.16)称为定态薛定谔方程。函数 $\phi(r)$ 也称为波函数，因为知道了 $\phi(r)$ 后，由式(1.10.17)就可以求出 $\psi(r,t)$。

式(1.10.16)又常写为

$$\hat{H}\phi = E\phi \tag{1.10.18}$$

其中

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \tag{1.10.19}$$

通常称为哈密顿算符。式(1.10.18)也就是能量的本征方程。

由式(1.10.17)和式(1.10.18)可知，定态波函数 $\psi(r,t)$ 尽管时间改变，但是在时间的进程中，它始终是 $\hat{H}$ 的本征态，因为

$$\hat{H}\psi(r,t) = \hat{H}\phi(r)e^{-iEt/\hbar} = e^{-iEt/\hbar}\hat{H}\phi(r) =$$

$$e^{-iEt/\hbar}E\phi(r) = E\phi(r)e^{-iEt/\hbar} = E\psi(r,t)$$

由此可见定态的第一个特点是：它是能量算符的本征态，即能量有确定值的状态，而且随时间的变化，它始终是能量算符的本征态。

其次，我们知道 $|\psi|^2 = \psi^*\psi$ 代表在时刻 t 在空间 r 处一个粒子出现的几率密度。对于定态

$$\psi^*\psi = e^{iEt/\hbar}e^{-iEt/\hbar}\cdot\phi^*(r)\phi(r) = \phi^*(r)\phi(r)$$

可见，几率密度和时间 t 无关，因此，定态的第二个特点就是几率密度不随时间而改变。

今后我们在化学上遇到的问题，绝大部分都是定态问题。讨论定态问题就是要求出体系可能有的定态波函数 $\psi(r,t)$ 和在这些态中的能量 E；由于定态波函数 $\psi(r,t)$ 和函数 $\phi(r)$ 通过公式(1.10.17)联系起来，问题就归结为解定态薛定谔方程(1.10.16)，求出能量的可能值 E 和波函数 $\phi(r)$。$\phi(r)$ 实际是定态波函数的空间部分。

对于能量不取确定值的状态，根据态的叠加原理，波函数 $\psi(r,t)$ 应是

$$\psi(r,t)=\sum C_n\phi_n(r)e^{-iE_nt/\hbar}$$

式中 E_n 表示体系能量算符的第 n 个本征值，ϕ_n 是与 E_n 相应的波函数，C_n 是常数。这也就是含时间的薛定谔方程(1.10.13)的一般解。

习　　题

1. (1) 下列算符中哪些是线性算符?

① $\frac{d}{dx}$　② ∇^2　③ 用常数乘　④ 加上一个常数　⑤ 开平方根

⑥ 保持原样不动

(2) 证明下列函数中哪个是(1)中某算符的本征函数(其中 a 是常数)

① x^a　② e^{ax}　③ $\lg ax$　④ $\cos ax$　⑤ $\cos ax+i\sin ax$

2. 试证明若 b 是算符 $\hat{B}$ 的本征值，则 b^n 是算符 $\hat{B^n}$ 的本征值。($\hat{B}$ 是线性算符)

3. 如果算符 $\hat{\alpha},\hat{\beta}$ 满足条件 $\hat{\alpha}\hat{\beta}-\hat{\beta}\hat{\alpha}=1$，求证：

(1) $\hat{\alpha}\hat{\beta}^2-\hat{\beta}^2\hat{\alpha}=2\hat{\beta}$。

(2) $\hat{\alpha}\hat{\beta}^3-\hat{\beta}^3\hat{\alpha}=3\hat{\beta}^2$。

(3) $\hat{\alpha}\hat{\beta}^n-\hat{\beta}^n\hat{\alpha}=n\hat{\beta}^{n-1}$。

4. 试证明 $e^{-\frac{1}{2}x^2}$ 是算符 $\left(-\frac{d^2}{dx^2}+x^2\right)$ 的本征函数，所属的本征值为 1。而 $xe^{-\frac{1}{2}x^2}$ 也是这个算符的本征函数，求相应的本征值。

5. 若 $\hat{K}=\hat{L}\hat{M}$，且 $\hat{L}\hat{M}-\hat{M}\hat{L}=1$。试证明若 ϕ 为 $\hat{K}$ 的本征函数，对应的本征值为 λ，则 $u=\hat{L}\phi$ 也是 $\hat{K}$ 的本征函数，对应的本征值为 $\lambda-1$；又 $v=\hat{M}\phi$ 也是 $\hat{K}$ 的本征函数，对应的本征值为 $\lambda+1$。

6. 若 $\hat{F},\hat{G}$ 都是厄米算符，问：

(1) $\hat{F}\hat{G}$ 是否一定是厄米算符?什么情况下 $\hat{F}\hat{G}$ 是厄米算符?

(2) 如果 $\hat{F}\hat{G}\neq\hat{G}\hat{F}$，则 $(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F})$ 和 $i(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F})$ 是否是厄米算符?

7. 证明若一个算符在任意状态 ψ 中的平均值为实数，则此算符一定是厄米算符。

8. 证明在实波函数所描述的状态中动量的平均值 $\overline{p}=0$。

9. 证明 $[\hat{A}\pm\hat{B},\hat{C}]=[\hat{A},\hat{C}]\pm[\hat{B},\hat{C}]$。

10. 求 $[\hat{L}_x,\hat{x}]=?$　　$[\hat{L}_x,\hat{z}]=?$

$[\hat{L}_x,\hat{p}_x]=?$　　$[\hat{L}_x,\hat{p}_z]=?$

$\hat{L}$ 代表角动量算符；$\hat{L}_x$ 代表角动量沿 x 方向分量的算符。

11. 如果波函数 ψ 没有归一化，任意一个算符 $\hat{M}$ 的平均值公式是什么?

12. 一维运动的粒子，其波函数为

$$\psi=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\qquad 且\qquad 0<x<a$$

问：

(1) 波函数是否归一化？

(2) 求在 $0.25a < x < 0.75a$ 以内发现粒子的几率。

13. 一维运动的粒子处在

$$\psi(x) = \begin{cases} Axe^{-\lambda x} & \text{当 } x \geqslant 0 \\ 0 & \text{当 } x < 0 \end{cases}$$

的状态中，其中 $\lambda > 0$。试将波函数归一化，并求坐标和动量的平均值。

14. 求一维函数

$$\psi(x) = A\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_0 x - \frac{x^2}{4d^2}\right)$$

的归一化因子 A，并求 x、x^2、p 在这个状态的平均值。

第二章　某些简单体系定态薛定谔方程的解

2.1　方盒中的粒子

设有一个方盒，它的三个边的长度分别为 a、b、c。若其中有一个质量为 m 的粒子，它的位能在盒内是0，在盒外是无穷大，即这个粒子的运动被限制在方盒内。这样若用 $|\psi|^2$ 代表粒子出现的几率密度，则在盒的外面 $|\psi|^2 = 0$，$\psi = 0$。在盒内，因为 $V = 0$，定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = E\psi \tag{2.1.1}$$

现在用分离变量法来解上述微分方程，令

$$\psi(xyz) = X(x)Y(y)Z(z) \tag{2.1.2}$$

代入式(2.1.1)，再用 ψ 除两边，即得

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{X}\frac{\mathrm{d}^2X}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{Y}\frac{\mathrm{d}^2Y}{\mathrm{d}y^2}+\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}^2Z}{\mathrm{d}z^2}\right) = E \tag{2.1.3}$$

上式左边第一项只和 x 有关，第二项只和 y 有关，第三项只和 z 有关，而 x，y，z 又都是独立可变的，所以只有每一项都等于某一常数，才能使三项之和等于常数 E，令

$$\left.\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{X}\frac{\mathrm{d}^2X}{\mathrm{d}x^2}\right) &= E_x\\ -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{Y}\frac{\mathrm{d}^2Y}{\mathrm{d}y^2}\right) &= E_y\\ -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}^2Z}{\mathrm{d}z^2}\right) &= E_z\end{aligned}\right\} \tag{2.1.4}$$

$$E_x + E_y + E_z = E$$

这样就分别得到以下三个方程

$$\frac{\mathrm{d}^2X}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2mE_xX}{\hbar^2} = 0 \tag{2.1.5}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2Y}{\mathrm{d}y^2}+\frac{2mE_yY}{\hbar^2} = 0 \tag{2.1.6}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2Z}{\mathrm{d}z^2}+\frac{2mE_zZ}{\hbar^2} = 0 \tag{2.1.7}$$

它们都是一般的二阶线性齐次常微分方程，可以直接写出它们的通解。例如(2.1.5)的通解为

$$X = C_1\cos\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}x\right) + C_2\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}x\right) \tag{2.1.8}$$

下面我们应用边界条件来确定 C_1 与 C_2。边界条件就是

$$X(0) = 0 \qquad X(a) = 0$$

这是因为波函数的自然条件要求 ψ 是连续的，在盒外 $\psi = 0$，故在边界上 ψ 也应为0，从而 X 亦为0。

将 $X(0) = 0$ 代入式(2.1.8)得 $C_1 = 0$，故

$$X = C_2\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}x\right) \tag{2.1.9}$$

由 $X(a) = 0$ 得

$$0 = C_2\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}a\right) \tag{2.1.10}$$

因为 $C_2 \neq 0$，故欲使上式成立，必须

$$\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}a\right) = 0$$

这就要求

$$\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}a = n_x\pi \qquad n_x = 1,2,\cdots$$

于是

$$E_x = \frac{n_x^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \tag{2.1.11}$$

由此可见，为了使 $X(a) = 0$，E_x 只能是 $\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ 的 n_x^2 倍，而不能取其他值，也就是说能量是量子化的。

将式(2.1.11)代入式(2.1.9)，得

$$X = C_2\sin\frac{n_x\pi x}{a} \tag{2.1.12}$$

利用归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty}X^2\mathrm{d}x = \int_0^a X^2\mathrm{d}x = \int_0^a C_2^2\sin^2\frac{n_x\pi x}{a}\mathrm{d}x = 1$$

$$\sin^2\frac{n_x\pi x}{a} = \frac{1}{2}\left[1 - \cos 2\left(\frac{n_x\pi x}{a}\right)\right]$$

$$\int_0^a C_2^2\cdot\frac{1}{2}\left(1 - \cos\frac{2n_x\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x =$$

$$\frac{C_2^2}{2}\left[\int_0^a\mathrm{d}x - \int_0^a\cos\frac{2n_x\pi x}{a}\mathrm{d}x\right] = \frac{C_2^2}{2}a = 1$$

即得

$$C_2 = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

于是

$$X = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_x\pi x}{a} \tag{2.1.13}$$

若 n_x 取 $-1,-2,\cdots$，则负号可以从 $\sin\frac{n_x\pi x}{a}$ 中移出来，从而与 n_x 取 $1,2,\cdots$ 的波函数只差一个符号。我们知道，两个波函数差一个符号，所描述的是同一个状态，并且都是归一化的。

对方程(2.1.6)和(2.1.7)求解，可以得到类似的结果。把三个结果合在一起，最后得到

$$E=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right) \tag{2.1.14}$$

$$\psi=\sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\frac{n_x\pi x}{a}\sin\frac{n_y\pi y}{b}\sin\frac{n_z\pi z}{c} \tag{2.1.15}$$

其中 n_x、n_y、n_z 都是从1开始的正整数。

下面对这个计算结果进行讨论。

(1) 若盒子为立方体，即 $a=b=c$，盒子的体积 $V=abc=a^3$，则

$$E=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{\frac{2}{3}}}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) \tag{2.1.16}$$

两个相邻的能级之间的能量差为

$$\Delta E=[(n_x+1)^2-n_x^2]\frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{\frac{2}{3}}}=(2n_x+1)\frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{\frac{2}{3}}} \tag{2.1.17}$$

这就说明盒子的体积 V 越大，则 ΔE 越小。对于自由粒子来说，V 趋于无穷大，能量就变成连续的了。

另外，从(2.1.14′)能量的表达式可见，E 可以是简并的。如当 n_x、n_y、n_z 有以下六种取法时(相当于有六个不同的波函数)，都对应于同一个能量 E。

n_x	1	1	2	2	3	3
n_y	2	3	1	3	1	2
n_z	3	2	3	1	2	1

(2) 一维方盒(或称一维方势阱)中粒子的前几个波函数和能级是

$$\psi_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}$$

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

由图2.1可见，粒子在区间 $0<x<a$ 中不同位置上出现的几率是不同的。有些点上 $\psi=0$，这样的点称为节点。

在直链多烯烃的分子中，$2K$ 个碳原子共有 $2K$ 个π电子形成大π键。设链长为 a，则对于这个体系，π电子运动最简单的模型就是假定π电子在整个链长 a 上运动，近似地认为原子核及其他电子所产生的总位能是固定的。设 d 为两个碳原子的核间

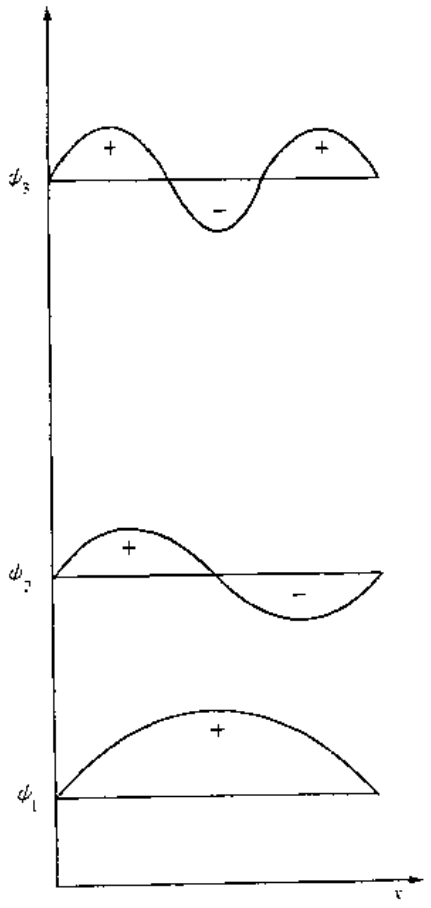


图2.1　一维方盒中不同能级的 ψ 函数

距，则 $a = (2K+1)d$（假定 π 电子运动的范围超出端点的碳原子 d 这么多距离，故总长度增加了 $2d$）。此时，由于位能 V = 常数，可令 $E'_n = E_n - V$，类似上述讨论可得

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{(2K+1)d}} \sin \frac{n\pi x}{(2K+1)d} \tag{2.1.18}$$

$$E'_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2m(2K+1)^2d^2} \tag{2.1.19}$$

在基态时，一个多烯烃分子中的 $2K$ 个 π 电子充满能量最低的 K 个能级（每个能级容纳两个自旋反平行的电子）。当受到激发时原来处于较高能级的电子可以跃迁到更高能级。如丁二烯，原有四个 π 电子（$K=2$）占据 E_1 和 E_2，受激发时一个电子可以从 E_2 跃迁到 E_3

$$\Delta E = E_3 - E_2 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2md^2}\left(\frac{3^2}{5^2} - \frac{2^2}{5^2}\right) \tag{2.1.20}$$

由此可见，碳链越长（K 越大），则 ΔE 越小，故吸收光谱的波长越长，即随着多烯烃碳链的增长，吸收峰的位置向长波方向移动，这和实验结果是一致的。

2.2 勒让德函数和关联勒让德函数

1. 勒让德(Legendre)函数

在物理学中，我们常会遇到如下的方程

$$(1-x^2)\frac{d^2\Theta}{dx^2} - 2x\frac{d\Theta}{dx} + \lambda\Theta = 0 \tag{2.2.1}$$

这里 $x = \cos\theta$（θ 为极角），Θ 是 x 的函数，也就是 θ 的函数，而 $0 \leqslant \theta \leqslant \pi$，故 $-1 \leqslant x \leqslant 1$。

因为所要求的解 Θ 是表示一定的物理状态的，因此我们要求它在 x 的变化范围内是单值、连续和有限的。

我们用级数法来求解，设

$$\Theta = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k \tag{2.2.2}$$

则

$$\Theta' = a_1 + 2a_2x + 3a_3x^2 + \cdots = \sum_{k=1}^{\infty} k a_k x^{k-1} \tag{2.2.3}$$

$$\Theta'' = 2a_2 + 6a_3x + \cdots = \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)a_k x^{k-2} \tag{2.2.4}$$

将以上三式代入式(2.2.1)，得

$$(1-x^2)\sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)a_k x^{k-2} - 2x\sum_{k=1}^{\infty} k a_k x^{k-1} + \lambda\sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k = 0$$

将 x 的同次项合并，得

$$\sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)a_k x^{k-2} + \sum_{k=0}^{\infty}[\lambda - 2k - k(k-1)]a_k x^k = 0$$

在上式第一项求和中用 $k+2$ 代替 k，则得

$$\sum_{k=0}^{\infty}(k+2)(k+1)a_{k+2}x^k + \sum_{k=0}^{\infty}[\lambda - 2k - k(k-1)]a_k x^k = 0$$

合并同次项,得

$$\sum_{k=0}^{\infty}\{(k+2)(k+1)a_{k+2}+[\lambda-2k-k(k-1)]a_k\}x^k=0$$

这是一个恒等式,无论 x 取何值都要成立,所以

$$(k+2)(k+1)a_{k+2}+[\lambda-2k-k(k-1)]a_k=0$$

或

$$a_{k+2}=\frac{k(k+1)-\lambda}{(k+1)(k+2)}a_k \tag{2.2.5}$$

此式称为递推关系式,有了这个关系式,只要确定了 a_0 和 a_1,则所有的系数都可以求出,从而 Θ 也就知道了。

如给定 $a_0\neq 0$,则可得

$$a_2=\frac{0\times 1-\lambda}{(0+1)(0+2)}a_0=-\frac{\lambda}{2!}a_0$$

$$a_4=\frac{2(2+1)-\lambda}{(2+1)(2+2)}a_2=\frac{6-\lambda}{3\cdot 4}a_2=-\frac{(6-\lambda)\lambda}{4!}a_0$$

$$\vdots$$

如给定 $a_1\neq 0$,则可得

$$a_3=\frac{1(1+1)-\lambda}{(1+1)(1+2)}a_1=\frac{2-\lambda}{3!}a_1$$

$$a_5=\frac{3(3+1)-\lambda}{(3+1)(3+2)}a_3=\frac{12-\lambda}{4\cdot 5}\cdot\frac{2-\lambda}{3!}a_1=\frac{(12-\lambda)(2-\lambda)}{5!}a_1$$

$$\vdots$$

这样在原则上可以写出 Θ 的所有项,我们把它表示为

$$\Theta=\sum_{k=0}^{\infty}a_{2k}x^{2k}+\sum_{k=0}^{\infty}a_{2k+1}x^{2k+1}=\Theta_1(x)+\Theta_2(x) \tag{2.2.6}$$

这里 $\Theta_1(x)$ 表示偶次项之和,$\Theta_2(x)$ 表示奇次项之和。由于式(2.2.1)是二阶常微分方程,故上述一般解会有两个任意常数 a_0 和 a_1,它们可由起始条件给出

$$\left.\begin{aligned}a_0&=\Theta(0)\\a_1&=\Theta'(0)\end{aligned}\right\} \tag{2.2.7}$$

在上述讨论中,没有涉及级数在什么范围收敛的问题。可以证明这个级数在 $|x|<1$ 的范围内收敛,而在两个端点,即 $x=\pm 1$ 时就开始发散。现在我们要求在 $|x|\leqslant 1$ 的范围内 Θ 都是有限值(因为 $x=\cos\theta$),这样 λ 不能取任意值,而必须取 $\lambda=l(l+1)(l=0,1,2,\cdots)$。这点从以下的讨论中可以看出。

当 $\lambda=l(l+1)$ 时,递推关系式变为

$$a_{k+2}=\frac{k(k+1)-l(l+1)}{(k+1)(k+2)}a_k \tag{2.2.8}$$

当 $k=l$ 时,$a_{l+2}=0$,从而 $a_{l+4}=a_{l+6}=\cdots=0$。因此当 l 为偶数时:

$\Theta_1=\sum_{k=0}^{\infty}a_{2k}x^{2k}$ 到 $k=l$ 为止,不是一个无穷级数,而是一个多项式了。

$\Theta_2=\sum_{k=0}^{\infty}a_{2k+1}x^{2k+1}$ 仍是一个无穷级数,但我们可以令 $a_1=0$,这样 Θ 就是一个 l 次多项

式,我们称它为勒让德多项式,或勒让德函数,用 $P_l(x)$ 表示。

$l = 0$,则 $P_0(x) = a_0^{(0)}$。

$l = 2$,则由式(2.2.8)可得

$$a_2^{(2)} = \frac{0(0+1) - 2(2+1)}{(0+1)(0+2)} a_0^{(2)} = -3a_0^{(2)}$$

$a_4^{(2)} = 0$,以后系数均为0,所以

$$P_2(x) = a_0^{(2)}(1 - 3x^2)$$

$l = 4$,则由同样的计算可得

$$a_2^{(4)} = -10a_0^{(4)}$$

$$a_4^{(4)} = \frac{35}{3} a_0^{(4)}$$

$a_6^{(4)}$ 及以后的系数全为0

所以
$$P_4(x) = a_0^{(4)}(1 - 10x^2 + \frac{35}{3}x^4)$$

依次类推。因为 $a_0^{(0)}$、$a_0^{(2)}$、$a_0^{(4)}$ 可以不同,故需标明。为了确定它们的数值,通常是选取 $a_0^{(l)}$ 使 $P_l(1) = 1$,例如令 $P_4(1) = 1$,可得

$$a_0^{(4)}(1 - 10 + \frac{35}{3}) = \frac{8}{3} a_0^{(4)} = 1$$

所以
$$a_0^{(4)} = \frac{3}{8}$$

当 l 为奇数时,$\Theta_2(x)$ 是 l 次多项式,$\Theta_1(x)$ 是无穷级数。这时取 $a_0 = 0, a_1 \neq 0$ 则也能使 Θ 成为一个 l 次多项式,它所包含的都是 x 的奇次项。

$$P_1(x) = a_1^{(1)} x$$

$$P_3(x) = a_1^{(3)}(x - \frac{5}{3}x^3)$$

$$P_5(x) = a_1^{(5)}(x - \frac{14}{3}x^3 + \frac{63}{15}x^5)$$

同样,我们选取 $a_1^{(l)}$ 使 $P_l(1) = 1$。这样就可列出由此确定 $a_0^{(l)}$ 和 $a_1^{(l)}$ 的勒让德多项式

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = x$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$

$$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$$

$$P_5(x) = \frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x)$$

2. 关联勒让德函数

在物理学中还常遇到这样的方程

$$(1-x^2)\frac{d^2\Theta}{dx^2}-2x\frac{d\Theta}{dx}+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-x^2}\right)\Theta=0 \tag{2.2.9}$$

它被称为关联勒让德方程。

当 $m=0$ 时，该方程变为式(2.2.1)

$$(1-x^2)\frac{d^2\Theta}{dx^2}-2x\frac{d\Theta}{dx}+\lambda\Theta=0$$

就是勒让德方程。

关联勒让德方程的解 $P_l^{(m)}(x)$ 可以由勒让德函数来定义

$$P_l^{(m)}(x)=(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\frac{dm}{dx^m}P_l(x) \tag{2.2.10}$$

称为联属勒让德函数[这时要求 $\lambda=l(l+1)$]。

证明 令

$$\Theta=(1-x^2)^{\frac{m}{2}}Z \tag{2.2.11}$$

Z 和 Θ 一样，都是 x 的函数，这样就有

$$\Theta'=(1-x^2)^{\frac{m}{2}}Z'+\frac{m}{2}(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1}(-2x)Z=$$

$$(1-x^2)^{\frac{m}{2}}Z'-mx(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1}Z$$

$$\Theta''=(1-x^2)^{\frac{m}{2}}Z''-mx(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1}Z'-mx(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1}Z'-$$

$$m(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1}Z-m\left(\frac{m}{2}-1\right)(1-x^2)^{\frac{m}{2}-2}(-2x)xZ=$$

$$(1-x^2)^{\frac{m}{2}}Z''-2mx(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1}Z'-m(1-x^2)^{\frac{m}{2}-2}Z+$$

$$m(m-2)x^2(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1}Z$$

将以上结果代入式(2.2.9)，并注意 $\lambda=l(l+1)$，得

$$(1-x^2)\Theta''-2x\Theta'+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right]\Theta=$$

$$(1-x^2)\left[(1-x^2)^{\frac{m}{2}}Z''-2mx(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1}Z'-m(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1}Z\right.$$

$$\left.m(m-2)x^2(1-x^2)^{\frac{m}{2}-2}Z\right]-2x\left[(1-x^2)^{\frac{m}{2}}Z'-\right.$$

$$\left.m^2(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1}Z\right]+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right](1-x^2)^{\frac{m}{2}}Z=$$

$$(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\{(1-x^2)Z''-2(m+1)xZ'+[l(l+1)-$$

$$m(m+1)]Z\}=0$$

所以

$$(1-x^2)Z''-2(m+1)xZ'+[l(l+1)-m(m+1)]Z=0 \tag{2.2.12}$$

因为勒让德多项式 $P_l(x)$ 满足式(2.2.1)(当 $\lambda=l(l+1)$ 时)，即

$$(1-x^2)P_l''(x)-2xP_l'(x)+l(l+1)P_l(x)=0 \tag{2.2.1'}$$

将上式对 x 微商 m 次。第一项为

$$\frac{d^m}{dx^m}[(1-x^2)P_l''(x)]=(1-x^2)\frac{d^{m+2}P_l}{dx^{m+2}}-2mx\frac{d^{m+1}P_l}{dx^{m+1}}-m(m-1)\frac{d^mP_l}{dx^m}$$

这里用了莱布尼兹法则，即

$$(uv)^{(n)}=u^{(n)}v+lu^{(n-1)}v'+\frac{n(n-1)}{2!}u^{(n-2)}v''+\cdots+$$

$$\frac{n(n-1)\cdots(n-k+1)}{k!}u^{(n-k)}v^{(k)}+\cdots+uv^{(n)}$$

其中 $u=P_l''(x)$ $v=(1-x^2)$

从 v''' 开始所有项均为0。同理,第二项为

$$\frac{d^m}{dx^m}[-2xP_l'(x)]=-2x\frac{d^{m+1}P_l}{dx^{m+1}}-2m\frac{d^mP_l}{dx^m}$$

于是式(2.2.1′)对 x 微商 m 次的结果为

$$(1-x^2)\frac{d^{m+2}P_l}{dx^{m+2}}-2(m+1)x\frac{d^{m+1}P_l}{dx^{m+1}}+[l(l+1)-m(m+1)]\frac{d^mP_l}{dx^m}=0$$

与式(2.2.12)比较,可知

$$Z=\frac{d^mP_l}{dx^m} \tag{2.2.13}$$

将式(2.2.13)代入式(2.2.11),即得

$$\Theta=(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\frac{d^mP_l}{dx^m}=P_l^{(m)}(x) \tag{2.2.14}$$

这就是式(2.2.9)当 $\lambda=l(l+1)$ 时的解,即关联勒让德函数。

$P_l^{(m)}(x)$ 和 $P_l(x)$ 中 x 的定义域是一样的,因为 $x=\cos\theta$,θ 的变化区间为0到 π,从而 x 定义在 -1 到 $+1$ 之间。为了保证包括两个端点($x=\pm1$)在内 Θ 都是有限值,必须使 $\lambda=l(l+1)$,从而使 $P_l^{(m)}(x)$ 成为一个多项式,在 x 的整个定义域都取有限值。又由于 $P_l(x)$ 是 l 次多项式,故显然当 $m>l$ 时,$P_l^{(m)}(x)\equiv0$,即必须有 $l\geqslant m$。

2.3 粒子在中心力场中的运动

中心力场是指这样一种力场,在其中粒子的位能只是粒子到某一固定中心(力心)距离 r 的函数[$V=V(r)$]。

粒子在中心力场的运动理论是原子结构理论的基础。氢原子问题是一个典型的例子。

在中心力场中粒子的定态薛定谔方程为

$$\left.\begin{aligned}\hat{H}\psi&=E\psi\\ \hat{H}&=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\end{aligned}\right\} \tag{2.3.1}$$

在处理中心力场问题时,一般来说采用球坐标是方便的。拉普拉斯(Laplace)算符 ∇^2 在球坐标中的表达式为

$$\left.\begin{aligned}\nabla^2&=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\nabla^2_{\theta,\phi}\\ \nabla^2_{\theta,\phi}&=\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\end{aligned}\right\} \tag{2.3.2}$$

其中 $\nabla^2_{\theta,\phi}$ 通常称为球面拉普拉斯算符。于是定态薛定谔方程应写为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\nabla^2_{\theta,\phi}}{r^2}\right]\psi(r,\theta,\phi)+V(r)\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi) \tag{2.3.3}$$

现在的问题就是求这个方程在 $0\leqslant r\leqslant\infty$、$0\leqslant\theta\leqslant\pi$、$0\leqslant\phi\leqslant2\pi$ 中的有限、连续、单

值的解 $\psi(r,\theta,\phi)$。

用分离变量法,令

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\mathrm{Y}(\theta,\phi) \tag{2.3.4}$$

将式(2.3.4)代入式(2.3.3),并在方程两边同乘 $-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\cdot\frac{1}{\psi}$,即得

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{1}{\mathrm{Y}}\nabla^2_{\theta,\phi}\mathrm{Y}-\frac{2mr^2}{\hbar^2}V(r) = -\frac{2mr^2}{\hbar^2}E$$

或

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}[E-V(r)] = -\frac{1}{\mathrm{Y}}\nabla^2_{\theta,\phi}\mathrm{Y} \tag{2.3.5}$$

因为上式左边只与变量 r 有关,右边只与变量 θ、ϕ 有关,而 r、θ 和 ϕ 都是独立变量,所以上式中等号成立,要求等号两边都等于一个常数,设此常数为 λ。于是式(2.3.5)分离成两个方程

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}[E-V(r)] = \lambda \tag{2.3.6}$$

$$-\frac{1}{\mathrm{Y}}\nabla^2_{\theta,\phi}\mathrm{Y} = \lambda \tag{2.3.7}$$

式(2.3.6)两边乘以 $R\cdot\frac{1}{r^2}$,即得

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left\{\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(r)]-\frac{\lambda}{r^2}\right\}R = 0 \tag{2.3.6'}$$

式(2.3.7)两边用 Y 乘,并写出 $\nabla^2_{\theta,\phi}$ 的具体形式,得

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\mathrm{Y}}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\mathrm{Y}}{\partial\phi^2} = -\lambda\mathrm{Y} \tag{2.3.7'}$$

从这两个方程分别解出 $R(r)$ 和 $\mathrm{Y}(\theta,\phi)$,则方程(2.3.3)的解 $\psi(r,\theta,\phi)$ 也就得到了。

现在要说明一下 $\psi(r,\theta,\phi)$ 的归一化问题。在球坐标中体积元 $\mathrm{d}\tau = r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$,所以 ψ 的归一化条件应写为

$$\iiint\psi^*(r,\theta,\phi)\psi(r,\theta,\phi)r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi = 1$$

即

$$\int_0^\infty R^*Rr^2\mathrm{d}r\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\mathrm{Y}^*\mathrm{Y}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi = 1 \tag{2.3.8}$$

可见,只要 R 和 Y 分别按下面式子归一化

$$\int_0^\infty R^*Rr^2\mathrm{d}r = 1 \tag{2.3.9}$$

$$\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\mathrm{Y}^*\mathrm{Y}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi = 1 \tag{2.3.10}$$

则 $\psi = R\mathrm{Y}$ 也就是归一化的了。在下面的讨论中我们就要求 R 和 Y 分别按式(2.3.9)和式(2.3.10)归一化。

现在开始研究角变量方程(2.3.7')的解。因为这个方程中不出现位能 $V(r)$,所以角变量的波函数 Y 与粒子所处的中心力场的具体形式无关。即对于 Y 来说,可以不管 $V(r)$ 的具体形式,只要是中心力场就可以进行一般的讨论。因此对 Y 的讨论所得到的全部结果,原则

上可用于所有的原子。

现对式(2.3.7′)进一步分离变量。令

$$Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{2.3.11}$$

将其代入式(2.3.7′),并以$\frac{1}{\Theta\Phi}\sin^2\theta$乘每一项

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2} = -\lambda\sin^2\theta$$

或

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\lambda\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2} \tag{2.3.12}$$

这个方程左边仅与θ有关,右边仅与ϕ有关,而θ和ϕ是互相独立的变量,所以等号成立要求两边同等于一个常数,令它为ν,于是得到两个常微分方程

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2} = \nu \quad \text{或} \quad \frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}+\nu\Phi = 0 \tag{2.3.13}$$

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\lambda\sin^2\theta = \nu$$

每项同乘$\frac{\Theta}{\sin^2\theta}$,并移项

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\left(\lambda-\frac{\nu}{\sin^2\theta}\right)\Theta = 0 \tag{2.3.14}$$

下面依次来解这两个方程。

方程(2.3.13)是一个普通的二阶常系数线性齐次微分方程,它的一般解为

$$\left.\begin{aligned}\Phi(\phi) &= Ae^{i\sqrt{\nu}\phi}+Be^{-i\sqrt{\nu}\phi} \qquad \nu\neq 0\\ \Phi(\phi) &= C+D\phi \qquad \nu = 0\end{aligned}\right\} \tag{2.3.15}$$

其中A、B、C、D是任意常数。由于ϕ和$\phi+2\pi$表示空间同一位置,由波函数的单值性要求应有

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi+2\pi) \tag{2.3.16}$$

将式(2.3.15)的第一式代入式(2.3.16),得

$$Ae^{i\sqrt{\nu}\phi}+Be^{-i\sqrt{\nu}\phi} = Ae^{i\sqrt{\nu}(\phi+2\pi)}+Be^{-i\sqrt{\nu}(\phi+2\pi)}$$

由于$e^{i\sqrt{\nu}\phi}$和$e^{-i\sqrt{\nu}\phi}$是线性无关的函数,故必须有

$$e^{i\sqrt{\nu}(2\pi)} = 1, e^{-i\sqrt{\nu}(2\pi)} = 1$$

这就要求$\sqrt{\nu}$必须等于整数或0,今以m表示,称为磁量子数。

又将式(2.3.15)的第二式代入(2.3.16),得

$$C+D\phi = C+D(\phi+2\pi)$$

从而D必须等于0,即与$\nu = 0$对应的解就是$\Phi = C$。

这样,方程(2.3.13)中的参数ν和与之对应的合乎波函数自然条件的特解可统一地表示为

$$\left.\begin{aligned}\nu &= m^2\\ \Phi_m(\phi) &= N_m e^{im\phi}\end{aligned}\right\} \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{2.3.17}$$

其中N_m是常数,可由归一化条件来确定

$$\int_0^{2\pi}\Phi_m^*\Phi_m\mathrm{d}\phi = 1$$

$$\int_0^{2\pi} N_m e^{-im\phi} N_m e^{im\phi} d\phi = N_m^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi N_m^2 = 1$$

$$N_m = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \tag{2.3.18}$$

其次,我们来研究方程(2.3.14)的解。已知其中的 $\nu = m^2$,令

$$x = \cos\theta \tag{2.3.19}$$

Θ 是 θ 的函数,从而也是 x 的函数。按照复合函数的求导法则,有

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \cdot \frac{d}{dx} = -\sin\theta \frac{d}{dx} = -(1-\cos^2\theta)^{-\frac{1}{2}} \frac{d}{dx} = -(1-x^2)^{\frac{1}{2}} \frac{d}{dx}$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} = -\frac{d}{dx}$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}\right) = -\frac{d}{dx}\left(-\sin^2\theta \frac{d\Theta}{d\theta}\right) =$$

$$-\frac{d}{dx}\left[-(1-x^2)\frac{d\Theta}{dx}\right] = (1-x^2)\frac{d^2\Theta}{dx^2} - 2x\frac{d\Theta}{dx}$$

于是式(2.3.14)变为

$$(1-x^2)\frac{d^2\Theta}{dx^2} - 2x\frac{d\Theta}{dx} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2}\right)\Theta = 0 \tag{2.3.20}$$

这就是关联勒让德方程,它的解就是关联勒让德函数

$$P_l^{|m|}(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x) \tag{2.3.21}$$

有了 Θ 和 Φ 这两个解,由式(2.3.11)即得

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi}$$

N_{lm} 可由归一化条件求出。$Y_{lm}(\theta,\phi)$ 称为球谐函数。它与两个量子数 l 和 m 有关。l 叫做角量子数。由前面的讨论可知,式(2.3.20)中的 λ 的取值应为 $\lambda = l(l+1)(l = 0,1,2,\cdots)$,这样的方程才有在 $-1 \leqslant x \leqslant 1$ 区域上的有限解。此外必须有 $l \geqslant |m|$,否则 $P_l^{|m|}(x) \equiv 0$。

下面列出前面几个球谐函数的具体表达式

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\phi}$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\phi}$$

$$Y_{2,2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{i2\phi}$$

$$Y_{2,1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi}$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_{2,-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi}$$

$$Y_{2,-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{-i2\phi}$$

由于 $V(r)$ 的具体形式不知道,对径向方程(2.3.6)不能具体求解。

2.4 氢原子和类氢离子

氢原子和类氢离子是由原子核(带有电荷 $+Ze$)和一个核外电子(带有电荷 $-e$)所构成的。原子核和电子之间的相互作用力可认为是两个点电荷之间的静电库仑吸引力。

我们把原子核近似地看做固定不动的力心,用 r 表示电子和原子核之间的距离,则电子的势能为

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \tag{2.4.1}$$

这里是选无穷远处($r \to \infty$)为位能的零点。这样能量算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

显然这样的力场正是中心力场的一个特例,前节的一般性讨论对这里完全适用。前节已经求得了与角度 θ、ϕ 有关的波函数,即球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$,这些结果对任何中心力场都是适用的。现在剩下的问题是求波函数中与矢径 r 有关的部分 $R(r)$。

将式(2.4.1)和 $\lambda = l(l+1)$ 代入式(2.3.6′)中,就得到在这种库仑场中粒子的径向波动方程

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R = 0 \tag{2.4.2}$$

为了求这个方程的解,我们先用下面的变换把方程简化。令

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}$$

代入方程(2.4.2),并注意

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r} = -\frac{u}{r^2} + \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(-u + r\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right) = -\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r} + r\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2} + \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r} = r\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}$$

于是得

$$\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\frac{u}{r} = 0$$

用 r 乘全式,得

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]u = 0 \tag{2.4.3}$$

由于我们关心的是原子的结合态,因此下面只讨论 $E < 0$ 的情况。

为将式(2.4.3)进一步简化,令

$$\left.\begin{aligned}\rho = \alpha r \qquad \alpha = \left(\frac{8m\mid E\mid}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}\\ \beta = \frac{2mZe^2}{\alpha\hbar^2} = \frac{Ze^2}{\hbar}\frac{2m}{\hbar}\left(\frac{\hbar^2}{8m\mid E\mid}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{Ze^2}{\hbar}\left(\frac{m}{2\mid E\mid}\right)^{\frac{1}{2}}\end{aligned}\right\} \tag{2.4.4}$$

按复合函数求导法则,有

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r} = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\rho}\cdot\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}r} = \alpha\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\rho}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2} = \alpha\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\rho}\right) = \alpha\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2}\cdot\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}r} = \alpha^2\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2}$$

于是式(2.4.3)变为

$$\alpha^2\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]u = 0$$

以 α^2 除全式,得

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2} + \left[\frac{2m}{\alpha^2\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u = 0$$

其中

$$\frac{2m}{\alpha^2\hbar^2}E = \frac{2m}{\hbar^2}\frac{\hbar^2}{8m\mid E\mid}E = -\frac{1}{4} \qquad (\text{注意 } E<0,\text{所以}\frac{E}{\mid E\mid} = -1)$$

$$\frac{2m}{\alpha^2\hbar^2}\frac{Ze^2}{r} = \frac{2mZe^2}{\hbar^2}\left(\frac{\hbar^2}{8m\mid E\mid}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{\alpha r} = \frac{Ze^2}{\hbar}\left(\frac{m}{2\mid E\mid}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{\rho} = \frac{\beta}{\rho}$$

从而式(2.4.3)最后简化为

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2} + \left[\frac{\beta}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u = 0 \tag{2.4.5}$$

此式不能用级数解法求解,因为中括号内三项 ρ 的指数各不相同,故采取另一种办法,先来研究这个方程的渐近行为。当 $\rho\to\infty$ 时,方程变为

$$\frac{\mathrm{d}^2u^*}{\mathrm{d}\rho^2} - \frac{1}{4}u^* = 0 \qquad (\text{注意 } u^* \text{ 与 } u \text{ 不同})$$

它的解,也就是式(2.4.5)的渐近解为

$$u^*(\rho) = \mathrm{e}^{\pm\frac{\rho}{2}}$$

而 $\mathrm{e}^{\frac{\rho}{2}}$ 不满足波函数的平方可积条件,所以我们可以取 $u(\rho)$ 为如下形式

$$u(\rho) = \mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}f(\rho) \tag{2.4.6}$$

将式(2.4.6)代入式(2.4.5),并注意以下关系

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\rho} = \mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\rho} - \frac{1}{2}\mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}f$$

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2} = \mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}\frac{\mathrm{d}^2f}{\mathrm{d}\rho^2} - \mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\rho} + \frac{1}{4}\mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}f$$

得到

$$e^{-\frac{\rho}{2}}\frac{d^2f}{d\rho^2}-e^{-\frac{\rho}{2}}\frac{df}{d\rho}+\frac{1}{4}e^{-\frac{\rho}{2}}f+\left[\frac{\beta}{\rho}-\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]e^{-\frac{\rho}{2}}f=0$$

化简后得到

$$\frac{d^2f}{d\rho^2}-\frac{df}{d\rho}+\left[\frac{\beta}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]f=0 \tag{2.4.7}$$

现在以幂级数的形式求这个方程的解。设

$$f(\rho)=\sum_{\nu=0}^{\infty}b_\nu\rho^{\nu+s} \tag{2.4.8}$$

s 必须是大于 0 的整数,以保证 $R=\frac{u}{r}$ 在 $r=0$ 处为有限值。

将式(2.4.8) 代入式(2.4.7) 中,并注意

$$\frac{df}{d\rho}=\sum_{\nu=0}^{\infty}b_\nu(\nu+s)\rho^{\nu+s-1}$$

$$\frac{d^2f}{d\rho^2}=\sum_{\nu=0}^{\infty}b_\nu(\nu+s)(\nu+s-1)\rho^{\nu+s-2}$$

得到

$$\sum_\nu b_\nu(\nu+s)(\nu+s-1)\rho^{\nu+s-2}-\sum_\nu b_\nu(\nu+s)\rho^{\nu+s-1}+$$

$$\sum_\nu\beta b_\nu\rho^{\nu+s-1}-\sum_\nu l(l+1)b_\nu\rho^{\nu+s-2}=0$$

将式中的第 1 项和第 4 项中的 ν 改为 $\nu+1$,可以得到

$$\sum\{b_{\nu+1}[(\nu+s+1)(\nu+s)-l(l+1)]-b_\nu(\nu+s-\beta)\}\rho^{\nu+s-1}=0$$

由 $\rho^{\nu+s-1}$ 的系数等于 0,即

$$b_{\nu+1}(\nu+s+1)(\nu+s)-b_\nu(\nu+s)+\beta b_\nu-l(l+1)b_{\nu+1}=0$$

得到如下的递推关系

$$b_{\nu+1}=\frac{\nu+s-\beta}{(\nu+s+1)(\nu+s)-l(l+1)}b_\nu \tag{2.4.9}$$

如果式(2.4.8) 是无穷级数,则当 $\nu\to\infty$ 时,有

$$\frac{b_{\nu+1}}{b_\nu}\xrightarrow[\nu\to\infty]{}\frac{1}{\nu}$$

另外,下列级数

$$e^\rho=1+\frac{\rho}{1!}+\frac{\rho^2}{2!}+\cdots+\frac{\rho^\nu}{\nu!}+\cdots$$

其相邻两项的系数之比在 $\nu\to\infty$ 时也是 $1/\nu$,所以级数(2.4.8) 在 $\rho\to\infty$ 时的行为与 e^ρ 相同,因而

$$R=\frac{u}{r}=\frac{\alpha}{\rho}u=\frac{\alpha}{\rho}e^{-\frac{\rho}{2}}f(\rho)=\frac{\alpha f(\rho)}{e^\rho}\frac{e^{\frac{\rho}{2}}}{\rho}$$

在 $\rho\to\infty$(即 $r\to\infty$) 时趋于无穷大,这与波函数的自然条件相抵触。因此,为保证波函数 R 在 $\rho\to\infty$ 时为有限的,则级数(2.4.8) 不能是无穷级数,而必须在有限项的某处中断。我们不妨设该处为 $\nu=n_r$,即从 b_{n_r+1} 开始均等于 0。以 $\nu=n_r$、$b_{n_r+1}=0$ 代入式(2.4.9),得到 $n_r+s-\beta=0$,或

$$\beta = n_r + s \tag{2.4.10}$$

即 β 必须为整数时，式(2.4.7) 才有收敛的解。这时，$f(\rho)$ 就成为有限项之和了(但这时当 $\rho \to \infty$ 时，$f(\rho)$ 仍然趋向无穷大，但 $u = e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot f(\rho)$ 就趋于零了)。

现在来确定 s 的值。由于级数(2.4.8) 是从 $\nu = 0$ 开始的，故 b_{-1} 应为0。将 $\nu = -1$ 和 $b_{-1} = 0$ 代入式(2.4.9)

$$b_0[(-1+s+1)(-1+s) - l(l+1)] = 0$$

得
$$s(s-1) = l(l+1)$$

由此有 $s = l+1$，或 $s = -l$，但 s 必须大于0，所以我们只取 $s = l+1$，代入式(2.4.10)，得 $\beta = n_r + l + 1$。我们用 n 表示 $n_r + l + 1$，即

$$n = n_r + l + 1 = \beta \tag{2.4.11}$$

n 称为主量子数，n_r 称为径向量子数。因为 n_r 和 l 都是正整数或0，所以 $n = 1,2,3,\cdots$。n_r 最小为0，故 $n \geqslant l+1$ 或 $l \leqslant n-1$。

以 $\beta = n$ 代入式(2.4.4)，即得

$$n = \frac{Ze^2}{\hbar}\left(\frac{m}{2|E|}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad n^2 = \frac{Z^2e^4}{\hbar^2}\frac{m}{2|E|} \qquad |E| = \frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2n^2}$$

因为 $E < 0$，故

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2n^2} \qquad n = 1,2,3,\cdots \tag{2.4.12}$$

由此可见，在粒子的能量小于0的情况下(结合态)，粒子的能量只能取如式(2.4.12) 所给出的分立值，此时波函数才有满足自然条件的解。

现在继续求粒子的径向函数。将 $\beta = n$ 和 $s = l+1$ 代入递推关系式(2.4.9)，得到

$$b_{\nu+1} = \frac{n-l-1-\nu}{(\nu+l+2)(\nu+l+1) - l(l+1)}b_\nu$$

而
$$\begin{aligned}(\nu+l+2)(\nu+l+1) - l(l+1) &= [(\nu+1)+(l+1)][(\nu+1)+l] - l(l+1) = \\ (\nu+1)^2 + l(l+1) + l(\nu+1) + (l+1)(\nu+1) - l(l+1) &= \\ (\nu+1)^2 + l(\nu+1) + (l+1)(\nu+1) &= \\ (\nu+1)(\nu+1+l+l+1) &= (\nu+1)(2l+2+\nu)\end{aligned}$$

所以
$$b_{\nu+1} = -\frac{n-l-1-\nu}{(\nu+1)(2l+2+\nu)}b_\nu \tag{2.4.13}$$

利用这个关系式，只要知道 b_0，就可以依次求出 $b_1, b_2, \cdots, b_{n_r} = b_{n-l-1}$。

$$b_1 = -\frac{n-l-1}{1(2l+2)}b_0$$

$$b_2 = -\frac{n-l-2}{2(2l+3)}b_1 = \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)}b_0$$

$$\vdots$$

$$b_{n-l-1} = (-1)^{n-l-1}\frac{(n-l-1)(n-l-2)\cdots 1}{(n-l-1)!(2l+2)(2l+3)\cdots(n+l)}b_0$$

将这些系数代入式(2.4.8)，得

$$f(\rho)=\sum_{\nu=0}^{\infty}b_\nu\rho^{\nu+s}=b_0\rho^{l+1}\Big[1-\frac{n-l-1}{1!(2l+2)}\rho+\frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)}\rho^2+\cdots+$$
$$(-1)^{n-l-1}\frac{(n-l-1)(n-l-2)\cdots 1}{(n-l-1)!(2l+2)(2l+3)\cdots(n+l)}\rho^{n-l-1}\Big] \tag{2.4.14}$$

数学上称

$$L_{n+l}(\rho)=e^{\rho}\frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}}(e^{-\rho}\rho^{n+l}) \tag{2.4.15}$$

为拉盖尔(Laguerre)多项式。称

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)=\frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}}L_{n+l}(\rho) \tag{2.4.16}$$

为关联拉盖尔多项式。

可以证明关联拉盖尔多项式也可以表示为

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)=\sum_{\nu=0}^{n-l-1}(-1)^{\nu+1}\frac{[(n+l)!]^2\rho^{\nu}}{(n-l-1-\nu)!(2l+1+\nu)!\nu!} \tag{2.4.17}$$

这样就有

$$f(\rho)=-b_0\frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{[(n+l)!]^2}\rho^{l+1}L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \tag{2.4.18}$$

这可以取 $f(\rho)$ 中任意一项来验证。取最后一项来验证,按式(2.4.14),$f(\rho)$ 的最后一项为

$$b_0\rho^{l+1}(-1)^{n-l-1}\frac{1}{(2l+2)(2l+3)\cdots(n+l)}\rho^{n-l-1}$$

按(2.4.18)$f(\rho)$ 的最后一项为

$$-b_0\frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{[(n+l)!]^2}\rho^{l+1}(-1)^{n-l}\cdot$$
$$\frac{[(n+l)!]^2\rho^{n-l-1}}{[n-l-1-(n-l-1)]!(2l+1+n-l-1)!(n-l-1)!}=$$
$$(-1)^{n-l-1}b_0\rho^{l+1}\frac{(2l+1)!}{(n+l)!}\rho^{n-l-1}=$$
$$b_0\rho^{l+1}(-1)^{n-l-1}\frac{1}{(2l+2)(2l+3)\cdots(n+l)}\rho^{n-l-1}$$

两边完全相等。

将式(2.4.12)代入式(2.4.4)的 α 表示式中

$$\alpha=\left(\frac{8m\mid E\mid}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}=\left(\frac{8m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2n^2}\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{2Z}{na_0} \tag{2.4.19}$$

这里 $a_0=5.291\,77\times10^{-11}$m,称为波尔半径。而

$$\rho=\alpha r=\frac{2Z}{na_0}r \tag{2.4.20}$$

而径向波函数

$$R=\frac{u}{r}=\frac{1}{r}e^{-\frac{1}{2}\rho}f(\rho)$$

将式(2.4.18)和式(2.4.20)代入上式,最后得到

$$R_{nl}(r)=N_{nl}e^{-\frac{Z}{na_0}r}\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{l}L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_0}r\right) \tag{2.4.21}$$

N_{nl} 是归一化常数。由归一化条件

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(r)r^2\mathrm{d}r = 1 \tag{2.4.22}$$

计算得出*

$$N_{nl} = -\left\{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{\frac{1}{2}} \tag{2.4.23}$$

总结以上结果就得到氢原子和类氢离子的能级和相应的波函数

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2n^2}$$

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{2.4.24}$$

当 n 确定后，能级就确定了，但波函数还没有完全确定，因为对应于一个 n、l 可以等于

$$0,1,2,3,\cdots,n-1$$

而对应于一个 l、m 还可以取

$$0,\pm 1,\pm 2,\cdots,\pm l$$

l、m 不同，ψ_{nlm} 就不同，故对应于一个能级，有

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$$

个波函数，n^2 就是简并度。

根据式(2.4.21) 和式(2.4.23)，可以算出前面的几个径向函数

$$R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}2\mathrm{e}^{-Zr/a_0}$$

$$R_{20}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{21}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{\sqrt{3}a_0}\mathrm{e}^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{30}(r) = \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\left[2-\frac{4Zr}{3a_0}+\frac{4}{27}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right]\mathrm{e}^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{31}(r) = \left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{2}{27\sqrt{3}}-\frac{Zr}{81\sqrt{3}a_0}\right)\frac{Zr}{a_0}\mathrm{e}^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{32}(r) = \left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{1}{81\sqrt{15}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$$

2.5 线性谐振子

如果在一维空间内运动的粒子势能为 $\frac{1}{2}m\omega^2x^2$，ω 为常数，这种体系就称为线性谐振子。双原子分子的振动常可以近似地看成是线性谐振子。其他的运动体系，在稳定平衡点附近都可以近似地用线性谐振子来表示。

---

* L Pauling, E B Wilson 著. 量子力学导论. 陈洪生译. 北京：科学出版社，1964. 419

在经典力学中，线性谐振子的运动是简谐振动。势能为$\frac{1}{2}m\omega^2x^2$的线性谐振子的坐标与时间的关系是$x = a\sin(\omega t + \delta)$，这里$a$是振幅，$\delta$是初相。

现在来解量子力学中的线性谐振子问题，即求该体系的能级和波函数。选取适当的坐标系，使粒子的势能为$\frac{1}{2}m\omega^2x^2$，则体系的薛定谔方程为

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(E - \frac{m\omega^2}{2}x^2\right)\psi = 0 \tag{2.5.1}$$

为方便起见，我们引入没有量纲的变数ξ代替x，它们的关系是

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x = \alpha x \tag{2.5.2}$$

式中
$$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

又令

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} \tag{2.5.3}$$

用$\frac{2}{\hbar\omega}$乘式(2.5.1)中各项，并注意(2.5.2)和(2.5.3)两式，就得到

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi = 0 \tag{2.5.4}$$

这是一个变系数二级常微分方程。当ξ很大时，$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} \ll \xi^2$，式(2.5.4)中的$\lambda$可以略去，因而在$\xi \to \pm\infty$时，式(2.5.4)可写为

$$\frac{d^2\psi}{d\xi} - \xi^2\psi = 0$$

从它的解可以看出$\psi \approx e^{\pm\xi^2/2}$是方程(2.5.4)的渐近解(即$\xi \to \pm\infty$时的解)。因为波函数的标准条件要求当$\xi \to \pm\infty$时$\psi$应为有限，所以我们对波函数只取指数上的负号：$\psi \approx e^{-\xi^2/2}$。

为了使波函数在无穷远处具有$e^{-\xi^2/2}$的形式，我们很自然地把ψ写成如下的形式来求解

$$\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2}H(\xi) \tag{2.5.5}$$

式中待求的函数$H(\xi)$当ξ为有限时应为有限，而当$\xi \to \pm\infty$时，$H(\xi)$的行为也必须保证$\psi(\xi)$为有限。

将式(2.5.5)代入式(2.5.4)中，先求出式(2.5.5)对ξ的二级微商

$$\frac{d\psi}{d\xi} = \left(-\xi H + \frac{dH}{d\xi}\right)e^{-\xi^2/2}$$

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = \left(-H - 2\xi\frac{dH}{d\xi} + \xi^2H + \frac{d^2H}{d\xi^2}\right)e^{-\xi^2/2}$$

再将这两式代入式(2.5.4)，得到$H(\xi)$所满足的方程

$$\frac{d^2H}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dH}{d\xi} + (\lambda - 1)H = 0 \tag{2.5.6}$$

现在把 H 写成幂级数的形式来求式(2.5.6)的解。令

$$H(\xi) = a_0\xi^s + a_1\xi^{s+1} + a_2\xi^{s+2} + \cdots = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \xi^{s+\nu} \qquad a_0 \neq 0, s \geqslant 0 \tag{2.5.7}$$

这里我们设幂级数从 ξ^s 项开始，而 s 不能小于0，这是因为要求 $H(\xi)$ 在 $\xi = 0$ 时必须有限。将式(2.5.7)对 ξ 求一级和二级微商

$$\frac{dH}{d\xi} = sa_0\xi^{s-1} + (s+1)a_1\xi^s + (s+2)a_2\xi^{s+1} + \cdots + (s+\nu+1)a_{\nu+1}\xi^{s+\nu} + \cdots$$

$$\frac{d^2H}{d\xi^2} = s(s-1)a_0\xi^{s-2} + (s+1)sa_1\xi^{s-1} + (s+2)(s+1)a_2\xi^s + \cdots + (s+\nu+2)(s+\nu+1)a_{\nu+2}\xi^{s+\nu} + \cdots$$

代入式(2.5.6)中，经整理后，得到

$$s(s-1)a_0\xi^{s-2} + (s+1)sa_1\xi^{s-1} + (s+2)(s+1)a_2\xi^s + \cdots + (s+\nu+2)(s+\nu+1)a_{\nu+2}\xi^{s+\nu} + \cdots = (2s-\lambda+1)a_0\xi^s + \cdots + (2s-\lambda+2\nu+1)a_\nu\xi^{s+\nu} + \cdots$$

因为这是一个恒等式，即无论 ξ 取何值都要成立，所以等式两边 ξ 指数相同的项将必须相等，因而由 ξ^{s-2} 的系数，有

$$s(s-1)a_0 = 0$$

而 $a_0 \neq 0$，由此有 $s = 0$ 或 1。比较 ξ^{s-1} 项的系数，得

$$s(s+1)a_1 = 0$$

而 $s \geqslant 0$，所以由此得到 $s = 0$ 或 $a_1 = 0$，或 s 和 a_1 同时为0。比较任意项 $\xi^{s+\nu}$ 的系数，得到

$$(s+\nu+1)(s+\nu+2)a_{\nu+2} = (2s-\lambda+2\nu+1)a_\nu$$

所以

$$a_{\nu+2} = \frac{2s+2\nu-\lambda+1}{(s+\nu+1)(s+\nu+2)}a_\nu \tag{2.5.8}$$

利用这个递推关系式可以由 a_0 算出所有 ν 为偶数的 a_ν，由 a_1 算出所有 ν 为奇数的 a_ν。

现在来研究当 ξ 很大时级数式(2.5.7)的行为。如果级数有无限多项，则由式(2.5.8)，高次项系数之比是

$$\frac{a_{\nu+2}}{a_\nu} \xrightarrow[\nu\to\infty]{} \frac{2}{\nu} \tag{2.5.9}$$

我们把它和 e^{ξ^2} 的级数展开式比较。因为

$$e^{\xi^2} = 1 + \frac{\xi^2}{1!} + \frac{\xi^4}{2!} + \cdots + \frac{\xi^\nu}{\left(\frac{\nu}{2}\right)!} + \frac{\xi^{\nu+2}}{\left(\frac{\nu}{2}+1\right)!} + \cdots$$

以 b_ν 表示此级数中 ξ^ν 的系数，则

$$\frac{b_{\nu+2}}{b_\nu} = \frac{\left(\frac{\nu}{2}\right)!}{\left(\frac{\nu}{2}+1\right)!} = \frac{1}{\frac{\nu}{2}+1} \xrightarrow[\nu\to\infty]{} \frac{2}{\nu} \tag{2.5.10}$$

当 ξ 很大时，只有 ξ 的高次项是主要的。由(2.5.9)和(2.5.10)两式可以看出，式(2.5.7)若是无穷级数，则当 ξ 很大时，它的行为与 e^{ξ^2} 相同。由式(2.5.5)可知，此时 $\psi(\xi)$ 在 $\xi \to \pm\infty$

时变为无穷大，故与波函数的标准条件相抵触。因此级数式(2.5.7)必须在某一项中断而变成多项式。

为了使级数式(2.5.7)在某一项中断，由式(2.5.8)可以看出，必须在 ν 等于某一数 ν' 时有关系式

$$2s + 2\nu' + 1 - \lambda = 0$$

或

$$\lambda = 2s + 2\nu' + 1 \tag{2.5.11}$$

这样从 $a_{\nu'+2}$ 起以后的系数都为0。因为 $a_0 \neq 0$，所以 ν' 必须是偶数，否则 ν 为偶数的项不会中断。为了保证 ν 的奇数项中断，我们必须取 $a_1 = 0$。这样，多项式(2.5.7)中只含 ν 为偶数的项，最高次项是 $a_{\nu'}\xi^{\nu+\nu'}$。s 还可以等于0或1。当 $s = 0$ 时，多项式只含 ξ 的偶次幂，这时 $\lambda = 2\nu' + 1$。当 $s = 1$ 时，多项式只含 ξ 的奇次幂，这时 $\lambda = 2(\nu' + 1) + 1$。

我们引进整数量子数 n，把上述两式合写成

$$\lambda = 2n + 1 \qquad n = 0,1,2,\cdots \tag{2.5.12}$$

代入式(2.5.3)，我们求得线性谐振子的能级为

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \qquad n = 0,1,2,\cdots \tag{2.5.13}$$

即谐振子的能量只能在取分立值时，相应的波函数才满足标准条件。两个相邻能级间的间隔均为 $\hbar\omega$，即

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega \tag{2.5.14}$$

这和普朗克的假设符合。能量最低的状态称为基态，谐振子的基态($n = 0$)能量为

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{2.5.15}$$

E_0 称为0点能，它是量子力学中所特有的而在旧量子论中所没有的。线性谐振子的能级如图2.2所示。

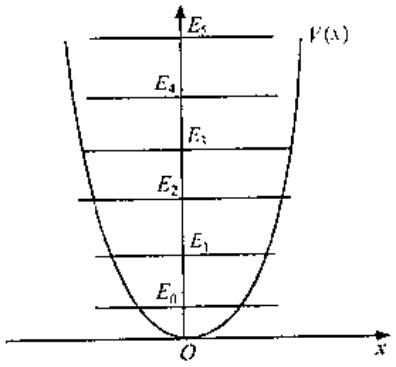


图2.2 线性谐振子的能级

现在再来讨论线性谐振子的波函数，由式(2.5.5)对应于能量 E_n 的波函数是

$$\psi_n = N_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi) = N_n e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) \tag{2.5.16}$$

$H_n(\xi)$ 称为厄米特(Hermite)多项式，N_n 是归一化常数。

在方程(2.5.6)中，以 $\lambda = 2n + 1$ 代入，得到 H_n 所满足的方程

$$\frac{d^2H_n}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dH_n}{d\xi} + 2nH_n = 0 \tag{2.5.17}$$

为了得到厄米特多项式 $H_n(\xi)$ 的具体形式，我们令 $u = e^{-\xi^2}$，则

$$\frac{du}{d\xi} = -2\xi e^{-\xi^2} = -2\xi u$$

两边对 ξ 微商 $(n + 1)$ 次，应用求商个函数之积的高阶导数的莱布尼兹法则

$$\frac{d^{n+2}u}{d\xi^{n+2}} = -2\frac{d^{n+1}(\xi u)}{d\xi^{n+1}} = -2\left[\xi\frac{d^{n+1}u}{d\xi^{n+1}} + (n+1)\frac{d^n u}{d\xi^n}\right]$$

从第三项开始都是0,因为 $\xi' = 1, \xi'' = 0$,以后全都是0,于是可得

$$\frac{d^{n+2}u}{d\xi^{n+2}} + 2\xi\frac{d^{n+1}u}{d\xi^{n+1}} + 2(n+1)\frac{d^n u}{d\xi^n} = 0 \tag{2.5.18}$$

如果以

$$\frac{d^n u}{d\xi^n} = (-1)^n e^{-\xi^2} H_n(\xi) \tag{2.5.19}$$

代入式(2.5.18)中,由于

$$\frac{d^{n+1}u}{d\xi^{n+1}} = (-1)^n\left(\frac{dH_n}{d\xi} - 2\xi H_n\right)e^{-\xi^2}$$

$$\frac{d^{n+2}u}{d\xi^{n+2}} = (-1)^n\left[\frac{d^2H_n}{d\xi^2} - 4\xi\frac{dH_n}{d\xi} + 4\xi^2 H_n - 2H_n\right]e^{-\xi^2}$$

从而得到

$$\left(\frac{d^n H_n}{d\xi^2} - 4\xi\frac{dH_n}{d\xi} + 4\xi^2 H_n - 2H_n\right)e^{-\xi^2} + 2\xi\left(\frac{dH_n}{d\xi} - 2\xi H_n\right)e^{-\xi^2} + 2(n+1)H_n e^{-\xi^2} = 0$$

此式整理化简后即得式(2.5.17),这就说明

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2}) \tag{2.5.20}$$

这就是厄米特多项式的微分表达式。若将 $n = 0,1,2$ 代入式(2.5.20),就得到最简单的三个厄米特多项式

$$H_0(\xi) = (-1)^0 e^{\xi^2}\cdot e^{-\xi^2} = 1$$

$$H_1(\xi) = (-1)e^{\xi^2}[-2\xi e^{-\xi^2}] = 2\xi$$

$$H_2(\xi) = (-1)^2 e^{\xi^2}[-2e^{-\xi^2} - 2\xi(-2\xi)e^{-\xi^2}] = 4\xi^2 - 2$$

以下依次类推。

下面我们来定 ψ_n 中的归一化常数 N_n,由归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = 1$$

将式(2.5.16)代入,并将积分变数由 x 换成 ξ,得

$$\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\int_{-\infty}^{\infty}N_n^2 e^{-\xi^2}H_n^2(\xi)d\xi = 1$$

将 $H_n(\xi)$ 的表示式(2.5.20)代入,移项得

$$\frac{1}{N_n^2} = (-1)^n\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\int_{-\infty}^{\infty}H_n(\xi)\frac{d^n(e^{-\xi^2})}{d\xi^n}d\xi$$

对上式中的积分进行分部积分,得

$$\frac{1}{N_n^2} = (-1)^n\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}H_n(\xi)\frac{d^{n-1}(e^{-\xi^2})}{d\xi^{n-1}}\Bigg|_{-\infty}^{\infty} -$$

$$(-1)^n\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d^{n-1}(e^{-\xi^2})}{d\xi^{n-1}}\frac{dH_n(\xi)}{d\xi}d\xi$$

上式右边第一项是一个多项式与 $e^{-\xi^2}$ 的乘积，当把 $\xi = \pm\infty$ 代入后等于0。对第二项继续进行分部积分 $n-1$ 次，最后得到

$$\frac{1}{N_n^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d^n H_n(\xi)}{d\xi^n}e^{-\xi^2}d\xi$$

由式(2.5.20)可知，$H_n(\xi)$ 中最高次项 ξ^n 的系数是 2^n，因为 $e^{-\xi^2}$ 对 ξ 微商一次，得到一个 (-2ξ)，微商 n 次，就得到 $(-2\xi)^n$，所以

$$\frac{d^n H_n(\xi)}{d\xi^n} = (-1)^{2n}2^n n! = 2^n n!$$

$$\frac{1}{N_n^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}2^n n!\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\xi^2}d\xi = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}2^n n!\sqrt{\pi}$$

所以

$$N_n = \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}}\frac{1}{2^n n!}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.5.21}$$

这样我们就可以具体写出谐振子的定态波函数，其中前三个是

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}}e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \qquad (n=0)$$

$$\psi_1(x) = \left(\frac{4m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}}e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) \qquad (n=1)$$

$$\psi_2(x) = \left(\frac{m\omega}{4\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}}e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}\left(\frac{2m\omega}{\hbar}x^2 - 1\right) \qquad (n=2)$$

从这里可以看到，除了 $x \to \pm\infty$ 以外，ψ_0 在任何点都不等于0，ψ_1 在 $x=0$ 处等于0，ψ_2 在 $x = \pm\sqrt{\hbar/2m\omega}$ 处等于0。波函数等于0的点称为节点。一般说来，$\psi_n(x)$ 有 n 个节点。位置几率密度 $W_n(x) = |\psi_n(x)|^2$。

图2.3画出了线性谐振子前三个波函数的位置几率密度。

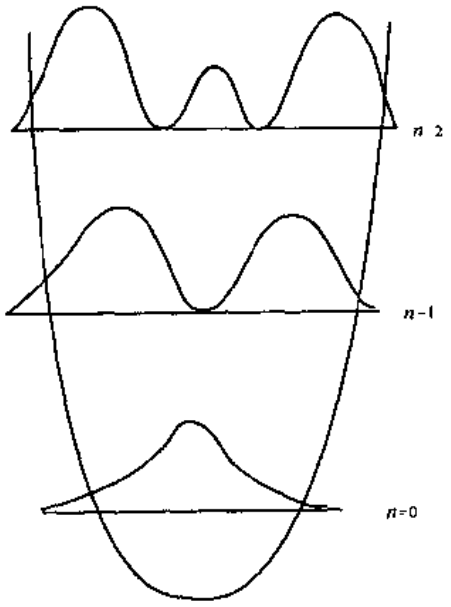


图2.3 线性谐振子波函数的位置几率密度

2.6 轨道角动量

1. 角动量算符的表达式和对易关系

轨道角动量是指粒子作为一个整体在空间运动的角动量，它与经典力学中的角动量相对应。习惯上把这种角动量称为轨道角动量，以区别于自旋角动量。

在经典力学中，质点相对于坐标原点的角动量 $\boldsymbol{L}$，等于质点的坐标向量 $\boldsymbol{r}$ 和动量 $\boldsymbol{p}$ 的向量积

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} = \begin{vmatrix} \boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \tag{2.6.1}$$

$$\left.\begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y \\ L_y &= zp_x - xp_z \\ L_z &= xp_y - yp_x \end{aligned}\right\} \tag{2.6.2}$$

所以按算符化规则，微观粒子的轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 的算符应为

$$\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{r}} \times \hat{\boldsymbol{p}} \tag{2.6.3}$$

当波函数是直角坐标的函数时，$\boldsymbol{L}$ 的分量可写为下面形式的算符

$$\left.\begin{aligned} \hat{L}_x &= -\mathrm{i}\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \\ \hat{L}_y &= -\mathrm{i}\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \\ \hat{L}_z &= -\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right) \end{aligned}\right\} \tag{2.6.4}$$

角动量平方算符是

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2\left[\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 + \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)^2\right] \tag{2.6.5}$$

在实际计算中，往往需要用角动量在球坐标中的表达式。球坐标和直角坐标的关系是

$$x = r\sin\theta\cos\phi$$

$$y = r\sin\theta\sin\phi$$

$$z = r\cos\theta$$

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$\tan\phi = y/x$$

$$\cos\theta = z/r = z/(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$$

由这些式子可求得下面的关系式

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin\theta\cos\phi,\ \frac{\partial r}{\partial y} = \sin\theta\sin\phi,\ \frac{\partial r}{\partial z} = \cos\theta$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial x} = \frac{1}{r}\cos\theta\cos\phi,\ \frac{\partial\theta}{\partial y} = \frac{1}{r}\cos\theta\sin\phi,\ \frac{\partial\theta}{\partial z} = -\frac{1}{r}\sin\theta$$

$$\frac{\partial\phi}{\partial x} = -\frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta},\ \frac{\partial\phi}{\partial y} = \frac{1}{r}\frac{\cos\phi}{\sin\theta},\ \frac{\partial\phi}{\partial z} = 0$$

利用这些关系式，可以直接得出用 $\frac{\partial}{\partial r}$、$\frac{\partial}{\partial\theta}$、$\frac{\partial}{\partial\phi}$ 来表示 $\frac{\partial}{\partial x}$、$\frac{\partial}{\partial y}$、$\frac{\partial}{\partial z}$ 的式子

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\phi} =$$

$$\sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\phi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\phi} =$$

$$\sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z}=\frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\phi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\phi}=\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}$$

由这些式子就可得到用球坐标表示的$\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$、$\hat{L}_z$和$\hat{L}^2$的公式

$$\hat{L}_x=\mathrm{i}\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\tag{2.6.6}$$

$$\hat{L}_y=-\mathrm{i}\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\tag{2.6.7}$$

$$\hat{L}_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\tag{2.6.8}$$

$$\hat{L}^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\tag{2.6.9}$$

下面来讨论对易关系

$$\begin{aligned}[\hat{L}_x,\hat{L}_y]&=[y\hat{p}_z-z\hat{p}_y,z\hat{p}_x-x\hat{p}_z]=\\&(y\hat{p}_z-z\hat{p}_y)(z\hat{p}_x-x\hat{p}_z)-(z\hat{p}_x-x\hat{p}_z)(y\hat{p}_z-z\hat{p}_y)=\\&y\hat{p}_z z\hat{p}_x-y\hat{p}_z x\hat{p}_z-z\hat{p}_y z\hat{p}_x+z\hat{p}_y x\hat{p}_z-\\&z\hat{p}_x y\hat{p}_z+z\hat{p}_x z\hat{p}_y+x\hat{p}_z y\hat{p}_z-x\hat{p}_z z\hat{p}_y=\\&\hat{p}_z zy\hat{p}_x+z\hat{p}_z x\hat{p}_y-z\hat{p}_z y\hat{p}_x-\hat{p}_z zx\hat{p}_y=\\&(z\hat{p}_z-\hat{p}_z z)(x\hat{p}_y-y\hat{p}_x)=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_z\end{aligned}$$

同理可证

$$[\hat{L}_y,\hat{L}_z]=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_x$$

$$[\hat{L}_z,\hat{L}_x]=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_y$$

这三个对易关系可以合写为如下的矢量形式

$$\hat{\boldsymbol{L}}\times\hat{\boldsymbol{L}}=\mathrm{i}\hbar\hat{\boldsymbol{L}}\tag{2.6.10}$$

$\hat{L}^2$和$\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$、$\hat{L}_z$都是对易的，如

$$\begin{aligned}\hat{L}^2\hat{L}_x-\hat{L}_x\hat{L}^2&=(\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2)\hat{L}_x-\hat{L}_x(\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2)=\\&\hat{L}_y(\hat{L}_y\hat{L}_x-\hat{L}_x\hat{L}_y)+(\hat{L}_y\hat{L}_x-\hat{L}_x\hat{L}_y)\hat{L}_y+\\&\hat{L}_z(\hat{L}_z\hat{L}_x-\hat{L}_x\hat{L}_z)+(\hat{L}_z\hat{L}_x-\hat{L}_x\hat{L}_z)\hat{L}_z=\\&\mathrm{i}\hbar(-\hat{L}_y\hat{L}_z-\hat{L}_z\hat{L}_y+\hat{L}_z\hat{L}_y+\hat{L}_y\hat{L}_z)=0\end{aligned}$$

同理可证

$$\hat{L}^2\hat{L}_y-\hat{L}_y\hat{L}^2=0$$

$$\hat{L}^2\hat{L}_z-\hat{L}_z\hat{L}^2=0$$

2. $\hat{L}^2$和$\hat{L}_z$的本征值和本征函数

我们比较式(2.3.2)和式(2.6.9)，就得到

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \nabla^2_{\theta\phi} \tag{2.6.11}$$

$\nabla^2_{\theta\phi}$ 就是球面拉普拉斯算符。在 2.3 节中曾得到关于角变量的方程(2.3.7′),将该式左边用 $\nabla^2_{\theta\phi}$ 表示,右边用 $l(l+1)$ 代替 λ,即得

$$\nabla^2_{\theta\phi} Y = -l(l+1)Y$$

这里 Y 就是以前求得的球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$,于是有

$$\nabla^2_{\theta\phi} Y_{lm}(\theta,\phi) = -l(l+1)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

将上式两边均乘 $\hbar^2$,并注意式(2.6.11),即得

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{2.6.12}$$

由此可得 L^2 的本征值为 $l(l+1)\hbar^2$,相应的本征函数是 $Y_{lm}(\theta,\phi)$。$l = 0,1,2,\cdots, m = 0, \pm 1, \pm 2,\cdots, \pm l$。

根据用算符表示力学量的基本原理,由上面的结果可以作出结论:轨道角动量平方 L^2 在实验上的全部可能取值为 $l(l+1)\hbar^2 (l = 0,1,2,\cdots)$,因而是量子化的。态 $Y_{lm}(\theta,\phi)$ 中的每一个都是 L^2 具有确定值 $l(l+1)\hbar^2$ 的状态,由于 l 是决定轨道角动量大小的量子数,所以我们把它称为"角量子数"。

现在讨论 $\hat{L}_z$ 的本征值和本征函数,由于 $\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$,所以它的本征函数一定也只是变量 ϕ 的函数。于是 $\hat{L}_z$ 的本征方程为

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\Phi(\phi) = L_z\Phi(\phi) \tag{2.6.13}$$

$$\frac{d\Phi}{\Phi} = -\frac{L_z}{i\hbar}d\phi = i\frac{L_z}{\hbar}d\phi$$

$$\ln\Phi = \frac{i}{\hbar}L_z\phi + C$$

$$\Phi = A\exp\left(\frac{i}{\hbar}L_z\phi\right) \tag{2.6.14}$$

这是满足(2.6.13)的一般解,现在我们要在其中挑选满足波函数自然条件的特解。由波函数的单值性,要求 $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$

$$A = A\exp\left(\frac{i}{\hbar}L_z \cdot 2\pi\right) = A\left[\cos\left(\frac{L_z}{\hbar}\cdot 2\pi\right) + i\sin\left(\frac{L_z}{\hbar}\cdot 2\pi\right)\right]$$

这就要求 $\frac{L_z}{\hbar} = m(m = 0, \pm 1, \pm 2,\cdots)$,即

$$L_z = m\hbar \tag{2.6.15}$$

代入式(2.6.14),即得

$$\Phi(\phi) = Ae^{im\phi}$$

由归一化条件 $\int_0^{2\pi}\Phi^*\Phi d\phi = 1$ 求得 $A = 1/\sqrt{2\pi}$,于是 $\hat{L}_z$ 的本征函数为

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \tag{2.6.16}$$

这和在中心力场求得的 $\Phi_m(\phi)$ 是一样的。由此可以得出结论：轨道角动量的 z 分量 L_z 的可能取值由磁量子数 m 决定($L_z = m\hbar$)，因而是量子化的。L_z 具有确定值 $m\hbar$ 的态是 $\Phi_m(\phi)$。

现在讨论 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数问题。我们知道，如果 $\psi(x,t)$ 是描写一个状态的波函数，则 $C\psi(x,t)$ 也是描写这个状态的波函数，式中 C 是一个任意的常数因子。对于这个常数因子，应作如下广义的理解，即 C 与 x、t 无关，对 x、t 来说是常数，它完全可以是另外一个独立变数(例如 y) 的函数。因此，如果 $\Phi_m(\phi)$ 是 $\hat{L}_z$ 的属于本征值 $(L_z)_m$ 的本征函数，则 $C\Phi_m(\phi)$ 也是 $\hat{L}_z$ 的属于本征值 $(L_z)_m$ 的本征函数，其中 C 是任意一个和 ϕ 无关的量，它当然可以等子 $\Theta_{lm}(\theta)$，子是球谐函数

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = \Phi_m(\phi)P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

也是 $\hat{L}_z$ 的属于本征值 $(L_z)_m$ 的本征函数

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\phi) = m\hbar Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{2.6.17}$$

根据前面的讨论，我们又知道有

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\phi)$$

可见球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$ 实际上是 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数。也就是说，在球谐函数所描述的状态中，轨道角动量的平方 L^2 具有确定值[即 $l(l+1)\hbar^2$]，同时，轨道角动量的 z 分量 L_z 也具有确定值(即 $m\hbar$)。

由于 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 对易，由第一章的讨论就知道它们应当有共同的本征函数。但由于 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$、$\hat{L}_z$ 不对易，因此在 $Y_{lm}(\theta,\phi)$ 所描述的状态中，L_x 和 L_y 的取值是不确定的。

3. 量子数 l、m 的物理意义和空间量子化

球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$ 是 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数，根据前面的讨论，将它乘上一个与 θ、ϕ 无关的函数 $R_{nl}(r)$，当然也是 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的本征函数，因此

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

不仅是能量算符 $\hat{H}$ 的本征函数，同时也是 $\hat{L}^2$、$\hat{L}_z$ 的本征函数，即它是 $\hat{H}$、$\hat{L}^2$、$\hat{L}_z$ 这三个算符的共同本征函数。这就是说，当粒子处于 ψ_{nlm} 所描述的状态时，它的能量 E、轨道角动量的平方 L^2 和 z 分量 L_z 同时具有确定值。这一点也可以从 $\hat{H}$、$\hat{L}^2$、$\hat{L}_z$ 三个算符的对易关系来证明。我们比较一下式(2.3.3)、(2.3.2) 和式(2.6.9)，可以得到能量算符 $\hat{H}$ 的表示式

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r)$$

它和 $\hat{L}^2$ 对易，因为 $\hat{L}^2$ 和 r 无关，故显然在 $\hat{H}$ 的表示中第一项和第三项都和 $\hat{L}^2$ 对易。又因为 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}^2$ 对易，故整个 $\hat{H}$ 和 $\hat{L}^2$ 对易。

同理，因为 $\hat{L}_z$ 和 r 无关，故 $\hat{H}$ 的表示式中第一项和第三项都和 $\hat{L}_z$ 对易。又因为 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 对易，故整个 $\hat{H}$ 和 $\hat{L}_z$ 对易。

由于 $\hat{H}$、$\hat{L}^2$、$\hat{L}_z$ 两两互相对易，故必定存在共同的本征函数系，就是 ψ_{nlm}

$$\hat{H}\psi_{nlm} = E_n\psi_{nlm}$$

$$\hat{L}^2\psi_{nlm} = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm}$$

$$\hat{L}_z\psi_{nlm} = m\hbar\psi_{nlm}$$

由此可见，态 ψ_{nlm} 的三个量子数 n、l、m 的物理意义是：n 标志这一状态粒子的能量，l 标志这一状态粒子的角动量的大小，m 标志这一状态粒子的角动量沿 z 轴方向的分量 L_z。轨道角动量 L 在它的大小 $L = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$ 给定后，它相对于 z 轴只能有 $2l+1$ 个分立的取向，分别对应于它的 z 分量的取值为 $m\hbar$（$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$），这叫做轨道角动量的空间量子化。图 2.4 是 d 态（$l = 2$）的空间量子化的图形表示。

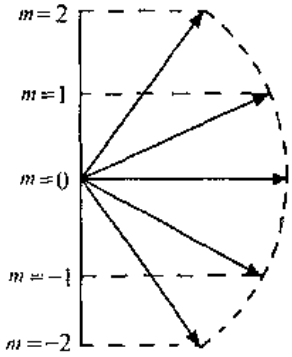


图 2.4　在 d 状态 L 的空间量子化

习　　题

1. 在宽度为 a 的一维方盒中，粒子处于能量有确定值的状态。

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x$$

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

式中 m 为粒子质量。试求：

(1) 坐标 x 的平均值 $\bar{x}$。

(2) 动量的平均值 $\bar{p}$。

(3) 动量的平方的平均值 $\overline{p^2}$，并证明 $E = \overline{p^2}/2m$。

2. 在上题所述的状态中，p^2 和 p 有没有确定值？如果有，求相应的本征值。

3. 函数

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{a}}\sin\frac{\pi}{a}x + \sqrt{\frac{1}{a}}\sin\frac{2\pi}{a}x$$

是否长度为 a 的一维方盒中粒子的一种可能状态？为什么？若是，其能量是否有确定值？如有，是多少？如没有，其可能值和平均值各是多少？

4. 试推出下列勒让德多项式和关联勒让德多项式

$P_6(x)$	$P_7(x)$	$P_8(x)$
$P_1^{(0)}(x)$	$P_1^{(1)}(x)$	$P_2^{(1)}(x)$
$P_2^{(2)}(x)$	$P_3^{(1)}(x)$	$P_3^{(2)}(x)$
$P_3^{(3)}(x)$		

5. 计算下列径向波函数 $R_{nl}(r)$，并与有关书上的公式比较之。

$R_{10}(r)$	$R_{20}(r)$	$R_{30}(r)$
$R_{21}(r)$	$R_{31}(r)$	$R_{32}(r)$

6. 试推出下列球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$，并与有关书上的公式比较之。

$Y_{30}(\theta,\phi)$　　$Y_{31}(\theta,\phi)$　　$Y_{32}(\theta,\phi)$

$Y_{33}(\theta,\phi)$　　$Y_{3,-1}(\theta,\phi)$　　$Y_{3,-2}(\theta,\phi)$

$Y_{3,-3}(\theta,\phi)$

7. 试推出下列厄米特多项式

$H_3(\xi)$　　$H_4(\xi)$　　$H_5(\xi)$

8. 求三维谐振子的能级，并讨论它的简并情形。

9. 一较子在三维势场

$$\begin{cases} V_x = \begin{cases} 0 & -\frac{a}{2} \leqslant x \leqslant \frac{a}{2} \\ \infty & x < -\frac{a}{2}, x > \frac{a}{2} \end{cases} \\ V_y = \begin{cases} 0 & -\frac{b}{2} \leqslant y \leqslant \frac{b}{2} \\ \infty & y < -\frac{b}{2}, y > \frac{b}{2} \end{cases} \\ V_z = 0 \end{cases}$$

中运动，求粒子的能量和波函数。

10. 求线性谐振子处于第一激发态时几率最大的位置。

11. 求线性谐振子的平均势能 $\overline{V}$ 和平均动能 $\overline{T}$（分别求出 $n = 0,1,2,3$ 的 $\overline{V}$ 和 $\overline{T}$）。

12. 求 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$、$\hat{L}^2$ 在球坐标中的表达式。

13. 求 $[\hat{L}_x, x]$、$[\hat{L}_y, x]$、$[\hat{L}_z, x]$，并由此推出 L_x、L_y、L_z 分别与 y、z 的对易关系。

14. 求 $[\hat{L}_x, \hat{p}_x]$、$[\hat{L}_y, \hat{p}_x]$、$[\hat{L}_z, \hat{p}_x]$，并由此推出 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$、$\hat{L}_z$ 分别与 $\hat{p}_y$、$\hat{p}_z$ 的对易关系。

15. 设较子处于态 $\psi(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{1}{3}}Y_{11} + \sqrt{\frac{2}{3}}Y_{20}$，试求：

(1) L_z 的取值几率分布。

(2) $\overline{L_z}$ 和 $\overline{(\Delta L_z)^2}$。

16. 下列三个波函数是不是所在库仑场中电子的定态，如果是，指出相应的能量值。

$$\psi_1 = C_1 R_{21} Y_{11} + C_2 R_{21} Y_{1,-1}$$

$$\psi_2 = C_1 R_{10} Y_{00} + C_2 R_{20} Y_{00}$$

$$\psi_3 = C_1 R_{20} Y_{00} + C_2 R_{21} Y_{11}$$

17. 设氢原子处于 ψ_{321} 的状态，其轨道角动量与 z 轴的夹角是多少？

18. 设体系处在

$$\psi = C_1 Y_{11} + C_2 Y_{10}$$

态中，求：

(1) 力学量 L_z 的可能值和平均值。

(2) 力学量 L^2 的本征值。

(3) 力学量 L_x 和 L_y 的可能值。

19. 氢原子处于基态时

$$\psi = \pi^{-\frac{1}{2}} a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

a_0 为玻尔半径，求：

(1) r 的平均值 $\bar{r}$。

(2) 位能 $V = \frac{-e^2}{r}$ 的平均值。

(3) 动能的平均值 $\overline{T}$。

第三章　群论基础

3.1　群的定义和基本概念

1. 群的定义

由有限个或无限个元素组成一个集合 G，若 G 能满足下列四个条件，它就是一个群。

(1) 封闭性。集合 G 中任意两个元素 r、s 用规定的运算所得出的组合 rs（或称为 r 与 s 的积）也必须是 G 中的一个元素，即若

$$r \in G \qquad s \in G$$

则必须有 $rs \in G$。

注意，这里 r 与 s 也可以是同一个元素。所谓规定的运算可以是相乘、相加或其他的一种运算。这种运算不一定是可对易的。群中的元素可以是数字，也可以是矩阵、对称操作、置换等等。

(2) 缔合性。三个元素组合时，其结果与组合的顺序无关，即

$$(rs)t = r(st)$$

(3) 单位元素。G 中必须有一个元素 E，它与 G 中任何一个元素 r 的组合等于 r，即

$$Er = rE = r \qquad (r \in G)$$

E 称为单位元素或恒等元素。

(4) 逆元素。在 G 中，对于任何一个元素 r，必须有它的逆元素 r^{-1}，r^{-1} 也是 G 中的一个元素，它满足下列式子

$$rr^{-1} = r^{-1}r = E$$

下面举几个群的例子：

(1) 由 0 和所有的正、负整数组成的集合，对于加法而言，是一个群。其中 0 是单位元素，任何正数 n 的逆元素是 $-n$。

(2) 所有大于 0 的实数，对于普通的乘法而言，组成一个群。单位元素是 1。

(3) 1 与 -1 组成一个群，运算规定是乘法，单位元素是 1，-1 的逆元素就是它本身。

(4) 由 n 个数字构成的所有的 n 阶置换，组成一个群（包括 $n!$ 个元素）。例如，由 1,2,3 三个数字构成的置换

$$\begin{pmatrix}1&2&3\\1&2&3\end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix}1&2&3\\2&3&1\end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix}1&2&3\\3&1&2\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}1&2&3\\2&1&3\end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix}1&2&3\\1&3&2\end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix}1&2&3\\3&2&1\end{pmatrix}$$

构成一个群，其中第一个置换是单位元素。

(5) 对称操作 C_3，C_3^2，E 组成一个群。C_3 表示沿一个轴旋转 120°，C_3^2 表示沿同一轴旋转

240°，E 表示保持原形不动。E 是群中的单位元素，C_3 和 C_3^2 互为逆元素。

(6) 下列四个矩阵组成一个群

$$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}\quad\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}\quad\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}\quad\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$$

其中第一个矩阵是单位元素，每个矩阵的逆元素就是它本身。

若一个群中元素的个数是有限的，则称它为有限群，其中所含元素的个数称为该群的阶，常用 h 表示。包含无穷多个元素的群称为无限群。若群中的任意两个元素 a 和 b 是可对易的，即 $ab = ba$，则该群称为对易群或阿贝尔(Abel)群。

2. 群的乘法表

如果我们知道一个有限群中所有的元素(共 h 个)，并且知道它们所有可能的按规定运算的组合(共 h^2 个)，那么这个群就完全而惟一地被定义了。这样的概念可以体现在群的乘法表中。群的乘法表由 h 行和 h 列所组成。每一列用一个群元素标明，每一行也是这样。表中所列出的每个元素都是它所在的行和列的领头元素的组合。由于所规定的组合往往是不可交换的，我们必须规定一种组合次序。习惯上的次序是把列元素放在前面。行元素放在后面，即在标有 x 的列和标有 y 的行的交叉点上找到的元素是 xy 的组合。

在群的乘法表中的每一行或每一列，每个元素都出现一次而且只能出现一次。这叫做乘法表的重排定理。根据这一定理可以知道，在乘法表中不可能有两个行是全同的，也不可能有两个列是全同的。因此每一行和每一列都是群元素的重新排列表。

重排定理可以证明如下：令群由 h 个元素

$$E, A_2, A_3, \cdots, A_h$$

所组成，则在给定的第 n 行中的元素为

$$EA_n, A_2A_n, \cdots, A_nA_n, \cdots, A_hA_n$$

因为没有两个群元素 A_i 和 A_j 是相同的，所以不会有两个乘积 A_iA_n 和 A_jA_n 是相同的。这点可用反证法来证明，假定 $A_i \neq A_j$，而 $A_iA_n = A_jA_n$，则可用 A_n^{-1} 右乘等式两边，即

$$A_iA_nA_n^{-1} = A_jA_nA_n^{-1}$$

于是应得

$$A_i = A_j$$

这与假定的前提相矛盾，所以

$$A_iA_n \neq A_jA_n$$

又根据封闭性可知，A_iA_n 和 A_jA_n 也都是所给定的群中的元素。即在第 n 行中所有元素也都是这个群中的元素，一共也是 h 个，且没有重复的。可见第 n 行中包括了群中所有的元素。由于 n 是任意的，所以在乘法表中每一个行都包括群中所有的元素。同理可证表中每一个列也都包括群中所有的元素。

根据重排定理，可以验证乘法表是否正确，还可以在某一行(列)缺一个结果时把它补上。

现在我们来系统地研究一些低阶的抽象群，用这些群的乘法表来定义它们。一阶群只有一种，它仅由恒等元素组成。只有一个可能的二阶群，它具有下列乘法表，这个群用符号 G_2 表示。

G_2	E	A
E	E	A
A	A	E

对于三阶群,乘法表的一部分必须为

	E	A	B
E	E	A	B
A	A		
B	B		

继续完成这个表,可假定 $AA = B$ 或 $AA = E$。若 $AA = E$,则 $BB = E$,把它们填在表中

	E	A	B
E	E	A	B
A	A	E	
B	B		E

但以后就做不下去了,因为要完成最后一列和最后一行,我们必须分别承认 $BA = A$ 和 $AB = A$,这样一来在第二行和第二列中 A 都重复了。另一个可能的选择是 $AA = B$,显然可以导出下列的表

G_3	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

根据重排定理,我们还可以写出其他的乘法表。不难证明,四阶群有两种,它们的乘法表为

$G_4^{(1)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

$G_4^{(2)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E	C	B
B	B	C	E	A
C	C	B	A	E

这两个乘法表也就定义了这两种四阶群。不难证明，只能有一种五阶群。六阶群的情况稍微复杂一些，我们不做全面的讨论，只对一个实例加以分析。NH_3 分子的构型如图 3.1 所示，三个氢原子构成一个正三角形。通过正三角形的三个角平分线，并垂直于三角形的三个平面是对称面，分别用 σ_v，σ_v'，σ_v'' 表示通过这三个平面的镜像反映动作。通过氮原子向三角形作垂线，是一个三重轴，通过这个轴旋转 120°和 240°都能使图形复原，用 C_3 和 C_3^2 分别表示这两个对称操作。另外还有恒等操作 E。NH_3 分子一共有六个对称操作 E，C_3，C_3^2，σ_v，σ_v'，σ_v'' 构成一个群称为 C_{3v}。

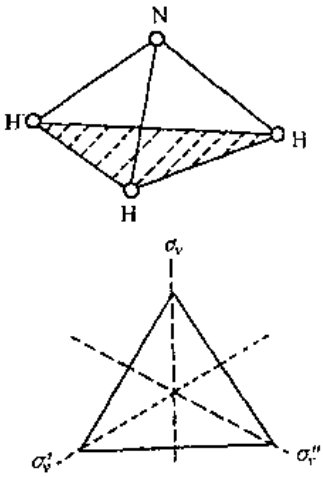


图 3.1 NH_3 分子构型示意图

C_{3v} 群的乘法表如表 3.1 所示，注意这里 C_3 和 C_3^2 规定为沿反时针方向的转动。三个对称面的符号如图 3.1 所示。

表 3.1 C_{3v} 的乘法表

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_v'	σ_v''	σ_v
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_v''	σ_v	σ_v'
σ_v	σ_v	σ_v''	σ_v'	E	C_3^2	C_3
σ_v'	σ_v'	σ_v	σ_v''	C_3	E	C_3^2
σ_v''	σ_v''	σ_v'	σ_v	C_3^2	C_3	E

3. 子群

如果在群 G 之中的一部分元素的集合也是一个群，那么后者就称为前者的子群。即若

$$G = \{h_1, h_2, \cdots, h_n, r, s, t, \cdots\}$$

面 G 中一部分元素的集合

$$H = \{h_1, h_2, \cdots, h_n\}$$

也构成群时，H 叫做 G 的子群，并表示为

$$H \subset G$$

例如，在 C_{3v} 群中有六个元素

$$\{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$$

其中 E，C_3，C_3^2 三个元素构成一个群（C_3 群），E 和 σ_v 两个元素也构成一个群（C_S 群），同样地 E 和 σ_v'，E 和 σ_v'' 也都构成一个群，这些群都是 C_{3v} 群的子群。此外单位元素 E 总是单独地构成一个一阶子群，这点对于所有的群都是成立的。

可以证明，群的阶数总能被它的任何子群的阶数整除。如在前面的例子里，C_{3v} 群的阶数为 6，它的几个子群的阶数 3、2 和 1 都是 6 的因数。

群 G 本身也可认为是 G 的子群。它们的阶数相同，当然是可以整除的。

4. 共轭、类

设群 G 为

$$G = \{a, b, c, \cdots, r, s, t, \cdots\}$$

若其中三个元素 a, b, r 之间存在着如下的关系

$$a = r^{-1}br \quad 或 \quad ra = br$$

则称 a 与 b 共轭。

共轭元素具有以下性质：

(1) 每个元素与其自身共轭。这意味着，如果我们在 G 中任选一个元素 a，则至少能在 G 中找到一个元素 s，使

$$a = s^{-1}as$$

实际上由于 G 中总包含单位元素 E，而下列关系总是成立的

$$a = E^{-1}aE$$

所以这一性质无疑是成立的。

(2) 若 a 与 b 共轭，则 b 必定与 a 共轭。即如果 $a = r^{-1}br$，则在 G 中必定可以找到一个元素 t，使得

$$b = t^{-1}at$$

证明 由于 $a = r^{-1}br$

$$rar^{-1} = rr^{-1}brr^{-1} = b$$

令

$$t = r^{-1}, r = t^{-1}$$

即得

$$b = t^{-1}at$$

(3) 若 a 与 b 共轭，b 与 c 共轭，则 a 与 c 共轭。

证明 由于 a 与 b 共轭，b 与 c 共轭，所以有

$$a = r^{-1}br, b = s^{-1}cs$$

$$a = r^{-1}s^{-1}csr$$

$$a = (sr)^{-1}c(sr)$$

根据群的性质可以断定，sr 也是 G 中的元素(封闭性)，所以 a 与 c 共轭。

这个证明过程中运用了下列等式

$$(sr)^{-1} = r^{-1}s^{-1}$$

这个等式可以证明如下

$$(sr)(r^{-1}s^{-1}) = s(rr^{-1})s^{-1} = sEs^{-1} = ss^{-1} = E$$

$$(sr)(sr)^{-1} = E$$

这两个等式右边均为 E，因而左边相等

$$(sr)(sr)^{-1} = (sr)(r^{-1}s^{-1})$$

$$(sr)^{-1} = r^{-1}s^{-1}$$

现在可以定义群元素的类，在一个群中，相互共轭的元素的一个完整集合称为一个共轭类或简称为类。

若群中有一个元素 a，设 x 为群中的任意一个元素，则 $x^{-1}ax$ 是 a 的同类元素。将 x 取遍群中所有的元素，即可得出与 a 为同一类的所有元素。

根据 C_{3v} 群的乘法表，容易推出其中元素的分类情况。例如我们取其中的 σ_v 做如下的运算

$$E^{-1}\sigma_v E = E^{-1}\sigma_v = \sigma_v$$
$$\sigma_v^{-1}\sigma_v\sigma_v = \sigma_v^{-1}E = \sigma_v$$
$$\sigma_v'^{-1}\sigma_v\sigma_v' = \sigma_v'^{-1}C_3 = \sigma_v''$$
$$\sigma_v''^{-1}\sigma_v\sigma_v'' = \sigma_v''^{-1}C_3^2 = \sigma_v'$$
$$C_3^{-1}\sigma_v C_3 = C_3^2\sigma_v' = \sigma_v''$$
$$(C_3^2)^{-1}\sigma_v C_3^2 = C_3\sigma_v'' = \sigma_v'$$

可见 $\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$ 构成了 C_{3v} 群中的一个类。

如果我们取 C_3 来做这样的运算，结果为

$$E^{-1}C_3E = C_3,\ C_3^{-1}C_3C_3 = C_3,\ (C_3^2)^{-1}C_3C_3^2 = C_3$$
$$\sigma_v^{-1}C_3\sigma_v = C_3^2,\ \sigma_v'^{-1}C_3\sigma_v' = C_3^2,\ \sigma_v''^{-1}C_3\sigma_v'' = C_3^2$$

可见 C_3 和 C_3^2 构成了 C_{3v} 群中的一个类。如果用单位元素 E 来做这种运算，显然结乘只能得出 E。所以 E 单独构成一个类。这样，C_{3v} 群中六个元素的分类情况可表示为

$$\begin{cases}\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'' \\ C_3, C_3^2 \\ E\end{cases}$$

根据共轭元素的性质，可以得出以下的推论：

(1) 群中两个不同的类不能包含任何共同的元素。

这个推论可用反证法来证明，设 $C^{(1)}$ 和 $C^{(2)}$ 是两个不同的类，它们之中有一个共同的元素 a，根据类的定义，a 和 $C^{(1)}$ 中所有元素共轭，同时也和 $C^{(2)}$ 中所有元素共轭，于是 $C^{(1)}$ 中所有的元素应当与 $C^{(2)}$ 中所有的元素共轭，这样 $C^{(1)}$ 与 $C^{(2)}$ 实际上是一个类而不是两个不同的类，即与假设相矛盾。因而推论(1) 成立。

(2) 若 $a, b, c, \cdots$ 是同一类中的元素，且 $a^n = E$，则

$$b^n = E,\ c^n = E, \cdots$$

这里 n 称为 a、b、c 等元素的周期。

证明 由 $a^n = E$，$b = r^{-1}ar$。

$$b^n = (r^{-1}ar)^n = (r^{-1}ar)(r^{-1}ar)\cdots(r^{-1}ar) =$$
$$r^{-1}a(rr^{-1})a(rr^{-1})\cdots(rr^{-1})ar =$$
$$r^{-1}a^nr = r^{-1}Er = E$$

同样可以证明 $c^n = E$。

(3) 在任何一个群中，单位元素 E 总是单独构成一类。因为对于群中的任何一个元素 x，下列等式总是成立

$$x^{-1}Ex = E$$

(4) 在对易群中，每一个元素都单独构成一类。由于在对易群中任何元素都是可以交换的，所以

$$x^{-1}ax = x^{-1}xa = a$$

必须注意，类和子群是两个不同的概念。一个类中的元素通常并不构成一个群（E 单独

构成的类除外)。这是因为它们之中通常不包含单位元素 E,故不符合群的条件。而子群本身是一个群,而且不同的子群必定都包含一个共同的元素 E。

群中任何一个类的阶数,必定是群的阶数的整数因子。这一点和子群有相似之处。

5. 同构和同态

设有两个群 G 和 G'

$$G = \{E, A_1, A_2, \cdots A_m\}$$

$$G' = \{E', B_1, B_2, \cdots B_m\}$$

它们的元素之间一一对应,并有相同的乘法表(即若 A_i 与 B_i 对应,A_k 与 B_k 对应,则 A_iA_k 与 B_iB_k 对应),我们称 G 和 G' 同构。$(i, k = 1,2,\cdots,m)$

应当指出,两个群同构,它们不一定是同一种群。例如,一个点群可以和一个矩阵群同构,也可以和一个置换群同构,等等。

显然两个同构的群具有相同的阶。两个不同阶的群不能成为同构群,但有可能成为同态群。同态群的定义如下:

设有两个群 G 和 G',G 的阶大于 G' 的阶。若 G' 中任一元素都和 G 中几个元素相对应,并且有下列性质

若 $\left.\begin{matrix} A_{i_1} \\ A_{i_2} \\ \vdots \end{matrix}\right\} \Leftrightarrow B_i$ $\qquad$ $\left.\begin{matrix} A_{k_1} \\ A_{k_2} \\ \vdots \end{matrix}\right\} \Leftrightarrow B_k$

则

$$A_{i_j}A_{k_m} \Leftrightarrow B_iB_k$$

$$\begin{pmatrix} A_{i_j} \text{ 表示 } A_{i_1}, A_{i_2}, \cdots \text{ 中的任何一个} \\ A_{k_m} \text{ 表示 } A_{k_1}, A_{k_2}, \cdots \text{ 中的任何一个} \end{pmatrix}$$

这样就称 G 和 G' 是同态的。

6. 直接乘积

有两个群

$$G_1 = \{E, A_1, A_2, \cdots, A_i, \cdots, A_m\}$$

$$G_2 = \{E, B_1, B_2, \cdots, B_j, \cdots, B_k\}$$

如果它们的元素彼此相乘的意义是明确的,并且还满足下列条件

$$A_iB_j = B_jA_i$$

即 G_1 中的任一元素和 G_2 中的任一元素都互相对易,则可定义一个更大的群 G,称 G 为 G_1 和 G_2 的直接乘积,表示为

$$G = G_1 \times G_2 = \{E, A_1, A_2, \cdots, A_i, \cdots, A_m\} \times \{E, B_1, B_2, \cdots, B_j, \cdots, B_k\}$$

G 中包含 G_1 和 G_2 中所有元素以及所有的 A_jB_j。

显然,按照子群的定义,如果 $G = G_1 \times G_2$,则 G_1 和 G_2 都是 G 的子群。

3.2 点群

由对称操作构成的群称为点群(亦称分子群)。因为这时所有的对称元素都通过一个点,这一点在所有对称动作作用下都是不变的。对于分子来说,这一点实际上就是分子的质心。

应当区别对称操作(或对称动作)和对称元素(或对称要素)这两个概念。对称操作是一种动作,通过这种动作使物体或对称图形复原。换句话说,假如我们记下物体在完成一个动作前后的位置和取向,若这两个位置和取向是不可区分的话,这种动作就是对称操作。对称操作所赖以进行的几何要素(点、线、面等)称为对称元素。如一个分子沿某一轴旋转 180°,转动后所得的分子和原来的完全一样,则称这个分子具有二重对称轴。显然,对称操作和对称元素是两个紧密联系的概念,而且常常用同一个符号来表示,如 C_n 既表示旋转 $360°/n$ 这个动作,又表示 n 重旋转轴;σ 既表示反映这个动作,又表示镜面这个对称元素;S_n 既表示象转动作,又表示 n 重象转轴。而倒反动作和对称中心则用 i 或 I 表示。

在讨论分子的对称性时,只有 4 种基本的对称元素和对称操作是需要考虑的。表 3.2 列出代表它们的符号及意义。

表 3.2 基本的对称元素和对称操作

符号	对称元素	对称操作
C_n	n 重对称轴(n 重旋转轴)	沿轴旋转 $\frac{360°}{n}$
σ	平面(对称面)	反映
S_n	n 重象转轴(非真轴,交替对称轴)	象转动作(非真转动)(沿轴旋转 $\frac{360°}{n}$ 后再经垂直于轴的平面反映)
i 或 I	对称中心	倒反(反演)动作

在正式讨论各类点群以前,先介绍一下无轴群,无轴群包括 C_1、C_s 和 C_i。

(1) 没有任何对称元素的分子属于 C_1 群,它的惟一的对称动作就是保持原样不动(E),可以归入 C_n 群讨论。

(2) $C_s = C_h$,它包含两个对称动作:E 和 σ_h,可以归入 C_{nh} 讨论。

(3) $C_i = S_2$,它包含两个对称动作:E 和 i,可以归入 S_n 讨论。

下面介绍实际上常遇到的各类点群。

1. C_n 群

有一个 n 重对称轴,绕轴可以有 n 个不同的转动,组成一个对易群,称为 C_n 群,它包含的元素为

$$C_n = \{E, C_n, C_n^2, \cdots, C_n^{n-1}\}$$

它的阶数等于 n。由于每个元素都互相对易,因此每个元素自成一类,共有 n 类。

分子中常见的 C_n 点群有 C_1、C_2 和 C_3。C_1 即是没有任何对称元素的分子所属的点群，例如 CHFClBr；C_2 的例子是 H_2O_2（非平面平衡构型）；C_3 的例子是沿 C—C 轴部分扭转的 1,1,1－三氯乙烷（CH_3-CCl_3）。它们的分子结构如图 3.2 所示。

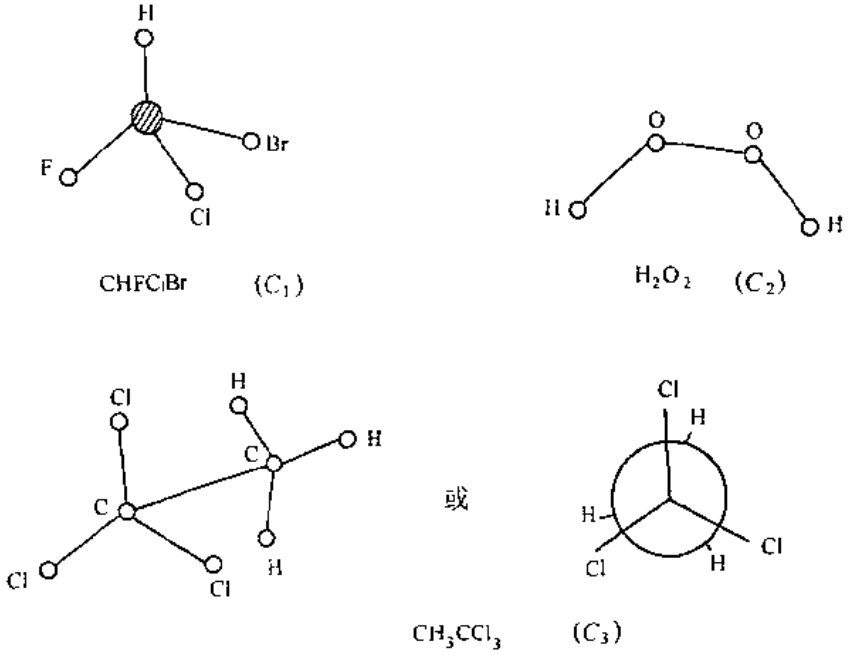


图 3.2　属于 C_n 群的几种分子

2. C_{nv} 群

分子中除有一个 n 重对称轴外，通过对称轴还有对称平面。由于 n 重对称轴的存在，有一个对称平面必然带来其他 $n-1$ 个对称平面。因此 C_{nv} 群包含 $2n$ 个元素，即

$$C_{nv} = \{E, C_n, C_n^2, \cdots, C_n^{n-1}, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \cdots, \sigma_v^{(n)}\}$$

除了 C_{2v} 群是对易群外，其他的 C_{nv} 群都不是对易群。

分子中属于 C_{nv} 点群的很多，如 H_2O、HCHO、CH_2X_2、$CoCl_2$ 等属于 C_{2v}。NH_3、$CHCl_3$、CH_3Cl 等属于 C_{3v}。

没有对称中心的直线型分子（例如 HX、NO、CO 等）属于 $C_{\infty v}$。

3. C_{nh} 群

分子中除了有一个 n 重对称轴外，垂直于 C_n 轴还有一个对称面 σ_h。因为 $\sigma_h C_n = S_n$，所以就必须带来 $(n-1)$ 个象转对称元素，共 $2n$ 个群元素，即

$$C_{nh} = \{E, C_n, C_n^2, \cdots, C_n^{n-1}, \sigma_h, \sigma_h C_n, \cdots, \sigma_h C_n^{n-1}\}$$

当 n 为偶数时

$$\sigma_h C_n^{n/2} = \sigma_h C_2 = S_2 = i$$

即存在对称中心。又

$$\sigma_h C_n^2 = \sigma_h C_{n/2} = S_{n/2}$$

$$\sigma_h C_n^{n-1} = S_n^{n-1}$$

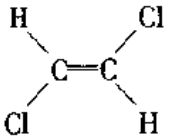
当 n 为奇数时

$$\sigma_h C_n^{2} = \sigma_h C_n^{n+2}$$
$$\sigma_h C_n^{n-1} = \sigma_h C_n^{2n-1} = S_n^{2n-1}$$

分子中常见的 C_{nh} 点群有 C_{1h} 及 C_{2h}。C_{1h}(亦称 C_s)只有一个镜面 σ,没有其他对称元素(除 E 以外)。凡是没有其他对称元素的平面型分子,都属于 C_{1h}。如 NOCl、HN_3 等



属于 C_{2h} 点群的分子有



C_{2h} 群的元素共有 4 个

$$\{E, C_2, \sigma_h, i\}$$

C_{nh} 群实际是 C_n 群和 C_{1h} 群的直接乘积。

4. D_n 群

分子中除有一个 n 重对称轴(主轴)以外,垂直于 n 重对称轴还有一个二重轴。由于 C_n 的存在,有一个二重轴必然带来另外($n-1$)个二重轴,用 $C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \cdots, C_2^{(n)}$ 表示。这样 D_n 群共有 $2n$ 个元素

$$D_n = \{E, C_n, C_n^2, \cdots, C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \cdots, C_2^{(n)}\}$$

D_n 群和 C_{nv} 群是同构的,只要把 $C_2^{(i)}$ 和 $\sigma_v^{(i)}$ 对应起来即可($i = 1,2,\cdots,n$)。分子中常见的 D_n 群有 D_3,例如沿 C—C 键部分扭转的乙烷即是。

5. D_{nh} 群

在 D_n 的基础上,垂直于 n 重对称轴再加一个对称面 σ_h,从而自然地得到 n 个通过 C_2 的对面 σ_v 以及 n 个象转对称元素,这样就得到 D_{nh} 点群。

D_{nh} 是 D_n 和 C_{1h} 的直接乘积,包括 $4n$ 个元素,它们是

$$E, C_n, C_n^2, \cdots, C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \cdots, C_2^{(n)}, \sigma_h$$
$$\sigma_h C_n = S_n, \sigma_h C_n^2, \cdots, \sigma_h C_n^{n-1}, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \cdots, \sigma_v^{(n)}$$

这里 $\sigma_v^{(i)}$ 的得来是由于 $\sigma_h C_2^{(i)} = \sigma_v^{(i)}$。反过来 $\sigma_h \sigma_v^{(i)} = C_2^{(i)}$ 的关系也是存在的,即两个垂直的对称面的交线是二重轴。

当 n 为偶数时 $S_n^{\frac{n}{2}} = S_2 \equiv i$,存在对称中心。有很多分子属于 D_{nh} 群,常见的有 D_{2h}、D_{3h}、D_{4h}、D_{5h}、D_{6h}、$D_{\infty h}$。如平面型的乙烯分子属于 D_{2h},平面三角形的 BCl_3、CO_3^{2-} 及三角锥形的 PCl_5 等属于 D_{3h}。平面正方形的 $PtCl_4^{2-}$ 属于 D_{4h}。平面正五角形的环戊二烯离子 $C_5H_5^-$ 属于 D_{5h}。苯分子属于 D_{6h}。具有对称中心的直线型分子,如 H_2、Cl_2、CO_2、CH≡CH 等属于 $D_{\infty h}$。

6. D_{nd} 群

在 D_n 的基础上，通过 n 重对称轴加对称面时有两种加法：一种是通过二重对称轴得到 n 个 $\sigma_v^{(i)}$，就是前面讲的 D_{nh}；另一种是通过相邻二重轴的角平分线，于是得到一种新的群，称为 D_{nd}。

通过 n 重对称轴（主轴）同时又通过两个副轴夹角的平分线的对称面用 σ_d 表示。

由于 n 重对称轴的存在，有一个这样的对称面（σ_d），必然会带来另外（$n-1$）个同类的对称面，用 $\sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \cdots, \sigma_d^{(n)}$ 表示。

D_{nd} 一共有 $4n$ 个元素，其中 $3n$ 个是

$$E, C_n, C_n^2, \cdots, C_n^{n-1}$$
$$C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \cdots, C_2^{(n)}$$
$$\sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \cdots, \sigma_d^{(n)}$$

另外 n 个元素是象转动作，可以这样得到

$$\sigma_d^{(1)} C_2^{(1)} = \sigma_d^{(1)} \sigma_v^{(1)} \sigma_h$$

在 D_{nd} 中没有 $\sigma_v^{(i)}$ 和 σ_h 单独存在，但仍可以把 $C_2^{(i)}$ 看做是 $\sigma_v^{(i)}$ 和 σ_h 的乘积。

$C_2^{(i)}$ 和 $C_2^{(i+1)}$ 的夹角为 $\frac{2\pi}{2n}$。σ_d 通过两个副轴之间夹角的平分线，因此 $\sigma_v^{(i)}$ 和 $\sigma_d^{(i)}$ 之间的夹角为 $\frac{2\pi}{4n}$。故 $\sigma_d^{(i)} \sigma_v^{(i)}$ 等于绕 n 重轴旋转 $2 \times \frac{2\pi}{4n} = \frac{2\pi}{2n}$，即 $\sigma_d^{(i)} \sigma_v^{(i)} = C_{2n}$。因此

$$\sigma_d^{(1)} C_2^{(1)} = \sigma_d^{(1)} \sigma_v^{(1)} \sigma_h = C_{2n} \sigma_h = S_{2n}$$

同理

$$\sigma_d^{(2)} C_2^{(1)} = \sigma_d^{(2)} \sigma_v^{(1)} \sigma_h = C_{2n}^3 \sigma_h = S_{2n}^3$$
$$\sigma_d^{(3)} C_2^{(1)} = \sigma_d^{(3)} \sigma_v^{(1)} \sigma_h = C_{2n}^5 \sigma_h = S_{2n}^5$$
$$\vdots$$
$$\sigma_d^{(n)} C_2^{(1)} = \sigma_d^{(n)} \sigma_v^{(1)} \sigma_h = C_{2n}^{2n-1} \sigma_h = S_{2n}^{2n-1}$$

因此另外的 n 个元素就是

$$S_{2n}, S_{2n}^3, S_{2n}^5, \cdots, S_{2n}^{2n-1}$$

当 n 为奇数时，有 S_{2n}^n

$$S_{2n}^n = C_{2n}^n \sigma_h = C_2 \sigma_h = i$$

即有对称中心。因此当 n 为奇数时，D_{nd} 就是 D_n 和 C_i 的直接乘积。

分子中常见的 D_{nd} 群有 D_{2d}、D_{3d}、D_{4d} 和 D_{5d}。如丙二烯属于 D_{2d}，交叉式乙烷和椅式环己烷属子 D_{3d}，S_8 分子属于 D_{4d}，二茂铁（交错构型）属于 D_{5d}。

7. S_n 群

有一个 n 重象转轴，群中所含元素为

$$S_n = \{E, S_n, S_n^2, \cdots, S_n^{n-1}\}$$

应当指出 S_n 仅当 n 为偶数时存在，n 为奇数时它恒等子 C_{nh}。因为象转动作 S_{2n+1} 进行 $2n+1$ 次以后，即等于一次 σ_h

$$S_{2n+1}^{2n+1} = C_{2n+1}^{2n+1}\sigma_h^{2n+1} = E\sigma_h = \sigma_h$$

这样含有 S_{2n+1} 的分子就一定含有 σ_h，而 S_{2n+1} 轴也就成为 C_{2n+1} 轴，整个 S_{2n+1} 点群也就恒等于 $C_{(2n+1)h}$ 了。和 C_n 群一样，S_n 群中的元素也可以彼此交换，每个元素自成一类，是对易群、循环群。

S_2 点群有两个元素：E，$S_2 \equiv i$，亦即 C_i，如交叉式 CHClBr—CHClBr 。

1,3,5,7-四甲基环辛四烯属于 S_4 群，如图 3.3 所示。

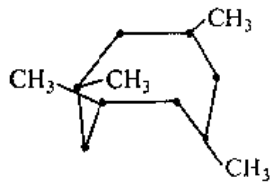


图 3.3　1,3,5,7-四甲基环辛四烯

8. T，T_h，T_d 群

(1) T_d 群。凡具有正四面体构型的 AB_4 型分子或离子，例如 CH_4、CCl_4、$Zn(NH_3)_4^{2+}$ 等都属于 T_d 群。它有四个三重轴，由分子的质心指向正四面体的四个顶点，这就相当于有以下八个元素

$$C_3^{(1)}, C_3^{2(1)}, C_3^{(2)}, C_3^{2(2)}, C_3^{(3)}, C_3^{2(3)}, C_3^{(4)}, C_3^{2(4)}$$

还有三个二重轴 $C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}$，一个不动 E，以上共十二个元素。

通过一个二重轴平分另外两个二重轴还有一对称面 σ_d（它也包括一个 C_3 轴）。由于二重轴和三重轴的存在，引进一个 σ_d 必然同时出现六个 σ_d，它们分别通过立方体的相对面的对角线，记为

$$\sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \sigma_d^{(3)}, \sigma_d^{(4)}, \sigma_d^{(5)}, \sigma_d^{(6)}$$

又由于 σ_d 的引入，正如在 D_{nd} 群中曾讨论过的 $\sigma_d C_2 = \sigma_d\sigma_v\sigma_h = C_{2n}\sigma_h = S_{2n}$，二重轴变成四重象转轴了，即又有

$$S_4^{(1)}, S_4^{3(1)}, S_4^{(2)}, S_4^{3(2)}, S_4^{(3)}, S_4^{3(3)}$$

于是 T_d 群共有 24 个元素，分为 5 类

$$E$$
$$C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}$$
$$C_3^{(1)}, C_3^{2(1)}, C_3^{(2)}, C_3^{2(2)}, C_3^{(3)}, C_3^{2(3)}, C_3^{(4)}, C_3^{2(4)}$$
$$\sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \sigma_d^{(3)}, \sigma_d^{(4)}, \sigma_d^{(5)}, \sigma_d^{(6)}$$
$$S_4^{(1)}, S_4^{3(1)}, S_4^{(2)}, S_4^{3(2)}, S_4^{(3)}, S_4^{3(3)}$$

(2) T 群。若只有前面 12 个元素，则称为 T 群。显然 T 可看做是 T_d 的子群，它是一个纯转动群。

$$T = \{E; C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}; C_3^{(1)}, C_3^{(2)}, C_3^{(3)}, C_3^{(4)}; C_3^{2(1)}, C_3^{2(2)}, C_3^{2(3)}, C_3^{2(4)}\}$$

(3) T_h 群。在 T 群的基础上，垂直于二重轴引进一个对称面 σ_h，得到的群是 T_h。T_h 包含 24 个元素，即

$$E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2, i, 4S_6, 4S_6^5, 3\sigma_h$$

纯粹的 T 和 T_h 点群在分子结构中很少遇到。

9. O 和 O_h 群

凡是具有正八面体构型的 AB_6 型分子或离子，如 SF_6、UF_6、$PtCl_6^{2-}$、$Co(NH_3)_6^{3-}$ 等均属于 O_h 群。

为了介绍 O_h 群，首先要分绍 O 群，它有三个互相垂直的四重轴，同时也是二重轴，即 x、y、z 轴，从而有如下 9 个元素

$$C_4^{(1)}, C_4^{3(1)}, C_4^{(2)}, C_4^{3(2)}, C_4^{(3)}, C_4^{3(3)}$$

$$C_4^{2(1)} = C_2^{(1)}, C_4^{2(2)} = C_2^{(2)}, C_4^{2(3)} = C_2^{(3)}$$

还有六个二重轴是 xy、yz、zx 三个平面上的六根平分角线，用 C_2' 表示，即

$$C_2'^{(1)}, C_2'^{(2)}, C_2'^{(3)}, C_2'^{(4)}, C_2'^{(5)}, C_2'^{(6)}$$

如图 3.4 所示，△123 和 △456 的中心的连线是三重轴。正八面体有八个面，相对的两个面有一个三重轴，一共有四个三重轴，从而有以下 8 个元素

$$C_3^{(1)}, C_3^{2(1)}, C_3^{(2)}, C_3^{2(2)}, C_3^{(3)}, C_3^{2(3)}, C_3^{(4)}, C_3^{2(4)}$$

再加上 E，一共有 24 个群元素，分为 5 类，即

$$E; 3C_2; 8C_3; 6C_2'; 6C_4$$

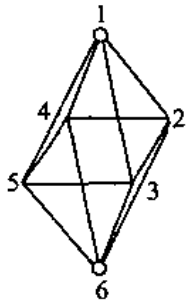


图 3.4　正八面体

如果把 O 群和 T_d 群作一比较，就发现它们很相似，只需把 O 群中的 C_4 换作 S_4，$C_2^{(i)}$ 换作 $\sigma_d^{(i)}$，就得到 T_d 群了。实际上 O 群和 T_d 群同构。

如果在 O 群的基础上垂直于四重轴再引进一个对称面 σ_h，这也就等于引进了对称中心 i，得到的群就是 O_h。实际上具有正八面体构型的分子本来就有 σ_h，因此均属于 O_h 群。O_h 群是 O 群和 C_i 群的直接乘积，它包含 48 个群元素，其中除了 O 群的 24 个元素以外，还有：

(1) i。

(2) $6S_4$：因为 $\sigma_h C_4 = S_4$，所以 $6C_4$ 生成 $6S_4$。

(3) $3\sigma_h$：因为有三个四重轴，就有三个垂直于四重轴的对称面 σ_h。

(4) $8S_6$：因为 $iC_3 = S_6^5$，所以 $8C_3$ 生成 $8S_6$。

(5) $6\sigma_d$：通过 C_2' 和 C_4 垂直 xy 平面的是 σ_d，每个 C_2' 有一个相应的 σ_d，所以 $6C_2'$ 生成 $6\sigma_d$。

这样一共有 48 个元素，包括 10 个类。

立方体也属于 O_h 群，单独的 O 群在分子结构中很少见。

实际上运用群论知识解决结构化学问题时，首先必须确定所研究的分子属于什么点群。下面分绍一个一般方法，可分以下五步：

(1) 首先看分子是否属于“特殊群”，即是否线型分子。如果是，则看它有没有对称中心。若有对称中心则属于 $D_{\infty h}$；若没有对称中心则属于 $C_{\infty v}$。或者是不是那些对称性很高的分子

(即含有多重高阶轴的分子)。若是正四面体,则为 T_d;若是正八面体或立方体,则为 O_h(还有 T、T_h、O 等一般不常见)。

(2) 若分子不属于上述特殊群,我们就开始寻找有没有对称轴(包括 C_n 和 S_n)。若没有,则一定是无轴群。然后看还有没有对称面或对称中心,如有对称面,则是 C_s;如有对称中心,则是 C_i;若任何对称元素都没有,则是 C_1。

(3) 若分子不属于无轴群,就看它有没有偶阶的象转轴,并看除了 S_n(n 为偶数) 以外,还有没有别的对称元素。若没有别的对称元素,就属于 S_n 群。S_n 群的特点是它的群元素完全是 S_n 操作,没有别的对称操作。

(4) 若分子不属于上述点群,我们就要来寻找最高阶的 C_n 轴。找到最高阶的 C_n 轴后再来看有没有和它垂直的 C_2 轴,若有则一定是 D_n、D_{nh} 或 D_{nd}。如果有一个与 C_n 垂直的对称面 σ_h,则是 D_{nh};若有一组平分 C_2 轴的对称面 σ_d,则是 D_{nd};若二者皆无,就是 D_n。

(5) 若没有和 C_n 轴垂直的 C_2 轴,则可能是 C_{nh}、C_{nv} 或 C_n。若有一个与 C_n 垂直的对称面,就是 C_{nh};若有一个包含 C_n 轴的对称面,就是 C_{nv};若都没有,就是 C_n。

3.3 群的表示

1. 对称操作与矩阵

任何一个对称操作,都可以用矩阵来表示。我们先以转动为例加以说明。如图 3.5 所示,在 xy 平面中有一个坐标为(x_1, y_1) 的点。这个点在它自己和原点之间定义一个向量 r_1。设这个向量与 x 轴的夹角为 θ_1。当 r_1 沿着通过原点,垂直于 xy 平面的轴转动一个 θ_2 角后,变为一个末端在(x_2, y_2) 的新向量 r_2。我们来看 x_2, y_2 与原来的点的坐标 x_1, y_1 以及 θ_2 角的关系。由于

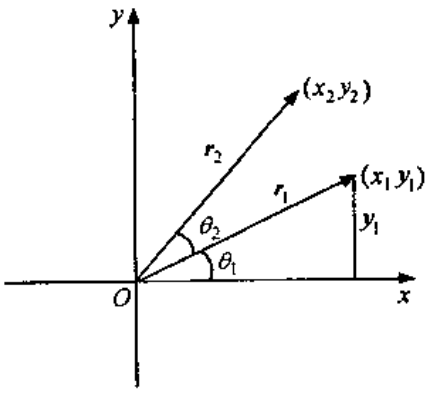


图 3.5 xy 平面上的旋转示意图

$$
\begin{aligned}
x_1 &= |r_1| \cos\theta_1 \\
y_1 &= |r_1| \sin\theta_1 \\
x_2 &= |r_2| \cos(\theta_1 + \theta_2) = |r_2| (\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2) \\
y_2 &= |r_2| \sin(\theta_1 + \theta_2) = |r_2| (\sin\theta_1 \cos\theta_2 + \cos\theta_1 \sin\theta_2)
\end{aligned}
$$

面 $|r_2| = |r_1|$,所以

$$
\begin{cases}
x_2 = x_1 \cos\theta_2 - y_1 \sin\theta_2 \\
y_2 = x_1 \sin\theta_2 + y_1 \cos\theta_2
\end{cases}
$$

用矩阵表示为

$$
\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta_2 & -\sin\theta_2 \\ \sin\theta_2 & \cos\theta_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} \tag{3.3.1}
$$

这说明一个矩阵可以表示一个转动动作,转动的对象是(x, y),通常把(x, y) 叫做基。

这种做法可以扩大到三维空间，设空间有一个点，坐标为 x_1, y_1, z_1，当它绕 z 轴转动一个角度 θ_2 时，新的点的坐标为 x_2, y_2, z_2。容易看出，x_2, y_2 与 x_1, y_1 的关系仍如式(3.3.1)表示的那样，但 $z_2 = z_1$。所以如果以 z 作为基，沿 z 轴的转动的表示矩阵就是 1，或者说是一行一列的单位矩阵。可见，选择的基不同，同一个动作的表示矩阵可以不同。

用同样的方法可以写出其他对称操作的表示矩阵。例如，以 (x, y, z) 为基，通过 xy, yz, zx 三个平面的反映动作的表示矩阵分别为

$$\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\quad\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\quad\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$(\sigma_{xy})\qquad(\sigma_{yz})\qquad(\sigma_{zx})$$

以原点为中心的反演动作的表示矩阵为

$$\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

2. 群的表示

对称操作可以用矩阵来表示，因而在任何一个点群中，所有的元素都可以用矩阵来表示。如果我们选定一种基，一个点群中所有元素都有相应的表示矩阵，这些矩阵也构成一个群，它和这个点群必定是同构或同态的。这样一个矩阵群就是这个点群的表示。这个定义可以推广到任何一种群。即若群 G 是任意一个群，凡是与 G 同构或同态的矩阵群都称为群 G 的表示。这些矩阵的阶数通常称为表示的维数。根据前面的讨论我们可以写出 C_{3v} 群的几种表示。例如，以 (x, y) 为基，它的表示可以写为

$$\begin{array}{ccc}E & C_3 & C_3^2\\ \begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix} & \begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix} & \begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}\end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}\sigma_v^{(1)} & \sigma_v^{(2)} & \sigma_v^{(3)}\\ \begin{bmatrix}-1&0\\0&1\end{bmatrix} & \begin{bmatrix}\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix} & \begin{bmatrix}\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}\end{array}$$

若以 z 为基，它的表示为

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	
	1	1	1	1	1	1	z

另一种基是 R_z，它代表绕 z 轴向某一方向转动。由于经过平面反映，转动方向改变；而转动动作 (C_3, C_3^2) 作用下这种方向不会改变。所以 C_{3v} 群的表示为

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	
	1	1	1	−1	−1	−1	R_z

现在要问，对于一个具体的群，例如 C_{3v} 群，它究竟有多少个表示？答案是无限多的，因为任意的函数集合 $f_1\cdots f_n$，只要它在群元素（对称操作）作用下变换成另一函数的集合 $f'_1\cdots f'_n$，它就形成群表示的基。在这无限多个表示中，具有特殊意义的表示，称为不可约表示。其他的表示都可以分解成若干个不可约表示之和，叫做可约表示。

我们怎样才能将一个可约表示分解呢？首先来看 C_{3v} 群以 x,y,z 为基的表示。现将 C_3 轴置于 z 轴的位置，$\sigma_v^{(1)}$ 置于 yz 平面上，C_{3v} 的各元素的表示矩阵为

$$E\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\quad C_3\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{bmatrix}\quad C_3^2\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$\sigma_v^{(1)}\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\quad \sigma_v^{(2)}\begin{bmatrix}\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{bmatrix}\quad \sigma_v^{(3)}\begin{bmatrix}\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

不难看出，这六个矩阵都是同类型的方块因子矩阵。这种情况就可以直接约化，即将各个矩阵中对应的方块因子组成维数较低的表示即可。为什么可以这样约化呢？因为按照方块因子矩阵的乘法规律，这些矩阵中对应的方块都可以各自相乘，并且符合与大矩阵相同的乘法表。所以每个对应的方块都能构成 C_{3v} 群的一个表示。

另一种情况是，群的可约表示的各个矩阵并不是（或者不全是）形式相同的方块因子矩阵，这就不能直接约化了，但有时可以通过相似变换把这些矩阵全都变成形式相同的方块因子矩阵，然后再约化。

假定我们有一个矩阵集合 $\boldsymbol{A},\boldsymbol{B},\boldsymbol{C},\cdots$，它是群 G 的一个表示。若有一个以矩阵 $\boldsymbol{X}$ 表示的相似变换，使 $\boldsymbol{A},\boldsymbol{B},\boldsymbol{C},\cdots$ 都变成同一形式的方块因子矩阵，例如

$$\boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{A}\boldsymbol{X}=\boldsymbol{A}'=\begin{bmatrix}A'_1&&&\\&A'_2&&\\&&A'_3&\\&&&A'_4\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{B}\boldsymbol{X}=\boldsymbol{B}'=\begin{bmatrix}B'_1&&&\\&B'_2&&\\&&B'_3&\\&&&B'_4\end{bmatrix}$$

其中子矩阵 $A_k^{'}, B_k^{'}, \cdots$ 是同阶的(而 $A_1^{'}, A_2^{'}, A_3^{'}, A_4^{'}$ 不一定要同阶),则称此表示是可约的。可以证明,每一个子矩阵的集合($A_k^{'}, B_k^{'}, \cdots$) 也是群 G 的表示。我们假定群 G 的乘法表的一个要求是 $AB = C$,于是

$$X^{-1}ABX = X^{-1}CX$$

$$X^{-1}AXX^{-1}BX = X^{-1}CX$$

所以

$$A^{'}B^{'} = C^{'}$$

根据方块因子矩阵的性质可知

$$A_k^{'}B_k^{'} = C_k^{'}$$

所以每一个子矩阵的集合都能满足群 G 的乘法表的要求,即它们都与群 G 同构或同态,因而都是群 G 的表示。

如果不能找到一个相似变换,使一个表示的所有矩阵按上述方式约简,则称此表示为不可约表示。

若有两个表示矩阵群,其中每两个对应矩阵都是相似矩阵,则说这两个表示是等价的,否则就是不等价的。一个群的不等价的不可约表示的数目是很有限的,它们具有特殊的重要意义。

这里所说的"等价"的意义,是指某一个群的两个(或多个)表示,它们的基是相同的,只是坐标系选择有所不同。例如对于 C_3 群,以 x, y, z 为基,若将 C_3 轴选择与 z 轴重合,则表示矩阵[$D(R)$] 为

$$\begin{array}{cccc} & E & C_3 & C_3^2 \\ D(R) & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{array}$$

若选择 C_3 轴与 x 轴重合,则表示矩阵 $D^{'}(R)$ 为

$$\begin{array}{cccc} & E & C_3 & C_3^2 \\ D^{'}(R) & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \end{array}$$

容易证明,$D(R)$ 和 $D^{'}(R)$ 是等价的表示,其变换矩阵 X 和 X^{-1} 分别是

$$X = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad X^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$D^{'}(R) = X^{-1}D(R)X$$

综上所述,可归纳为以下三点:

(1) 一个群的表示的数目是无限的,其中有些是可约表示,有些是不可约表示。

(2) 一个群的不可约表示的数目可能是有限的,也可能是无限的。其中可能有些是等价

的。

(3) 一个群的不等价不可约表示的数目是有限的,它们具有特殊的重要性。

3. 群表示的特征标

作为群的表示矩阵的迹称为特征标。常用 $\chi(R)$ 表示

$$\chi(R) = \sum_i \Gamma(R)_{ii} \tag{3.3.2}$$

按这个定义很容易得出以下的推论:

(1) 两个等价表示的所有特征标对应相等。

(2) 在群的任意一个表示中,同一类的各个元素的特征标均相同。

(3) 单位元素 E 的特征标等于表示矩阵的阶数(或称为表示的维数)。

群的不可约表示的特征标具有特别重要的意义。通常把一些重要的点群的不可约表示的特征标列成表,称为特征标表。例如 C_{3v} 群的特征标表为

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)$ (xz, yz)

表中常用慕利肯(Mulliken)符号来说明表示的维数和对称性。这种符号可以简要说明如下:

① 用 A 或 B 代表一维表示,E 代表二维表示,T 代表三维表示(点群中不可约表示最高为三维)。

② 对于主对称轴 C_n(n 最大的对称轴)是对称的一维表示,即 $\chi(C_n) = 1$,用 A 标记。对于 C_n 是反对称的一维表示,即 $\chi(C_n) = -1$,用 B 标记。

③ A 或 B 的下标 1 和 2 分别表示对于 σ_v 或垂直于 C_n 的 C_2 是对称或是反对称的。在 D_2 和 D_{2h} 群中,由于 x、y、z 三个方向的 C_2 轴是等价的。在它们的特征标表中慕利肯符号 B 的下标有 1、2 和 3,分别表示三个 C_2 轴的对称性质。

④ 对于有对称中心的分子,若倒反动作的特征标为 +1 时使用下标 g,为 -1 时使用下标 u。

⑤ 当分子有 σ_h 时,在符号的右上方加一撇表示对 σ_h 是对称的,加二撇表示对 σ_h 是反对称的。

群的不可约表示有几个重要的性质,在量子化学的计算中是很有用的,它们是由广义正交定理推出的。

4. 广义正交定理及有关不可约表示的重要规则

广义正交定理可以表述为

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}][\Gamma_j(R)_{m'n'}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}}\delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'} \tag{3.3.3}$$

其中符号的意义是：

Γ_i—— 第 i 个不可约表示；

$(R)_{mn}$—— 操作 R 的表示矩阵的第 m 行第 n 列的矩阵元；

l_i—— 第 i 个不可约表示的维数；

h—— 群的阶(即群中元素的数目)；

$\sum_R$—— 对群中元素求和。

这意味着在一组不可约表示矩阵中，任意一组来自每个矩阵中的对应矩阵元的第合，它的行为和 h 维空间中的向量相同(每个矩阵元就是向量的分量)。所有这些向量都相互正交，并且都归一化为它们的长度平方，即等于 h/l_i。如果我们把式(3.3.3)写成以下三个式子，则其含意看起来更明显(为了简便起见，以下略去复共轭记号 $*$，当然如果包含复数则必须保留)。

(1) $\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\Gamma_j(R)_{m'n'} = 0$ （若 $i \neq j$）

这表明选自不同表示矩阵的相应的矩阵元所组成的向量互相正交。以 C_{3v} 为例

Γ_E 表示$(R)_{11}$：$(1 \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad -1 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2})$

Γ_{A1} 表示$(R)_{11}$：$(1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1)$

$$1\times 1 + 1\times(-\frac{1}{2}) + 1\times(-\frac{1}{2}) + 1\times(-1) + 1\times\frac{1}{2} + 1\times\frac{1}{2} = 0$$

(2) $\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\Gamma_i(R)_{m'n'} = 0$ （若 $m \neq m'$ 或 $n \neq n'$ 或同时有 $m \neq m', n \neq n'$）

这表明若向量选自同一个表示，但来源于不同位置的矩阵元，则它们也是正交的。仍以 C_{3v} 为例

Γ_E 表示$(R)_{11}$：$(1 \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad -1 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2})$

Γ_E 表示$(R)_{12}$：$(0 \quad -\frac{\sqrt{3}}{2} \quad \frac{\sqrt{3}}{2} \quad 0 \quad \frac{\sqrt{3}}{2} \quad -\frac{\sqrt{3}}{2})$

$$1\times 0 + (-\frac{1}{2})(-\frac{\sqrt{3}}{2}) + (-\frac{1}{2})(\frac{\sqrt{3}}{2}) + (-1)\times 0 + \frac{1}{2}\times\frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{1}{2}\times(-\frac{\sqrt{3}}{2}) = 0$$

(3) $\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\Gamma_i(R)_{mn} = \frac{h}{l_i}$

这表明选自同一表示同一位置的矩阵元所组成的向量，其长度平方等于 $\frac{h}{l_i}$。仍以 C_{3v} 为例

Γ_E 表示$(R)_{11}$：$(1 \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad -1 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2})$

$$1^2 + (-\frac{1}{2})^2 + (-\frac{1}{2})^2 + (-1)^2 + (\frac{1}{2})^2 + (\frac{1}{2})^2 = 3$$

$$\frac{h}{l_i} = \frac{6}{2} = 3$$

由广义正交定理可以得出有关不可约表示和它们的特征标的五个重要的性质：

① 群的不等价不可约表示的维数平方和等于群的阶，即

$$\sum_i l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + \cdots = h$$

由于第 i 个不可约表示 E 的特征标 $\chi_i(E)$ 等于该表示的阶，我们也可以把这一规则写为

$$\sum_i [\chi_i(E)]^2 = h$$

例如，在 C_{3v} 群中，有三个不等价的不可约表示，其中两个是一维的，一个是二维的，因此维数的平方和为

$$1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$$

等于 C_{3v} 群的阶。

② 不可约表示的特征标的平方和等于群的阶，即

$$\sum_R \chi_i^2(R) = h \tag{3.3.4}$$

证明　由式(3.3.3)可知，对于对角矩阵元，有

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mm}][\Gamma_j(R)_{m'm'}] = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}}\delta_{ij}\delta_{mm'} \tag{3.3.3'}$$

$$\sum_R \sum_m \sum_{m'} [\Gamma_i(R)_{mm}][\Gamma_j(R)_{m'm'}] = \sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = \sum_m \sum_{m'} \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}}\delta_{mm'}\delta_{ij} = \sum_m \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}}\delta_{ij} \tag{3.3.3''}$$

当 $i = j$ 时

$$\sum_R \chi_i^2(R) = \sum_m \frac{h}{l_i} = h$$

因为 m 的个数就等于维数 l_i。

③ 由两个不等价的不可约表示的特征标作为分量的向量正交，即

$$\sum_R \chi_i(R) \cdot \chi_j(R) = 0 \qquad i \neq j \tag{3.3.5}$$

证明　由式(3.3.3'')出发，当 $i \neq j$ 时，即得上式。

④ 在一个给定的表示中(可约或不可约的)所有属于同一类操作的矩阵的特征标恒等(由于共轭矩阵具有相同的迹)。

⑤ 群的不等价不可约表示的数目，等于群中共轭类的数目。

例如在 C_{3v} 群中，共有三个共轭类，它就有三个不等价的不可约表示。

在量子化学中我们常会遇到这样的问题，就是有一个可约表示 Γ，需要确定它所包含的不可约表示的成分和数目。为此不必去做复杂的相似变换使 Γ 变为方块因子矩阵，而只要利用这里的性质②和③就能计算出来。

由于矩阵的迹不因相似变换而改变，可约表示 Γ 的特征标，应等于其中各个不可约表示的特征标之和，即

$$\chi_\Gamma(R) = \sum_i a_i \chi_i(R) \tag{3.3.6}$$

这里 a_i 代表第 i 个不可约表示在 Γ 中出现的次数，a_i 永远是正整数。

现将式(3.3.6)两边乘 $\chi_j(R)$，并对 R 求和

$$\sum_R \chi_\Gamma(R)\chi_j(R) = \sum_i \sum_R a_i \chi_i(R)\chi_j(R)$$

由式(3.3.4)和式(3.3.5)可得

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = h\delta_{ij} \tag{3.3.5'}$$

所以

$$\sum_R \chi_\Gamma(R)\chi_j(R) = \sum_i a_i h\delta_{ij} = ha_j$$

$$a_j = \frac{1}{h}\sum_R \chi_\Gamma(R)\chi_j(R) \tag{3.3.7}$$

利用这个式子,可以求出一个点群的任何一个可约表示中所包含的各个不可约表示的数目。例如,假定我们用某种方法已经得到 C_{3v} 的一个表示 Γ_5,其特征标为

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_5	5	2	-1

要将 Γ_5 分解为 A_1, A_2, E 三个不可约表示之和,由式(3.3.7)

$$a_{A_1} = \frac{1}{6}[5\times 1 + 2\times 2\times 1 + 3\times(-1)\times 1] = 1$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{6}[5\times 1 + 2\times 2\times 1 + 3\times(-1)\times(-1)] = 2$$

$$a_E = \frac{1}{6}[5\times 2 + 2\times 2\times(-1) + 3\times(-1)\times 0] = 1$$

于是得到

$$\Gamma_5 = A_1 + 2A_2 + E$$

5. 循环群的表示

由一个元素的若干个幂组成的群叫做循环群,如 C_n 群是一个循环群,它有 n 个群元素

$$E, C_n, C_n^2, \cdots, C_n^{n-1}$$

它们都互相对易,每个元素自成一类,共有 n 类,且 $C_n^n = E$。根据群的表示理论可知,这个群有 n 个不可约表示,每个表示的维数都是 1。

为了寻求这个群的不可约表示,我们要选择一个与 C_n 动作有同样性质的函数。由于 C_n 表示沿 C 轴转动一个角度,我们应当选一个转动角度 ϕ 的函数。又由于 C_n 作用 n 次以后就等于没有作用(恒等操作),这相当于物体转动的角度为 2π,于是我们应当选择这样的函数,当 $\phi = 2\pi$ 时,这个函数值为 1。此外,当 $\phi = 0$ 或 2π 的整倍数时,这个函数也应等于 1。具有这样性质的一个函数就是 $e^{i\phi}$,为了使这个函数与 C_n 完全对应起来,则必须

$$\phi = \frac{2\rho\pi}{n} \qquad \rho = 0,1,2,\cdots$$

容易证明 $e^{i2\rho\pi/n}, e^{i4\rho\pi/n}, \cdots, e^{i2(n-1)\rho\pi/n}$ 组成一个群,它与 C_n 群是同构的。因而这一组函数就是 C_n 群的表示,它是一维的,当然是不可约的。而当 $\rho = 0,1,2,\cdots,n-1$ 时,这一组函数各相当于一组数,共为 n 组数,它们就是 C_n 群的 n 个不等价的不可约表示。因此我们可以把 C_n 群的不等价不可约表示写为

C_n	E	C_n	C_n^2	$\cdots$	C_n^{n-1}
Γ	1	$e^{i2\rho\pi/n}$	$e^{i4\rho\pi/n}$	$\cdots$	$e^{i2(n-1)\rho\pi/n}$

根据这一组表示，我们就可以写出任何一个 C_n 群的所有的不等价不可约表示。例如，对于 C_3 群，$n=3,\rho=0,1,2$，它的三个不等价不可约表示如下表所示。

C_3	E	C_3	C_3^2	
$\rho=0$	1	1	1	z
$\rho=1$	1	$e^{i2\pi/3}$	$e^{i4\pi/3}$	$x+iy$
$\rho=2$	1	$e^{i4\pi/3}$	$e^{i2\pi/3}$	$x-iy$

当 $\rho=0$ 时，所有元素的表示都是1，它就是全对称表示，相当于以 z 为基的表示。而 $\rho=1$ 相当于以 $(x+iy)$ 为基的表示，证明

$$C_3\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\cos\frac{2\pi}{3} & -\sin\frac{2\pi}{3}\\ \sin\frac{2\pi}{3} & \cos\frac{2\pi}{3}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}$$

$$C_3(x+iy)=C_3x+iC_3y=\cos\frac{2\pi}{3}x-\sin\frac{2\pi}{3}y+i\left[\sin\frac{2\pi}{3}x+\cos\frac{2\pi}{3}y\right]=$$

$$\left[\cos\frac{2\pi}{3}+i\sin\frac{2\pi}{3}\right]x+i\left[\cos\frac{2\pi}{3}+i\sin\frac{2\pi}{3}\right]y=$$

$$e^{i2\pi/3}(x+iy)$$

用同样的方法可证

$$C_3^2(x+iy)=e^{i4\pi/3}(x+iy)$$

$$E(x+iy)=(x+iy)$$

$\rho=2$ 相当于以 $(x-iy)$ 为基的表示，也可用同样的方法证明。

在群的特征标表中，用 ϵ 表示 $e^{i2\pi/n}$，而 ϵ^* 表示 $e^{-i2\pi/n}$。因而 C_3 群的特征标表为

C_3	E	C_3	C_3^2		
A	1	1	1	z	
E	1	ϵ	ϵ^*	(x,y)	$x+iy$
	1	ϵ^*	ϵ		$x-iy$

在这个表中，把两个一维表示括起来并用 E 来表示。这是因为当我们以 (x,y) 为基时

$$C_3\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\cos\frac{2\pi}{3} & -\sin\frac{2\pi}{3}\\ \sin\frac{2\pi}{3} & \cos\frac{2\pi}{3}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}$$

其特征标为 -1；C_3^2 的特征标也是 -1；E 的特征标为2。在上表中用 E 表示的两个特征标加起来也是这三个数目。

3.4 群论和量子化学

1. 波函数作为不可约的表示的基

任意分子体系的定态薛定谔方程为

$$\hat{H}(r)\psi(r) = E\psi(r) \tag{3.4.1}$$

这里 r 表示电子在某一坐标系中的坐标。当分子受到某种对称操作的作用时，设电子的坐标由 r 变为 r'。我们也可以这样考虑，把分子看做是不动的，而坐标系发生了变化，使电子的坐标由 r 变为 r'。这样式(3.4.1)可写为

$$\hat{H}(r')\psi(r') = E\psi(r') \tag{3.4.2}$$

而 $\psi(r)$ 与 $\psi(r')$ 的关系可表示为

$$\psi(r') = R\psi(r) \tag{3.4.3}$$

这里，对称操作 R 看做一个算符，R 把原来的分子体系变到另一个等价构型。显然，它在物理上不能和原始的构型相区别。因而，在完成对称操作的前后，体系的能量显然必须相同，相应的哈密顿算符也应相同，即

$$\hat{H}(r') = \hat{H}(r) \tag{3.4.4}$$

这表示哈密顿算符 $\hat{H}$ 属于对称群(R)的全对称表示。式(3.4.4)又可写作

$$R\hat{H} = \hat{H}R \tag{3.4.4'}$$

或

$$R\hat{H}R^{-1} = \hat{H} \tag{3.4.4''}$$

即 R 与 $\hat{H}$ 是可对易的。将式(3.4.3)以及式(3.4.4)代入式(3.4.2)，得

$$\hat{H}(r)R\psi(r) = ER\psi(r) \tag{3.4.5}$$

这说明如果 ψ 是 $\hat{H}$ 的一个本征函数，则 $R\psi$ 也是 $\hat{H}$ 的本征函数，并且两者属于同一个本征值 E。这是一个很重要的结论。根据这个结论，下面分两种情况来讨论。

(1) 非简并态。设波函数 ψ_i 所对应的能量本征值 E_i 是非简并的情况

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \tag{3.4.6}$$

由前面的讨论可知，ψ_i 和 $R\psi_i$ 都是属于同一本征值 E_i 的本征函数，二者的关系可表示为

$$R\psi_i = a\psi_i \tag{3.4.7}$$

a 表示一个常数。又由于 ψ_i 和 $R\psi_i$ 都要归一化。所以 a 只能等于 $+1$ 或 -1，即

$$R\psi_i = +\psi_i \tag{3.4.8}$$

或

$$R\psi_i = -\psi_i$$

另一方面，已知

$$R\psi_i = (R)\psi_i$$

(R) 代表对应于操作 R 的矩阵，即 R 的一个表示 $\Gamma_i(R)$，由此可见

$$\Gamma_i(R) = \pm 1 \tag{3.4.9}$$

因为表示是一维的，它们显然是不可约的。

综合上述结果可知,非简并态本征函数是一维不可约表示的基。

(2) 简并态。若 E_i 是 k 重简并的,即有

$$\left.\begin{aligned}\hat{H}\psi_{i1} &= E_i\psi_{i1}\\ \hat{H}\psi_{i2} &= E_i\psi_{i2}\\ &\vdots\\ \hat{H}\psi_{ik} &= E_i\psi_{ik}\end{aligned}\right\} \tag{3.4.10}$$

显然,这些 $\psi_{ij}(j = 1,2,\cdots,k)$ 的任意线性组合,也是本征函数,即有

$$\hat{H}\sum_{j=1}^{k} a_{ij}\psi_{ij} = E_i\sum_{j=1}^{k} a_{ij}\psi_{ij} \tag{3.4.11}$$

另一方面,设 R 为分子所属点群所包含的一个对称操作,由以上的讨论可知 $R\psi_{il}(l = 1,2,\cdots,k)$ 也是属于 E_i 的一个本征函数,即

$$\hat{H}R\psi_{il} = E_iR\psi_{il}$$

$R\psi_{il}$ 一般也是 ψ_{ij} 的线性组合,即

$$R\psi_{il} = \sum_{j=1}^{k} r_{jl}\psi_{ij} \tag{3.4.12}$$

对于群中的另一对称操作 S,类似地有

$$S\psi_{ij} = \sum_{m=1}^{k} s_{mj}\psi_{im} \tag{3.4.13}$$

设 $SR = T$,T 一定是群中一个对称操作(群的封闭性)。对于 T,必定有

$$T\psi_{il} = \sum_{m=1}^{k} t_{ml}\psi_{im} \tag{3.4.14}$$

又由(3.4.12)和(3.4.13)两式和 $T = SR$ 的关系可得

$$T\psi_{il} = SR\psi_{il} = S\sum_{j=1}^{k} r_{jl}\psi_{ij} = \sum_{j=1}^{k}\sum_{m=1}^{k} s_{mj}r_{jl}\psi_{im} \tag{3.4.15}$$

将上式与式(3.4.14)相比较,得

$$t_{ml} = \sum_{j=1}^{k} s_{mj}r_{jl}$$

这恰好给出矩阵 $\boldsymbol{T}$ 作为矩阵 $\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{R}$ 乘积的矩阵元表达式。

这些矩阵都是 k 维的,是描述与 k 重简并本征值相对应的一组 k 个本征函数的变换矩阵,这些 k 维的矩阵群和分子所属点群同构,即是该点群的一个 k 维表示。这个 k 维表示面且是不可约的。假若它们是可约的,我们就可以把 k 个本征函数 $\psi_{i1},\psi_{i2},\cdots,\psi_{ik}$ 或它们的 k 个线性组合分成一些子集合,对称操作只能把子集合的一个成员变为该子集合固有成员的线性组合,于是一个子集合的波函数的本征值可以不同于另一子集合的波函数的本征值。这和我们最初的假设矛盾,我们的最初假设是所有的 ψ_{ij} 必须有相同的本征值。

综合上述结果可知,一个分子的本征函数是该分子所属点群不可约表示的基。

为了清楚地说明这一点,让我们考虑属于 C_{3v} 群的氨分子中氮原子的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道。这些轨道用下列本征函数描述

$$p_x = R\sin\theta\cos\phi$$

$$p_y = R\sin\theta\sin\phi$$

此处 R 是常数(当只考虑对称操作时),而 θ 和 ϕ 是极坐标系中的角。θ 表示从参考轴(如 z 轴)向下转过的角度,ϕ 表示在 xy 平面中从 x 轴按逆时针方向转过的角度。现在让我们求出这些矩阵,它们代表在 C_{3v} 群中的每一对称操作作用下,这一对函数的变换。考虑对于一条起始方向固定为 θ_1 和 ϕ_1 角的线会发生什么。首先我们注意,群中没有一种操作会影响 θ,因而,应用对称操作后的 θ 值即 θ_2,将总是等于 θ_1,故

$$\sin\theta_2 = \sin\theta_1$$

然而,若绕 z 轴转动 $2\pi/3$,则有

$$\phi_2 = \phi_1 + 2\pi/3$$

因而

$$\cos\phi_2 = \cos(\phi_1 + 2\pi/3) = \cos\phi_1\cos 2\pi/3 - \sin\phi_1\sin 2\pi/3 = -\frac{1}{2}\cos\phi_1 - (\sqrt{3}/2)\sin\phi_1$$

$$\sin\phi_2 = \sin(\phi_1 + 2\pi/3) = \sin\phi_1\cos 2\pi/3 + \cos\phi_1\sin 2\pi/3 = -\frac{1}{2}\sin\phi_1 + (\sqrt{3}/2)\cos\phi_1$$

若在 xz 平面中反映,则有

$$\phi_2 = -\phi_1$$

因而

$$\cos\phi_2 = \cos\phi_1$$

$$\sin\phi_2 = -\sin\phi_1$$

现在我们可以利用这些线索,求出所要求的矩阵:

E: $Ep_x = E(R\sin\theta_1\cos\phi_1) = R\sin\theta_2\cos\phi_2 = R\sin\theta_1\cos\phi_1 = p_x$

$Ep_y = E(R\sin\theta_1\sin\phi_1) = R\sin\theta_2\sin\phi_2 = R\sin\theta_1\sin\phi_1 = p_y$

C_3: $C_3p_x = C_3(R\sin\theta_1\cos\phi_1) =$

$$R\sin\theta_2\cos\phi_2 = R(\sin\theta_1)(-\frac{1}{2})(\cos\phi_1 + \sqrt{3}\sin\phi_1) =$$

$$-\frac{1}{2}R\sin\theta_1\cos\phi_1 - (\sqrt{3}/2)R\sin\theta_1\sin\phi_1 = -\frac{1}{2}p_x - (\sqrt{3}/2)p_y$$

$$C_3p_y = C_3(R\sin\theta_1\sin\phi_1) = R\sin\theta_2\sin\phi_2 = R(\sin\theta_1)(-\frac{1}{2})(\sin\phi_1 - \sqrt{3}\cos\phi_1) =$$

$$(\sqrt{3}/2)R\sin\theta_1\cos\phi_1 - \frac{1}{2}R\sin\theta_1\sin\phi_1 = (\sqrt{3}/2)p_x - \frac{1}{2}p_y$$

σ_v: $\sigma_vp_x = \sigma_v(R\sin\theta_1\cos\phi_1) = R\sin\theta_2\cos\phi_2 = R\sin\theta_1\cos\phi_1 = p_x$

$\sigma_vp_y = \sigma_v(R\sin\theta_1\sin\phi_1) = R\sin\theta_2\sin\phi_2 = -R\sin\theta_1\sin\phi_1 = -p_y$

把这些结果写成矩阵形式,即

$$\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}p_x\\ p_y\end{bmatrix} = E\begin{bmatrix}p_x\\ p_y\end{bmatrix} \qquad \chi(E) = 2$$

$$\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}p_x\\ p_y\end{bmatrix} = C_3\begin{bmatrix}p_x\\ p_y\end{bmatrix} \qquad \chi(C_3) = -1$$

$$\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}p_x\\ p_y\end{bmatrix}=\sigma_v\begin{bmatrix}p_x\\ p_y\end{bmatrix}\qquad \chi(\sigma_v)=0$$

根据这些特征标，可以看出它们是属于 C_{3v} 的 E 表示。因此我们明白，p_x 和 p_y 轨道提供了 E 表示的基。应该注意，在 C_{3v} 群的特征标表中坐标 x 和 y 被指明按照 E 表示变换。因而，函数 $\sin\theta\cos\phi$ 和 $\sin\theta\sin\phi$ 按照与 x 和 y 同样的方式变换。根据这一理由，具有本征函数 $\sin\theta\cos\phi$ 的 p 轨道称为 p_x，具有本征函数 $\sin\theta\sin\phi$ 的称为 p_y。

前面已经得到，对点群 C_{3v}（以 NH_3 为代表），如以（p_x，p_y）为基，就得到不可约表示 E。如以 p_z 为基，用同样的分析方法，可得到不可约表示 A_1。显然，任何对称操作作用到圆球上去，都不会有任何变化，故以 s 轨道为基，总是得到全对称表示 A_1。这样我们就把 NH_3 分子中 N 原子的原子轨道 s,p_x,p_y,p_z 按照对称性（即所属不同的不可约表示）进行了分类。

在 NH_3 分子中，氮原子和三个氢原子相连。在组成 NH_3 分子时，除氮的 1s 轨道仍保留为原子轨道外，参与分子轨道组合的有 7 个原子轨道，即氮原子中的 $2s,2p_x,2p_y,2p_z$ 和三个氢原子的三个 1s 轨道。为了得到正确的分子轨道，首先要分析一下这些原子轨道属于 C_{3v} 的哪些不可约表示。由前面的讨论已经知道 N 的 $2s,2p_z$ 属于 A_1 表示，$(2p_x,2p_y)$ 属于 E 表示。下面讨论三个氢原子 H_a,H_b,H_c 的 1s 轨道。

首先我们用这三个 1s 原子轨道作为基，为简便起见，用 a,b,c 来分别表示这三个原子轨道。用 C_{3v} 的六个对称操作分别作用到这一组基（a,b,c）上面

$$E\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\ 0&1&0\\ 0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}\qquad \sigma_v^{(a)}\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}a\\ c\\ b\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\ 0&0&1\\ 0&1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}$$

$$C_3\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}b\\ c\\ a\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0&1&0\\ 0&0&1\\ 1&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}\qquad \sigma_v^{(b)}\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}c\\ b\\ a\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0&0&1\\ 0&1&0\\ 1&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}$$

$$C_3^2\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}c\\ a\\ b\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0&0&1\\ 1&0&0\\ 0&1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}\qquad \sigma_v^{(c)}\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}b\\ a\\ c\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0&1&0\\ 1&0&0\\ 0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}$$

因此，以（a,b,c）为基，是一个三维表示，其特征标为

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1

由 C_{3v} 的不可约表示的特征标表可见，以（a,b,c）为基是一个可约表示，相当于 A_1+E。

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	Z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	(x,y)
$\Gamma=A_1+E$	3	0	1	(a,b,c)

下面我们进一步讨论这个问题，首先，把基函数重新组合为

$$\left.\begin{aligned}\sigma &= \frac{1}{\sqrt{3}}(a+b+c)\\ \pi_1 &= \sqrt{\frac{2}{3}}\left(a-\frac{b}{2}-\frac{c}{2}\right)\\ \pi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(b-c)\end{aligned}\right\} \tag{3.4.16}$$

括号前面的系数是为了使组合以后的波函数都归一化。这样的组合是用投影算符的方法得到的(见后)。

可以把式(3.4.16)写成矩阵形式

$$\begin{bmatrix}\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}}\\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}}\\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\sigma\\ \pi_1\\ \pi_2\end{bmatrix} \tag{3.4.17}$$

令

$$\boldsymbol{S}=\begin{bmatrix}\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}}\\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}}\\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}}\end{bmatrix}$$

则式(3.4.17)可写为

$$\begin{bmatrix}\sigma\\ \pi_1\\ \pi_2\end{bmatrix}=\boldsymbol{S}\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix} \tag{3.4.17'}$$

不难求得 $\boldsymbol{S}$ 的逆矩阵为

$$\boldsymbol{S}^{-1}=\begin{bmatrix}\frac{1}{\sqrt{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0\\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}}\\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}}\end{bmatrix}$$

容易验证 $\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{-1}=\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{S}=\boldsymbol{I}$(单位矩阵)。

将 C_{3v} 的对称操作作用在(a,b,c)上，前面再用 $\boldsymbol{S}$ 作用，即得

$$\boldsymbol{S}E\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}=\boldsymbol{S}\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{S}\sigma_v^{(a)}\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}=\boldsymbol{S}\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}$$

$$SC_3\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}\qquad S\sigma_v^{(b)}\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$$

$$SC_3^2\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}\qquad S\sigma_v^{(c)}\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$$

将各等式两边中间再插入 $S^{-1}S$,得

$$SES^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$$

$$SC_3S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{bmatrix}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$$

$$SC_3^2S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{bmatrix}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$$

$$S\sigma_v^{(a)}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$$

$$S\sigma_v^{(b)}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{bmatrix}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$$

$$S\sigma_v^{(c)}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$$

现令

$$SES^{-1}=E'\qquad SC_3S^{-1}=C_3'$$

$$SC_3^2S^{-1}=C_3^{2\prime}\qquad S\sigma_v^{(a)}S^{-1}=\sigma_v^{(a)\prime}$$

$$S\sigma_v^{(b)}S^{-1}=\sigma_v^{(b)\prime}\qquad S\sigma_v^{(c)}S^{-1}=\sigma_v^{(c)\prime}$$

又根据式(3.4.17′),并通过计算,将上面的式子改写为

$$E'\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}\qquad \sigma_v^{(a)\prime}\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}$$

$$C_3'\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\0&-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}\qquad \sigma_v^{(b)\prime}\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\0&-\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}$$

$$C_3^z\begin{bmatrix}\sigma\\ \pi_1\\ \pi_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma\\ \pi_1\\ \pi_2\end{bmatrix}\qquad \sigma_v^{(c)'}\begin{bmatrix}\sigma\\ \pi_1\\ \pi_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma\\ \pi_1\\ \pi_2\end{bmatrix}\tag{3.4.18}$$

式(3.4.18)说明:

(1) 经过相似变换后,矩阵约化了,但阵迹不变。

(2) 完成方块因子化过程后,可以明显地看出,以(a,b,c)为基或以(σ,π_1,π_2)为基的三维表示$\Gamma = A_1 + E$中A_1是一维不可约表示,E是二维不可约表示。

实际上,不进行整个对角化过程而运用前面讲过的群表示理论(见式3.3.7)亦可完成Γ的分解

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1

$$A_1:\ a_{A_1} = \frac{1}{6}[1\times 3\times 1 + 2\times 0\times 1 + 3\times 1\times 1] = 1$$

$$A_2:\ a_{A_2} = \frac{1}{6}[1\times 3\times 1 + 2\times 0\times 1 + 3\times 1\times (-1)] = 0$$

$$E:\ a_E = \frac{1}{6}[1\times 3\times 2 + 2\times 0\times (-1) + 3\times 1\times 0] = 1$$

所以
$$\Gamma = A_1 + E$$

这和前面直接观察的结果一致。对于比较复杂的情况,直接观察是比较困难的,而必须运用群表示理论来计算。至于完成整个方块因子化过程,一般并不是完全必要的。

在NH_3分子中,三个氢的1s轨道(a,b,c)经过上述线性组合构成了C_{3v}群的不可约表示的基:σ属子A不可约表示;(π_1,π_2)属于E不可约表示。氮原子的$2s,2p_x,2p_y,2p_z$轨道也按照对称性进行了分类。分子轨道是原子轨道的线性组合,组合时只要将属于同一不可约表示的轨道进行组合即可。在本例中,就是属于A_1的σ轨道和氮的$2s,2p_z$轨道组合,属子E的π_1,π_2轨道和氮的$2p,2p_y$组合。

2. 投影算符

在前面的例子中σ、π_1、π_2可以称为对称性匹配的函数(symmetry-adapted function)亦称群轨道。我们已经看出,如果从三个氢的1s轨道a,b,c出发,按式(3.4.16)进行线性组合,则得到的表示矩阵就是约化的。σ正好构成A_1不可约表示的基,(π_1,π_2)正好构成E不可约表示的基。在量子化学中,我们总是希望得到这种对称性匹配的函数,因为:

(1) 只有这种函数组合而成的分子轨函才是波动方程合适的解。

(2) 下面即将阐明,只要当波函数的对称性按不可约表示的基的意义明确以后,我们就能很快地判断某些积分或矩阵元为0,而不必进行数字计算。

那么怎样才能得到这种对称性匹配的线性组合呢?具体来说,以NH_3为例,怎么知道从

原来的三个氢的 1s 轨道 a,b,c 出发，只要按照式(3.4.16)的方式来进行线性组合，得到的 σ,π_1,π_2 就是 C_{3v} 不可约表示的基呢？获得这种对称性匹配的函数最一般的方法就是投影算符法。

投影算符 $\hat{P}^{(j)}_{\lambda k}$ 的定义是

$$\hat{P}^{(j)}_{\lambda k} = \frac{l_j}{h}\sum_R \Gamma^{(j)}(R)^*_{\lambda k} R \tag{3.4.19}$$

其中 R 为群元素(对称操作)，$\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda k}$ 是第 j 个不可约表示操作 R 的第 λ 行第 k 列的矩阵元，l_j 是第 j 个不可约表示的维数，h 是群的阶。

关于投影算符，下面介绍三个定理。

【定理 1】 设群 G 包含 h 个元素

$$G = \{E, A_2, \cdots, A_h\}$$

$\Gamma^{(j)}(R)$ 是第 j 个不可约表示，其基函数为

$$f_1^{(j)}, f_2^{(j)}, \cdots, f_{l_j}^{(j)}$$

即

$$Rf^{(j)}_\mu = \sum_{\lambda=1}^{l_j}\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} f^{(j)}_\lambda \tag{3.4.20}$$
$$\mu = 1,\cdots,l_j;\lambda = 1,\cdots,l_j$$

则

$$f^{(j)}_\lambda = \hat{P}^{(j)}_{\lambda\mu} f^{(j)}_\mu \tag{3.4.21}$$

其中投影算符 $\hat{P}^{(j)}_{\lambda\mu}$ 如式(3.4.19)所定义，式(3.4.21)说明通过投影算符的作用，可以把第 j 个不可约表示的一个基变成另一个基。

证明 首先解释一下式(3.4.20)的意义。根据群表示的意义，有

$$R\begin{bmatrix} f_1^{(j)} \\ \vdots \\ f_\mu^{(j)} \\ \vdots \\ f_{l_j}^{(j)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Gamma^{(j)}(R)_{11}\cdots\Gamma^{(j)}(R)_{1l_j} \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ \Gamma^{(j)}(R)_{\mu 1}\cdots\Gamma^{(j)}(R)_{\mu l_j} \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ \Gamma^{(j)}(R)_{l_j 1}\cdots\Gamma^{(j)}(R)_{l_j l_j} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} f_1^{(j)} \\ \vdots \\ f_\mu^{(j)} \\ \vdots \\ f_{l_j}^{(j)} \end{bmatrix}$$

即

$$\left.\begin{aligned} Rf^{(j)}_\mu &= \sum_{\lambda=1}^{l_j}\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} f^{(j)}_\lambda \\ \mu &= 1,\cdots,l_j;\lambda = 1,\cdots,l_j \end{aligned}\right\} \tag{3.4.22}$$

如果把基写成单行矩阵，则

$$R(f_1^{(j)}\cdots f_\mu^{(j)}\cdots f_{l_j}^{(j)}) = (f_1^{(j)}\cdots f_\mu^{(j)}\cdots f_{l_j}^{(j)})\begin{bmatrix} \Gamma^{(j)}(R)_{11}\cdots\Gamma^{(j)}(R)_{1\mu}\cdots\Gamma^{(j)}(R)_{1l_j} \\ \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \\ \Gamma^{(j)}(R)_{l_j 1}\cdots\Gamma^{(j)}(R)_{l_j\mu}\cdots\Gamma^{(j)}(R)_{l_j l_j} \end{bmatrix}$$

即

$$\left.\begin{aligned} Rf^{(j)}_\mu &= \sum_{\lambda=1}^{l_j}\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} f^{(j)}_\lambda \\ \mu &= 1,\cdots,l_j;\lambda = 1,\cdots,l_j \end{aligned}\right\} \tag{3.4.20}$$

可见式(3.4.20)和式(3.4.22)是完全等价的,这都说明 $f_\mu^{(j)}(\mu=1,\cdots,l_j)$ 是第 j 个不可约表示的基。下面我们来证明这条定理。

将式(3.4.20)两边乘 $\Gamma^{(j')}(R)^*_{\lambda'\mu'}$,并对 R 求和

$$\sum_R \Gamma^{(j')}(R)^*_{\lambda'\mu'} Rf_\mu^{(j)} = \sum_R \sum_\lambda \Gamma^{(j')}(R)^*_{\lambda'\mu'} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} f_\lambda^{(j)} =$$

$$\sum_\lambda \frac{h}{l_j}\delta_{j'j}\delta_{\mu'\mu}\delta_{\lambda'\lambda} f_\lambda^{(j)} = \frac{h}{l_j}\delta_{j'j}\delta_{\mu'\mu} f_{\lambda'}^{(j)} \quad \text{(应用广义正交定理)}$$

当 $j'=j$、$\mu'=\mu$ 时,上式变成

$$\sum_R \Gamma^{(j)}(R)^*_{\lambda'\mu} Rf_\mu^{(j)} = \frac{h}{l_j} f_{\lambda'}^{(j)}$$

把 λ' 改成 λ,得

$$\sum_R \Gamma^{(j)}(R)^*_{\lambda\mu} Rf_\mu^{(j)} = \frac{h}{l_j} f_\lambda^{(j)}$$

即

$$f_\lambda^{(j)} = \frac{l_j}{h}\sum_R \Gamma^{(j)}(R)^*_{\lambda\mu} Rf_\mu^{(j)} = P^{(j)}_{\lambda\mu} f_\mu^{(j)}$$

证毕

【定理 2】 若 $f_\lambda^{(j)} = \hat{P}^{(j)}_{\lambda\mu} f_\mu^{(j)}$,则有

$$Rf_\mu^{(j)} = \sum_{\lambda=1}^{l_j} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} f_\lambda^{(j)} \qquad \mu = 1,\cdots,l_j$$

显然定理 2 是定理 1 的逆定理。

证明 将 $f_\lambda^{(j)} = \hat{P}_{\lambda k} f_k^{(j)}$ 和 $f_\mu^{(j)} = \hat{P}^{(j)}_{\mu k} f_k^{(j)}$ 代入式(3.4.20),则有

$$R\hat{P}^{(j)}_{\mu k} f_k^{(j)} = \sum_\lambda \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} \hat{P}^{(j)}_{\lambda k} f_k^{(j)} \tag{3.4.23}$$

两边的 $f_k^{(j)}$ 相同,故欲证(3.4.23),只要证明下式即可

$$R\hat{P}^{(j)}_{\mu k} = \sum_\lambda \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} \hat{P}^{(j)}_{\lambda k} \tag{3.4.24}$$

将投影算符公式代入上式,得

$$R\Big[\frac{l_j}{h}\sum_S \Gamma^{(j)}(S)^*_{\lambda k} S\Big] = \frac{l_j}{h}\sum_{\lambda S} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu}\Gamma^{(j)}(S)^*_{\lambda k} S$$

上式两边都左乘 R^{-1},并消去 $\frac{l_j}{h}$

$$\sum_S \Gamma^{(j)}(S)^*_{\mu k} S = \sum_{\lambda S} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu}\Gamma^{(j)}(S)^*_{\lambda k} R^{-1} S \tag{3.4.25}$$

可以证明,群的表示矩阵都是酉矩阵(这是广义正交定理成立的前提),因此

$$\Gamma^{(j)}(R)^+ = \Gamma^{(j)}(R)^{-1} = \Gamma^{(j)}(R^{-1})$$

$$\Gamma^{(j)}(R) = [\Gamma^{(j)}(R)^+]^+ = \Gamma^{(j)}(R^{-1})^+$$

$$\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda k} = \Gamma^{(j)}(R^{-1})^*_{k\lambda}$$

所以式(3.4.25)右端等于

$$\sum_{\lambda S} \Gamma^{(j)}(R^{-1})^*_{\mu\lambda}\Gamma^{(j)}(S)^*_{\lambda k} R^{-1} S = \sum_S \Gamma^{(j)}(R^{-1}S)^*_{\mu k} R^{-1} S =$$

$$\sum_{S'} \Gamma^{(j)}(S')^*_{\mu k} S' = \text{左端}$$

（根据群的性质，$R^{-1}S = S'$ 也是群元素） 证毕

【定理3】 若 $\hat{P}^{(j)}_{\mu k} f = f^{(j)}_{\mu} \neq 0 \qquad \mu = 1, \cdots, l_j$

则 $$R f^{(j)}_{\mu} = \sum_{\lambda=1}^{l_j} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} f^{(j)}_{\lambda}$$

式中 f 为任意函数。整个定理的意义是：第 j 个不可约表示的投影算符，作用到任意函数 f 上去，只要不等于0，就得到了第 j 个不可约表示的基函数。

证明 由式(3.4.24)，有

$$R\hat{P}^{(j)}_{\mu k} = \sum_{\lambda} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} \hat{P}^{(j)}_{\lambda k}$$

作用到任意函数 f 上

$$R\hat{P}^{(j)}_{\mu k} f = \sum_{\lambda} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} \hat{P}^{(j)}_{\lambda k} f$$

由假设 $$f^{(j)}_{\mu} = \hat{P}^{(j)}_{\mu k} f \qquad \hat{P}^{(j)}_{\lambda k} f = f^{(j)}_{\lambda}$$

所以 $$R f^{(j)}_{\mu} = \sum_{\lambda=1}^{l_j} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} f^{(j)}_{\lambda}$$ 证毕

实用上又常常要用特征标定义的投影算符，为此首先定义对角矩阵元的投影算符 $\hat{P}^{(j)}_{\lambda\lambda}$，显然

$$\hat{P}^{(j)}_{\lambda\lambda} = \frac{l_j}{h} \sum_R \Gamma^{(j)}(R)^*_{\lambda\lambda} R \tag{3.4.26}$$

定义 $$\hat{P}^{(j)} = \sum_{\lambda} \hat{P}^{(j)}_{\lambda\lambda} \tag{3.4.27}$$

显然 $$\hat{P}^{(j)} = \sum_{\lambda} \hat{P}^{(j)}_{\lambda\lambda} = \sum_{\lambda} \sum_R \frac{l_j}{h} \Gamma^{(j)}(R)^*_{\lambda\lambda} R =$$

$$\frac{l_j}{h} \sum_R \left[\sum_{\lambda} \Gamma^{(j)}(R)^*_{\lambda\lambda} \right] R = \frac{l_j}{h} \sum_R \chi^{(j)}(R)^* R$$

即 $$\hat{P}^{(j)} = \frac{l_j}{h} \sum_R \chi^{(j)}(R)^* R \tag{3.4.28}$$

$\hat{P}^{(j)}$ 称为由第 j 个不可约表示的特征标所定义的投影算符，$\hat{P}^{(j)}$ 作用于任意函数 f 也可以获得第 j 个不可约表示的基

$$\hat{P}^{(j)} f = f^{(j)}$$

由于不可约表示的表示矩阵一般是不知道的，只是知道特征标。因此 $\hat{P}^{(j)}$ 是更常用的。由于这种（$\hat{P}^{(j)}$）类型的投影算符实际是 $\hat{P}^{(j)}_{\lambda\lambda}$ 型的投影算符相加的结果，因此所得结果不像 $\hat{P}^{(j)}_{\lambda\lambda}$ 型的投影算符所得结果那样明确。实际 $\hat{P}^{(j)} f = f^{(j)}$ 只是第 j 个不可约表示的基的某种线性组合，但在实际应用中（见下例）用它即可解决问题。

下面我们还是以 NH_3 分子中氢原子的1s轨道为例，来说明如何用投影算符来构成对称性匹配函数。

NH_3 属于 C_{3v}，其不可约表示是已知的（见3.3节）。为了得到对称性匹配的函数，我们在三个氢的1s轨道（a, b, c）中任选一个，例如 a，作为 f，首先做 Rf，即 Ra。显然

$$Ea = a,\ C_3 a = b,\ C_3^2 a = c$$

$$\sigma_v^{(a)} a = a,\ \sigma_v^{(b)} a = c,\ \sigma_v^{(c)} a = b$$

先将 a 投影到 A_1 表示上去，因为矩阵元都是实数，故 * 可以去掉。另外由于所得的函数总是还要归一化的，所以 l_j/h 也可不要，A_1 是一维表示，只有一个矩阵元，于是

$$\sum_R \Gamma^{(A_1)}(R) Rf = 1 \times a + 1 \times b + 1 \times c + 1 \times a + 1 \times c + 1 \times b = 2(a + b + c)$$

归一化后即得

$$\psi(A_1) = \frac{1}{\sqrt{3}}(a + b + c) = \sigma$$

投影到 A_2 表示

$$\sum_R \Gamma^{(A_2)}(R) Rf = 1 \times a + 1 \times b + 1 \times c + (-1) \times a + (-1) \times c + (-1) \times b = 0$$

投影到 E 表示，先用 $\hat{P}_{11}^{(E)}$ 来做

$$\sum_R \Gamma^{(E)}(R)_{11} Rf = 1 \times a + (-\frac{1}{2}) \times b + (-\frac{1}{2}) \times c + (-1) \times a + \frac{1}{2} \times c + \frac{1}{2} \times b = 0$$

再用 $\hat{P}_{12}^{(E)}$ 来做

$$\sum_R \Gamma^{(E)}(R)_{12} Rf = 0 \times a + (-\frac{\sqrt{3}}{2}) \times b + \frac{\sqrt{3}}{2} \times c + 0 \times a + \frac{\sqrt{3}}{2} \times c + (-\frac{\sqrt{3}}{2}) \times b =$$

$$-\sqrt{3}b + \sqrt{3}c = -\sqrt{3}(b - c)$$

归一化后即得

$$\psi_2(E) = \frac{1}{\sqrt{2}}(b - c) = \pi_2$$

用 $\hat{P}_{21}^{(E)}$ 来做同样等于 0。

用 $\hat{P}_{22}^{(E)}$ 来做

$$\sum_R \Gamma^{(E)}(R)_{22} Rf = 1 \times a + (-\frac{1}{2}) \times b + (-\frac{1}{2}) \times c$$

$$+ 1 \times a + (-\frac{1}{2}) \times c + (-\frac{1}{2}) \times b = 2a - b - c$$

归一化后即得

$$\psi_1(E) = \sqrt{\frac{2}{3}}(a - \frac{b}{2} - \frac{c}{2}) = \pi_1$$

如果用 $f = b$ 或 $f = c$ 或用 a, b, c 的任意线性组合来做，则得到同样结果。

如果用特征标投影算符来做，则对 A_1 和 A_2 表示显然和前面的做法是一样的。下面讨论 E 表示。E 表示的特征标为

	E	C_3	C_3^2	$\sigma_v^{(a)}$	$\sigma_v^{(b)}$	$\sigma_v^{(c)}$
χ_E	2	-1	-1	0	0	0

选 $f = a$

$$\sum_R \chi^E(R)Rf = 2\times a + (-1)\times b + (-1)\times c + 0\times a + 0\times c + 0\times b = 2a - b - c$$

归一化后给出 $$\psi_1(E) = \sqrt{\frac{1}{6}}(2a - b - c) = \pi_1$$

我们知道 E 表示应该有两个基，故再选 $f = b$

$$\sum_R \chi^{(E)}(R)Rf = 2\times b + (-1)\times c + (-1)\times a + 0 = 2b - c - a$$

归一化后给出相似的函数。

$$\psi_2(E) = \sqrt{\frac{1}{6}}(2b - c - a)$$

但是 $\psi_1(E)$ 和 $\psi_2(E)$ 不正交，量子力学中要求获得正交基。获得正交基的方法是造出新的函数 $\psi'_2 = \psi_2 + C\psi_1$，以使 ψ_1 和 ψ'_2 正交，为此要设法求出 C。现将 $\psi'_2 = \psi_2 + C\psi_1$ 两边乘 $\psi_1^* d\tau$ 并积分

$$\int \psi_1^* \psi'_2 d\tau = \int \psi_1^* \psi_2 d\tau + C\int \psi_1^* \psi_1 d\tau = \int \psi_1^* \psi_2 d\tau + C$$

为使 ψ'_2 与 ψ_1 正交，则 $\int \psi_1^* \psi'_2 d\tau = 0$，即 $\int \psi_1^* \psi_2 d\tau + C = 0$，所以 $C = -\int \psi_1^* \psi_2 d\tau$。

现在 $$C = -\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = -\frac{1}{6}\int (2a - b - c)(2b - c - a)d\tau =$$

$$-\frac{1}{6}\int (c^2 - 2a^2 - 2b^2)d\tau = \frac{1}{2}$$

因为 a, b, c 都是正交归一化的波函数，这样我们得到

$$\psi'_2 = \sqrt{\frac{1}{6}}(2b - c - a) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{6}}(2a - b - c) = \sqrt{\frac{1}{6}}\cdot\frac{3}{2}(b - c)$$

归一化后得到

$$\psi'_2(E) = \sqrt{\frac{1}{2}}(b - c) = \pi_2$$

这与前述的结果完全一致。

3. 直积

对于多电子体系，我们常用单电子波函数的乘积来表示体系整体的波函数[哈特利(Hatree)近似]，与此联系的一个问题如下：

若函数集合 $\{\psi_i\}(i = 1,2,\cdots,m)$ 构成第 p 个不可约表示的基。函数集合 $\{\phi_j\}(j = 1,2,\cdots,n)$ 构成第 q 个不可约表示的基。

即

$$R\psi_k = \sum_{i=1}^{m} \Gamma^{(p)}(R)_{ik}\psi_i \tag{3.4.29}$$

$$R\phi_l = \sum_{j=1}^{n} \Gamma^{(q)}(R)_{jl}\phi_j \tag{3.4.30}$$

下面要问，函数集合$\{\psi_k\phi_l\}$（总共有 $m\times n$ 个函数）是否也构成该群表示的基，什么是它的特征标？

$$R(\psi_k\phi_l)=R\psi_kR\phi_l=\sum_{i=1}^{m}\Gamma^{(p)}(R)_{ik}\psi_i\sum_{j=1}^{n}\Gamma^{(q)}(R)_{jl}\phi_j=$$

$$\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}\Gamma^{(p)}(R)_{ik}\Gamma^{(q)}(R)_{jl}(\psi_i\phi_j)=$$

$$\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}\Gamma^{(p\otimes q)}(R)_{ij,kl}(\psi_i\phi_j) \tag{3.4.31}$$

函数集合$\{\psi_k\phi_l\}$称为集合$\{\psi_k\}$和集合$\{\phi_l\}$的直积，式(3.4.31)说明它们也组成群表示的基，其表示矩阵称为矩阵的直积。它的矩阵元为

$$\Gamma^{(p\otimes q)}(R)_{ij,kl}=\Gamma^{(p)}(R)_{ik}\Gamma^{(q)}(R)_{jl}$$

矩阵的直积和矩阵的乘法不同，如

$$\boldsymbol{A}=\begin{bmatrix}a_{11}&\cdots&a_{1n}\\ \vdots& &\vdots\\ a_{n1}&\cdots&a_{nn}\end{bmatrix}\qquad \boldsymbol{B}=\begin{bmatrix}b_{11}&\cdots&b_{1m}\\ \vdots& &\vdots\\ b_{m1}&\cdots&b_{mm}\end{bmatrix}$$

$\boldsymbol{A}$和$\boldsymbol{B}$的直积

$$\boldsymbol{A}\otimes\boldsymbol{B}=\boldsymbol{C}$$

$$\boldsymbol{C}=\begin{bmatrix}a_{11}\boldsymbol{B}&\cdots&a_{1n}\boldsymbol{B}\\ \vdots& &\vdots\\ a_{n1}\boldsymbol{B}&\cdots&a_{nn}\boldsymbol{B}\end{bmatrix}$$

$\boldsymbol{C}$是$m\times n$行$m\times n$列的矩阵。这里m和n可以不同，而对于矩阵的乘法来说，若$m\neq n$，则A和B的乘法是无定义的。

下面介绍有关直积的几个定理：

(1) 直积表示的特征标等于单个函数集合作为基表示的特征标的乘积。

$$\chi_{\Gamma}{}^{(p\otimes q)}(R)=\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}\Gamma^{(p\otimes q)}(R)_{ij,ij}=\sum_{i=1}^{m}\Gamma^{(p)}(R)_{ii}\sum_{j=1}^{n}\Gamma^{(q)}(R)_{jj}=$$

$$\chi_{\Gamma}{}^{(p)}(R)\chi_{\Gamma}{}^{(q)}(R) \tag{3.4.32}$$

下表列出基、表示、特征标三者之间的关系

基	表示	特征标
f_A	Γ_A	χ_A
f_B	Γ_B	χ_B
f_Af_B	$\Gamma_A\otimes\Gamma_B$	$\chi_A\chi_B$

表3.3是C_{4v}群的不可约表示和它们的一部分直积。

表 3.3　C_{4v} 群的不可约表示和它们的一部分直积

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	1	-1	1	-1
B_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-2	0	0	0
A_1A_2	1	1	1	-1	-1
B_1E	2	-2	0	0	0
A_1EB_2	2	-2	0	0	0
E^2	4	4	0	0	0
A^2	1	1	1	1	1

显然,关于两个表示的直积有关的定理可以推广到多个表示的直积。

一般说来,两个或多个不可约表示的直积是可约表示(但也不一定),我们可以用上节介绍的定理(3.3.7) 约化。如表 3.3 中

$$E^2 = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$$

$$A_1A_2 = A_2 \qquad B_1E = E \qquad A_2^2 = A_1$$

从上例中可以看出,$A_2^2 = A_1$,E^2 包含 A_1,这是一个一般性的结论,可表述为定理 2。

(2) 只有当不可约表示 Γ_A 等于不可约表示 Γ_B 时,直积表示 Γ_{AB} 中才包含全对称表示 A_1。

证明　由上节定理(3.3.7) 可知,Γ_i 出现在可约表示 Γ_{AB} 中的次数 a_i 由

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_R \chi_{AB}(R)\chi_i(R)$$

给出,若 a_1 和 χ_1 对应于全对称表示 A_1。由于所有的 $\chi_1(R)$ 都等于 1。我们得到

$$a_1 = \frac{1}{h}\sum_R \chi_{AB}(R) \tag{3.4.33}$$

但由(3.4.32) 可知

$$\chi_{AB}(R) = \chi_A(R)\chi_B(R) \tag{3.4.34}$$

由上节定理(3.3.5′) 可知

$$\frac{1}{h}\sum_R \chi_A(R)\chi_B(R) = \delta_{AB}$$

所以

$$a_1 = \delta_{AB}$$

可见当 A 与 B 不同时,$a_1 = 0$。　　证毕

由此我们还可以看到,当 A_1 出现时($A = B$),它总共只出现一次,因为 $a_1 = 1$。

(3) 两个不等价不可约表示的基正交,即

$$\int f_A f_B \mathrm{d}\tau = 0$$

若f_A为不可约表示Γ_A的基,f_B为不可约表示Γ_B的基。

对这个定理,我们作如下的说明,设$F = f_A f_B$,若$\int F\mathrm{d}\tau \neq 0$,则$F$一定是全对称表示$A_1$的基,或者是一个包含$A_1$的可约表示的基。现在来证明这一点,设

$$\int F\mathrm{d}\tau = C$$

若F是反对称表示A_2的基,则

$$S\int F\mathrm{d}\tau = SC = C \qquad (S \text{ 为点群中某一对称操作})$$

另一方面

$$S\int F\mathrm{d}\tau = \int (SF)\mathrm{d}\tau = \int (-F)\mathrm{d}\tau = -\int F\mathrm{d}\tau = -C$$

于是$C = -C$,所以$C = 0$

$$\int F\mathrm{d}\tau = 0$$

只有F是全对称表示A_1的基时

$$S\int F\mathrm{d}\tau = \int (SF)\mathrm{d}\tau = \int F\mathrm{d}\tau = C$$

$$S\int F\mathrm{d}\tau = SC = C \qquad C \equiv C$$

故C可以不等于0。又由定理2,欲使F是A_1的基或是一个包含A_1的可约表示的基,则Γ_A必须等于Γ_B。由此可见若$\Gamma_A \neq \Gamma_B$,则

$$\int f_A f_B \mathrm{d}\tau = 0$$

这个定理在量子力学中有很重要的作用,因为在量子力学中经常出现这样的矩阵元

$$\int \psi_i \hat{H} \psi_j \mathrm{d}\tau$$

哈密顿算符$\hat{H}$代表分子的能量。我们知道,对称操作R作用的结果,分子的能量不变。因此$\hat{H}$属于全对称表示。整个积分因子$\psi_i \hat{H} \psi_j$的对称性完全由ψ_i和ψ_j决定。由上述定理可知,只有当ψ_i和ψ_j属于同一个不可约表示时,这个直积表示中才能出现全对称表示,$\int \psi_i \hat{H} \psi_j \mathrm{d}\tau$才可能不为0。

下面通过两个例子来说明这个定理的应用。

H_2O分子属于C_{2v}群,有四个对称操作:E, C_2, $\sigma_v(xz)$, $\sigma_v'(yz)$。当ψ表示氧的2p$_y$轨道时

$$E\psi_{O2p_y} = 1\psi_{O2p_y}$$

$$C_2\psi_{O2p_y} = -1\psi_{O2p_y}$$

$$\sigma_v\psi_{O2p_y} = -1\psi_{O2p_y}$$

$$\sigma_v'\psi_{O2p_y} = 1\psi_{O2p_y}$$

可知 ψ_{O2p_y} 属于 B_2。类似的分析可知，ψ_{O2p_x} 属于 B_1，ψ_{O2p_z} 属于 A_1。

这样，由于 $\hat{H}$ 属于全对称表示，所以由前面的定理可知

$$\int \psi_{O2p_y} \hat{H} \psi_{O2p_x} = 0$$

$$\int \psi_{O2p_y} \hat{H} \psi_{O2p_z} = 0$$

$$\int \psi_{O2p_x} \hat{H} \psi_{O2p_z} = 0$$

$$\vdots$$

BF_3 分子，考虑其价轨道，即每个原子的 2s 和 2p 轨道，共 16 个，即

s^B（表示 B 原子的 2s 轨道）

p_x^B, p_y^B, p_z^B

$s^{F_1}, p_x^{F_1}, p_y^{F_1}, p_z^{F_1}$

$s^{F_2}, p_x^{F_2}, p_y^{F_2}, p_z^{F_2}$

$s^{F_3}, p_x^{F_3}, p_y^{F_3}, p_z^{F_3}$

我们知道 BF_3 是平面三角形分子，B 位于三角形的中心，故属于 D_{3h}。和以前一样，我们规定 x 轴为键轴方向，故 s 和 p_x 轨道组成 σ 键。p_y 和 p_z 轨道组成 π 键。其中 p_z 轨道组成的 π 轨道垂直于分子平面，用 $\perp p_\pi$ 表示，p_y 轨道组成的 π 轨道平行于分子平面，用 $/\!/ p_\pi$ 表示。

对中心 B 原子的价轨道，我们求得其对称性质（即是哪一个不可约表示的基）为

$$s^B \in A_1'$$

$$p_z^B \in A_2''$$

$$p_x^B, p_y^B \in E'$$

对配位体来说，有以下四种情况：

(1) $s^{F_1} s^{F_2} s^{F_3}$（$s\sigma$ 轨道）　　$\Gamma_{s\sigma} = A_1' + E'$

(2) $p_x^{F_1} p_x^{F_2} p_x^{F_3}$（$p\sigma$ 轨道）　　$\Gamma_{p\sigma} = A_1' + E'$

(3) $p_y^{F_1} p_y^{F_2} p_y^{F_3}$（$/\!/ p\pi$ 轨道）　　$\Gamma_{/\!/p\pi} = A_2' + E'$

(4) $p_z^{F_1} p_z^{F_2} p_z^{F_3}$（$\perp p\pi$ 轨道）　　$\Gamma_{\perp p\pi} = A_2'' + E''$

用投影算符方法可以构成对称性匹配的函数。运用 C_{3v} 的子群 C_3 更方便一些，其结果为

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$$

$$\psi_{Ea} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$$

$$\psi_{Eb} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

其中 A 代表 A_1'、A_2' 或 A_2''。E 代表 E' 或 E''。ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 代表氟原子上相应原于轨道的集合。即在上述(1) ~ (4) 四种情况下，其对称性匹配函数都有相似的形式。

由此可见，原来的 16 × 16 的久期行列式可以分解成以下几块：

A_1' 块(3 × 3)：$s^B, \psi_A^{s\sigma}, \psi_A^{p\sigma}$

$$\begin{vmatrix} Hs^B, s^B - E & Hs^B, s\sigma & Hs^B, p\sigma \\ Hs^B, s\sigma & Hs\sigma, s\sigma - E & Hs\sigma, p\sigma \\ Hs^B, p\sigma & Hs\sigma, p\sigma & Hp\sigma, p\sigma - E \end{vmatrix}$$

A_2' 块(1 × 1)：$\psi_A^{/\!/p\pi}$

$$| H_{/\!/p^{\pi}/\!/p\pi} - E |$$

A_2'' 块(2 × 2)：$\psi_A^{\perp p\pi}, p_z^B$

$$\begin{vmatrix} H_{p_z^B, p_z^B} - E & H_{p_z^B, \perp p\pi} \\ H_{p_z^B, \perp p\pi} & H_{\perp p\pi \perp p\pi} - E \end{vmatrix}$$

两个 E' 块(4 × 4)：$\psi_{Ea}^{s\sigma}, \psi_{Ea}^{p\sigma}, \psi_{Ea}^{/\!/p\pi}, p_x^B$

$\psi_{Eb}^{s\sigma}, \psi_{Eb}^{p\sigma}, \psi_{Eb}^{/\!/p\pi}, p_y^B$

$$\begin{vmatrix} H_{p_x^B, p_x^B} - E & H_{p_x^B, s\sigma} & H_{p_x^B, p\sigma} & H_{p_x^B, /\!/p\pi} \\ H_{p_x^B, s\sigma} & H_{s\sigma, s\sigma} - E & H_{s\sigma, p\sigma} & H_{s\sigma, /\!/p\pi} \\ H_{p_x^B, p\sigma} & H_{s\sigma, p\sigma} & H_{p\sigma, p\sigma} - E & H_{p\sigma, /\!/p\pi} \\ H_{p_x^B, /\!/p\pi} & H_{p\sigma, /\!/p\pi} & H_{p\sigma, /\!/p\pi} & H_{/\!/p\pi, /\!/p\pi} - E \end{vmatrix}$$

两个 E'' 块(1 × 1)：$\psi_{Ea}^{\perp p\pi}$

$\psi_{Eb}^{\perp p\pi}$

$$| H_{\perp p\pi, \perp p\pi} - E |$$

这样总共只要计算21个不同的矩阵元。而原来要计算$(16^2 + 16)/2 = 136$个矩阵元，可见工作量大大减少了。

习　　题

1. 下列集合对于乘法而言是否构成一个群?为什么?

(1) $\{0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots, \pm n, \cdots$ 至无穷大$\}$

(2) $\{0,1\}$

2. 下列集合对于加法而言是否构成一个群?为什么?

(1) $\{-1,0,+1\}$

(2) {所有大于0的实数}

3. 构成 C_{2h} 群的乘法表。

4. 验证下列三个群同构

C_4：　$\{E, C_4, C_4^2, C_4^3\}$

U_4：　$\{1, -1, i, -i\}$

G：　{↑, ↓, ←, →}

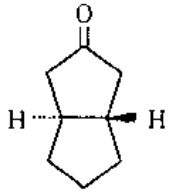
其中 ↑ 为立正，↓ 为向后转，← 为向左转，→ 为向右转。

5. 对 D_{3h} 群的元素进行分类。

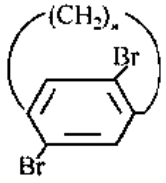
6. 确定下列分子所属点群：

(1) CH_2Cl_2　　(2) 反式 CHCl═CHCl　　(3) 乙烯

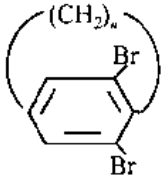
(4) 萘　　(5) 一氯代苯　　(6)



(7)



(8)

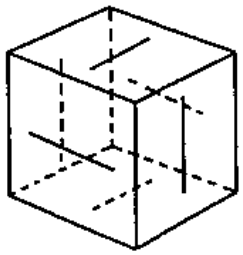


(9) 联苯分子中两个苯环可绕中心的 C—C 键旋转,当两个苯环的平面相互成如下的角度时,各属于什么点群?

(a) 0°　　(b) 90°　　(c) 45°　　(d) 30°

(10) 若新戊烷 $C(CH_3)_4$ 处于这样的旋转构象:每一组甲基的 C—H 键被一组 C—C 键所遮蔽,它属于什么点群?又假定每个甲基基团绕它的 C—C 轴按顺时针方向转动 10°,现在属于什么点群?

(11) 按右图所示的方法横过正立方体的各个表面画一条线,这个立方体属于什么点群?



(12) 若将一个正四面体的六个棱边中,任选两个不相交的棱边改变成另一种颜色,这样它属于什么点群?

7. 将下列 C_{2v} 的可约表示 Γ 分解为不可约表示之和。

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ	5	-1	-3	-1

8. 求反式二氯乙烯以两个氢原子的 1s 轨道作为基的表示的特征标,并将其分解为不可约表示之和。

9. 以甲烷分子中四个氢原于 1s 轨道为基,求该表示的特征标,并将它分解为不可约表示。

10. 将甲烷分子中四个氢原子 1s 轨道组合成对称性匹配的函数。

11. 若

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 2 & 4 \end{bmatrix} \qquad B = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 7 & 8 \end{bmatrix}$$

求 A 和 B 的直接乘积。

12. 写出下列点群以 (x,y,z) 为基的表示矩阵

(1) C_4　　(2) D_{2h}　　(3) D_{4h}　　(4) T_d

第四章　休克尔(Hückel)分子轨道理论

4.1　变分法

设体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征值按由小到大的次序排列为

$$E_0 \leqslant E_1 \leqslant E_2 \cdots \leqslant E_i \leqslant \cdots$$

这里等号表示有简并态存在的情况。属于每个本征值的本征函数为

$$\psi_0, \psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_i, \cdots$$

即可写出 $\hat{H}$ 的一系列本征方程

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \qquad n = 0,1,2,\cdots \tag{4.1.1}$$

为简便起见，我们假定 $\hat{H}$ 的本征值都是分立的。根据厄米算符的本征函数的性质，我们知道，ψ_n 组成完全系。因而，对于任一归一化的波函数 ψ，可以写成

$$\psi = \sum_n C_n\psi_n \tag{4.1.2}$$

体系在 ψ 所描写的状态的能量平均值为

$$\overline{E} = \int \psi^* \hat{H}\psi \mathrm{d}\tau \tag{4.1.3}$$

将式(4.1.2)代入式(4.1.3)，得

$$\begin{aligned}\overline{E} &= \int \sum_m C_m^* \psi_m^* \hat{H} \sum_n C_n\psi_n \mathrm{d}\tau = \sum_m \sum_n C_m^* C_n \int \psi_m^* \hat{H}\psi_n \mathrm{d}\tau = \\ &\sum_m \sum_n C_m^* C_n E_n \int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}\tau = \sum_m \sum_n C_m^* C_n E_n \delta_{mn} = \\ &\sum_n |C_n|^2 E_n\end{aligned} \tag{4.1.4}$$

以 E_0 表示体系基态的能量，则 $E_0 \leqslant E_n (n = 1,2,\cdots)$。若将式(4.1.4)中的 E_n 都用 E_0 代替，则下面的不等式显然成立

$$\overline{E} \geqslant E_0 \sum |C_n|^2 \tag{4.1.5}$$

$|C_n|^2$ 是体系处于 ψ_n 态的几率，由于 ψ 是归一化的，所以 $\sum_n |C_n|^2 = 1$。于是式(4.1.5)变为

$$\overline{E} \geqslant E_0$$

将式(4.1.3)代入上式，得

$$\int \psi^* \hat{H}\psi \mathrm{d}\tau \geqslant E_0 \tag{4.1.6}$$

如果波函数 ψ 没有归一化，则能量平均值公式为

$$\overline{E} = \frac{\int \psi^* \hat{H}\psi \mathrm{d}\tau}{\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau} \tag{4.1.3'}$$

从而式(4.1.6)应改写为

$$\frac{\int \psi^* \hat{H} \psi \mathrm{d}\tau}{\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau} \geqslant E_0 \tag{4.1.7}$$

(4.1.6)和(4.1.7)两式中的等号只有当波函数 ψ 就是体系的基态波函数 ψ_0 时才成立。可见,用一个任意波函数算出的算符 $\hat{H}$ 的平均值往往是要大于体系基态的能量 E_0 值。如果我们选取很多不同的 Φ(Φ 称为尝试波函数,它可以是任意的,但必须满足波函数的三个自然条件,即是连续、单值和有限的),用它们计算出 $\hat{H}$ 的平均值,则这些平均值中最小的一个最接近 E_0,相应的波函数也最接近于 ψ_0。这就是变分法的理论基础。

用变分法求体系的基态能量和波函数的实际步骤是:先选取一个含有参量 λ(参量可以是一个,也可以是很多个)的尝试波函数 $\Phi(\lambda)$,将它代入式(4.1.3)或式(4.1.3′),计算出 $\hat{H}$ 的平均值,它是 λ 的函数,用 $\overline{E}(\lambda)$ 表示,然后将 $\overline{E}(\lambda)$ 对 λ 求极小值,由此定出 λ,求出相应的 $\overline{E}(\lambda)$ 和 $\Phi(\lambda)$ 即为体系近似的基态能量和波函数。

在应用变分法解决问题时,尝试波函数选得是否适当,对于计算结果有决定的意义。尝试波函数的选法并没有固定的原则,一般是根据对这一问题的性质的了解和考虑物理条件而选取的。在解决量子化学的问题时,常用一组已知的波函数(例如原子轨道波函数)的线性组合作为尝试波函数,其中每一项的系数就是变分参量。这种方法叫线性变分法。下面介绍线性变分法的一般原理和计算过程。

设 $\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_k$ 是已知的一组波函数,它们不一定是互相正交的。以这些函数的线性组合

$$\Phi = \sum_{n=1}^{k} a_n \phi_n \tag{4.1.8}$$

作为尝试波函数,a_n 是变分参量,它们由 $\hat{H}$ 在 Φ 态中的平均值为最小的条件来确定。

将式(4.1.8)代入式(4.1.3′),得到体系在 Φ 态的平均能量为

$$\overline{E} = \frac{\int \sum_{m=1}^{k} a_m^* \phi_m^* \hat{H} \sum_{n=1}^{k} a_n \phi_n \mathrm{d}\tau}{\int \sum_{m=1}^{k} a_m^* \phi_m^* \sum_{n=1}^{k} a_n \phi_n \mathrm{d}\tau} = \frac{\sum_{m=1}^{k} \sum_{n=1}^{k} a_m^* a_n \int \phi_m^* \hat{H} \phi_n \mathrm{d}\tau}{\sum_{m=1}^{k} \sum_{n=1}^{k} a_m^* a_n \int \phi_m^* \phi_n \mathrm{d}\tau} \tag{4.1.9}$$

为简便起见,我们令

$$H_{mn} = \int \phi_m^* \hat{H} \phi_n \mathrm{d}\tau$$

$$S_{mn} = \int \phi_m^* \phi_n \mathrm{d}\tau$$

于是式(4.1.9)可写为

$$\overline{E} \sum_{m=1}^{k} \sum_{n=1}^{k} a_m^* a_n S_{mn} = \sum_{m=1}^{k} \sum_{n=1}^{k} a_m^* a_n H_{mn} \tag{4.1.10}$$

$\overline{E}$ 取极小值的条件是

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial a_m^*} = 0 \qquad m = 1, 2, \cdots, k \tag{4.1.11}$$

将式(4.1.10)两边对 a_m^* 求偏微商,并注意到式(4.1.11),即得

$$E\sum_{n=1}^{k} a_n S_{mn} = \sum_{n=1}^{k} a_n H_{mn} \qquad m = 1,2,\cdots,k$$

或

$$\sum_{n=1}^{k} (H_{mn} - ES_{mn}) a_n = 0 \qquad m = 1,2,\cdots,k \tag{4.1.12}$$

这是个齐次线性方程组。其中 a_n 和 E 都是未知数。由齐次线性方程组的性质可知，a_n 具有不全为 0 的解的条件是它们的系数的行列式为 0，这个系数行列式叫久期行列式，它等于 0 的方程叫做久期方程。即

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1k} - ES_{1k} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2k} - ES_{2k} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{k1} - ES_{k1} & H_{k2} - ES_{k2} & \cdots & H_{kk} - ES_{kk} \end{vmatrix} = 0 \tag{4.1.13}$$

在式(4.1.11)之后我们将该式中的 $\overline{E}$ 改为 E，这是因为通过该式求出的能量平均值，实际上就是基态能量近似值。解这个久期方程可以得到 E 的一组解，其中最小的一个就是体系基态能量的近似值。将这个 E 值代入式(4.1.12)中，并根据波函数的归一化性质，即可求出一组(k 个)a_n 值，将这组 a_n 值代入式(4.1.8)得出的 Φ 就是体系的基态的近似波函数。

应用前述的方法只能求出体系近似的基态能量和基态波函数。如果我们要计算激发态的能量和波函数，也可以用类似的方法求得。例如，我们要计算第一激发态的能量 E_1 和波函数 Φ'，只要选取和基态波函数 ψ_0 正交的波函数 Φ' 作为尝试波函数，由于

$$\Phi' = \sum_n C_n \psi_n \tag{4.1.14}$$

$$\int \psi_0^* \Phi' \mathrm{d}\tau = 0 \tag{4.1.15}$$

将式(4.1.14)代入式(4.1.15)，得

$$\int \psi_0^* \left(\sum_n C_n \psi_n\right) \mathrm{d}\tau = 0$$

而

$$\int \psi_0^* \left(\sum_n C_n \psi_n\right) \mathrm{d}\tau = \int \psi_0^* (C_0\psi_0 + C_1\psi_1 + \cdots + C_n\psi_n + \cdots)\mathrm{d}\tau =$$

$$C_0 \int \psi_0^* \psi_0 \mathrm{d}\tau + C_1 \int \psi_0^* \psi_1 \mathrm{d}\tau + \cdots + C_n \int \psi_0^* \psi_n \mathrm{d}\tau + \cdots = 0$$

所以

$$C_0 = 0$$

因而式(4.1.4)中的求和是从 $n = 1$ 开始，所以

$$\overline{E} = \sum_{n\neq 0} |C_n|^2 E_n \tag{4.1.16}$$

若将式(4.1.16)中的 E_n 都用 E_1 代替，则由于 $E_n \geqslant E_1$，下面的不等式显然成立

$$\overline{E} \geqslant E_1 \sum_{n\neq 0} |C_n|^2$$

而

$$\sum_{n\neq 0} |C_n|^2 = 1$$

所以

$$\overline{E} \geqslant E_1$$

即

$$\int \Phi'^* \hat{H} \Phi' \mathrm{d}\tau \geqslant E_1$$

或
$$\frac{\int \Phi'^{*}\hat{H}\Phi' \mathrm{d}\tau}{\int \Phi'^{*}\Phi' \mathrm{d}\tau} \geqslant E_1$$

于是可以用变分法求出近似的 E_1 和 ψ_1。

这样的方法还可以继续推广，只要选择的尝试波函数与 ψ_0, ψ_1 都是正交的，就可用上述方法求出近似的 E_2 和 ψ_2。依次类推就可以求出任何一个能级的近似能量和波函数。

实际上我们想要选择与 $\psi_0, \psi_1, \cdots$ 正交的尝试波函数并不很容易，因为事先并不知道 $\psi_0, \psi_1, \cdots$ 等波函数。但是当我们采用线性变分法时，由(4.1.13)解出 E 的 k 个根，把它们代入(4.1.12)中得到 k 组系数(a_n)，也就得到了 k 个波函数，这 k 个波函数是互相正交的，它们也就是 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_k$ 的近似波函数，这 k 个 E 的解就是它们的近似能量。

4.2 休克尔分子轨道法

休克尔(Hückel)发展了分子轨道理论，对于研究具有共轭体系分子提供了一种简便的方法，通常称为休克尔分子轨道法或者简称为 HMO 法。

HMO 法的第一个近似是认为分子中各个电子的运动是彼此独立的，分子总体的波函数 Ψ 是各单电子波函数的乘积

$$\Psi = \psi_1\psi_2\cdots\psi_k \tag{4.2.1}$$

而分子的总能量 E 则是各单电子能量之和

$$E = E_1 + E_2 + \cdots + E_k \tag{4.2.2}$$

这里 k 表示分子中的电子数。

HMO 法的第二个近似认为，分子中各单电子波函数(即分子轨道)是原子中各单电子波函数(即原子轨道)的线性组合

$$\psi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + \cdots + a_n\phi_n$$

$\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_n$ 表示原子轨道，它们是已知的。

分子轨道和原子轨道一样，它也是相应的单电子哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征函数

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

分子轨道的哈密顿算符是比较复杂的，例如对于一个包含 A 个原子核和 k 个电子的一般分子，总可以把核看做是固定不动的(这也是一种近似)，于是整个分子体系的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{k}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right) - \sum_{i=1}^{k}\sum_{n=1}^{A}\frac{Z_n e^2}{r_{in}} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum_{j=1}^{k}\frac{e^2}{r_{ij}} \tag{4.2.3}$$

在 HMO 法中，并不去考虑如何求解这个哈密顿算符的本征方程，而是以原子轨道的线性组合作为尝试波函数，用线性变分法来求得近似的分子轨道波函数。

按照线性变分法，如果我们用 k 个原子轨道的线性组合作为尝试波函数，就可以从相应的久期方程式中求出 E 的 k 个解，它们就是 k 个分子轨道的能量 $E_1, E_2, \cdots, E_k$ 的近似值。从这些 E 值又可求出相应的 k 个波函数，即分子轨道，可用 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_k$ 来表示。

$E_1, E_2, \cdots, E_k$ 是单电子能量的可能取值，$\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_k$ 是相应的分子轨道。根据保里原理，每个轨道最多只能容纳两个电子(自旋相反)。又根据能量最低原则，当分子处于基态时，

电子总是尽可能占据最低能级的轨道。这样，我们就可以画出一个能级图，把电子逐个填入这些能级，于是分子中各个电子的能量也就都确定了。用这样的能级图就可以解释分子的一些物理、化学性质。

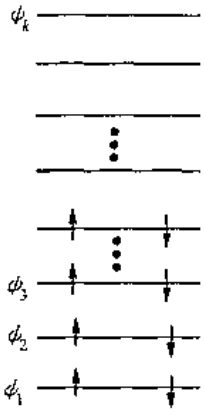


图 4.1　分子轨道能级示意图

休克尔为了使久期行列式简化，采取了更进一步的近似假定，这些近似如下：

(1) 假定分子中任何两个原子轨道之间都不发生重叠，即若 $m \neq n$，则 $S_{mn} = 0$。由于原子轨道是归一化的，所以 $S_{mn} = 1$。这实际上就是假定原子轨道形成正交归一化集合。事实上，相邻成键碳原子的 $2p_z$ 轨道之间的 $S_{mn} \approx 0.25$。然而，考虑了这种非正交性就加重了计算工作，而并不能使计算结果的准确性有明显的提高。

(2) 对于分子中的所有碳原子，H_{mn} 都当做是一个常数，用 α 表示，称为库仑积分。假如我们处理 σ 和 π 两种轨道，则对每种原子轨道应有不同的 α。然而，因为我们假定 σ 键骨架总是固定的，而且只考虑 π 电子，所以就只有一种库仑积分。

(3) 如果两个碳原子 m 和 n 相互成键，则 H_{mn} 是常数，用 β 表示，称为交换积分或共振积分。

(4) 若原子 m 和 n 之间不直接键合，则 $H_{mn} = 0$。这些近似假定使久期方程式具有如下的形式

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E) & \beta_{12} & \beta_{13} & \cdots & \beta_{1k} \\ \beta_{21} & (\alpha - E) & \beta_{23} & & \beta_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \beta_{k1} & \beta_{k2} & \beta_{k3} & \cdots & (\alpha - E) \end{vmatrix} = 0 \tag{4.2.4}$$

式中 β_{mn} 的值，当 m 与 n 两个原子彼此成键时，它就等于 β，否则为 0。

α 和 β 两者均为负值，通常用每摩尔千焦或电子伏特来表示它们(每分子 1 eV 相当于 96.48 kJ · mol^{-1})。负的能量对应于束缚体系的生成。要具体计算 α 和 β 的值，就必须知道 $\hat{H}$ 和 ϕ 的具体形式。由于我们引进了许多近似假定，因此计算 α 和 β 在定量方面并没有多大意义。通常把 α 和 β 看成是由实验确定的参数，而无需认真地计算它们。

为了使久期行列式的形式更为简化，通常令

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta} \tag{4.2.5}$$

这样，对于一个直链的分子，上述的久期方程式为

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & x & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & x \end{vmatrix} = 0$$

下面列举几个计算实例：

(1) 乙烯。假定基于碳原子的 sp^2 杂化轨道的 σ 键的骨架已经确立了。对于 π 电子，我们

有

$$\psi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2$$

根据它的分子结构中碳链形式



久期方程式可写为

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

由此式可以解出

$$x = \pm 1$$

即

$$E = \alpha \mp \beta$$

把这些数值代入式(4.1.12),即可求出 a_1 与 a_2。

由 $E = \alpha - \beta$ 得

$$[H_{11} - (\alpha - \beta)S_{11}]a_1 + [H_{12} - (\alpha - \beta)S_{12}]a_2 = 0$$
$$[H_{21} - (\alpha - \beta)S_{21}]a_1 + [H_{22} - (\alpha - \beta)S_{22}]a_2 = 0$$

由于 $H_{11} = H_{22} = \alpha, H_{21} = H_{12} = \beta, S_{11} = S_{22} = 1, S_{21} = S_{12} = 0$。从上面两个式子均可得出

$$\beta(a_1 + a_2) = 0$$

因此

$$a_1 = -a_2$$

根据归一化条件,容易得出

$$a_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \qquad a_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

即能量为 $\alpha - \beta$ 的分子轨道波函数为

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

由同样的方法可以得到能量为 $\alpha + \beta$ 的分子轨道波函数为

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

因此我们得到能级图

$E = \alpha - \beta$ ——————— $\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$

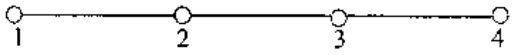
$E = \alpha$ ·····

$E = \alpha + \beta$ ———↓↑——— $\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$

(2) 丁二烯。为简单起见,我们假定所有的 C—C 键是等长的,每个碳原子有一个未杂化的 $2p_z$ 轨道,它们组成分子轨道

$$\psi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + a_3\phi_3 + a_4\phi_4$$

根据它的分子结构中碳链骨架的形式



写出下面的久期方程式

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

把上式展开

$$x\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

即

$$x^2 = \frac{1}{2}(3 \pm \sqrt{5})$$

$$x = \pm\sqrt{\frac{1}{2}(3 \pm \sqrt{5})} = \pm 1.618, \pm 0.618$$

由此可以得出四个能级的能量为

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta$$
$$E_2 = \alpha + 0.618\beta$$
$$E_3 = \alpha - 0.618\beta$$
$$E_4 = \alpha - 1.618\beta$$

然后由这些能量值即可求出每个原子轨道前面的系数 a_1, a_2, a_3, a_4。我们按照 HMO 法的近似假定和 x 的定义，把式(4.1.12) 简化，得到下列的方程组

$$\begin{cases} a_1 x + a_2 = 0 \\ a_1 + a_2 x + a_3 = 0 \\ a_2 + a_3 x + a_4 = 0 \\ a_3 + a_4 x = 0 \end{cases} \tag{4.2.6}$$

由这个方程组，再加上归一化条件

$$a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2 = 1$$

就可以由 x 值计算出相应的 a_1, a_2, a_3, a_4 的值。现将计算结果列于下表中。

x	a_1	a_2	a_3	a_4
- 1.618	0.371 7	0.601 5	0.601 5	0.371 7
- 0.618	0.601 5	0.371 7	- 0.371 7	- 0.601 5
0.618	0.601 5	- 0.371 7	- 0.371 7	0.601 5
1.618	0.371 7	- 0.601 5	0.601 5	- 0.371 7

于是我们可以画出丁二烯的四个π分子轨道的图形。图中把各$2p_z$轨道的大小画成与它们相应的系数的绝对值成比例，各$2p_z$轨道的上半部分的符号与它们相应的系数的符号一致。相应的能级图画在它们的右边：

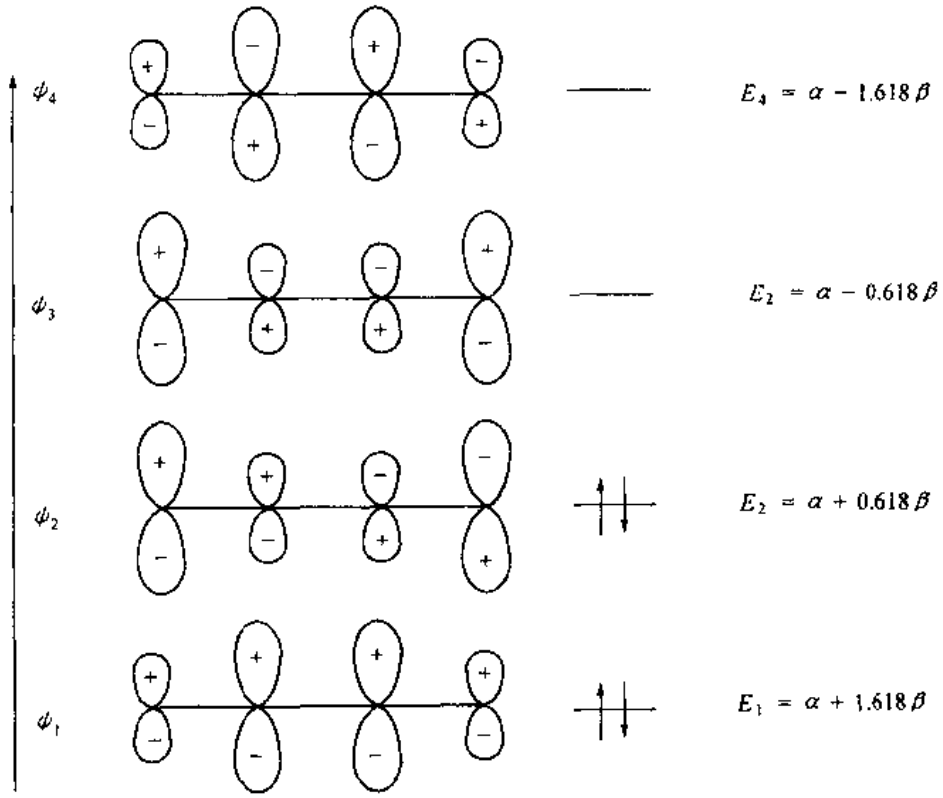


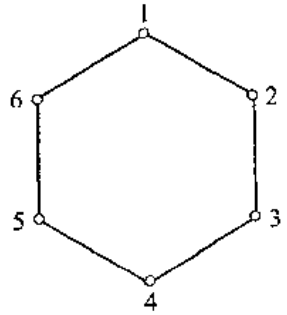
图 4.2　丁二烯的分子轨道和能级

从图中可以看出，这四个分子轨道 ψ_1、ψ_2、ψ_3、ψ_4 的节面数依次增多。节面越多的轨道，其能量越高。

当分子处于基态时，四个电子占据成键轨道 ψ_1 和 ψ_2（图 4.2）。由此可以计算丁二烯分子中大π键的键能为

$$4\alpha - (2E_1 + 2E_2) = -4.472\beta$$

当把丁二烯的π键看成两个类似乙烯的π键时，键能则为 -4β，可见由于大π键的形成，产生了额外的稳定化能量为 -0.472β，这种能量称为共轭能或非定域能，它是由于电子的运动区域扩大而引起的能量降低。以上是指π电子的整体而言，即丁二烯的热稳定性要比乙烯好，但就个别电子来讲，乙烯的π电子是处在能级 $E = \alpha + \beta$ 的轨道中，与丁二烯π电子的两个能级 E_1 和 E_2 比较，$E_1 < E < E_2$，即丁二烯的大π键中有2个电子的能量要比乙烯的π电子能量高，也就是比较活泼，所以丁二烯的加成反应活性和π络合活性都比乙烯强。



(3) 苯：根据苯的结构，我们可以写出它的大π键分子轨道波函数为

$$\psi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + a_3\phi_3 + a_4\phi_4 + a_5\phi_5 + a_6\phi_6 = \sum_{i=1}^{6} a_i\phi_i$$

ϕ_i 代表每个碳原子上的 $2p_z$ 轨道，a_i 是待定系数，它们服从下面的方程组

$$\begin{aligned}
(\alpha - E)a_1 + \beta a_2 + \beta a_6 &= 0\\
\beta a_1 + (\alpha - E)a_2 + \beta a_3 &= 0\\
\beta a_2 + (\alpha - E)a_3 + \beta a_4 &= 0\\
\beta a_3 + (\alpha - E)a_4 + \beta a_5 &= 0\\
\beta a_4 + (\alpha - E)a_5 + \beta a_6 &= 0\\
\beta a_1 + \beta a_5 + (\alpha - E)a_6 &= 0
\end{aligned}$$

或者简化为下列的方程组

$$\begin{cases}
xa_1 + a_2 + a_6 = 0\\
a_1 + xa_2 + a_3 = 0\\
a_2 + xa_3 + a_4 = 0\\
a_3 + xa_4 + a_5 = 0\\
a_4 + xa_5 + a_6 = 0\\
a_1 + a_5 + xa_6 = 0
\end{cases} \tag{4.2.7}$$

久期方程式为

$$\begin{vmatrix}
x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1\\
1 & x & 1 & 0 & 0 & 0\\
0 & 1 & x & 1 & 0 & 0\\
0 & 0 & 1 & x & 1 & 0\\
0 & 0 & 0 & 1 & x & 1\\
1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x
\end{vmatrix} = 0$$

展开这个行列式，最后可以得到一个 x 的六次方程式

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

为解这个方程，令 $W = x^2$，于是

$$W^3 - 6W^2 + 9W - 4 = 0$$

它可以分解因式，得

$$(W - 4)(W - 1)^2 = 0$$

于是可以求出 x 的六个根(其中有两对重根)

$$x_1 = -2,\ x_2 = -1,\ x_3 = -1,\ x_4 = +1$$
$$x_5 = +1,\ x_6 = +2$$

由此得出六个分子轨道的能量为

$$E_1 = \alpha + 2\beta \qquad E_2 = \alpha + \beta \qquad E_3 = \alpha + \beta$$
$$E_4 = \alpha - \beta \qquad E_5 = \alpha - \beta \qquad E_6 = \alpha - 2\beta$$

由于 β 是负值，因而最低能级的能量是 $\alpha + 2\beta$，最高能级的能量是 $\alpha - 2\beta$。

现在要确定相应于每一能级的分子轨道，将每一个能量值代入方程组(4.1.12)，或者用前面求得的 x 值代入方程组(4.2.7)，再根据归一化条件得出的方程式

$$a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2 + a_5^2 + a_6^2 = 1$$

即可求出所有的分子轨道波函数。现将求得的结果和每一轨道的能量列于下表中。

能　量	分　子　轨　道
$E_1 = \alpha + 2\beta$	$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$
$E_2 = \alpha + \beta$	$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$
$E_3 = \alpha + \beta$	$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$
$E_4 = \alpha - \beta$	$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$
$E_5 = \alpha - \beta$	$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$
$E_6 = \alpha - 2\beta$	$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$

下面用图解法表示这六种分子轨道(图 4.3),虚线表示波函数的节面。

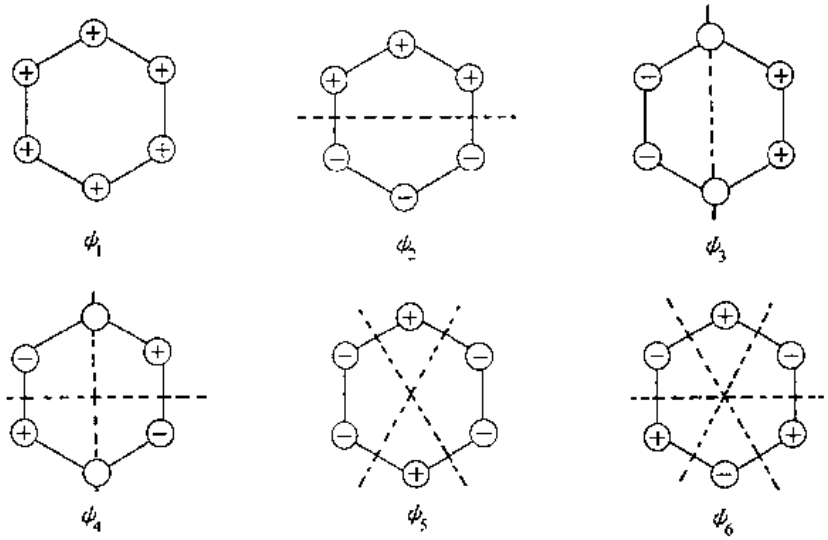


图 4.3　苯的分子轨道

相应的能级图为

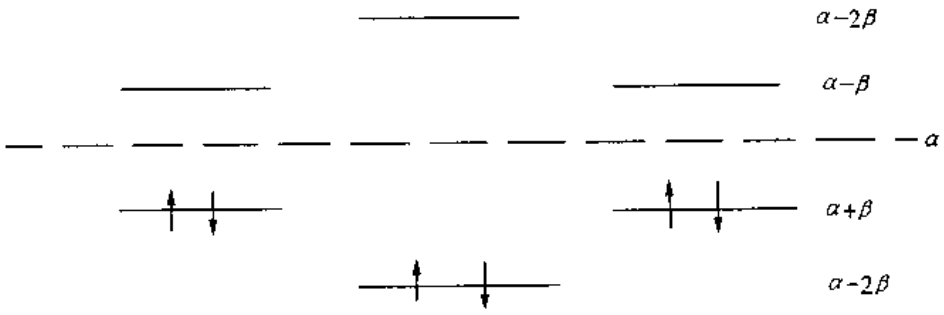


图 4.4　苯的分子轨道能级图

当苯分子处于基态时，六个π电子填入三个成键轨道，六个π电子的总能量是$6\alpha + 8\beta$，与三个乙烯双键体系相比可知非定域能(共轭能)是$2|\beta|$，这是一个很大的数值，苯环的高度稳定性即由此而来。

4.3 对称性与群论的应用

对于具有某些对称性的分子，可以利用它们的对称性，使休克尔分子轨道法的计算大为简化。

丁二烯的两种较稳定的构象(顺式和反式)都具有对称的结构

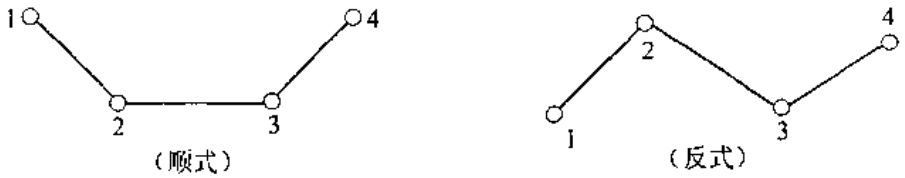


图 4.5 丁二烯的两种较稳定的构象示意图

顺式丁二烯分子有一个对称面，它穿过2,3碳原子之间的键的中点并垂直于这个键。原子1和4是镜像关系，原子2和3也是同样的关系。反式丁二烯分子有一个二重轴，它穿过2和3碳原子之间的键的中点并垂直于分子所在的平面。绕这个轴旋转180°，原子1和4交换了位置，原子2和3也同时交换了位置。

我们注意到无论哪种结构都可以通过对称操作使原子1和4交换位置，原子2和3也同时交换位置。我们把分子轨道写成原子轨道的线性组合

$$\psi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + a_3\phi_3 + a_4\phi_4$$

原子1和4的可交换性说明相应的原子轨道ϕ_1和ϕ_4也是可交换的，同理ϕ_2和ϕ_3也是可交换的。于是我们可以考虑下面两种情况：

(1) $a_1 = a_4, a_2 = a_3$，即

$$\psi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + a_2\phi_3 + a_1\phi_4 \tag{4.3.1}$$

若将ϕ_1与ϕ_4交换，ϕ_2与ϕ_3交换，则结果是同一个表示式

$$\psi' = a_1\phi_4 + a_2\phi_3 + a_2\phi_2 + a_1\phi_1 = \psi$$

即分子轨道没有发生变化。

(2) $a_1 = -a_4, a_2 = -a_3$，即

$$\psi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2 - a_2\phi_3 - a_1\phi_4 \tag{4.3.2}$$

经过交换原子轨道以后，得

$$\psi' = a_1\phi_4 + a_2\phi_3 - a_2\phi_2 - a_1\phi_1 = -\psi$$

即分子轨道波函数的符号改变了。但由于电子云密度分布是由波函数的平方决定的，所以交换原子轨道以后，电子云密度分布并没有改变。我们把式(4.3.1)表示的波函数称为对称波函数，式(4.3.2)表示的波函数称为反对称波函数。如果我们假定在上述两种情况中各个系数之间的关系能代表丁二烯分子轨道的情况，那么前面介绍过的计算方法就可以简化。如前所述，我们按照HMO法得到丁二烯分子轨道中各个系数服从的方程组是

$$\begin{cases} a_1 x + a_2 = 0 \\ a_1 + a_2 x + a_3 = 0 \\ a_2 + a_3 x + a_4 = 0 \\ a_3 + a_4 x = 0 \end{cases} \tag{4.3.3}$$

如果引入 $a_1 = a_4$ 和 $a_2 = a_3$，则这四个方程就变为两个独立的方程

$$\begin{cases} a_1 x + a_2 = 0 \\ a_1 + a_2(x+1) = 0 \end{cases} \tag{4.3.4}$$

久期方程式简化为下面的形式

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0$$

展开得

$$x^2 + x - 1 = 0$$

$$x = \frac{1}{2}(-1 \pm \sqrt{5}) = -1.618, 0.618$$

将这两个 x 值代入方程组(4.3.4)，就得到

$$a_2 = 1.618a_1 \quad 和 \quad a_2 = -0.618a_1$$

由 $a_2 = 1.618a_1$，并利用归一化条件，可得

$$a_1 = a_4 = 0.371\,7$$

$$a_2 = a_3 = 0.601\,5$$

由 $a_2 = -0.618a_1$，并利用归一化条件，可得

$$a_1 = a_4 = 0.601\,5$$

$$a_2 = a_3 = -0.371\,7$$

其次，再由 $a_1 = -a_4$ 和 $a_2 = -a_3$，式(4.3.3)简化为

$$\begin{cases} a_1 x + a_2 = 0 \\ a_1 + a_2(x-1) = 0 \end{cases} \tag{4.3.5}$$

久期方程式为

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0$$

$$x^2 - x - 1 = 0$$

$$x = 1.618, -0.618$$

由此得出两组系数为

$$a_1 = 0.371\,7 \qquad a_4 = -0.371\,7$$

$$a_2 = -0.601\,5 \qquad a_3 = 0.601\,5$$

和

$$a_1 = 0.601\,5 \qquad a_4 = -0.601\,5$$

$$a_2 = 0.371\,7 \qquad a_3 = -0.371\,7$$

所有结果都和前面那样由四阶行列式求出的结果是一致的。

我们再来看如何利用苯分子的对称性来求出它的分子轨道波函数。如图 4.6 所示。选择两个轴 x 和 y。考虑一个平面(x 平面)，它包括 x 轴并垂直于苯环所在的平面。原子 1 和 4 对

于 x 平面是镜像关系，原子2和3，6和5是另外两对镜像关系。另一个平面（y 平面）是包括 y 轴并与苯环垂直的平面，显然原子6和2，5和3对于 y 平面是两对镜像关系。

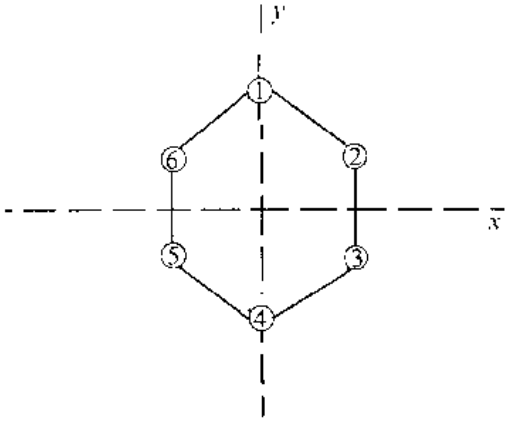


图 4.6　苯分子的对称性

和前面讨论丁二烯的情况一样，我们可以把分子轨道中的系数选择为满足对称条件或反对称条件的。为此，现在用 S_x 表示对 x 平面对称的轨道，A_x 表示对于 x 平面反对的轨道，S_y 表示对 y 平面对称的轨道，A_y 表示对 y 平面反对称的轨道。

归纳起来，在系数之间可以根据不同的对称性写出下面的关系

S_x: $a_1 = a_4$, $a_2 = a_3$, $a_5 = a_6$

A_x: $a_1 = -a_4$, $a_2 = -a_3$, $a_5 = -a_6$

S_y: $a_2 = a_6$, $a_3 = a_5$

A_y: $a_1 = -a_1 = 0$, $a_2 = -a_6$, $a_3 = -a_5$, $a_4 = -a_4 = 0$

对于平面 x 的对称性是与平面 y 无关的，且对于 x 和 y 两个平面的对称条件是同时存在的。由这些因素可以给出以下的关系

S_xS_y: $a_1 = a_4$, $a_2 = a_3 = a_5 = a_6$

S_xA_y: $a_1 = a_4 = 0$, $a_2 = a_3 = -a_5 = -a_6$

A_xS_y: $a_1 = -a_4$, $a_2 = -a_3 = -a_5 = a_6$

A_xA_y: $a_1 = a_4 = 0$, $a_2 = -a_3 = a_5 = -a_6$

下面我们分别讨论几种不同的对称情况下的分子轨道：

(1) S_xS_y: $a_1 = a_4$, $a_2 = a_3 = a_5 = a_6$。

苯分子轨道中系数所服从的六个方程简化为两个

$$\left.\begin{aligned} a_1x + 2a_2 &= 0 \\ a_1 + a_2(x+1) &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{4.3.6}$$

久期方程式为

$$\begin{vmatrix} x & 2 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0$$

$$x^2 + x - 2 = 0$$

$$x = -2, 1$$

将 $x = -2$ 代入方程组(4.3.6)并根据归一化条件，得出六个系数为

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = a_5 = a_6 = 1/\sqrt{6}$$

即分子轨道为

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

相应的能量为 $E = \alpha + 2\beta$。同样地由 $x = 1$ 求得分子轨道为

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

相应的能量为 $E = \alpha - \beta$。

(2) S_xA_y: $a_1 = a_4 = 0$, $a_2 = a_3 = -a_5 = -a_6$。

由方程组(4.2.7)可以直接得出

$$x + 1 = 0$$
$$x = -1$$

求得分子轨道为

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

相应的能量为 $E = \alpha + \beta$。

(3) A_xS_y: $a_1 = -a_4$, $a_2 = -a_3 = -a_5 = a_6$

方程组(4.2.7)简化为

$$\begin{cases} a_1 x + 2a_2 = 0 \\ a_1 + a_2(x-1) = 0 \end{cases}$$

久期方程式为

$$\begin{vmatrix} x & 2 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0$$
$$x^2 - x - 2 = 0$$
$$x = 2, -1$$

求出两个分子轨道为

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

和

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

相应的能量分别为 $E = \alpha - 2\beta$ 和 $E = \alpha + \beta$。

(4) A_xA_y: $a_1 = a_4 = 0$, $a_2 = -a_3 = a_5 = -a_6$,由方程组(4.2.7)直接可得

$$x - 1 = 0 \qquad x = 1$$

求得分子轨道为

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

相应的能量为 $E = \alpha - \beta$。

这些结果和前节完全一致。

对于具有对称性的分子,运用群论的原理可以使休克尔分子轨道法的计算更为简化。现在先以丁二烯为例,说明如何运用群论的原理来计算分子轨道。

反式丁二烯的点群是 C_{2h},顺式丁二烯的点群是 C_{2v},它们都有一个 C_2 子群。以后我们将进一步说明,在这种情况下,只要把丁二烯当做属于点群 C_2 来处理就可以了。

C_2 群的特征标表是

C_2	E	C_2
A	1	1
B	1	−1

而丁二烯的分子轨道应当按表示 A 或 B 之一那样变换。为了求得正确的分子轨道，我们首先要把原子轨道组合成符合 C_2 群的对称性要求的群轨道，即对称性匹配函数。我们选取原子轨道 $\phi_1,\phi_2,\phi_3,\phi_4$ 作为可约表示的一组基函数，然后求出 C_2 群每个对称操作在这个表示中的特征标。求特征标的方法是将 C_2 群的每一对称操作作用到这一组基函数上面去，看相应子每一个对称操作的表示矩阵是什么?并求出它们的迹，也就是特征标。

$$E\begin{bmatrix}\phi_1\\ \phi_2\\ \phi_3\\ \phi_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\phi_1\\ \phi_2\\ \phi_3\\ \phi_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\phi_1\\ \phi_2\\ \phi_3\\ \phi_4\end{bmatrix}$$

$$C_2\begin{bmatrix}\phi_1\\ \phi_2\\ \phi_3\\ \phi_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\phi_4\\ \phi_3\\ \phi_2\\ \phi_1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0&0&0&1\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\1&0&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\phi_1\\ \phi_2\\ \phi_3\\ \phi_4\end{bmatrix}$$

于是我们可以得出这两个对称操作的特征标

$$\chi(E)=4 \qquad \chi(C_2)=0$$

我们也可以用一种较简便的方法来确定这种特征标。将一个对称操作作用于基函数上，若它使基函数之一不变，那么这个函数对该操作在可约表示中的贡献为 +1。如果对称操作使得一个基函数变为另一个基函数，则它对特征标的贡献为 0。有时还可能遇到这种情况，一个对称操作的作用相当于用 −1 乘某个基函数，这时它对特征标的贡献就是 −1。把所有基函数的贡献加和起来，就得到对称操作的特征标。这个程序可用下表来说明。

基函数 ϕ	$E\phi$	贡 献	$C_2\phi$	贡 献
ϕ_1	ϕ_1	1	ϕ_4	0
ϕ_2	ϕ_2	1	ϕ_3	0
ϕ_3	ϕ_3	1	ϕ_2	0
ϕ_4	ϕ_4	1	ϕ_1	0
	总贡献	4		0

由这样得到的特征标，就可以求出这个可约表示中所包含的各个不可约表示的数目。由

$$a_j=\frac{1}{h}\sum_R\chi_\Gamma(R)\chi_j(R) \tag{4.3.7}$$

于是

$$a_A=\frac{1}{2}(1\times4+1\times0)=2$$

$$a_B=\frac{1}{2}(1\times4-1\times0)=2$$

从而,可约表示是

$$\Gamma = 2A + 2B$$

下面用投影算符的方法来求对称性匹配的函数,即不可约表示的基函数。由

$$\hat{P}^{(j)} = \frac{l_j}{h}\sum_R \chi^{(j)}(R)^* R$$

在这里我们先可不必考虑常数因子 l_j/h,把投影算符作用于 ϕ_1,即

$$\sum_R \chi_A(R) R\phi_1 = \phi_1 + \phi_4$$

$$\sum_R \chi_B(R) R\phi_1 = \phi_1 - \phi_4$$

把投影算符作用于 ϕ_2,即

$$\sum_R \chi_A(R) R\phi_2 = \phi_2 + \phi_3$$

$$\sum_R \chi_B(R) R\phi_2 = \phi_2 - \phi_3$$

归一化后,得

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_4)$$

$$\psi'_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_3)$$

$$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_4)$$

$$\psi'_B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

然后,我们用这四个轨道的线性组合来表示丁二烯的分子轨道

$$\psi = a_1\psi_A + a_2\psi'_A + a_3\psi_B + a_4\psi'_B$$

再用线性变分法来求出这里的系数。为此,要计算矩阵元 H'_{mn},其中 $m,n = 1,2,3,4$,而

$$H'_{11} = \int \psi_A \hat{H}\psi_A \mathrm{d}\tau$$

$$H'_{12} = \int \psi_A \hat{H}\psi'_A \mathrm{d}\tau$$

等等。将计算结果用 α 和 β 表示。例如

$$H'_{44} = \int \psi'_B \hat{H}\psi'_B \mathrm{d}\tau =$$

$$\frac{1}{2}\left(\int \phi_2 \hat{H}\phi_2 \mathrm{d}\tau - \int \phi_2 \hat{H}\phi_3 \mathrm{d}\tau - \int \phi_3 \hat{H}\phi_2 \mathrm{d}\tau + \int \phi_3 \hat{H}\phi_3 \mathrm{d}\tau\right) = \alpha - \beta$$

类似地可以求出

$$H'_{11} = H'_{33} = \alpha$$

$$H'_{12} = H'_{21} = H'_{34} = H'_{43} = \beta$$

$$H'_{13} = H'_{31} = H'_{14} = H'_{41} = H'_{23} = H'_{32} = H'_{24} = H'_{42} = 0$$

$$H'_{22} = \alpha + \beta$$

从而,久期方程式为

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x+1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0$$

这样借助群论，我们已把问题从解4阶行列式简化为解两个2阶行列式。从群论我们知道，如果 ψ_i 和 ψ_j 是两个不同的不可约表示的基，则

$$\int \psi_i^* \hat{H} \psi_j = 0$$

这里 ψ_A 和 ψ_A' 是一个不可约表示的基，ψ_B 和 ψ_B' 是另一个不可约表示的基，所以 H_{13}'，H_{31}'，H_{14}'，H_{41}'，H_{23}'，H_{32}'，H_{24}'，H_{42}' 这些矩阵元必定为0。这样，久期行列式必然得以简化。

根据这个简化的久期行列式来进行下一步的计算，和前节是相同的，这里不再重复计算了。

我们再来看如何运用群论来求苯的分子轨道。苯有一个六重轴，是平面型分子，属于 D_{6h} 群。但我们可以不考虑分子平面上的对称元素 C_2' 和 σ_h，就用 D_{6h} 的子群 C_6 来讨论。

我们以原子轨道 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4, \phi_5, \phi_6$ 作为基函数，将 C_6 的对称操作作用上去，看相应于这些对称操作的表示矩阵是什么?求出它们的迹，就得到一组特征标。也可以用较简便的方法，就是根据每个基函数在可约表示中的贡献，把它们加和起来。现将这一程序列于下表中。

基函数	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^2
ϕ_1	$\phi_1(1)$	$\phi_2(0)$	$\phi_3(0)$	$\phi_4(0)$	$\phi_5(0)$	$\phi_6(0)$
ϕ_2	$\phi_2(1)$	$\phi_3(0)$	$\phi_4(0)$	$\phi_5(0)$	$\phi_6(0)$	$\phi_1(0)$
ϕ_3	$\phi_3(1)$	$\phi_4(0)$	$\phi_5(0)$	$\phi_6(0)$	$\phi_1(0)$	$\phi_2(0)$
ϕ_4	$\phi_4(1)$	$\phi_5(0)$	$\phi_6(0)$	$\phi_1(0)$	$\phi_2(0)$	$\phi_3(0)$
ϕ_5	$\phi_5(1)$	$\phi_6(0)$	$\phi_1(0)$	$\phi_2(0)$	$\phi_3(0)$	$\phi_4(0)$
ϕ_6	$\phi_6(1)$	$\phi_1(0)$	$\phi_2(0)$	$\phi_3(0)$	$\phi_4(0)$	$\phi_5(0)$
$\chi(R)$	6	0	0	0	0	0

得到了一组可约表示，现在要把它分解为若干个不可约表示之和。C_6 群的特征标表是

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^2	$\varepsilon = e^{\pi i/3}$
A	1	1	1	1	1	1	z
B	1	−1	1	−1	1	−1	
E_1	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	(x, y)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε	
E_2	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	

由式(3.4.7)

$$a_A = \frac{1}{6}(6 \times 1 + 0) = 1 \qquad A \text{ 出现一次}$$

$$a_B = \frac{1}{6}(6 \times 1 + 0) = 1 \qquad B \text{ 出现一次}$$

显然,其他四个不可约表示也都出现一次。于是可以写为

$$\Gamma = A + B + E_1 + E_2$$

下面用投影算符方法求对称性匹配函数

$$\psi_A = \sum_R \chi_A(R) R\phi_1 =$$
$$\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$
$$\psi_B = \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6$$
$$\psi_{E_1}^{(1)} = \phi_1 + \varepsilon\phi_2 - \varepsilon^*\phi_3 - \phi_4 - \varepsilon\phi_5 + \varepsilon^*\phi_6$$
$$\psi_{E_1}^{(2)} = \phi_1 + \varepsilon^*\phi_2 - \varepsilon\phi_3 - \phi_4 - \varepsilon^*\phi_5 + \varepsilon\phi_6$$
$$\psi_{E_2}^{(1)} = \phi_1 - \varepsilon^*\phi_2 - \varepsilon\phi_3 + \phi_4 - \varepsilon^*\phi_5 - \varepsilon\phi_6$$
$$\psi_{E_2}^{(2)} = \phi_1 - \varepsilon\phi_2 - \varepsilon^*\phi_3 + \phi_4 - \varepsilon\phi_5 - \varepsilon^*\phi_6$$

这样六个轨道分别为六个不同的不可约表示的基,它们是互相正交的。将它们归一化后就能得到分子轨道。现在我们先来求每一个轨道的能量。为此,可以直接代入下式

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H}\psi \mathrm{d}\tau}{\int |\psi|^2 \mathrm{d}\tau}$$

如把 ψ_A 代进去,假定每个原子轨道都是归一化的,可以得到

$$\int \psi_A^2 \mathrm{d}\tau = \int (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)^2 \mathrm{d}\tau = 6$$

$$\int \psi_A \hat{H} \psi_A \mathrm{d}\tau = \int (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)\hat{H}(\phi_1 + \phi_2 +$$
$$\phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)\mathrm{d}\tau = 6\alpha + 12\beta$$

所以 $E = \alpha + 2\beta$。用同样的方法可以求得其余五个轨道的能量为

$$\psi_B: \quad E = \alpha - 2\beta$$
$$\psi_{E_1}^{(1)}: E = \alpha + \beta$$
$$\psi_{E_1}^{(2)}: E = \alpha + \beta$$
$$\psi_{E_2}^{(1)}: E = \alpha - \beta$$
$$\psi_{E_2}^{(2)}: E = \alpha - \beta$$

我们注意到后面四个分子轨道都含有虚系数,如果把其中能量相同的轨道重新组合,则可将它们之中的系数全部化为实数

$$\psi_{E_{1a}} = \psi_{E_1}^{(1)} + \psi_{E_1}^{(2)} =$$
$$2\phi_1 + (\varepsilon + \varepsilon^*)(\phi_2 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_6) - 2\phi_4 =$$
$$2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6$$
$$\psi_{E_{1b}} = \mathrm{i}(\psi_{E_1}^{(2)} - \psi_{E_1}^{(1)}) = \sqrt{3}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

用同样的方法可以得到

$$\psi_{E_{2u}} = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6$$

$$\psi_{E_{2b}} = \sqrt{3}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

将所有的实系数的轨道归一化，即得到如下的六个分子轨道

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

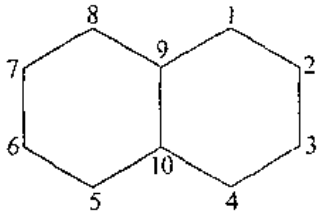
$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

这和前面两种方法的结果是相同的。

在运用群论方法简化 HMO 法的计算时，选用什么子群作为计算的依据才能使计算方法最有效的简化呢？一般说来，所选择的子群应是能使分子中所有等价的原子都能彼此交换的最小子群。例如萘的点群是 D_{2h}，它的子群 C_{2h}、C_{2v} 和 D_2 都可以使萘分子中的三组等价原子(1,4,5,8)、(2,3,6,7) 和(9,10) 相互交换，它们都是符合条件的最小子群。选择它们中的任一个都可以将萘的久期行列式简化为2个2阶和2个3阶的行列式。若选择 D_{2h} 来处理，虽然也能得出同样的结果，但处理过程要复杂得多。若用子群 C_2，虽然处理过程简单，但只能将萘的久期行列式变为 2 个 5 阶行列式，从而使后面的计算变得复杂。



4.4 分子轨道图形理论的应用

HMO 方法是分子轨道理论中最简单的一种方法，用这种方法可以求出共轭烯烃的大 π 键分子轨道及其能量。如前所述，在这个方法的计算过程中，要求解一个久期行列式。当分子中原子数目很多时，久期行列式就很复杂，直接运算非常麻烦。前面提到当分子具有对称因素时，可以利用这些对称因素，或者运用群论的原理，使久期行列式简化。但这类方法有一定的局限性，即只有当分子具有对称因素时才能应用。有时虽然可以应用这类方法，但简化以后的久期行列式仍很复杂。例如，一个含 n 个碳原子的直链共轭烯烃，它的久期行列式是 n 阶的，利用它的对称因素来使久期行列式简化，结果得到的是 $n/2$ 阶的久期行列式。若 n 很大时，$n/2$ 阶的久期行列式也很难计算。为了使 HMO 方法的计算能够进一步简化，从而使得较复杂的分子也能比较容易地处理，我国量子化学家唐效庆、江元生等提出的分子轨道图形

理论使 HMO 方法的计算过程得以简化。下面介绍其主要内容的一部分。

对于含 n 个碳原子的直链共轭多烯烃，我们用 $g_n(x)$ 表示其本征多项式（即久期行列式展开后得到的多项式），则 $g_n(x)$ 这个函数具有以下的性质：

(1) 递推公式为

$$g_n(x) = xg_{n-1}(x) - g_{n-2}(x) \tag{4.4.1}$$

其中 $g_{n-1}(x)$ 和 $g_{n-2}(x)$ 分别表示含 $n-1$ 和 $n-2$ 个碳原子的直链共轭多烯烃的本征多项式。

证明 由于 $g_n(x)$ 是由下列行列式展开得到的

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & & & & & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \tag{4.4.2}$$

根据行列式的性质，我们可以将它按第一行展开，而第一行中不为 0 的元素只有两个，即 x 和 1，而 x 的代数余子式展开后就是 $g_{n-1}(x)$，1 的代数余子式展开后就是 $-g_{n-2}(x)$，所以

$$g_n(x) = xg_{n-1}(x) - g_{n-2}(x)$$

应用这个递推公式，我们可以从一些简单直链共轭烃的本征多项式逐次推出各级本征多项式。例如，我们定义 $g_0(x) = 1$，又按前面的定义得 $g_1(x) = x$，由此可以推出

$$\begin{aligned} g_2(x) &= x^2 - 1 \\ g_3(x) &= x^3 - 2x \\ g_4(x) &= x^4 - 3x^2 + 1 \\ g_5(x) &= x^5 - 4x^3 + 3x \\ g_6(x) &= x^6 - 5x^4 + 6x^2 - 1 \\ &\vdots \end{aligned}$$

用数学归纳法可以证明 $g_n(x)$ 的一般表达式为

$$g_n(x) = \sum_{r=0}^{[\frac{n}{2}]} \frac{(-1)^r (n-r)!}{r!(n-2r)!} x^{n-2r}$$

其中

$$[\frac{n}{2}] = \begin{cases} \dfrac{n}{2} & \text{当 } n \text{ 为偶数} \\ \dfrac{n-1}{2} & \text{当 } n \text{ 为奇数} \end{cases}$$

(2) 若 $l + m = n$，且 l 和 m 均为正整数，则

$$g_n(x) = g_l(x)g_m(x) - g_{l-1}(x)g_{m-1}(x) \tag{4.4.3}$$

这个式子的证明方法与式(4.4.1)是类似的，只要把行列式(4.4.2)按前 l 个行(或前 m 个行)展开(根据拉普拉斯展开定理)即可。

(3) 设 z 为任意变量，则

$$\sum_n g_n(x)z^n = \frac{1}{1 - xz + z^2} \tag{4.4.4}$$

证明
$$\sum_n g_n(x)z^n = \sum_n \sum_r (-1)^r \frac{(n-r)!}{r!(n-2r)!} x^{n-2r} z^n$$

令 $n - r = m$, $n - 2r = m - r$

$$\sum_n g_n(x)z^n = \sum_m \sum_r (-1)^r \frac{m!}{r!(m-r)!}(xz)^{m-r}(z^2)^r =$$

$$\sum_m (xz - z^2)^m = \frac{1}{1-(xz-z^2)} = \frac{1}{1-xz+z^2}$$

这里应用了牛顿二项式定理

$$(z-a)^m = \sum_{k=0}^{m} (-1)^k c_m^k a^k z^{m-k}$$

和公式
$$(1-t)^{-1} = 1 + t + t^2 + \cdots = \sum_m t^m$$

应用式(4.4.4) 可以推出关于直链共轭烯烃的分子轨道能量的一般表示式。我们令

$$x = 2\cos\theta$$

这样，x 的定义域为 $|x| \leqslant 2$。由尤拉公式

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$$
$$e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta$$

所以
$$x = 2\cos\theta = e^{i\theta} + e^{-i\theta}$$
$$e^{i\theta} - e^{-i\theta} = 2i\sin\theta$$

由式(4.4.4)

$$\sum_n g_n(x)z^n = (1 - xz + z^2)^{-1} = [1 - 2(\cos\theta)z + z^2]^{-1} =$$

$$[(1 - ze^{i\theta})(1 - ze^{-i\theta})]^{-1} =$$

$$\frac{1}{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}\left(\frac{e^{i\theta}}{1 - ze^{i\theta}} - \frac{e^{-i\theta}}{1 - ze^{-i\theta}}\right) =$$

$$\frac{1}{2i\sin\theta}\left[e^{i\theta}\sum_n (ze^{i\theta})^n - e^{-i\theta}\sum_n (ze^{-i\theta})^n\right] =$$

$$\frac{1}{2i\sin\theta}\sum_n [e^{i(n+1)\theta} - e^{-i(n+1)\theta}]z^n =$$

$$\frac{1}{2i\sin\theta}\sum_n 2i\sin(n+1)\theta z^n = \sum_n \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta} z^n$$

比较等式两边 z^n 的系数得到

$$g_n(x) = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta} \tag{4.4.5}$$

由于多烯烃的久期方程式展开后为

$$g_n(x) = 0$$

所以
$$\frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta} = 0$$

这就要求

$$\sin(n+1)\theta = 0$$
$$\sin\theta \neq 0$$

由此得出

$$\theta = \frac{p\pi}{n+1} \qquad p = 1,2,\cdots,n$$

由于 $x = 2\cos\theta, E = \alpha - x\beta$,从而可以得到含 n 个碳原于的共轭多烯的大 π 键分子轨道的能量的一般表示式

$$E_p = \alpha - 2\beta\cos\frac{p\pi}{n+1} \qquad p = 1,2,\cdots,n \tag{4.4.6}$$

一共有 n 个能级。

例如丁二烯,$n = 4$

$$\theta_1 = \frac{1}{5}\pi, \cos\theta_1 = 0.809\,0 \qquad \theta_2 = \frac{2}{5}\pi, \cos\theta_2 = 0.309\,0$$

$$\theta_3 = \frac{3}{5}\pi, \cos\theta_3 = -0.309\,0 \qquad \theta_4 = \frac{4}{5}\pi, \cos\theta_4 = -0.809\,0$$

从而求得四个能级是

$$E_1 = \alpha - 1.618\beta \qquad E_2 = \alpha - 0.618\beta$$

$$E_3 = \alpha + 0.618\beta \qquad E_4 = \alpha + 1.618\beta$$

可见,利用式(4.4.6)可以很方便地求得任何一个直链共轭多烯烃的所有大 π 键分子轨道的能级。图4.7表示丁二烯分子轨道能级与 θ 角的关系。

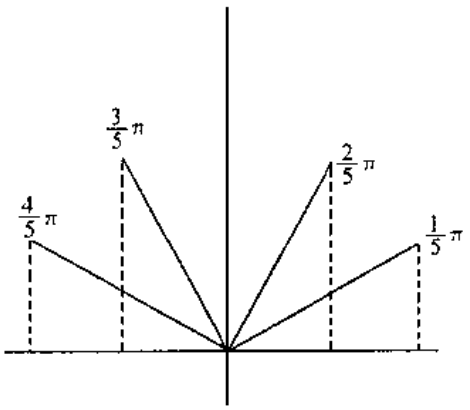


图 4.7　丁二烯分子轨道能级与 θ 角的关系

对于含 n 个碳原子的单环共轭烃,其本征多项式用 $p_n(x)$ 表示,则

$$p_n(x) = xg_{n-1}(x) - 2g_{n-2}(x) - 2 \tag{4.4.7}$$

要证明这个关系式,只需将单环共轭烃的久期行列式按第一行(或第一列)展开即可。

利用式(4.4.1)将式(4.4.7)改写为

$$p_n(x) = g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2 \tag{4.4.7'}$$

再利用式(4.4.5)得

$$p_n(x) = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta} - \frac{\sin(n-1)\theta}{\sin\theta} - 2 =$$

$$\frac{1}{\sin\theta}[\sin n\theta\cos\theta + \cos n\theta\sin\theta - \sin n\theta\cos\theta + \cos n\theta\sin\theta] - 2 =$$

$$2\cos n\theta - 2 = 2(\cos n\theta - 1)$$

由于单环共轭烃的久期方程式为

$$p_n(x) = 0$$

所以

$$\cos n\theta - 1 = 0$$

$$\cos n\theta = 1$$

$$\theta = \frac{2p\pi}{n} \qquad p = 0,1,2,\cdots,n-1$$

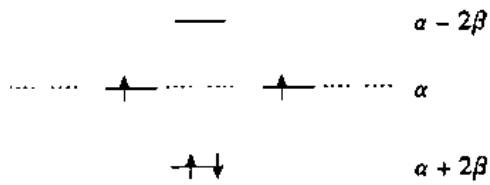
从而得到单环共轭烃的大 π 键的所有分子轨道能量的一般表示式

$$E_p = \alpha - 2\beta \cos \frac{2p\pi}{n}$$

利用这个式子就可以计算任何一种单环共轭烃的分子轨道能量。环丁二烯 $n = 4$ 的分子轨道能量如下表所示。

p	θ	$\cos\theta$	E
0	0	1	$\alpha - 2\beta$
1	$\frac{\pi}{2}$	0	α
2	π	-1	$\alpha + 2\beta$
3	$\frac{3}{2}\pi$	0	α

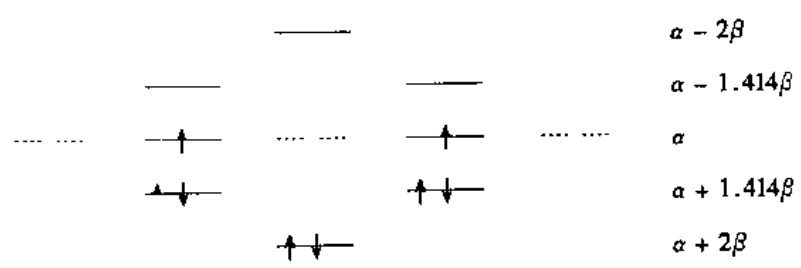
因而,环丁二烯的分子轨道能级图为



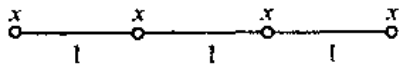
同样地可以计算环辛四烯 $n = 8$ 的分子轨道能量如下表所示。

p	θ	$\cos\theta$	E
0	0	1	$\alpha - 2\beta$
1	$\frac{\pi}{4}$	0.707	$\alpha - 1.414\beta$
2	$\frac{\pi}{2}$	0	α
3	$\frac{3}{4}\pi$	-0.707	$\alpha + 1.414\beta$
4	π	-1	$\alpha + 2\beta$
5	$\frac{5}{4}\pi$	-0.707	$\alpha + 1.414\beta$
6	$\frac{3}{2}\pi$	0	α
7	$\frac{7}{4}\pi$	0.707	$\alpha - 1.414\beta$

它的分子轨道能级图为

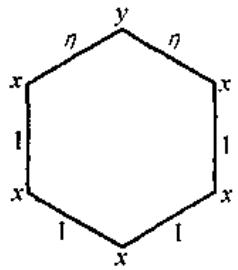


以上的讨论只涉及直链和单环共轭烃。为了处理更复杂的共轭分子，首先我们要建立起与久期行列式相对应的分子图。分子图的标准形式是将分子中的键合原子之间用短线相连，用数字标明这些原子之间的交换积分(以 β 为单位)，在每个碳原子上用 x 标明，如有杂原子，则用其他字母标明(如 y，z 等)。这样的分子图和久期行列式之间有对应关系。例如丁二烯



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

对子吡啶



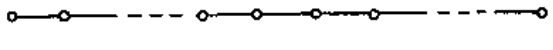
$$\begin{vmatrix} y & \eta & 0 & 0 & 0 & \eta \\ \eta & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ \eta & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

为简便起见，通常把分子图中碳原子和碳与碳之间键的标志(x 和 1) 省略。

我们来看式(4.4.3)

$$g_n(x) = g_l(x)g_m(x) - g_{l-1}(x)g_{m-1}(x)$$

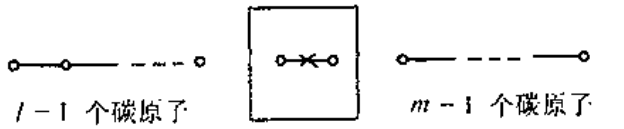
这个式子中每一项所对应的分子图为



n 个碳原子　　$g_n(x)$



l 个碳原子　　m 个碳原子　　$g_l(x)$　$g_m(x)$



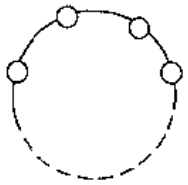
$l-1$ 个碳原子　　$m-1$ 个碳原子　　$g_{l-1}(x)\,g_{m-1}(x)$

这表示式(4.4.3) 的运算相当于将第 l 个键割断，生成了含 l 个和 m 个碳原子的两个多烯烃片断体系，后者的本征多项式为 $g_l(x)$ 和 $g_m(x)$。而 $g_n(x)$ 并不等于 $g_l(x)\cdot g_m(x)$。要使它们相等，必须加入校正项，这个校正项相当于去掉包含被割断键的闭途径剩下的图形所对应的本征多项式 $g_{l-1}(x)g_{m-1}(x)$ 再乘上一个因子(-1)。

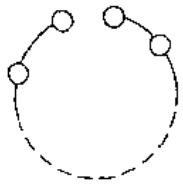
再看单环共轭烃的情况，式(4.4.7′)

$$p_n(x) = g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2$$

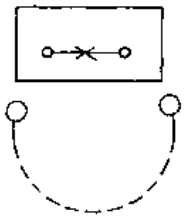
每一项对应的图形为



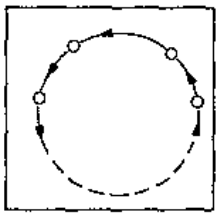
$P_n(x)$



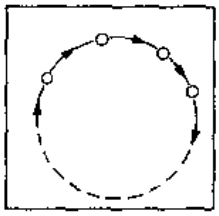
$g_n(x)$



$g_{n-2}(x)$



$g_0(x)$



$g_0(x)$

即式(4.4.7)的运算相当于把一个单环共轭烃分子中的一个键割断，得到一个等原子数的多烯烃片断，对应于 $g_n(x)$，再加上校正项。校正项可以这样来确定：从被割断键的一个原子出发，包含被割断键的闭途径有三条，去掉这三条闭途径后剩下的图形分别对应于 $g_{n-2}(x)$，$g_0(x)$，$g_0(x)$，每一个闭途径贡献一个 (-1) 因子，于是

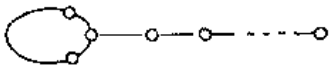
$$p_n(x) = g_n(x) + (-1)[g_{n-2}(x) + g_0(x) + g_0(x)] =$$
$$g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2$$

根据上述讨论，我们把它推广到一般情况，归结为以下的定理。

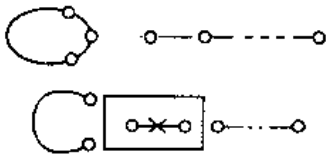
【定理1】 一个共轭分子，图形为 G，本征多项式用 $p_G(x)$ 表示；若割断其中一根键，生成的图形为 G_0，本征多项式为 $p_0(x)$；若从被割断键的一个原子出发，包含被割断键的闭途径(闭途径指始终点原子重合，但中间经过的原子均不重复的有向闭环，如 $1\to2\to1$，$1\to2\to3\to1$ 等。)有 m 条，去掉这 m 条闭途径后剩下的图形分别为 $G_1, G_2, \cdots, G_m$，对应的本征多项式为 $p_1(x), p_2(x), \cdots, p_m(x)$，用 n_i 表示第 i 条闭途径中的键数，则

$$p_G(x) = p_0(x) - \sum_{i=1}^{m}(-1)^{n_i}p_i(x)$$

应用这个定理，就可以讨论稍为复杂的分子，例如，设有带一个侧链的单环共轭烃，环上有 n 个原子(n 为偶数)，侧链上有 l 个原子



G



$$p_0(x) = p_n(x)g_l(x)$$

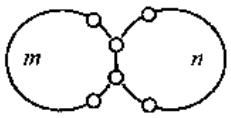
$$p_1(x) = g_{n-1}(x)g_{l-1}(x)$$

$$p_C(x) = p_n(x)g_l(x) - g_{n-1}(x)g_{l-1}(x)$$

具体的例子如苯乙烯，$n = 6, l = 2$，代入上式，即得到本征多项式

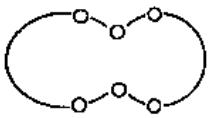
$$\begin{aligned} p_C(x) &= p_6(x)g_2(x) - g_5(x)g_1(x) = \\ &[g_6(x) - g_4(x) - 2]g_2(x) - g_5(x)g_1(x) = \\ &(x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4)(x^2 - 1) - (x^5 - 4x^3 + 3x)x = \\ &x^8 - 7x^6 + 15x^4 - 13x^2 + 4 - (x^6 - 4x^4 + 3x^2) = \\ &x^8 - 8x^6 + 19x^4 - 16x^2 + 4 \end{aligned}$$

我们再来看一个双并环的共轭烃。设两个环中的原子数分别为 m 和 n（m 和 n 均为偶数），有两个共用的原子，一个共用的键，总原子数为 $m + n - 2$，图形为

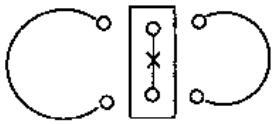


割断其共用的键，就得到一个单环分子图，其中原子数为 $m + n - 2$，其本征多项式为

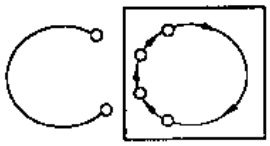
$$p_0(x) = p_{m+n-2}(x) = g_{m+n-2}(x) - g_{m+n-4}(x) - 2$$



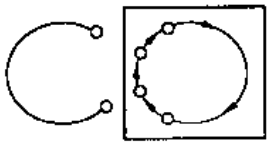
包含被割断键的闭途径有 5 条



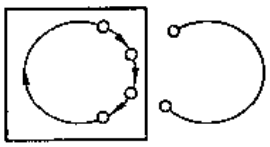
$$p_1(x) = g_{m-2}(x)g_{n-2}(x)$$



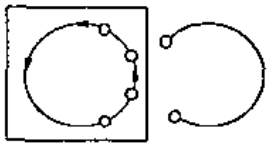
$$p_2(x) = g_{m-2}(x)$$



$$p_3(x) = g_{m-2}(x)$$



$$p_4(x) = g_{n-2}(x)$$

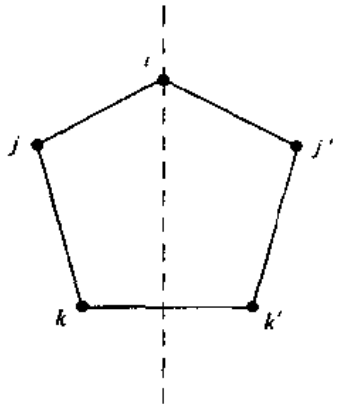


$$p_5(x) = g_{n-2}(x)$$

故这个双环共轭烃的本征多项式为

$$p_C(x) = g_{m+n-2}(x) - g_{m+n-4}(x) - g_{m-2}(x)g_{n-2}(x) - 2g_{m-2}(x) - 2g_{n-2}(x) - 2$$

从以上的讨论可知,利用定理 1 可以比较容易地把高阶行列式展开。但是展开以后得到的本征多项式的求解问题仍然是很复杂的。为了解决这个问题,要根据分子中的对称因素,利用群论的知识作进一步的研究。



设有一个分子,它有一个对称面,这个对称面通过其中一个原子(i) 并将一个键分为两半(k—k' 键)。这个分子属于点群 C_S,根据 C_S 的特征标表

C_S	E	σ
A'	1	1
A''	1	-1

我们可以求出属于这两个不可约表示的对称性匹配函数。属于不可约表示 A' 的函数,有

$$\chi_1 = \phi_i$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_j + \phi_j')$$

$$\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_k + \phi_k')$$

显然这些波函数都是对称的。面属于不可约表示 A'' 的函数有

$$\chi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_j - \phi_j') \qquad \chi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_k - \phi_k')$$

由群论的知识我们知道,如果我们用这些对称性匹配函数来代替原来的原子轨道,用前者的线性组合构成分子轨道,再用休克尔的方法处理时,久期行列式就可以简化。原来的 5 阶行列式可以化简为一个 3 阶行列式和一个 2 阶行列式的乘积。

我们可以根据前面的关系式求出久期行列式中的所有元素。例如,第一行第一列的元素为

$$\int \chi_1^* \hat{H}\chi_1 d\tau - E = \int \phi_i^* \hat{H}\phi_i d\tau - E = \alpha - E$$

其他的对角元素

$$\int \chi_2^* \hat{H}\chi_2 d\tau - E = \int \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_j + \phi_j')^* \hat{H}\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_j + \phi_j')d\tau - E =$$

$$\frac{1}{2}\int (\phi_j^* \hat{H}\phi_j + 2\phi_j^* \hat{H}\phi_j' + \phi'^*_j \hat{H}\phi'_j)d\tau - E = \alpha + 0 - E = \alpha - E$$

$$\int \chi_3^* \hat{H}\chi_3 d\tau - E = \int \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_k + \phi_k')^* \hat{H} \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_k + \phi_k')d\tau - E =$$

$$\frac{1}{2}\int (\phi_k^* \hat{H}\phi_k + 2\phi_k^* \hat{H}\phi_k' + \phi_k'^* \hat{H}\phi_k')d\tau - E = \alpha + \beta - E$$

$$\int \chi_4^* \hat{H}\chi_4 d\tau - E = \alpha - E$$

$$\int \chi_5^* \hat{H}\chi_5 d\tau - E = \alpha - \beta - E$$

非对角元素

$$\int \chi_1^* \hat{H}\chi_2 d\tau = \int \phi_i^* \hat{H} \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_j + \phi_j')d\tau =$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\int (\phi_i^* \hat{H}\phi_j + \phi_i^* \hat{H}\phi_j')d\tau = \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta + \beta) = \sqrt{2}\beta$$

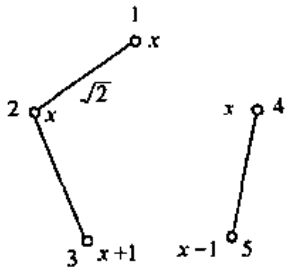
$$\int \chi_2^* \hat{H}\chi_3 d\tau = \beta$$

等等。

这样计算出久期行列式中所有的元素，简化以后就得到下面的结果

$$\begin{vmatrix} x & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x+1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x-1 \end{vmatrix}$$

根据这个行列式，可以画出相应的分子图。其中左半部是由对称轨道组成，称为对称图；右半部是由反对称轨道组成，称为反对称图。这样，相应的本征多项式就分解为两个低次的本征多项式的乘积。也就是说，运用这样的方法，不仅使得本征多项式容易得到，而且已经完成了因式分解，这就使得求解这个本征多项式变得比较容易了。



将这个图形与原来的分子图相比较，我们可以总结出下面的定理 2。

【定理 2】 当分子存在对称面时，本征多项式可以分解成对称因子 $p_S(x)$ 和反对称因子 $p_A(x)$ 的乘积。若对称面通过键的中点，则这个键的端原子变成杂原子，对称图形中的这种端原子的参数由 x 变为 $x+1$，反对称图形中的这种端原子的参数由 x 变为 $x-1$，其他参数不变。若对称面通过原子，则反对称图形不含此原子而对称图形含此原子，且这类原子与其邻接原子的作用参数由 1 变为 $\sqrt{2}$。

这个定理适宜于处理复杂而又有对称性的共轭分子。但为了说明这个定理的运用，我们先列举几个简单的例子：

【例 1】 具有偶数个碳原子的直链共轭多烯烃，碳原子数为 $n = 2m$。

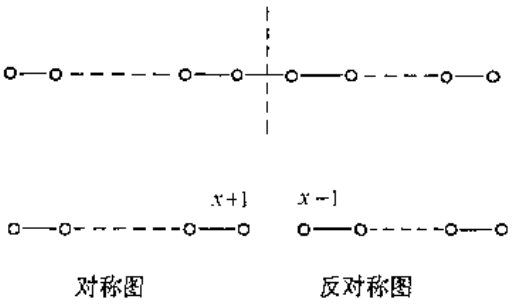
按定理 2，对称图和反对称图都包含 m 个原子，被对称面切断链的端原子的参数如右图所示。这两个图相应的本征多项式分别为

$$p_S(x) = (x+1)g_{m-1} - g_{m-2} = g_m + g_{m-1}$$

$$p_A(x) = (x-1)g_{m-1} - g_{m-2} = g_m - g_{m-1}$$

整个分子的本征多项式为

$$p_C(x) = p_S(x)p_A(x) = (g_m + g_{m-1})(g_m - g_{m-1}) = g_m g_m - g_{m-1}g_{m-1}$$



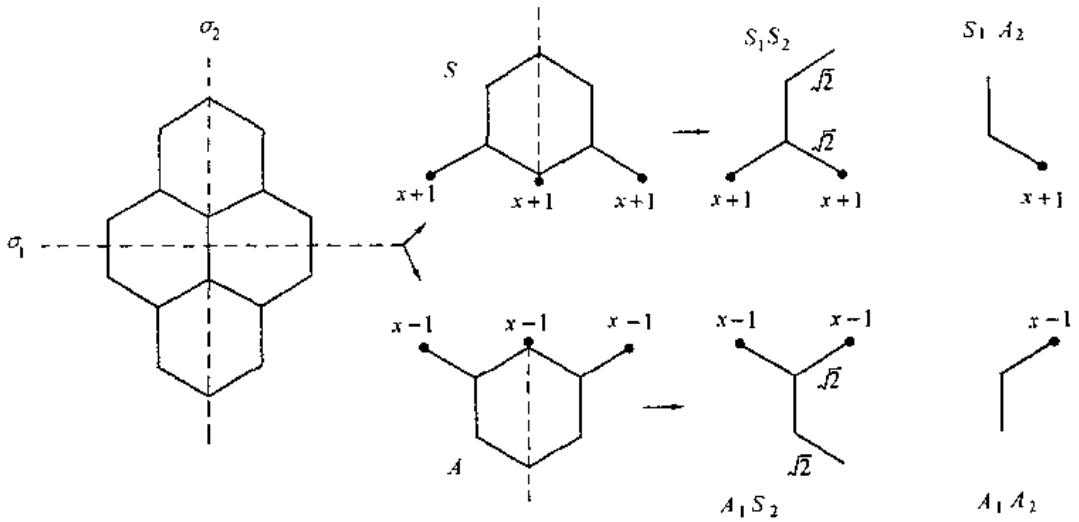
【例 2】 具有奇数个碳原子的直链共轭多烯烃,碳原子数为 $n = 2m - 1$

$$p_S(x) = xg_{m-1} - (\sqrt{2})^2 g_{m-2} = g_m - g_{m-2}$$

$$p_A(x) = g_{m-1}$$

$$p_C(x) = (g_m - g_{m-2})g_{m-1} = g_m g_{m-1} - g_{m-1}g_{m-2}$$

运用定理 2,可以处理复杂而又有对称性的稠环类共轭分子。以芘为例,共有 16 个碳原子,有两个对称面 σ_1 和 σ_2。先利用 σ_1,然后利用 σ_2,本征多项式就分解出四个因子,对应于四个图形



$$p(x) = p_S(x)p_A(x) = p_{S_1S_2}(x)p_{S_1A_2}(x)p_{A_1S_2}(x)p_{A_1A_2}(x)$$

其中每个因子都等于 0

$$p_{S_1S_2}(x) = \begin{vmatrix} x & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 1 & x+1 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & x+1 \end{vmatrix} =$$

$$(x+1)(x-2)(x^3 + 3x^2 - 3) = 0$$

$$p_{S_1A_2}(x)=\begin{vmatrix} x+1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix}=x^3+x^2-2x-1=0$$

$$p_{A_1A_2}(x)=\begin{vmatrix} x-1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix}=x^3-x^2-2x+1=0$$

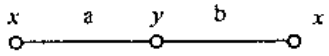
$$p_{A_1S_2}(x)=\begin{vmatrix} x & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 1 & x-1 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & x-1 \end{vmatrix}=$$

$$(x-1)(x+2)(x^3-3x^2+3)=0$$

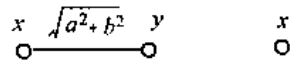
由这些式子就很容易解出 x 值(共 16 个),从而可以求出相应的能量本征值。

从以上的结果可以看出,凡是有对称面的分子都可以用定理 2 的方法将其分子图切割成两个部分。被切割后的分子图若仍有对称面,还可以继续切割,直到所有的碎片都没有对称面时为止。这样的方法虽然可以使一些分子的 HMO 法计算大为简化。但是,进一步的研究证明,有些不对称的"碎片"还能进一步切割。这方面的研究结果可以总结出下面的定理 3。

【定理 3】 对于下面的图形所对应的分子(或切割后的碎片)



可以割断其中的一个键而成为两个图,其本征多项式是两个因子的积,其中所有原子的参数均不变,而其未割断键的作用参数由原来的 a(或 b)变为$\sqrt{a^2+b^2}$,即



证明如下:

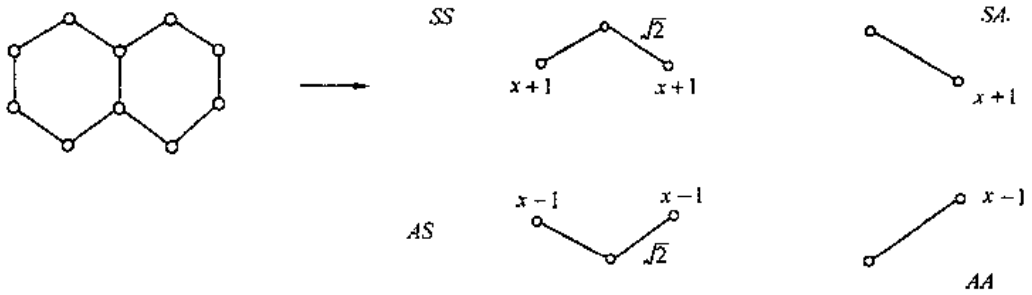
根据上述分子图写出相应的久期行列式,然后根据行列式的性质可以写出

$$\begin{vmatrix} x & a & 0 \\ a & y & b \\ 0 & b & x \end{vmatrix}=x\begin{vmatrix} y & b \\ b & x \end{vmatrix}-a\begin{vmatrix} a & 0 \\ b & x \end{vmatrix}=x(xy-b^2)-a^2x=$$

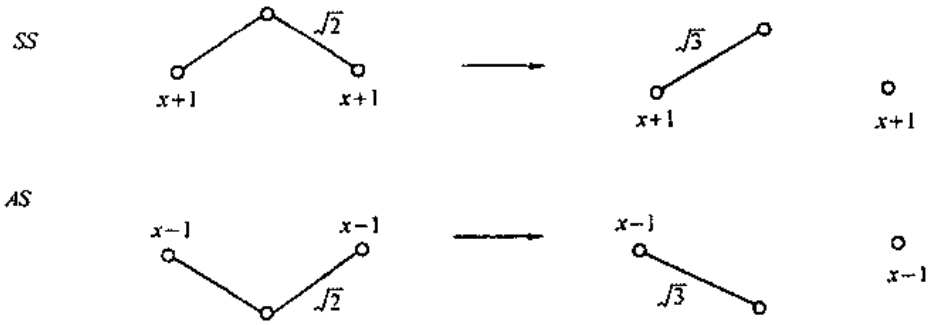
$$x[xy-(a^2+b^2)]=x\begin{vmatrix} y & \sqrt{a^2+b^2} \\ \sqrt{a^2+b^2} & x \end{vmatrix}$$

这就是分割以后的两个图所对应的行列式的乘积。

应用定理 3,有时可以使 HMO 法的处理进一步简化。例如萘分子按定理 2 的方法,很容易将其本征多项式劈成四个因子的乘积



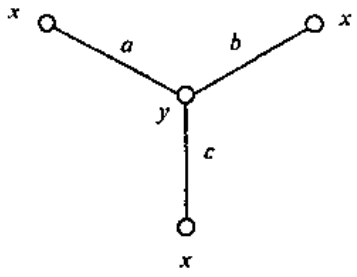
应用定理 3，可将 *SS* 与 *AS* 两个图进一步简化



这样就能将萘的本征多项式劈成六个因子的乘积，从而使计算更为简化。

由定理 3 还可得出以下两个推论：

【推论 1】 对于下列图形所对应的分子(或切割后的分子碎片)



则可割断其中任意两个键而成三部分，其本征多项式即劈成三个因子的乘积。所有的原子参数不变，而一个未割断的键的作用参数由原来的 a(或 b，c) 变为$\sqrt{a^2+b^2+c^2}$。证明如下：

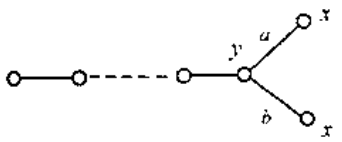
由上述分子图对应的久期行列式

$$\begin{vmatrix} x & a & 0 & 0 \\ a & y & b & c \\ 0 & b & x & 0 \\ 0 & c & 0 & x \end{vmatrix} = x\begin{vmatrix} y & b & c \\ b & x & 0 \\ c & 0 & x \end{vmatrix} - a^2\begin{vmatrix} x & 0 \\ 0 & x \end{vmatrix} = x\left[x\begin{vmatrix} y & b \\ b & x \end{vmatrix} - c^2x\right] - a^2x^2 =$$

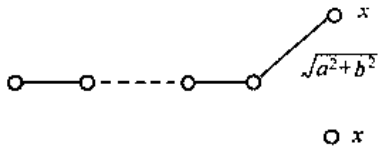
$$x^2[xy-(a^2+b^2+c^2)] = x^2\begin{vmatrix} y & \sqrt{a^2+b^2+c^2} \\ \sqrt{a^2+b^2+c^2} & x \end{vmatrix}$$

这就是分割以后的三个图所对应的久期行列式的乘积。

【推论 2】 若分子图(或其碎片) 具有下列形式

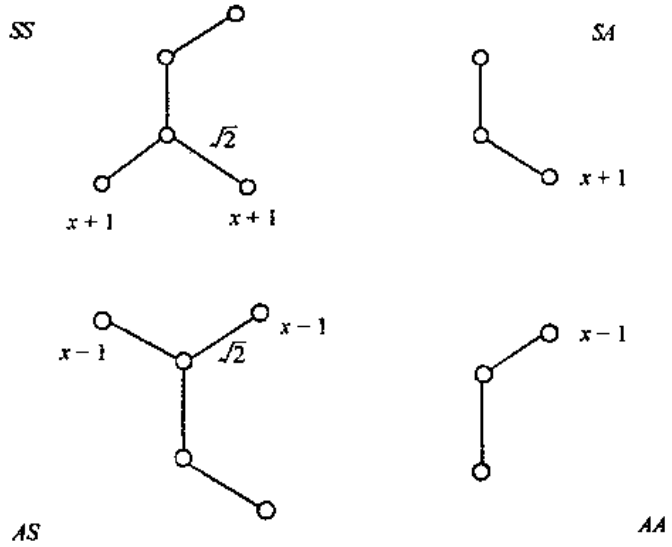


则可将其中参数为 a 或 b 的两个键之一割断，将另一键的作用参数改为 $\sqrt{a^2+b^2}$，其他键及所有原子的参数均不改变。即分割以后的图形为

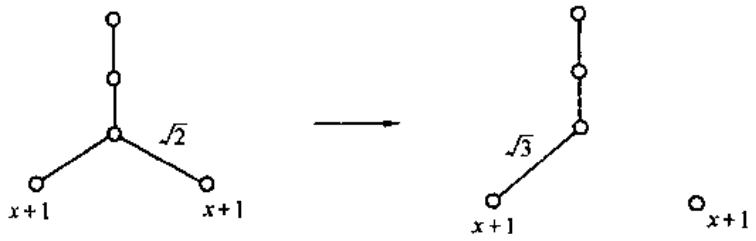


此推论的证明方法与前一推论相似，故略去。

前面曾提到茫的分子用定理 2 可以分割成如下的四个图



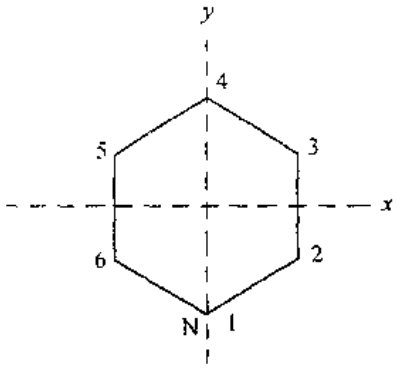
其中 *SS* 和 *AS* 两个图可用定理 3 的推论 2 进一步简化，如 *SS*



这样可以进一步简化计算。

4.5 含杂原子或取代基的共轭分子

1. 吡啶



吡啶和苯相似，它的分子具有平面结构。在氮原子的价电子层中的5个电子，有4个在 sp^2 杂化轨道中，另外1个在2p轨道中，后者在垂直于环平面的方向具有最大的密度。苯和吡啶之间的主要区别是前者中碳原子的三个电子分配于 sp^2 轨道，而后者中氮原子有四个电子分配在 sp^2 轨道，其中两个电子用于形成N—C键，而剩余的两个成为孤电子对，它在 y 轴方向有最大的密度。

我们将环中的原子从氮原子开始编号。氮原子的库仑积分为

$$\alpha_N = \int \phi_1^* \hat{H} \phi_1 d\tau$$

它必定和碳原子的有所区别。库仑积分是原子核对电子吸引力的度量。原子对于一个电子的引力越大，库仑积分的绝对值就越大。电负性表示原子对电子吸引能力的大小。由于氮比碳的电负性大，所以

$$|\alpha_N| > |\alpha_C|$$

注意 α 是一个负值，所以

$$\alpha_N < \alpha_C$$

威兰德(Wheland)和鲍林(Pauling)曾引入一个新的参数 δ_N 来表示两者的差别

$$\alpha_N = \alpha_C + \delta_N \beta$$

这里 β 是苯的交换积分。由于 $\beta < 0$，故上式中 δ_N 应具有正号。

苯的各个碳原子的库仑积分是完全相等的，而在吡啶中则不是这样。例如 α_2 和 α_6 都是和氮原子相邻的碳原子的库仑积分，由于氮原子的诱导效应使得碳原子的电负性增大，所以

$$\alpha_2 = \alpha_6 = \alpha_C' = \alpha_C + \delta_C' \beta$$

由于 $\alpha_C' < \alpha_C$，故 δ_C' 具有正号。

类似的处理可以应用子原子3和5，然而粗略的近似可认为

$$\alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_5 = \alpha_C$$

这是由于诱导效应通过 σ 键仅在短距离内起作用。

由于没有可靠的方法来确定 δ_N 和 δ_C' 的值，通常假定它们是

$$\delta_N = 0.4 \sim 1$$

$$\delta_C' = 0 \sim \frac{1}{3}$$

按上面的观点，我们不能再把交换积分 β_{rs} 考虑为不依赖于原子标号 r 和 s 的了。β_{12} 应不同于 β_{23}。然而在一些近似计算中常忽略这种差别，即假定 $\beta_{CN} = \beta_{CC}$。

根据以上的假定,我们可以写出下面的方程组

$$\begin{cases} a_1(x+\delta_N)+a_2 & & & & +a_6=0 \\ a_1 & +a_2(x+\delta' c)+a_3 & & & =0 \\ a_1 & & & +a_5+a_6(x+\delta' c)=0 \end{cases}$$

相应的久期方程式为

$$\begin{vmatrix} x+\delta_N & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x+\delta_C' & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x+\delta_C' \end{vmatrix} = 0$$

由分子对 y 平面的对称性可知,系数之间有如下关系

S_y: $a_2 = a_6 \quad a_3 = a_5$

A_y: $a_1 = -a_1 = 0,\ a_2 = -a_6,\ a_3 = -a_5,\ a_4 = -a_4 = 0$

利用这些关系,可将上述久期方程式简化为两个较简单的方程式

$$S_y: \begin{vmatrix} x+\delta_N & 2 & 0 & 0 \\ 1 & x+\delta_C' & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 2 & x \end{vmatrix} = x^4 - 5x^2 + 4 + \delta_N(x^3 - 3x) + \delta_C'(x^3 - 2x) + \delta_N\delta_C'(x^2 - 2) = 0$$

$$A_y: \begin{vmatrix} x+\delta_C' & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 + \delta_C' x - 1 = 0$$

若 δ_N 和 δ_C' 的数值确定了,x 即可由这些方程式来确定。表4.1归纳的结果是假定 $\delta_N = 1, \delta_C' = 0$。

表4.1 吡啶的分子轨道和能量

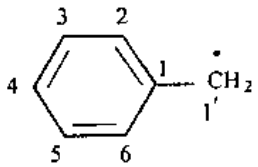
对称性	能 量 E_i	分 子 轨 道 ψ_i
S_y	$E_1 = \alpha + 2.278\,4\beta$	$\psi_1 = 0.646\,3\phi_1 + 0.413\,1\phi_2 + 0.294\,9\phi_3 + 0.258\,9\phi_4 + 0.294\,9\phi_5 + 0.413\,1\phi_5$
S_y	$E_2 = \alpha + 1.317\,4\beta$	$\psi_2 = 0.516\,9\phi_1 + 0.082\,0\phi_2 - 0.408\,8\phi_3 - 0.620\,6\phi_4 - 0.408\,8\phi_5 + 0.082\,0\phi_5$
A_y	$E_3 = \alpha + \beta$	$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$
S_y	$E_4 = \alpha - 0.704\,6\beta$	$\psi_4 = 0.496\,4\phi_1 - 0.423\,1\phi_2 - 0.198\,3\phi_3 + 0.562\,9\phi_4 - 0.198\,3\phi_5 - 0.423\,1\phi_6$

续表

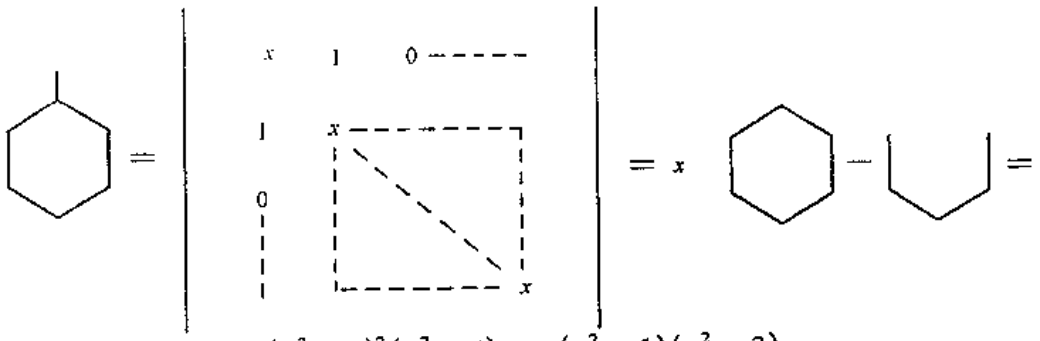
对称性	能　量　E_i	分　子　轨　道　ψ_i
A_y	$E_5 = \alpha - \beta$	$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$
S_y	$E_6 = \alpha - 1.891\,2\beta$	$\psi_6 = 0.262\,1\phi_1 - 0.378\,9\phi_2 + 0.454\,5\phi_3 - 0.480\,6\phi_4 + 0.454\,5\phi_5 - 0.378\,9\phi_6$

2. 苯的取代物

(1) 苯甲基



苯甲基侧链碳原子的4个价电子中,3个在 sp^2 杂化轨道,它们形成3个σ键。剩余1个电子属于 $2p_z$ 轨道,它与苯环形成共轭体系。从而苯甲基的久期行列式可以表示为



$$x(x^2-1)^2(x^2-4) - x(x^2-1)(x^2-3) = x(x^2-1)(x^4-6x^2+7)$$

令这个方程式为0,即可求出 x 值。计算结果归纳子表4.2中。

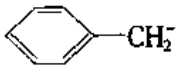
表4.2　苯甲基的分子轨道和能量

对称性	能　量　E_i	分　子　轨　道　ψ_i
S_y	$E_1 = \alpha + 2.101\,0\beta$	$\psi_1 = 0.238\,0\phi'_1 + 0.500\,0\phi_1 + 0.406\,3\phi_2 + 0.353\,6\phi_3 + 0.336\,6\phi_4 + 0.353\,6\phi_5 + 0.406\,3\phi_6$
S_y	$E_2 = \alpha + 1.259\,3\beta$	$\psi_2 = 0.397\,1\phi'_1 + 0.500\,0\phi_1 + 0.116\,3\phi_2 - 0.353\,6\phi_3 - 0.561\,5\phi_4 - 0.353\,6\phi_5 + 0.116\,3\phi_6$

续表

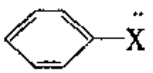
对称性	能　量　E_i	分　子　轨　道　ψ_i
A_y	$E_3 = \alpha + \beta$	$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$
S_y	$E_4 = \alpha$	$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{7}}(2\phi'_1 - \phi_2 + \phi_4 - \phi_6)$
A_y	$E_5 = \alpha - \beta$	$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$
S_y	$E_6 = \alpha - 1.259\,3\beta$	$\psi_6 = 0.397\,1\phi'_1 - 0.500\,0\phi_1 + 0.116\,3\phi_2 + 0.353\,6\phi_3 - 0.561\,5\phi_4 + 0.353\,6\phi_5 + 0.406\,3\phi_6$
S_y	$E_7 = \alpha - 2.101\,0\beta$	$\psi_7 = 0.238\,0\phi'_1 - 0.500\,0\phi_1 + 0.406\,3\phi_2 + 0.353\,6\phi_2 - 0.336\,6\phi_4 + 0.353\,6\phi_5 + 0.406\,3\phi_6$

(2) 苯胺、苯酚和卤代苯。这些苯的一元取代物和苯甲基阴离子



具有类似的结构。苯甲基阴离子是由苯甲基再增加 1 个 π 电子而形成的，在这个过程中没有 σ 键受到影响。在苯胺的氨基中的氮原子的价键状态，曾有两种不同的说法，一种说法是氮原子的价电子状态为$(2s)^2(2p_x)(2p_y)(2p_z)$，而 3 个 σ 键是 3 个纯的 p 轨道构成，剩余的 2 个电子在 2s 轨道，它将不与苯环上的 π 电子相互作用。另一种说法是 3 个 sp^2 杂化轨道用于形成氮原子上的 3 个 σ 键，剩余的 2 个电子是在 $2p_z$ 轨道，因而能够与苯环上的 π 电子发生相互作用。如果后一种情况是真实的，则氨基(—NH_2) 必定在环的平面上。然而实验事实否定了这种说法，因为若氨基在环平面内，则对二氨基苯将是无极性的，实际测量的结果它有较大的偶极矩(1.5D)，这说明氨基不在环的平面中。而氮原子的价电子分布实际上可能是分于这两种极限情况之间的某种状态。

在苯酚中，氧原子的电子结构可以表示为$(2s)^2(2p_x)(2p_y)(2p_z)^2$。在氧的原子轨道 $2p_z$ 中的孤对电子将与苯环中的 π 电子相互作用，但必须使 O—H 基团在环平面上。当 O—H 基偏离这个平面时，这种相互作用的程度将降低。类似地在氯苯中氯原子的 $3p_z$ 轨道中的两个电子可以和苯的 π 电子体系相互作用。

总起来说，电子结构可以表示为  的分子中，原子 X 上的两个电子可以和苯环上的 π 电子相互作用，其作用的程度与取代基的几何构型有关，作用的结果使原子 X 上的电子流向苯环。

前面关于苯甲基的计算结果，可以直使用来表示苯甲基阴离子的基态，只要简单地在 ψ_4 轨道中增加一个电子。对于其他的取代物，即 X = NH_2，OH，Cl 等基团，也可用类似的方法处理，只是由于氮、氧、氯等原子的电负性与碳不同，它的库仑积分可表示为

$$\alpha_X = \alpha_C + \delta_X\beta$$

而对子邻近碳原子的库仑积分为

$$\alpha_C' = \alpha_C + \delta_C'\beta$$

图4.8表示出当 δ_X 变化时分子轨道能量的变化。在这个图中，为了简化的目的，假定 $\delta_C' = 0$，$\beta_{CX} = \beta_{CC}$。从图中可以看出，随着 δ_X 的增加，除两个能级 $E = \alpha + \beta$ 和 $E = \alpha - \beta$ 不变外，其余的能级的能量都逐渐降低。

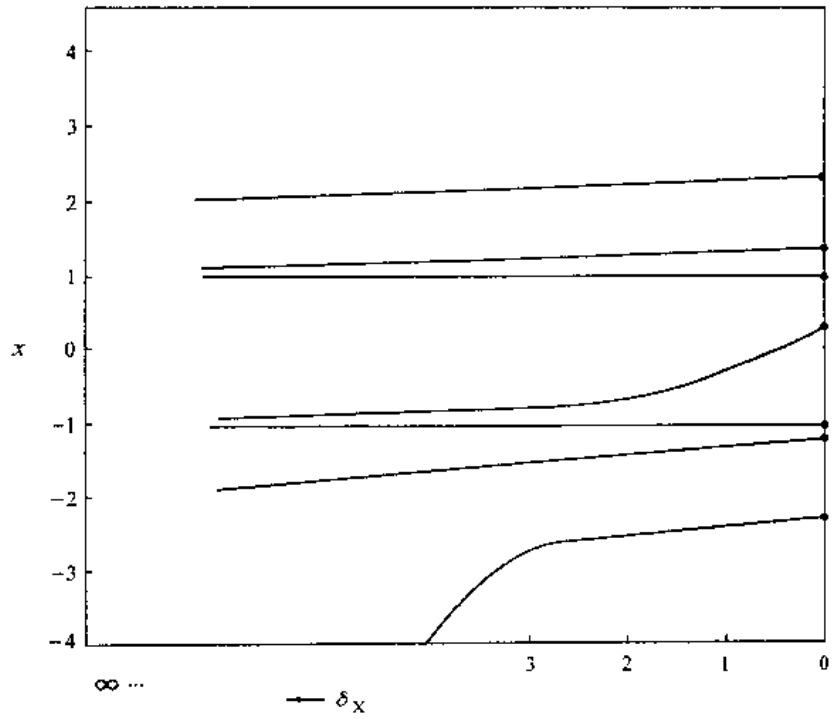


图4.8　一元取代苯分子轨道能量和 δ_X 的关系

关于各种取代基，目前选用的几个参数 δ_X、δ_C' 和 β_{CX} 列于表4.3中。

表4.3　各种取代基的参数

取代基	δ_X	$\delta c'$	β_{CX}/β_{CC}
F	2.1	0.2	1.25
Cl	1.8	0.18	0.8
Br	1.4	0.14	0.7
I	1.2	0.12	0.6
═O	2	0.2	$\sqrt{2}$
—O—	2	0.2	0.6
—OH	0.6	0	0.7
═N—	0.6	0.1	1
—N<	1	0.1	1
$-NH_2$	0.4	0	0.6
═S	0.9	0.1	1.2
—S—	0.9	0.1	0.5
—SH	0.55	0	0.6
$-OCH_3$	0.5	0	0.6
$-CH_3$	3	−0.1	1

4.6 电子密度

在一个共轭体系中，π电子在整个分子骨架中流动，我们只能引入这样的概念，即在一定的区域内发现电子的几率是多少。若假定每一个π电子被一个分子轨道所描述，我们就可以用下面的方法确定π电子的密度。

设共轭体系的第 i 个分子轨道是

$$\psi_i = a_{i1}\phi_1 + a_{i2}\phi_2 + \cdots + a_{in}\phi_n \tag{4.6.1}$$

这里 $\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_n$ 表示第 $1,2,\cdots,n$ 个原子的原子轨道。$\psi_i^2 d\tau$ 表示在体积元 $d\tau$ 内发现属于 ψ_i 的电子的几率(为简便起见，这里假定 ψ_i 和 $\phi_1, \phi_2 \cdots$ 都是实函数)，它对整个空间的积分必定为1(归一化条件)。如果重叠部分被忽略，则有

$$\int \psi_i^2 d\tau = a_{i1}^2 \int \phi_1^2 d\tau + \cdots + a_{in}^2 \int \phi_n^2 d\tau = 1$$

由于原子轨道也应当是归一化的，于是有

$$a_{i1}^2 + a_{i2}^2 + \cdots a_{in}^2 = \sum_{r=1}^{n} a_{ir}^2 = 1 \tag{4.6.2}$$

式(4.6.2)表示属于第 i 个分子轨道的电子在第 $1,2,\cdots,n$ 个原子附近出现的几率分别是 $a_{i1}^2, a_{i2}^2, \cdots, a_{in}^2$。由于一个电子的电荷是 $-e$，第 $1,2,\cdots,n$ 个原子上将有相应的部分电荷 $-a_{i1}^2 e, -a_{i2}^2 e, \cdots, -a_{in}^2 e$，它们的总和必定是 $-e$。

现在我们把注意力放在分子中的一个原子(第 r 个原子)上，第 i 个分子轨道中一个电子出现的几率为 $q_r^{(i)}$，按照前面的讨论应当是

$$q_r^{(i)} = a_{ir}^2$$

如果在分子中有 m 个分子轨道 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_m$，用 ν_i 表示第 i 个分子轨道中的电子数目($\nu_i = 0,1$ 或 2)，则在第 r 个原子上的总的π电子密度是

$$q_r = \sum_{i=1}^{m} \nu_i a_{ir}^2 = \sum_{i=1}^{m} \nu_i q_r^{(i)}$$

q_r 实际上是在第 r 个原子上π电子的数量，它不一定是整数。而数量

$$-q_r e = -\sum_{i=1}^{m} \nu_i q_r^{(i)} e$$

表示在第 r 个原子附近的总电荷。由于原子实具有一定的正电荷，而第 r 个原子实的正电荷与 $q_r e$ 的差值

$$\text{第 } r \text{ 个原子实的正电荷} - q_r e = Q_r$$

是第 r 个原子上的净电荷。这里原子实的正电荷就是假定从这个体系中除去所有π电子后在第 r 个原子上的正电荷。在大多数情况下这个正电荷等于 $+e$，然而在氯代苯的氯原子上是 $+2e$，这是因为在中性的氯原子上有2个π电子。

下面运用这种方法来计算一些共轭分子中各个原子上的净电荷。

丁二烯分子中的4个碳原子，设其π电子密度为 q_1, q_2, q_3 和 q_4，则

$$q_1 = 2(a_{11}^2 + a_{21}^2) = 2(0.371\,7^2 + 0.601\,5^2) = 1$$

同样可得

$$q_2 = 1,\ q_3 = 1,\ q_4 = 1$$

从而所有碳原子上的净电荷 Q_r 均为 0。对于苯、萘可以用同样方法计算，所得结果亦为所有原子上的净电荷均为 0。

对于吡啶，若假定 $\delta_N = 1$，$\delta_C' = 0$，则

$$q_1 = 2(0.646\,3^2 + 0.516\,9^2) = 1.370$$
$$q_2 = 2(0.413\,1^2 + 0.082\,0^2 + 0.500\,0^2) = 0.855$$
$$q_3 = 2(0.294\,9^2 + 0.408\,8^2 + 0.500\,0^2) = 1.008$$
$$q_4 = 2(0.258\,9^2 + 0.620\,6^2) = 0.904$$
$$q_5 = q_3 \qquad q_6 = q_2$$

若 δ_N 和 δ_C' 取其他的值，则计算出的电子密度也不同。从表 4.4 可看出，随着 δ_N 值的增加，氮原子上的电子密度增大，而 2、4、6 位置上的电子密度减小；随着 δ_C' 的增加，2、6 位置上电子密度增大，而 1、3、5 位置上电子密度减小。所有的电子密度的总和恒为 6。

表 4.4　吡啶的 π 电子密度

δ_N	0	0	2	2	3
δ_C'	0	1	0	0.25	0
q_1	1	1.370	1.622	1.586	1.765
$q_2 = q_6$	1	0.855	0.759	0.849	0.709
$q_3 = q_5$	1	1.008	1.012	0.947	1.013
q_4	1	0.904	0.835	0.822	0.791

对于苯甲基，用同样的方法可以计算出所有碳原子的 π 电子密度均为 1。

为了讨论苯胺、苯酚、氯苯等化合物的电子密度分布，我们首先来看苯甲基阴离子的电子密度分布，运用前面计算出的苯甲基的分子轨道，注意 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ 中各有 2 个电子，即可计算出苯甲基阴离子中每个碳原子上的 π 电子密度

$$q_1 = q_3 = q_5 = 1$$
$$q_{1'} = 1\frac{4}{7}$$
$$q_3 = q_4 = q_6 = 1\frac{1}{7}$$

这个结果表明，在原子 1′、2、4 和 6 具有较高的 π 电子密度。计算各个原子上的净电荷得如下的结果

$$Q_{1'} = -\frac{4}{7}e$$
$$Q_2 = Q_4 = Q_6 = -\frac{1}{7}e$$
$$Q_1 = Q_3 = Q_5 = 0$$

在处理苯胺、苯酚、氯苯等分子时，需要找到适宜的参数 δ_X 和 δ_C' 值。若按 $\delta_X = 1$ 和 $\delta_C' = 0$ 计算所得的结果表明，相当于邻位和对位的 q_2、q_6 和 q_4 有比 1 大的数值，而相当于间位的 q_3、q_5 则几乎接近于 1。另外，虽然 $q_{1'}$ 具有大于 1 的数值，但相应的净电荷 $Q_{1'}$ 并非负

值，因为这个原子实的正电荷数值为 $+2e$。因而在这类化合物中，取代基上通常有部分正电荷。

4.7 键级(或键序)、成键度和自由价

在经典的结构理论中，常以键的数目来表示键级，键级表示相邻原子间的成键强度，例如 C 与 C 之间的单键和双键的键级分别是 1 和 2。在共轭多烯分子中，相邻原子之间的成键强度介于 1 和 2 之间。分子轨道理论认为也可以用键级来表示两个相邻原子间的成键强度，而键级应当与两个相邻原子轨道的电子云重叠有关，而电子云重叠的大小应该与这两个原子轨道在组成该分子轨道时所作的贡献(即原子轨道前的系数)有关。因此在某分子轨道中一个电子对于相邻两个原子间所提供的键级，就是这两个原子轨道前的系数的乘积。如 r 和 s 两个相邻的原子，分子轨道 ψ_i 中的一个电子对它们的键级的贡献为

$$P_{rs}^{(i)} = a_{ir}a_{is} \tag{4.7.1}$$

若某一类型键中包含的分子轨道有 m 个，即 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_m$，各轨道中的电子数为 $\nu_1, \nu_2, \cdots, \nu_m$，则在 r 和 s 两个原子间该类型键的键级为

$$P_{rs} = \sum_{i=1}^{m} \nu_i a_{ir} a_{is}$$

这样定义的键级可以这样理解它的意义，在原子 r 和 s 之间要形成强的键，必须是两个原子的电子云有较大的重叠。而当两个原子轨道 ϕ_r 和 ϕ_s 的系数很大时就是这种情况。

现以丁二烯为例，计算大 π 键在各个碳原子间的键级

$$P_{12} = 2a_{11}a_{12} + 2a_{21}a_{22} + 0 + 0 =$$
$$2(0.371\,7 \times 0.601\,5) + 2(0.601\,5 \times 0.371\,7) = 0.894\,2$$

$$P_{23} = 2a_{12}a_{13} + 2a_{22}a_{23} + 0 + 0 =$$
$$2(0.601\,5 \times 0.601\,5) + 2[0.371\,7 \times (-0.371\,7)] = 0.447\,2$$

$$P_{34} = 2a_{13}a_{14} + 2a_{23}a_{24} + 0 + 0 =$$
$$2[0.601\,5 \times 0.371\,7] + 2[(-0.371\,7)(-0.601\,5)] = 0.894\,2$$

故丁二烯中大 π 键的键级为

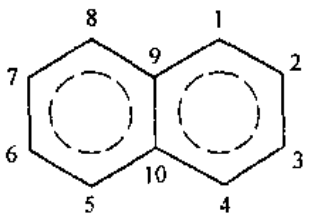
$$CH_2 \overset{0.894\,2}{=\!=} CH \overset{0.447\,2}{=\!=} CH \overset{0.894\,2}{=\!=} CH_2$$

C—C 之间一个 σ 键的键级是 1，若把相邻 C 原子间的 σ 键的键级也计算在内，则可把分子图表示为

$$CH_2 \overset{1.894\,2}{=\!=} CH \overset{1.447\,2}{=\!=} CH \overset{1.894\,2}{=\!=} CH_2$$

用同样的方法，可以计算其他共轭分子大 π 键的键级。例如苯

$$P_{12} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{6}} \times \frac{1}{\sqrt{6}}\right) + 2\left(\frac{1}{\sqrt{12}} \times \frac{2}{\sqrt{12}}\right) =$$
$$2\left(\frac{1}{6} + \frac{1}{6}\right) = 0.666\,7$$



萘分子中各碳原子间的大 π 键键级为

$$P_{12} = 0.725$$

$$P_{23} = 0.603$$

$$P_{4,10} = 0.555$$

$$P_{9,10} = 0.518$$

而

$$P_{12} = P_{34} = P_{56} = P_{78},\ P_{23} = P_{67}$$

对于吡啶分子，若假定 $\delta_N = 1, \delta_C' = 0$，则

$$P_{12} = 0.619$$

$$P_{23} = 0.677$$

$$P_{34} = 0.660$$

键级的大小，反映了键的强弱，因此它与键长、键能直接有关。如实验测得丁二烯的键长数据为(单位 10^{-10}m)

$$\overset{}{CH_2}\overset{1.344}{\text{——}}\overset{}{CH}\overset{1.468}{\text{——}}\overset{}{CH}\overset{1.344}{\text{——}}\overset{}{CH_2}$$

可见键级越大，键长越短。其间存在着某种直线关系，如图 4.9 所示。

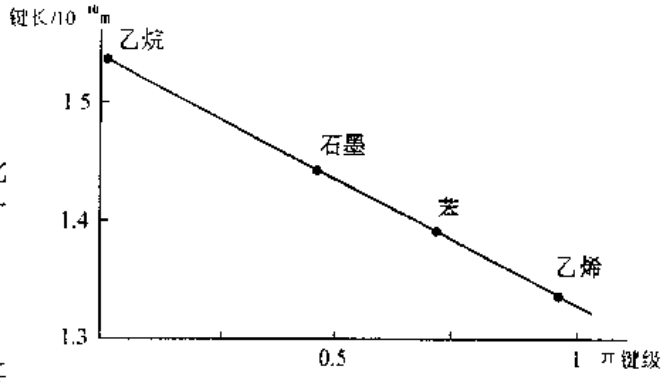
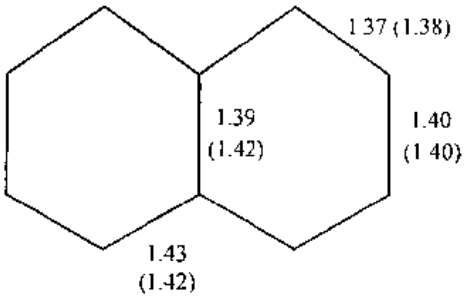
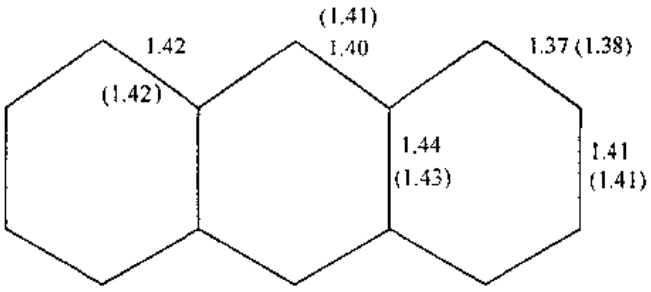


图 4.9　键级与键长的关系

因此可以利用 π 键级与键长的直线关系来估算芳香族化合物的键长。例如萘和蒽的各个键的键长的估算值与实验值是相当一致的(括号内所列数值为估算值)。





键级和键能的关系很容易从下式看出，例如丁二烯的第一个成键分子轨道 ψ_1 的能量为

$$E_1 = \int \psi_1 \hat{H} \psi_1 \mathrm{d}\tau = (a_{11}^2 + a_{12}^2 + a_{13}^2 + a_{14}^2)\alpha + 2(a_{11}a_{12} + a_{12}a_{13} + a_{13}a_{14})\beta \qquad (4.7.2)$$

ψ_1 是归一化的，于是

$$a_{11}^2 + a_{12}^2 + a_{13}^2 + a_{14}^2 = 1$$

而 $a_{11}a_{12}$ 正是 ψ_1 中一个电子对于1,2两个C原子间键级的贡献,即 $P_{12}^{(1)}$。从而式(4.7.2)可写为

$$E_1 = \alpha + 2(P_{12}^{(1)} + P_{23}^{(1)} + P_{34}^{(1)})\beta$$

可见 $P_{rs}^{(i)}$ 越大,则能量 E_i 越低。总的键级 P_{rs} 是这些 $P_{rs}^{(i)}$ 的加和,而总的键能则是这些 ϵ_i 的加和,它们之间的对应关系是一样的。

分子中一个原子与周围其他原子的键级的总和,叫做该原子的成键度

$$N_r = \sum_k P_{rk}$$

例如丁二烯分子中各个C原子的成键度分别是

$$N_1 = 2 \times 1 + 1.894\,2 = 3.894\,2$$

$$N_2 = 1.894\,2 + 1.447\,2 + 1 = 4.341\,4$$

$$N_3 = N_2$$

$$N_4 = N_1$$

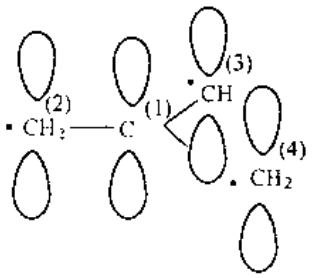
成键度越大,活性越低,故反应常在 C_1 和 C_4 上进行。有时为了更方便地表示活性大小,定义自由价

$$F_r = N_{r\max} - N_r \tag{4.7.3}$$

$N_{r\max}$ 是指该原子最大可能的成键度。由式(4.7.3)可知,N_r 越大,F_r 越小。F_r 表示原子r形成新的化学键的难易程度。F_r 越大,越容易成键,活性也就越高。

对于碳原子来说,最大可能的成键度 $N_{\max}$ 是4.732。说明如下:

在三亚甲基代甲基中,中心碳原子与相邻的原子形成三个 σ 键和一个四原子大 π 键。这个中心碳原子达到了最大的成键能力。根据HMO法,四个 π 电子占据能量最低的两个分子轨道



$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_3 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_4$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3$$

中心C原子与相邻原子间的 π 键键级分别为

$$P_{12} = 2a_{11}a_{12} + 2a_{21}a_{22} + 0 + 0 =$$

$$2\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{6}} + 2 \times 0 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

同法可求得

$$P_{13} = \frac{1}{\sqrt{3}} \qquad P_{14} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

所以中心碳原子包括 σ 键在内的总键级,即成键度为

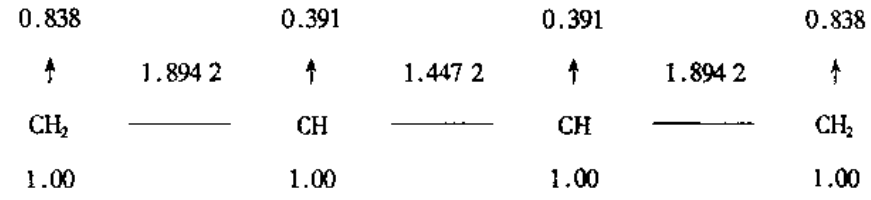
$$3 + 3 \times \frac{1}{\sqrt{3}} = 3 + \sqrt{3} = 3 + 1.732 = 4.732$$

有了最大可能成键度,即可求自由价 F_r。以丁二烯为例,各个碳原子上的自由价为

$$F_1 = F_4 = 4.732 - 3.894\,2 = 0.838$$

$$F_2 = F_3 = 4.732 - 4.341\,4 = 0.391$$

在分子图上，F 用箭头表示，以区别于电子密度。这样我们最后得到丁二烯的分子图为



4.8 共轭分子的稳定性和反应活性

判断共轭分子稳定性的最粗略的标准就是共轭能，例如丁二烯的共轭能为 $0.472\,|\beta|$，说明它的能量要比只形成二个孤立的乙烯双键时的能量低，因此相对地比较稳定。

共轭能越大，分子越稳定，这是一个一般的规律。由 HMO 法计算出直链共轭多烯烃的 π 电子的总能 E_π 和共轭能，结果如表 4.5 所示。

表 4.5 多烯烃的 π 电子总能和共轭能

C 原子数 n	E_π	共 轭 能
4	4.472	0.472
6	6.988	0.988
8	9.518	1.518
10	12.053	2.053
12	14.592	2.592
14	17.134	3.134
16	19.676	3.676
18	22.219	4.219

表中 E_π（π 电子总能）是以 $n\alpha$ 为能量 0 点，以 $|\beta|$ 为单位。共轭能也是以 $|\beta|$ 为单位。

由表 4.5 可见，E_π 的数值随 C 原子数 n 直线增加，如图 4.10 所示。由直线的斜率和截距可以得到多烯烃 E_π 的一般公式为

$$E_\pi = 1.269n - 0.628$$

关于环状共轭烃，早已发现碳原子数为 $4n+2$ 的单环共轭烃都比较稳定，而 C 原子数为 $4n$ 的单环共轭烃则不稳定。单环共轭烃这种稳定性的交替变化称为 $4n+2$ 规则。分子轨道理论可以很好地解释这一规则。

前面曾经讨论过单环共轭烃的分子轨道能级。当 C 原子数为 $4n+2$ 时，一共有 $4n+2$ 个分子轨道，最低能级是 $E_1 = \alpha + 2\beta$，最高能级是 $E_{2n+2} = \alpha - 2\beta$，它们都是非简并的，其余都是二重简并的。这些能级对称地分布在水平线 $E = \alpha$ 的两边。这样，有 $2n+1$ 个成键分子轨道正好可以容纳 $4n+2$ 个电子，就产生了能量最低的闭壳层结构。

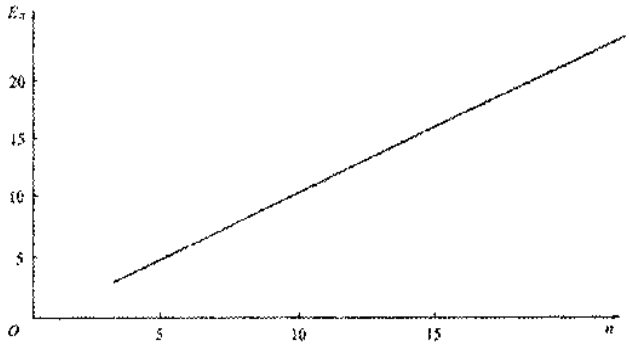
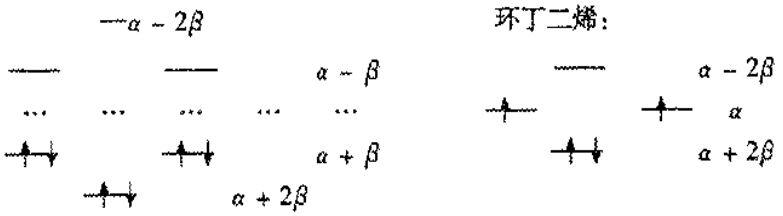


图 4.10　E_π 与 n 的关系

当碳原子数为 $4n$ 时，中间会出现非键能级。因为有 $4n$ 个分子轨道，最高能级 $E = \alpha - 2\beta$ 和最低能级 $E = \alpha + 2\beta$ 是非简并的，故简并能级数为 $\frac{1}{2}(4n-2) = 2n-1$，而能级又要对称地分布在 $E = \alpha$ 水平线的两侧，这就必然会出现一个简并的非键能级。这样成键能级只能容纳 $4n-2$ 个电子，$4n$ 个电子中一定会剩下二个电子填入非键轨道。由于非键轨道是二重简并的，按洪特规则的要求，一定会出现双自由基的电子分布，这种双自由基是不稳定的。

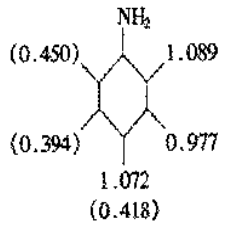
下面是苯和环丁二烯的分子轨道能级图和基态电子分布图：



从 π 电子的总键合能量 E_π 也可以看出，对于苯，$E_\pi = 8\beta$，而 1,3,5-已三烯 $E_\pi = 6.998\beta$，因此苯比较稳定，具有芳香性；对于环丁二烯，$E_\pi = 4\beta$，1,3-丁二烯 $E_\pi = 4.472\beta$，因此环丁二烯不稳定，具有反芳香性。

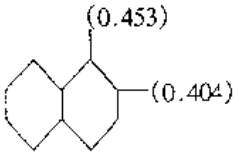
关于共轭分子中各个原子在化学反应中的相对活性，一般可以利用电子密度来判断离子型反应中各原子的活性大小；而在自由基反应中，则以自由价的大小来判断反应主要发生在什么位置上。

例如苯胺分子中各原子的电子密度及自由价如图所示，括号中表示自由价。可见在氨基的邻位和对位上，电子密度和自由价都比较大，因此苯胺容易在邻、对位上和亲电试剂或自由基反应。



如果分子中各原子的电子密度都相等，则亲电试剂或亲核试剂也都在自由价最大处反

应。例如萘分子中各原子上的 π 电子密度均为 1，而由于自由价不同，取代反应容易发生在 α 位置。



另一种判断分子中各原子相对活性的办法是用前线轨道的电子密度，因为在反应一开始时主要是前线轨道起变化。考虑的方法是同样的，计算更简单一些。

4.9 推广的 HMO 方法(EHMO 法)

在休克尔分子轨道法中，忽略了非相邻原子的交换积分，这实际上相当于忽略了非相邻原子之间的相互作用，这当然会使计算结果造成误差。如丁二烯有顺、反两种异构体，用 HMO 法计算它们的能量都得到同样的值，这就是因为忽略了非相邻原子的相互作用所致。另外，把各对相邻原子的交换积分都看做是一个固定常数，这相当于把各对相邻原子间的作用都看做是相同的，这当然也不符合实际。例如在丁二烯分子中，第 1、2 碳原子之间和第 2、3 碳原子之间的键长不同，显然它们的相互作用是不一样的。至于忽略重叠积分，这当然更明显是不准确的。实际上 H_{ij} 所表示的积分也只有在重叠区才有数值。既然 $H_{ij} \neq 0$，S_{ij} 当然就不会真的等于 0。

曾经有过许多改进 HMO 方法的尝试，其中之一就是不忽略重叠积分，这样久期行列式处理起来当然要复杂一些，借助于计算机的帮助也不算困难。但结果证明作这种改进并没有多少好处。因为 HMO 法实际上是用一些实验确定的参量来代替理论计算值，这就在一定程度上弥补了理论的不足。仅仅不忽略重叠积分，而 HMO 法的理论基础并没有改变，最后还是要引入实验参量，徒然增加了一些计算工作量，反而失去了 HMO 法的简单、直观的优点。

比较有意义的工作是霍夫曼(Hoffmann)等人最后完成的 EHMO 方法，因为它把 HMO 方法推广到包括 σ 电子的体系中去，故称为推广的 HMO 方法，这个方法的大意是：

(1) 对于复杂分子，用 ψ_i 代表描写单电子运动状态的分子轨道，它仍然表示为原子轨道 ϕ_n 的线性组合

$$\psi_i = \sum a_{ni}\phi_n \tag{4.9.1}$$

但是，现在 ϕ_n 包括每个原子的所有价电子轨道。

(2) 每个分子轨道的能量 E_i 及系数 a_{ni}，从下列的线性方程组求出

$$\begin{aligned}
&(H_{11} - S_{11}E)a_1 + (H_{12} - S_{12}E)a_2 + \cdots + (H_{1n} - S_{1n}E)a_n = 0\\
&(H_{21} - S_{21}E)a_1 + (H_{22} - S_{22}E)a_2 + \cdots + (H_{2n} - S_{2n}E)a_n = 0\\
&\vdots\\
&(H_{n1} - S_{n1}E)a_1 + (H_{n2} - S_{n2}E)a_2 + \cdots + (H_{nn} - S_{nn}E)a_n = 0
\end{aligned} \tag{4.9.2}$$

(3) 在上式中重叠积分 S_{ij} 不忽略

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j \mathrm{d}\tau \tag{4.9.3}$$

即每一个重叠积分都要计算。它的值与基函数的选择有关。EHMO 法通常是选择 STO 型原子

轨道作为基函数，这样的重叠积分是可以计算出来的。20世纪50年代慕利肯(Mulliken)曾对这类积分进行了计算并列出了表。

(4) H 矩阵的对角元 H_{ii} 由实验数据来确定

$$H_{ii} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_i \mathrm{d}\tau = -\mathrm{VSIP} \tag{4.9.4}$$

VSIP是价态电离势(valencestateionizationpotentialenergies)，即电子从一个价轨道中电离出去所需的能量，可以从光谱数据分析得出。非对角元 $H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j \mathrm{d}\tau$ 可由下面的式子来计算

$$H_{ij} = \frac{K}{2}(H_{ii} + H_{jj}) S_{ij} \tag{4.9.5}$$

K 一般选为 1.75 ~ 2。这个计算方法称为慕利肯近似。

由于现在原子轨道 ϕ_n 包括每个原子的所有价电子轨道，因此这种 H_{ij} 积分的数量比较大。但如果应用一点对称性知识，这里有许多 $H_{ij} = 0$(这点在第三章中已经说明)，这样方程组(4.9.2) 就会大大简化。

应用推广的HMO方法可以讨论具有任何空间几何构型的多原子分子。下面简单介绍两个计算实例：

(1) 霍夫曼的工作：计算烃类，通式 C_nH_m(包括饱和烃、不饱和烃和芳烃)。$n = 2, \cdots, 12$。

基函数 ϕ_i 的选择：

H：1s轨道 ϕ_{1s}。

C：内层电子作为原子实的部分，可不考虑，故只有 ϕ_{2s}、ϕ_{2p_x}、ϕ_{2p_y}、ϕ_{2p_z}。

C_nH_m 分子中基函数的数目共有 $4n + m$ 个。

例如，乙烷 C_2H_6，共有6个氢原子的1s轨道，2个碳原子共有8个价轨道。总共有14个原子轨道，构成14阶行列式。为了进行计算，还要先确定乙烷的几何构型、各个键的键长和键角等数据。

对角元 $H_{ii} = -\mathrm{VSIP}$

H_{1s}　　$\mathrm{VSIP} = -13.6\ \mathrm{eV}$

C_{2s}　　$\mathrm{VSIP} = -21.4\ \mathrm{eV}$

C_{2p}　　$\mathrm{VSIP} = -11.4\ \mathrm{eV}$

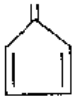
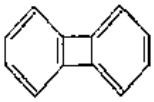
非对角元 H_{ij} 由式(4.9.5) 计算。

用这样的方法可以计算分子中的电荷分布、键级、能量、转动势垒等。

(2) 二茂铁 $(C_2H_5)_2Fe$：有10个碳原子，10个氢原子，1个铁原子，每个碳原子有4个价轨道，每个氢原子有1个价轨道，铁原子有9个价轨道，共有59个价轨道，要解59阶的久期行列式。但由于铁主要是和碳原子上的 π 轨道相互作用，于是可以把 σ 键都作为原子实的一部分而不加考虑，五元环作为一个整体，于是基函数只要选 C_2H_5 上的5个 π 轨道和铁原子上的9个价轨道即可。又由于这个分子有五重对称轴，还可以用群论的方法进一步使计算简化。

习　　题

1. 计算下列化合物的大 π 键分子轨道，列出每个轨道的能量

(1) 萘　　(2) 蒽　　(3) 　　(4) 

2. 计算上述分子中每个原子上的 π 电子密度，每个键的键级和每个原子的自由价。

3. 用图形理论求苯的大 π 键分子轨道和能级。

4. 写出并求解三亚甲基($\dot{C}H_2$)$_3$$\dot{C}$ π 电子的久期方程，计算其分子轨道和能级，说明它的基态是单重态还是三重态。

第五章　表象理论

量子力学中对于体系的状态或力学量可以用多种不同的方式来表述，这些具体的表述方式称为表象。前面几章所采用的都是以空间坐标为自变量的表述方式，称为坐标表象。例如 $\psi=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi}{a}x$，$\psi=\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-Zr/a_0}$ 等都是体系的状态在坐标表象中的形式，$i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 则是力学量（动量沿 x 方向的分量）在坐标表象中的形式。

本章中将讨论各种不同的表象和坐标表象的关系，包括由一种表象变换到另一种表象的方法，以及不用具体表象的一般表述形式。

5.1　状态和力学量的表述方式

1. 状态（波函数）的表述方式

在第一章中曾指出，微观粒子的一个状态可用一个波函数 $\psi(x,t)$ 来描写，x 代表沿 x 方向的空间坐标。我们称 $\psi(x,t)$ 为坐标表象（或 x 表象）中的波函数，因为它的自变量除了时间 t 外就是粒子的空间坐标 x——即坐标这个力学量的可能取值，或者说是坐标算符的本征值。然而，坐标仅是微观粒子所具有的各种力学量中的一个，自然可以提出这样的问题，是否可用以其他力学量作为自变量的波函数来描述同一个状态呢？回答是肯定的。

用 $\hat{F}$ 表示一个力学量，它的本征值为 $F_1,F_2,\cdots$，相应的本征函数为 $\psi_1,\psi_2,\cdots$

$$\hat{F}\psi_n=F_n\psi_n\qquad n=1,2,\cdots \tag{5.1.1}$$

$\hat{F}$ 是个厄米算符，所以 ψ_n 组成正交归一化的完全集合。任意一个波函数 $\psi(x,t)$ 可以向这个完全系展开

$$\psi=\sum_n C_n\psi_n \tag{5.1.2}$$

$$C_n=\int\psi_n^*\psi\mathrm{d}x \tag{5.1.3}$$

按式(5.1.2)，只要知道了数列 $\{C_n\}$，就可求得 ψ；反过来，按式(5.1.3)，只要知道了 ψ 也就可以求得数列 $\{C_n\}$。这表明数列 $\{C_n\}$ 和 ψ 是等价的。

因此我们可以用数列 $\{C_n\}$ 代替 ψ 来描述同一个状态。

其次，按式(5.1.1)和式(5.1.3)。我们可以看出在数列 $\{C_n\}$ 和本征值集合 $\{F_n\}$ 之间存在着一一对应的关系。我们可以把数列 $\{C_n\}$ 看成是以 $\hat{F}$ 的本征值 F_n 作为自变量的一个函数，如同 ψ 是以坐标 x 的本征值为自变量的函数一样

$$C_n=C_n(F_n)$$

因此，我们称数列 $\{C_n\}$ 为在力学量 F 表象中的波函数。式(5.1.2)就是波函数从“F”表象到

"x" 表象的变换，而式(5.1.3) 就是相反的变换。

我们知道坐标 x 的取值几率分布为

$$W(x) = |\psi|^2 \tag{5.1.4}$$

力学量 F 的取值几率分布为

$$W(F) = |C_n|^2 \tag{5.1.5}$$

这就是说，对于一个给定的状态，如果知道了它在某一力学量表象中的波函数，就可以直接写出该力学量的取值几率分布。这样，如果我们已经从实验上测得某一力学量 F 的取值几率分布，那么采用 F 表象，将便于理论和实验的对比。

为了以后应用方便，我们把在 F 表象中的波函数用数列 $\{C_n\}$ 表示为单列矩阵的形式

$$\psi(F) = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{5.1.6}$$

下面来讨论一个特殊例子，即算符 $\hat{F}$ 的一个本征函数 ψ_m(对应于本征值 F_m) 在 F 表象(或称自身表象) 中的形式。这时在式(5.1.3) 中 $\psi = \psi_m$，于是有

$$C_n = \int \psi_n^* \psi_m \mathrm{d}x = \delta_{nm} \tag{5.1.7}$$

从而，按式(5.1.6)，ψ_m 在自身表象中具有如下的形式

$$\psi_m(F) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix} \leftarrow \text{第 } m \text{ 行} \tag{5.1.8}$$

即它除了第 m 行的元素为 1 以外，其他所有的元素都是 0。

在以上的讨论中，为了叙述简洁，把坐标表象中的波函数说成只是 x 的函数。实际上坐标表象应是 x, y, z 共同的表象。同样地，所谓 F 表象也应理解为 F 所代表的力学量的完全集合所含各力学量的共同表象。

2. 算符的表述方式

我们知道微观粒子的任意一个力学量 M，都可用一个相应的算符 $\hat{M}$ 表示。算符表示的是一种运算，它的具体表示形式应和波函数的具体表示形式相适应。波函数在不同的表象中采取不同的形式，算符的表示形式也应随之而改变。

在 x 表象中，算符 $\hat{M}$ 的形式是

$$\hat{M} = \hat{M}\left(x, -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)$$

它作用于一个波函数 ψ 上给出一个新的波函数 ϕ

$$\phi = \hat{M}(x, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})\psi \tag{5.1.9}$$

现在来求在 F 表象中算符 $\hat{M}$ 的形式。为此，把 ψ 和 ϕ 分别向 $\hat{F}$ 的本征函数系展开

$$\psi = \sum_n a_n\psi_n \tag{5.1.10}$$

$$\phi = \sum_n b_n\psi_n \tag{5.1.11}$$

将这两个展开式代入式(5.1.9)

$$\sum_n b_n\psi_n = \sum_n a_n\hat{M}\psi_n$$

将上式两边分别乘以 ψ_m^*，并对 x 积分

左边 $$\sum_n b_n\int\psi_m^*\psi_n\mathrm{d}x = b_m$$

右边 $$\sum_n a_n\int\psi_m^*\hat{M}\psi_n\mathrm{d}x = \sum_n M_{mn}a_n$$

于是有

$$b_m = \sum_n M_{mn}a_n \tag{5.1.12}$$

式中

$$M_{mn} = \int\psi_m^*\hat{M}\psi_n\mathrm{d}x \tag{5.1.13}$$

数列 $\{a_n\}$ 和 $\{b_n\}$ 分别是 F 表象中的波函数 ψ 和 ϕ，把它们写成单列矩阵的形式，即

$$\psi(F) = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{bmatrix} \qquad \phi(F) = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{5.1.14}$$

若把集合 $\{M_{mn}\}$ 排列成一个方阵，即

$$\begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & \cdots & M_{1n} & \cdots \\ M_{21} & M_{22} & \cdots & M_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ M_{n1} & M_{n2} & \cdots & M_{nn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \tag{5.1.15}$$

按矩阵的乘法规则，式(5.1.12)可以写成如下的矩阵形式

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & \cdots & M_{1n} & \cdots \\ M_{21} & M_{22} & \cdots & M_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ M_{n1} & M_{n2} & \cdots & M_{nn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{5.1.16}$$

这表明式(5.1.15)所表示的方阵，就是 F 表象中的算符 $\hat{M}$。

实际上，F 可以代表任何力学量。因此，在任何力学量 F 表象中，算符 $\hat{M}$ 均可用式(5.1.15)所示的矩阵来表示，其矩阵元 M_{mn} 由式(5.1.13)给出。

下面讨论几个特殊的例子。

(1) 算符 $\hat{F}$ 在其自身表象中的形式是一个对角矩阵，且对角元素就是它的本征值。

由于在矩阵元的定义式(5.1.13)中，以 $\hat{F}$ 代替 $\hat{M}$ 就得到

$$F_{mn} = \int \psi_m^* \hat{F}\psi_n \mathrm{d}x = F_n \int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}x = F_n \delta_{mn}$$

这说明 $\hat{F}$ 在 F 表象中为一个对角矩阵

$$\hat{F}(F) = \begin{bmatrix} F_1 & & & \\ & 0 & & \\ & & F_2 & \\ & & & \ddots \\ & 0 & & F_n \end{bmatrix} \tag{5.1.17}$$

因此，如果知道了一个算符的全部本征值，就可以立即写出这个算符在其自身表象中的形式。

(2) 算符 $\hat{M} = 1$ 在任意表象中都是单位矩阵。

由于当 $\hat{M} = 1$ 时

$$M_{mn} = \int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}x = \delta_{mn}$$

这表明 1 这个算符的形式为

$$\begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & 0 & \\ & & 1 & \\ & 0 & & \ddots \\ & & & 1 \end{bmatrix}$$

由于在任意表象中都是这个形式，所以单位矩阵是不随表象而变化的。

(3) 厄米算符在任意表象中都是厄米矩阵。

假定 $\hat{M}$ 是一个厄米算符

$$M_{mn} = \int \psi_m^* \hat{M}\psi_n \mathrm{d}x = \int \psi_n \hat{M}^* \psi_m^* \mathrm{d}x =$$

$$\left[\int \psi_n^* \hat{M}\psi_m \mathrm{d}x\right]^* = M_{nm}^* \tag{5.1.18}$$

可见 $\hat{M}$ 的表示矩阵为一厄米矩阵。

5.2 量子力学公式的矩阵表示

1. 波函数正交归一性

(1) 归一化。在 x 表象中波函数的归一化条件是

$$\int \psi^* \psi \mathrm{d}x = 1 \tag{5.2.1}$$

若 $\hat{F}$ 的本征函数用 $\psi_1, \psi_2, \cdots$ 表示，则

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \sum_n C_n \psi_n \\ \psi^* &= \sum_m C_m^* \psi_m^* \end{aligned}\right\} \tag{5.2.2}$$

将式(5.2.2)代入式(5.2.1)

$$\int \sum_m C_m^* \psi_m^* \sum_n C_n \psi_n \mathrm{d}x = 1$$

$$\sum_m \sum_n C_m^* C_n \int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}x = \sum_m \sum_n C_m^* C_n \delta_{mn} = 1$$

$$\sum_n C_n^* C_n = 1 \tag{5.2.3}$$

这就是在 F 表象中波函数的归一化条件。它也可以写成矩阵的形式

$$\psi^+(F)\psi(F) = 1 \tag{5.2.4}$$

其中

$$\psi(F) = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{5.2.5}$$

$$\psi^+(F) = [C_1^* \ C_2^* \cdots C_n^* \cdots] \tag{5.2.6}$$

$\psi^+(F)$ 是一个单行矩阵，是 $\psi(F)$ 的转置共轭矩阵。

(2) 正交。在 x 表象中，两个波函数 ψ_a 和 ψ_b 相互正交的条件是

$$\int \psi_a^* \psi_b \mathrm{d}x = 0 \tag{5.2.7}$$

将 ψ_a 和 ψ_b 分别向 $\hat{F}$ 的本征函数系展开

$$\left.\begin{aligned} \psi_a^* &= \sum_n a_n^* \psi_n^* \\ \psi_b &= \sum_m b_m \psi_m \end{aligned}\right\} \tag{5.2.8}$$

代入式(5.2.7)

$$\int \sum_n a_n^* \psi_n^* \sum_m b_m \psi_m \mathrm{d}x = 0$$

$$\sum_n \sum_m a_n^* b_m \int \psi_n^* \psi_m \mathrm{d}x = 0$$

$$\sum_n \sum_m a_n^* b_m \delta_{nm} = 0$$

$$\sum_n a_n^* b_n = 0 \tag{5.2.9}$$

这就是在 F 表象中两个波函数的正交条件。写成矩阵的形式为

$$\begin{bmatrix} a_1^* & a_2^* & \cdots & a_n^* & \cdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \\ \vdots \end{bmatrix} = 0 \tag{5.2.10}$$

2. 平均值公式

在 x 表象中,某一力学量 M 在状态 ψ 中的平均值公式为

$$\overline{M} = \int \psi^* \hat{M} \psi \mathrm{d}x \tag{5.2.11}$$

将 ψ 的展开式(5.2.2) 代入上式,即

$$\overline{M} = \int \sum_m C_m^* \psi_m^* \hat{M} \sum_n C_n \psi_n \mathrm{d}x = \sum_m \sum_n C_m^* C_n \int \psi_m^* \hat{M} \psi_n \mathrm{d}x =$$

$$\sum_m \sum_n C_m^* C_n M_{mn} = \sum_m \sum_n C_m^* M_{mn} C_n$$

我们可以按矩阵乘法规则,将上式写成矩阵的形式

$$\overline{M} = \begin{bmatrix} C_1^* & C_2^* & \cdots & C_n^* & \cdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & \cdots & M_{1n} & \cdots \\ M_{21} & M_{22} & \cdots & M_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ M_{n1} & M_{n2} & \cdots & M_{nn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{5.2.12}$$

这就是在 F 表象中力学量 M 的平均值公式。

3. 本征值方程

我们同样可以把本征值方程

$$\hat{M}\psi = M\psi \tag{5.2.13}$$

写成矩阵的形式。令式(5.1.9) 中的 $\phi = M\psi$,也就成为上面的本征方程的形式。这个方程在 F 表象中的形式为

$$\begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & \cdots & M_{1n} & \cdots \\ M_{21} & M_{22} & \cdots & M_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ M_{n1} & M_{n2} & \cdots & M_{nn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \\ \vdots \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{5.2.14}$$

将上式右边移至左边，得到

$$\begin{bmatrix} M_{11}-M & M_{12} & \cdots & M_{1n} & \cdots \\ M_{21} & M_{22}-M & \cdots & M_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ M_{n1} & M_{n2} & \cdots & M_{nn}-M & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \\ \vdots \end{bmatrix} = 0 \qquad (5.2.15)$$

这实际是一个线性齐次方程组

$$\sum_n (M_{mn} - M\delta_{mn}) C_n = 0 \qquad m = 1,2,\cdots n$$

要使这个齐次方程有非 0 解的条件是系数行列式等于 0，即

$$\begin{vmatrix} M_{11}-M & M_{12} & \cdots & M_{1n} & \cdots \\ M_{21} & M_{22}-M & \cdots & M_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ M_{n1} & M_{n2} & \cdots & M_{nn}-M & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{vmatrix} = 0 \qquad (5.2.16)$$

这是一个久期方程。解这个方程得到一组 M 的值：$M_1, M_2, \cdots, M_n, \cdots$，它们就是 $\hat{M}$ 的本征值(或称特征值)。用求得的 M_i 值分别代入式(5.2.15)中，就可求得对应的本征矢：$\{C_{i1}, C_{i2}, \cdots C_{in} \cdots\}(i = 1,2,\cdots)$(它们的本征值分别对应为 M_i，其中还包含一个任意常数，可用本征矢归一化的条件来确定)，这样我们可以把解微分方程求本征值问题变为求解久期方程式的根的问题。

5.3 狄拉克(Dirac)符号

在几何学或经典力学中讨论问题时，一般可采取两种方法：一种是选取一个坐标系，把所有矢量用它们在这个坐标系中的分量来描写。例如牛顿方程可写为

$$f_x = ma_x, \quad f_y = ma_y, \quad f_z = ma_z$$

另一种是不事先选取坐标系，而把所有矢量用矢量符号来表示。这样，上述牛顿方程即可写为

$$f = ma$$

我们可以称前一种为具体的描述方法，后一种为抽象的描述方法。后一方法的优点是可以不依赖于坐标系的选取，并且很容易在任何坐标系中表示出来。

在量子力学中也有与此相当的两种描述方法。在这以前我们讨论态和力学量时都是采取某一个具体表象将它们表示出来，这是具体的描述方法。本节要讨论的另一种不依赖于表象的抽象描述方法是狄拉克所引进的，他所用的符号称为狄拉克符号。

1. 右矢和左矢

为了描述量子力学中体系的状态，引进一种特殊的矢量，叫做“右矢量”或简称“右矢”。我们用符号 $|P\rangle$ 代表一个右矢(ket vector)。所有右矢的集合$\{|P\rangle, |Q\rangle, \cdots\}$构成了右矢空

间。我们假定:在一特定时刻,力学体系的任一个态都可以用一个右矢表示。量子力学态的叠加原理指出:如果右矢 $|A\rangle$ 和 $|B\rangle$ 所描写的状态是体系的可能状态,则它们的线性叠加

$$C_1|A\rangle + C_2|B\rangle = |R\rangle$$

所描写的状态也是这个体系的一个可能的状态(C_1, C_2 是任意常数)。所以,我们的右矢空间必须是线性空间,所有的右矢都满足下面的运算规律

$$|A\rangle + |B\rangle = |B\rangle + |A\rangle$$
$$(|A\rangle + |B\rangle) + |C\rangle = |A\rangle + (|B\rangle + |C\rangle)$$
$$C(|A\rangle + |B\rangle) = C|A\rangle + C|B\rangle$$

这种线性空间一般是无穷维的。

应当指出,这种矢量和普通的矢量不同,普通的矢量既有方向又有长度,而这种右矢只和方向有关,和长度无关,即 $|P\rangle$ 和 $C|P\rangle$ 代表的是同一个状态。(C 是一常数)

我们知道,线性谐振子的本征函数为

$$\psi_n = N_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi) \qquad n = 0,1,2,\cdots$$

它们组成一个完全集合。我们对谐振子这样一个力学体系,就可以选 ψ_n 为基矢量组成一个右矢空间,其中的任意一个右矢 $|P\rangle$ 可表示为

$$|P\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \psi_n$$

在氢原子中,态可表示为

$$|P\rangle = \sum_{nlm} C_{nlm} \psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$$

其中

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = N_{nl} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) Y_{lm}(\theta,\phi)$$

在任何数学理论中,每当我们有一种矢量集,我们总能建立第二种矢量集,数学上称它们为对偶矢量集。前面所说的右矢空间,有它的对偶空间,叫做左矢空间,它由所有的"左矢量"(bra vector,简称左矢)构成。我们现在作一个假定:在左矢量与右矢量之间有一一对应关系,如

$$|P\rangle \leftrightarrow \langle P|$$

即 $\langle P|$ 代表与右矢 $|P\rangle$ 对应的左矢。而对于右矢 $C|P\rangle$ 有对应的左矢 $\langle P|\bar{C}$。其中 $\bar{C}$ 是 C 的共轭复数。

左矢 $\langle P|$ 在任一表象中的分量是右矢 $|P\rangle$ 在同一表象中相应分量的共轭复数。一个右矢 $|P\rangle$ 和一个左矢 $\langle Q|$ 的内积或标量积可定义为这两个矢量所对应分量的乘积之和,它是一个数目,以 $\langle Q|P\rangle$ 表示。显然 $\langle Q|P\rangle$ 与 $\langle P|Q\rangle$ 互为共轭复数

$$\langle P|Q\rangle = \overline{\langle Q|P\rangle} \tag{5.3.1}$$

因而有

$$\langle P|P\rangle = \overline{\langle P|P\rangle} = \text{实数} \tag{5.3.2}$$

当 $|P\rangle \neq 0$ 时,$\langle P|P\rangle > 0$,仅当 $|P\rangle = 0$ 时,$\langle P|P\rangle = 0$。

若在 n 维表象中 $|P\rangle$ 的分量为 $p_1, p_2, \cdots, p_n$,$\langle Q|$ 的分量为 $\bar{q}_1, \bar{q}_2, \cdots, \bar{q}_n$

$$|P\rangle = \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_n \end{bmatrix}$$

$$\langle Q| = [\overline{q_1}\ \overline{q_2}\ \cdots\ \overline{q_n}]$$

则内积$\langle Q|P\rangle$为

$$\langle Q|P\rangle = [\overline{q_1}\ \overline{q_2}\ \cdots\ \overline{q_n}]\begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_n \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^{n} \overline{q_k} p_k \tag{5.3.3}$$

由于左矢和右矢是一一对应的,因此体系的一个状态可以用一个右矢表示,也可以用一个左矢表示。

2. 线性算符和自轭算符

(1) 线性算符:设α是一个算符,它作用于右矢$|P\rangle$结果得$|Q\rangle$,$|Q\rangle$也是右矢空间的一个矢量,则可写为$\alpha|P\rangle = |Q\rangle$,并服从下列线性规则

$$\left.\begin{aligned} &\alpha(C|P\rangle) = C(\alpha|P\rangle) \qquad (C\text{为常数}) \\ &\alpha(|A\rangle + |B\rangle) = \alpha|A\rangle + \alpha|B\rangle \end{aligned}\right\} \tag{5.3.4}$$

则α是线性算符。

可用下式来定义两个线性算符的相加和相乘

$$\left.\begin{aligned} &(\alpha_1 + \alpha_2)|A\rangle = \alpha_1|A\rangle + \alpha_2|A\rangle \\ &(\alpha_1\alpha_2)|A\rangle = \alpha_1(\alpha_2|A\rangle) \end{aligned}\right\} \tag{5.3.5}$$

(2) 共轭算符:若在右矢空间中有:$\alpha|P\rangle = |Q\rangle$,而在对应的左矢空间中有:$\langle P|\overline{\alpha} = \langle Q|$,则$\overline{\alpha}$叫做$\alpha$的共轭算符。

共轭算符有以下的性质

① $$\overline{\overline{\alpha}} = \alpha \tag{5.3.6}$$

证明 设 $|Q\rangle = \alpha|P\rangle$,由共轭算符的定义可以写出:

$\langle Q| = \langle P|\overline{\alpha}$,两边再取一次共轭即可得到:$|Q\rangle = \overline{\overline{\alpha}}|P\rangle$,此式与第一式比较即得

$$\overline{\overline{\alpha}} = \alpha$$

② $$\overline{\alpha\beta} = \overline{\beta}\,\overline{\alpha} \tag{5.3.7}$$

证明 设 $|R\rangle = \alpha\beta|P\rangle = \alpha|Q\rangle$,即$|Q\rangle = \beta|P\rangle$。

$$\langle Q| = \langle P|\overline{\beta}, \langle R| = \langle P|\overline{\alpha\beta}$$

另一方面

$$|R\rangle = \alpha|Q\rangle$$

$$\langle R| = \langle Q|\overline{\alpha} = (\langle P|\overline{\beta})\overline{\alpha} = \langle P|\overline{\beta}\,\overline{\alpha}$$

所以 $$\overline{\alpha\beta} = \overline{\beta}\,\overline{\alpha}$$

这个结果可以推广到多个算符相乘的情况,如

$$\overline{\alpha\beta\gamma} = \overline{\gamma}\,\overline{\beta}\,\overline{\alpha} \tag{5.3.7'}$$

③ $$\overline{\alpha+\beta} = \overline{\alpha} + \overline{\beta} \tag{5.3.8}$$

④ $$\overline{C\alpha} = \overline{C}\,\overline{\alpha} \qquad (C\text{为常数}) \tag{5.3.9}$$

下面列举几个共轭算符的例子。

(|) 在n维表象中

$$|A\rangle = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} \qquad T|A\rangle = T\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix}$$

T 在这个表象中是一个 n 阶方阵,则

$$\langle A|\overline{T} = (\overline{a}_1\ \overline{a}_2 \cdots \overline{a}_n)T^+$$

T^+ 是 T 的转置共轭矩阵,这样就有

$$\overline{T} = T^+$$

(ⅱ) 在函数空间中的算符 x,由于

$$\int \psi^* x\psi \mathrm{d}x = \int (x\psi)^* \psi \mathrm{d}x$$

所以

$$x = \overline{x}$$

(ⅲ) 算符$\frac{\partial}{\partial x}$,由于

$$\int \psi^* \frac{\partial}{\partial x}\psi \mathrm{d}x = -\int \left[\frac{\partial}{\partial x}\psi\right]^* \psi \mathrm{d}x$$

所以

$$\frac{\overline{\partial}}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}$$

(ⅳ) 动量算符 $-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$,由于

$$\int \psi^* \left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi\right)\mathrm{d}x = \int \left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi\right)^* \psi \mathrm{d}x$$

所以

$$\overline{\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)} = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x},\ \text{即}\ \overline{\hat{p}_x} = \hat{p}_x$$

(3) 自共轭算符:若 $\overline{\alpha} = \alpha$,则 α 是自共轭算符或自轭算符。如上面的例子中,x 和$\hat{p}_x$ 算符都是自轭算符。自轭算符对应的矩阵是厄米矩阵。体系的一个可观测的物理量可用一个自轭算符来代表。如 x、y、z、$\hat{p}_x$、$\hat{p}_y$、$\hat{p}_z$、$\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$、$\hat{L}_z$、$\hat{L}^2$、$\hat{H}$ 等都是代表物理量的自轭算符。

3. 本征值和本征矢

若将算符 α 作用于右矢 $|P\rangle$,得到的新右矢仅是原来的右矢乘一个常数,即

$$\alpha|P\rangle = C|P\rangle \tag{5.3.10}$$

则称 $|P\rangle$ 为 α 的本征矢,属于本征值 C。

为了清楚起见,狄拉克曾建议将本征值、本征矢与算符的符号统一起来。例如算符 ξ 的本征值用ξ',ξ'',… 表示。属于本征值 ξ' 的本征矢如果是非简并的,则用 $|\xi'\rangle$ 表示;如果是简并的,则用 $|\xi'\eta'\rangle$ 表示,其中 $\eta' = 1,2,\cdots,f$(f是简并度)。属于其他本征值的本征矢,也用类似的方法表示。

对于自共轭算符,本征值和本征矢量具有下列性质:

(1) 本征值为实数。

证明 设 $|\xi'\rangle$ 是自轭算符 ξ 的属于本征值ξ' 的本征矢,即

$$\xi|\xi'\rangle = \xi'|\xi'\rangle \tag{5.3.10′}$$

两边取共轭

$$\langle \xi' \mid \xi = \overline{\xi'} \langle \xi' \mid \tag{5.3.11}$$

用$\langle \xi' \mid$左乘式(5.3.10′),可得

$$\langle \xi' \mid \xi \mid \xi' \rangle = \xi' \langle \xi' \mid \xi' \rangle$$

用$\mid \xi' \rangle$右乘式(5.3.11),可得

$$\langle \xi' \mid \xi \mid \xi' \rangle = \overline{\xi'} \langle \xi' \mid \xi' \rangle$$

以上两式相减,即得

$$(\xi' - \overline{\xi'}) \langle \xi' \mid \xi' \rangle = 0$$

由于$\langle \xi' \mid \xi' \rangle \neq 0$,所以 $\xi' - \overline{\xi'} = 0$,即

$$\xi' = \overline{\xi'}$$

ξ' 为实数。

(2) 属于不同本征值的本征矢互相正交。

证明 设$\mid \xi' \rangle$与$\mid \xi'' \rangle$是自轭算符 ξ 的两个本征矢,分别属于两个不同的本征值 ξ' 和 ξ''

$$\xi \mid \xi' \rangle = \xi' \mid \xi' \rangle \tag{5.3.12}$$

$$\xi \mid \xi'' \rangle = \xi'' \mid \xi'' \rangle \tag{5.3.13}$$

将式(5.3.12) 两边取共轭

$$\langle \xi' \mid \xi = \xi' \langle \xi' \mid \tag{5.3.14}$$

用$\mid \xi'' \rangle$右乘上式,给出

$$\langle \xi' \mid \xi \mid \xi'' \rangle = \xi' \langle \xi' \mid \xi'' \rangle$$

而用$\langle \xi' \mid$左乘式(5.3.13),给出

$$\langle \xi' \mid \xi \mid \xi'' \rangle = \xi'' \langle \xi' \mid \xi'' \rangle$$

将以上二式相减,即得

$$(\xi' - \xi'') \langle \xi' \mid \xi'' \rangle = 0$$

由于 $\xi' \neq \xi''$,即$(\xi' - \xi'') \neq 0$,所以

$$\langle \xi' \mid \xi'' \rangle = 0$$

即这两个本征矢$\mid \xi' \rangle$与$\mid \xi'' \rangle$正交。

(3) 若有两个自轭算符 η 和 ξ,它们是对易的,即 $\xi\eta = \eta\xi$,则可选到一组完全的右矢集合,它们中的每一个都是 η 和 ξ 的共同本征矢。

证明 设 $\xi \mid \xi' \rangle = \xi' \mid \xi' \rangle$, $\xi \mid \xi'' \rangle = \xi'' \mid \xi'' \rangle$,…

$$\eta \mid \eta' \rangle = \eta' \mid \eta' \rangle$$

将$\mid \eta' \rangle$写成 ξ 的本征矢的线性组合

$$\mid \eta' \rangle = \sum_{\xi} \mid \xi', \eta' \rangle \tag{5.3.15}$$

这里$\mid \xi', \eta' \rangle$中的标号 η' 系指$\mid \eta' \rangle$表示式中用的那些$\mid \xi' \rangle$线性组合系数也吸收到$\mid \xi', \eta' \rangle$中去了。求和号下面的 ξ' 是求和指标,它不再是某一固定的 ξ',而是可以等于 ξ', ξ''…。

现将$(\eta - \eta')$作用于式(5.3.15) 的两边

$$(\eta - \eta') \mid \eta' \rangle = \sum_{\xi} (\eta - \eta') \mid \xi', \eta' \rangle \tag{5.3.16}$$

上式的左端

$$(\eta - \eta')\mid \eta'\rangle = (\eta' - \eta')\mid \eta'\rangle = 0$$

于是右端也等于0,即

$$\sum_{\xi}(\eta - \eta')\mid \xi', \eta'\rangle = 0 \tag{5.3.17}$$

现在我们来证明$(\eta - \eta')\mid \xi', \eta'\rangle$还是$\xi$的本征矢。由于$\eta\xi = \xi\eta$,所以有

$$\xi(\eta - \eta')\mid \xi', \eta'\rangle = (\eta\xi - \eta'\xi)\mid \xi', \eta'\rangle = (\eta - \eta')\xi\mid \xi', \eta'\rangle =$$
$$(\eta - \eta')\xi'\mid \xi', \eta'\rangle = \xi'(\eta - \eta')\mid \xi', \eta'\rangle$$

这说明$(\eta - \eta')\mid \xi', \eta'\rangle$确是$\xi$的本征矢,本征值为$\xi'$。

根据厄米算符的性质,本征值不同的各个本征矢是互相正交的。而式(5.3.17)说明ξ的若干个本征矢之和为0,这些本征矢都是互相正交的,即线性无关的,故必须是求和中每一项都等于0,即

$$(\eta - \eta')\mid \xi', \eta'\rangle = 0$$

所以

$$\eta\mid \xi', \eta'\rangle = \eta'\mid \xi', \eta'\rangle$$

这说明$\mid \xi', \eta'\rangle$同时又是η的本征矢,因此是ξ和η的共同本征矢。由于集合$\{\mid \eta'\rangle\}$是完全的,而其中每个$\mid \eta'\rangle$都可展成$\mid \xi', \eta'\rangle$的组合。因此这组共同本征矢也是完全的。

这个定理的逆定理也成立,即若算符ξ和η有一套完全的共同本征矢,则$\xi\eta = \eta\xi$。

证明　设$\mid \xi'\eta'\rangle$为完全的共同本征矢,则任一右矢$\mid P\rangle$可表为其线性组合。

$$\mid P\rangle = \sum_{\xi\eta} C'\mid \xi'\eta'\rangle$$

两边用$(\xi\eta - \eta\xi)$作用

$$(\xi\eta - \eta\xi)\mid P\rangle = \sum_{\xi\eta} C'(\xi\eta - \eta\xi)\mid \xi'\eta'\rangle =$$
$$\sum_{\xi\eta} C'(\xi'\eta' - \eta'\xi')\mid \xi'\eta'\rangle = 0$$

由于$\mid P\rangle$是任意右矢,所以

$$\xi\eta - \eta\xi = 0$$
$$\xi\eta = \eta\xi$$

可见,两个算符存在一套完全的共同本征矢的充分必要条件是这两个算符对易。

4. 状态和力学量在任意表象中的形式

现在我们用狄拉克符号来讨论表象问题。所谓表象的问题实际上就是选择基矢量的问题。因为任何一个力学量的本征矢都可以作为基矢量,选择不同的基矢量,状态和力学量就有不同的表述形式。

在右矢空间中选好一组基矢量$\mid \xi'\rangle$,$\mid \xi''\rangle$…… 则任意一个右矢可以写为

$$\mid P\rangle = \sum_{\xi} C'\mid \xi'\rangle \tag{5.3.18}$$

用$\langle \xi''\mid$左乘上式两边得

$$\langle \xi''\mid P\rangle = \sum_{\xi} C'\langle \xi''\mid \xi'\rangle = \sum_{\xi} C'\delta_{\xi''\xi} = C''$$

所以

$$C' = \langle \xi'\mid P\rangle$$
$$\mid P\rangle = \sum_{\xi}\mid \xi'\rangle\langle \xi'\mid P\rangle \tag{5.3.19}$$

$\langle \xi' \mid P \rangle$ 就是 $\mid P \rangle$ 在基矢量 $\mid \xi' \rangle$ 上面的投影，也就是坐标。因此就可以用这些坐标来表示 $\mid P \rangle$，即

$$\mid P \rangle = \begin{bmatrix} \langle \xi' \mid P \rangle \\ \langle \xi'' \mid P \rangle \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{5.3.20}$$

这就是一个任意状态 $\mid P \rangle$ 在 ξ 表象中的形式。

由式(5.3.19)可知，对于分立谱

$$\sum_{\xi} \mid \xi' \rangle \langle \xi' \mid = 1 \tag{5.3.21}$$

我们把它称为单位算符。

对于左矢 $\langle P \mid$，我们将式(5.3.19)取共轭，即得

$$\langle P \mid = \sum_{\xi} \langle P \mid \xi' \rangle \langle \xi' \mid$$

因此 $\langle P \mid$ 在 ξ 表象中的形式为

$$\langle P \mid = (\langle P \mid \xi' \rangle \langle P \mid \xi'' \rangle \cdots\cdots)$$

它是一个单行矩阵。

内积 $\langle Q \mid P \rangle$ 的表示式应为

$$\langle Q \mid P \rangle = \sum_{\xi} \langle Q \mid \xi' \rangle \langle \xi' \mid P \rangle \tag{5.3.22}$$

这是因为两个向量的内积等于它们所有对应坐标的乘积之和。也可以把式(5.3.22)理解为在 $\langle Q \mid P \rangle$ 中间插进去一个单位算符 $\sum_{\xi} \mid \xi' \rangle \langle \xi' \mid$。

下面讨论线性算符的表示，将单位算符 $\sum_{\xi} \mid \xi' \rangle \langle \xi' \mid$ 从两边作用到算符 α 上去，即得

$$\alpha = \sum_{\xi} \sum_{\xi} \mid \xi' \rangle \langle \xi' \mid \alpha \mid \xi'' \rangle \langle \xi'' \mid$$

正如矢量表示式(5.3.19)中坐标 $\langle \xi' \mid P \rangle$ 决定了 $\mid P \rangle$ 的表示，对线性算符 α，$\langle \xi' \mid \alpha \mid \xi'' \rangle$ 这组数也就决定了 α 的表示。将这组数排成方阵，即

$$\begin{bmatrix} \langle \xi' \mid \alpha \mid \xi' \rangle & \langle \xi' \mid \alpha \mid \xi'' \rangle & \cdots \\ \langle \xi'' \mid \alpha \mid \xi' \rangle & \langle \xi'' \mid \alpha \mid \xi'' \rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \end{bmatrix} \tag{5.3.23}$$

当 ξ 的本征值有无穷多时，这就是一个无穷行无穷列的矩阵。因为 α 代表一个力学量，所以式(5.3.23)也就是一个力学量 α 在 ξ 表象中的形式。

容易证明，线性算符 ξ 在其自身表象中的形式为一对角矩阵

$$\begin{bmatrix} \xi' & & & \\ & \xi'' & & 0 \\ & & \xi''' & \\ & 0 & & \ddots \end{bmatrix}$$

所以，选择 ξ 的本征矢为基矢量，等于选择一套基矢量使 ξ 的表示矩阵对角化，此时这套基矢量就是所要求的本征矢。

现在再来看 $\alpha \mid P \rangle$ 在基矢量 ξ'，ξ''，… 表象中的形式。由于

$$\alpha \mid P\rangle = \sum_{\xi\xi'} \mid \xi'\rangle\langle\xi' \mid \alpha \mid \xi''\rangle\langle\xi'' \mid P\rangle \tag{5.3.24}$$

前面说过，在 $\mid P\rangle = \sum_{\xi} \mid \xi'\rangle\langle\xi' \mid P\rangle$ 式中，坐标 $\langle\xi' \mid P\rangle$ 决定了 $\mid P\rangle$ 的表示，于是在式(5.3.24)中坐标 $\sum_{\xi}\langle\xi' \mid \alpha \mid \xi''\rangle\langle\xi'' \mid P\rangle$ 也就决定了 $\alpha \mid P\rangle$ 的表示，即

$$\alpha \mid P\rangle = \begin{bmatrix} & \vdots & \\ \langle\xi' \mid \alpha \mid \xi''\rangle & & \\ & \vdots & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vdots \\ \langle\xi'' \mid P\rangle \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{5.3.25}$$

也就是一个线性算符的表示矩阵和态矢量的表示矩阵相乘。前者是一个方阵，后者是一个列矩阵。

5. 基矢量变换

在量子力学中表象的选取是根据所讨论的问题来决定的。表象选取适当可以使问题的处理大为简化。因此在讨论某一问题时往往需要从一种表象变换到另一种表象。这个问题就是一个基矢量变换的问题，即已知用 ξ 的本征矢 $\mid \xi'\rangle$，$\mid \xi''\rangle\cdots$ 作基矢的表示，如何变换成用 η 的本征矢 $\mid \eta'\rangle$，$\mid \eta''\rangle\cdots$ 作基矢的表示。

(1) 矢量的变换

右矢 $\mid P\rangle$ 在 η 和 ξ 两种表象中的形式分别是

$$\begin{bmatrix} \langle\eta' \mid P\rangle \\ \langle\eta'' \mid P\rangle \\ \vdots \end{bmatrix} \text{和} \begin{bmatrix} \langle\xi' \mid P\rangle \\ \langle\xi'' \mid P\rangle \\ \vdots \end{bmatrix}$$

利用单位算符，容易找到由 ξ 表象变到 η 表象的变换关系

$$\langle\eta' \mid P\rangle = \sum_{\xi}\langle\eta' \mid \xi'\rangle\langle\xi' \mid P\rangle$$

这种关系对于 $\eta''\cdots$ 同样成立，于是可以写成下面的矩阵形式

$$\begin{bmatrix} \langle\eta' \mid P\rangle \\ \langle\eta'' \mid P\rangle \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle\eta' \mid \xi'\rangle & \langle\eta' \mid \xi''\rangle\cdots \\ \langle\eta'' \mid \xi'\rangle & \langle\eta'' \mid \xi''\rangle\cdots \\ \vdots & \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle\xi' \mid P\rangle \\ \langle\xi'' \mid P\rangle \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{5.3.26}$$

可见，两种表象通过一个变换矩阵相联系，这个变换矩阵的列元素是 ξ 表象的基矢在 η 表象中的投影。用 U 表示这个变换矩阵，则上式可以写为

$$(\langle\eta' \mid P\rangle) = U(\langle\xi' \mid P\rangle) \tag{5.3.27}$$

其中

$$U = (\langle\eta' \mid \xi'\rangle)$$

考虑逆变换，由于

$$\langle\xi' \mid P\rangle = \sum_{\eta}\langle\xi' \mid \eta'\rangle\langle\eta' \mid P\rangle$$

写成矩阵

$$\begin{bmatrix} \langle\xi' \mid P\rangle \\ \langle\xi'' \mid P\rangle \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle\xi' \mid \eta'\rangle & \langle\xi' \mid \eta''\rangle & \cdots \\ \langle\xi'' \mid \eta'\rangle & \langle\xi'' \mid \eta''\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle\eta' \mid P\rangle \\ \langle\eta'' \mid P\rangle \\ \vdots \end{bmatrix}$$

或

$$(\langle \xi' \mid P \rangle) = \overline{U}(\langle \eta' \mid P \rangle) \tag{5.3.28}$$

其中 $$\overline{U} = (\langle \xi' \mid \eta' \rangle)$$

由于 $$\langle \xi' \mid \eta' \rangle = \overline{\langle \eta' \mid \xi' \rangle}$$

可见 $\overline{U}$ 是 U 的转置共轭矩阵。

$\overline{U}U$ 的矩阵元为

$$\sum_{\eta'} \langle \xi^a \mid \eta' \rangle \langle \eta' \mid \xi^b \rangle = \langle \xi^a \mid \xi^b \rangle = \delta_{ab}$$

$$(\text{其中 } \xi^a, \xi^b = \xi', \xi'', \cdots)$$

可见它是一个对角矩阵。若基矢量已经归一化，则是一个单位矩阵。同样地可以证明 $U\overline{U}$ 也是单位矩阵，于是 $\overline{U} = U^{-1}$，所以 U 是一个幺正矩阵。

(2) 线性算符的变换。线性算符 α 在 ξ 表象中的矩阵元为 $\langle \xi' \mid \alpha \mid \xi' \rangle$，在 η 表象中的矩阵元为 $\langle \eta' \mid \alpha \mid \eta'' \rangle$。利用单位算符

$$\langle \eta' \mid \alpha \mid \eta'' \rangle = \sum_{\xi} \sum_{\xi} \langle \eta' \mid \xi' \rangle \langle \xi' \mid \alpha \mid \xi'' \rangle \langle \xi'' \mid \eta'' \rangle$$

写成矩阵形式为

$$\begin{aligned}(\langle \eta' \mid \alpha \mid \eta'' \rangle) &= (\langle \eta' \mid \xi' \rangle)(\langle \xi' \mid \alpha \mid \xi'' \rangle)(\langle \xi'' \mid \eta'' \rangle) = \\ &U(\langle \xi' \mid \alpha \mid \xi^a \rangle)\overline{U} = \\ &U(\langle \xi' \mid \alpha \mid \xi' \rangle)U^{-1}\end{aligned} \tag{5.3.29}$$

这个式子表明，线性算符在不同的表象中的变换是一个相似变换，而变换矩阵是个幺正矩阵。这种变换称为幺正变换。

幺正变换在量子力学中应用很广，有必要进一步讨论。首先我们定义如下的相似变换

$$U\alpha U^{-1} = \alpha^*$$

其中 U 也是一个算符，在选定基矢量后它就可以表示为一个矩阵。

相似变换具有以下的性质：

① 经过相似变换后，算符的本征值不变。

设算符 α 的本征矢为 $\mid \alpha' \rangle$，本征值为 α'；经相似变换后 α 变为 α^*，其本征矢为 $U \mid \alpha' \rangle$。现在来证明 α^* 的本征值仍然是 α'。

证明
$$\begin{aligned}\alpha^*(U \mid \alpha' \rangle) &= U\alpha U^{-1} U \mid \alpha' \rangle = \\ &U\alpha \mid \alpha' \rangle = U\alpha' \mid \alpha' \rangle = \alpha' U \mid \alpha' \rangle\end{aligned}$$

可见 α' 也是 α^* 的本征值。

② 经相似变换后，算符的代数关系式不变。

首先证明加法关系，设

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2, \quad \alpha^* = U\alpha U^{-1}$$

$$\alpha^* = U(\alpha_1 + \alpha_2)U^{-1} = U\alpha_1 U^{-1} + U\alpha_2 U^{-1} = \alpha_1^* + \alpha_2^*$$

再来证明乘法关系，设

$$\alpha = \alpha_1 \alpha_2$$

$$\alpha^* = U\alpha U^{-1} = U\alpha_1 \alpha_2 U^{-1} = U\alpha_1 U^{-1} U\alpha_2 U^{-1} = \alpha_1^* \alpha_2^*$$

③ 两个相似变换连续作用还是一个相似变换。

设 $$\alpha^* = U_1 \alpha U_1^{-1}, \alpha^{**} = U_2 \alpha^* U_2^{-1}$$

$$\alpha^{**} = U_2U_1\alpha U_1^{-1}U_2^{-1} = (U_2U_1)\alpha(U_2U_1)^{-1}$$

把 U_2U_1 看成一个算符，所以从 α 到 α^{**} 也是一个相似变换。

现在我们来看，如果要求任意自轭算符 α 经过以下的变换

$$U\alpha U^{-1} = \alpha^* \tag{5.3.30}$$

得到的 α^* 也是自轭算符，那么在 U 上应该加上什么条件。先将式(5.3.30)写成

$$\alpha^* U = U\alpha \tag{5.3.30'}$$

将上式两边取共轭

$$\overline{\alpha^* U} = \overline{U\alpha}$$

按式(5.3.7)即为

$$\overline{U}\,\overline{\alpha^*} = \overline{\alpha}\,\overline{U}$$

由于我们要求 α 和 α^* 都是自轭算符，所以

$$\overline{U}\alpha^* = \alpha\overline{U} \tag{5.3.31}$$

以 $\overline{U}$ 左乘式(5.3.30')两边，得

$$\overline{U}\alpha^* U = \overline{U}U\alpha$$

以 U 右乘式(5.3.31)两边，得

$$\overline{U}\alpha^* U = \alpha\overline{U}U$$

所得二式左边相等，右边亦必相等，故有

$$\overline{U}U\alpha = \alpha\overline{U}U$$

这表明 α 与 $\overline{U}U$ 相对易。α 是任意自轭算符。这样可以说 $\overline{U}U$ 同所有自轭算符对易，亦可以说 $\overline{U}U$ 与所有线性算符对易。因为任意一个线性算符 ξ(不一定是自轭算符)总可以写成

$$\xi = \frac{\xi + \overline{\xi}}{2} - \mathrm{i}\left[\mathrm{i}\frac{\xi - \overline{\xi}}{2}\right]$$

式中 $\frac{\xi + \overline{\xi}}{2}$ 和 $\mathrm{i}\frac{\xi - \overline{\xi}}{2}$ 都是自轭算符，因为

$$\overline{\xi + \overline{\xi}} = \overline{\xi} + \xi = \xi + \overline{\xi}$$

$$\overline{\mathrm{i}(\xi - \overline{\xi})} = -\mathrm{i}(\overline{\xi} - \xi) = \mathrm{i}(\xi - \overline{\xi})$$

由此可见 $\overline{U}U$ 和任意自轭算符对易，也就和任意的线性算符对易，这样 $\overline{U}U$ 只能是一个常数

$$\overline{U}U = C$$

这是数学上的普遍结论：要保证自轭算符经相似变换后仍为自轭算符，就必须满足 $\overline{U}U$ = 常数这个关系。我们可以令 $C = 1$，这不影响上述结论的一般性意义。这样就有

$$U\overline{U} = I$$

从而 U 是幺正算符。因此我们也可以说，只有幺正变换才能保证算符的自轭性不变。

幺正变换具有一条重要的性质，即幺正变换后，两个矢量的内积不变。证明如下：

设 $|P^*\rangle$ 和 $|Q^*\rangle$ 是经过幺正变换以后的两个右矢，即

$$|P^*\rangle = U|P\rangle$$

$$|Q^*\rangle = U|Q\rangle$$

于是 $$\langle Q^*|P^*\rangle = \langle Q|\overline{U}U|P\rangle = \langle Q|P\rangle$$

下面作为应用狄拉克符号解决具体问题的一个实例，讨论一下线性谐振子的本征值问题。线性谐振子的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \frac{m\omega^2}{2}\left[x^2 + \frac{\hat{p}^2}{m^2\omega^2}\right] \tag{5.3.32}$$

引进算符

$$\xi = \left[\frac{m\omega}{2\hbar}\right]^{\frac{1}{2}}\left[x + \frac{\mathrm{i}\hat{p}}{m\omega}\right] \tag{5.3.33}$$

$$\xi^+ = \left[\frac{m\omega}{2\hbar}\right]^{\frac{1}{2}}\left[x - \frac{\mathrm{i}\hat{p}}{m\omega}\right] \tag{5.3.34}$$

将以上二式相加,得

$$\xi + \xi^+ = \left[\frac{m\omega}{2\hbar}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot 2x = \left[\frac{2m\omega}{\hbar}\right]^{\frac{1}{2}} x$$

$$x = \left[\frac{\hbar}{2m\omega}\right]^{\frac{1}{2}}(\xi + \xi^+) \tag{5.3.35}$$

将式(5.3.33) 与式(5.3.34) 相减,得

$$\xi - \xi^+ = \left[\frac{m\omega}{2\hbar}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{2\mathrm{i}\hat{p}}{m\omega} = \left[\frac{2}{\hbar m\omega}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \mathrm{i}\hat{p}$$

$$\hat{p} = \frac{1}{\mathrm{i}}\left[\frac{\hbar m\omega}{2}\right]^{\frac{1}{2}}(\xi - \xi^+) \tag{5.3.36}$$

可见只要有了 ξ 和 ξ^+,最基本的力学量 —— 坐标和动量就知道了。

现在来求 ξ 和 ξ^+ 的对易子

$$[\xi, \xi^+] = \left[\left[\frac{m\omega}{2\hbar}\right]^{\frac{1}{2}}\left[x + \frac{\mathrm{i}\hat{p}}{m\omega}\right], \left[\frac{m\omega}{2\hbar}\right]^{\frac{1}{2}}\left[x - \frac{\mathrm{i}\hat{p}}{m\omega}\right]\right] =$$

$$\frac{m\omega}{2\hbar}\left\{\left[x, x - \frac{\mathrm{i}\hat{p}}{m\omega}\right] + \left[\frac{\mathrm{i}\hat{p}}{m\omega}, x - \frac{\mathrm{i}\hat{p}}{m\omega}\right]\right\} =$$

$$\frac{m\omega}{2\hbar}\left\{\left[x, -\frac{\mathrm{i}\hat{p}}{m\omega}\right] + \left[\frac{\mathrm{i}\hat{p}}{m\omega}, x\right]\right\} =$$

$$\frac{m\omega}{2\hbar}\left[\frac{-\mathrm{i}}{m\omega}\mathrm{i}\hbar + \frac{\mathrm{i}}{m\omega}(-\mathrm{i}\hbar)\right] = \frac{m\omega}{2\hbar}\left[\frac{\hbar}{m\omega} + \frac{\hbar}{m\omega}\right] = 1$$

即

$$\xi\xi^+ - \xi^+\xi = 1 \tag{5.3.37}$$

将(5.3.35) 和式(5.3.36) 代入式(5.3.32)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m}\frac{\hbar m\omega}{2}(\xi - \xi^+)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\frac{\hbar}{2m\omega}(\xi + \xi^+)^2 =$$

$$-\frac{\omega\hbar}{4}(\xi - \xi^+)^2 + \frac{\omega\hbar}{4}(\xi + \xi^+)^2 = \frac{\omega\hbar}{4}(2\xi\xi^+ + 2\xi^+\xi) =$$

$$\frac{\omega\hbar}{2}(\xi\xi^+ + \xi^+\xi) = \frac{\omega\hbar}{2}(\xi\xi^+ - \xi^+\xi + 2\xi^+\xi) = \omega\hbar(\xi^+\xi + \frac{1}{2}) \tag{5.3.38}$$

这里最后一步用了式(5.3.37)。

式(5.3.38) 可改写为

$$\hbar\omega\xi^+\xi = \hat{H} - \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{5.3.38'}$$

设 $|H'\rangle$ 是 $\hat{H}$ 的一个本征矢,相应的本征值为 H',而 $\xi|H'\rangle$ 代表另一个右矢,于是它的模

$$\langle H'|\xi^+\xi|H'\rangle \geqslant 0$$

这样,由(5.3.38')可得

$$\hbar\omega\langle H'|\xi^+\xi|H'\rangle = \langle H'|\hbar\omega\xi^+\xi|H'\rangle =$$

$$\langle H'|\hat{H} - \frac{1}{2}\hbar\omega|H'\rangle =$$

$$\left[H' - \frac{1}{2}\hbar\omega\right]\langle H'|H'\rangle =$$

$$H' - \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (\text{设}|H'\rangle\text{是归一化的})$$

由于$\langle H'|\xi'\xi|H'\rangle \geqslant 0$,所以

$$H' - \frac{1}{2}\hbar\omega \geqslant 0$$

$$H' \geqslant \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{5.3.39}$$

这说明 $\hat{H}$ 的本征值不能小于$\frac{1}{2}\hbar\omega$。

又由式(5.3.38)

$$[\hat{H},\xi] = \left[\hbar\omega\left[\xi^+\xi + \frac{1}{2}\right],\xi\right] =$$

$$\hbar\omega[\xi^+\xi,\xi] = \hbar\omega\{[\xi^+,\xi]\xi + \xi^+[\xi,\xi]\} = -\hbar\omega\xi$$

最后一步用了$[\xi^+,\xi] = -1$。这样就得

$$\hat{H}\xi = \xi\hat{H} - \hbar\omega\xi \tag{5.3.40}$$

$$\hat{H}\xi|H'\rangle = (\xi\hat{H} - \hbar\omega\xi)|H'\rangle =$$

$$(H' - \hbar\omega)\xi|H'\rangle \tag{5.3.41}$$

这说明 $\xi|H'\rangle$ 也是 $\hat{H}$ 的本征矢,其本征值为 $H' - \hbar\omega$。我们把 ξ 称为"降算符",因为它作用于 $\hat{H}$ 的任何一个本征矢,都得到 $\hat{H}$ 的另一个本征矢,其本征值降低了一个固定的常数$\hbar\omega$。另外如果 H' 是 $\hat{H}$ 的一个本征值,一般说来 $H' - \hbar\omega, H' - 2\hbar\omega, \cdots$ 也都是 H' 的本征值。但是这个数列不能无限制地延续下去。按式(5.3.39),$\hat{H}$ 最小的本征值为$\frac{1}{2}\hbar\omega$。这样我们就得到了 $\hat{H}$ 的一系列本征值为

$$H', H' - \hbar\omega, H' - 2\hbar\omega, \cdots, \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{5.3.42}$$

同理由

$$[\hat{H},\xi^+] = \left[\hbar\omega\left[\xi^+\xi + \frac{1}{2}\right],\xi^+\right] = \hbar\omega[\xi^+\xi,\xi^+] =$$

$$\hbar\omega\{[\xi^+,\xi^+]\xi + \xi^+[\xi,\xi^+]\} = \hbar\omega\xi^+$$

即

$$\hat{H}\xi^+ - \xi^+\hat{H} = \hbar\omega\xi^+$$

或
$$\hat{H}\xi^{+} = \xi^{+}\hat{H} + \hbar\omega\xi^{+} \tag{5.3.43}$$
$$\hat{H}\xi^{+}\mid H'\rangle = (\xi^{+}\hat{H} + \hbar\omega\xi^{+})\mid H'\rangle = (H' + \hbar\omega)\xi^{+}\mid H'\rangle \tag{5.3.44}$$
这说明 $\xi^{+}\mid H'\rangle$ 也是 $\hat{H}$ 的本征矢,其本征值为 $H' + \hbar\omega$。因此我们把 ξ^{+} 叫做"升算符",它作用于 $\hat{H}$ 的任何一个本征矢,结果仍然是 $\hat{H}$ 的本征矢,但本征值增加 $\hbar\omega$。另外,若 H' 是 $\hat{H}$ 的本征值,则 $H' + \hbar\omega, H' + 2\hbar\omega, \cdots$ 也都是 $\hat{H}$ 的本征值。由于 $\hat{H}$ 最小的本征值为 $\frac{1}{2}\hbar\omega$,$\hat{H}$ 的一系列本征值应为
$$\frac{1}{2}\hbar\omega, \frac{3}{2}\hbar\omega, \frac{5}{2}\hbar\omega, \cdots$$
这些本征值是没有上限的。

以上我们没有涉及任何具体的表象,只是应用狄拉克符号和一些算符的对易关系就求出了线性谐振子的本征值谱,结果和第二章中计算的完全一致。

习　　题

1. 设厄米算符 $\hat{A}$、$\hat{B}$ 满足关系式 $\hat{A}^2 = \hat{B}^2 = 1$,且 $\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} = 0$,在 A,B 两个表象中分别求算符 $\hat{A}$、$\hat{H}$ 的矩阵表示,$\hat{A}$、$\hat{B}$ 的本征矢的矩阵表示以及从 A 表象到 B 表象的变换矩阵 S。

2. 写出氢原子的哈密顿算符 $\hat{H}$ 及 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 在能量表象中的矩阵表示(写出左上角 5 行 5 列的矩阵元)。

3. 写出线性谐振子的哈密顿算符 $\hat{H}$,动量算符 $\hat{p}$,坐标算符 $\hat{x}$ 以及 ξ 和 ξ^{+} 在能量表象中的矩阵表示(写出左上角 5 行 5 列的矩阵元)。

4. 将 4.1 节中关于变分法的所有推导过程用狄拉克符号写出。

第六章　电子自旋和角动量

6.1　电子自旋

1. 电子自旋的实验根据

光谱学家很早就发现原子光谱具有很复杂的结构(精细结构)。例如钠原子的主线系的主要谱线(D 线)为双重线,它是由距离为 6×10^{-10}m 的两条线所组成。一切碱金属的主线系的一切谱线都是这样的双重线。

按照原子光谱的理论,钠原子的主要谱线相当于 2p → 1s 的一种跃迁。但现在观察到的是两条很近的光谱线,因此肯定由于 2p 分裂为邻近的两个能级所引起的。但是,电子在中心力场中运动的研究表明,2p($n=2, l=1$)是由三个合在一起的能级($m=0,\pm1$)所组成的,并不是由两个相靠近的能级所组成,而且分裂成三个能级只能在外场存在时得到。可是双重线是在外场不存在时观察到的。

如果认为电子具有固有的角动量的磁矩,这种现象就能得到解释了。因为除了 s 态以外,其余的态都由于电子的轨道运动而具有磁矩,假定电子固有的磁矩有两种可能数值,则由于这两种固有磁矩与电子轨道磁矩相互作用而使原子具有不同的能量,因此即使在无外场作用的情况下,p 和 d 轨道的每一个能级也可分裂为两个能级,因而就有双重线出现。

史登-盖拉赫(Stern-Gerlach)实验是直接证明电子自旋存在的一个重要根据。从理论的研究得知,原子在不均匀磁场中所受到的力与原子磁矩在 z 方向的分量和磁场的不均匀性成正比。因为磁矩在 z 方向的分量与角动量在 z 方向的分量是成正比的,而后者只能采取几个一定的数值,因此原子束线通过不均匀的磁场时,将按照 L_z 所可能采取的几个数值而分裂为几束,当将银、锂、氢等原子束来进行实验时,原子束都分裂为两条线。其中一条束线的偏转相当于把其中每个原子都看做取向为磁场方向、大小为 $eh/4\pi mc$ 的磁矩所受到的力而引起的;而另一条线的偏转则相当于把其中的每个原子看做是一个大小与上述相同但取向与之相反的磁矩所受到的力而引起的。正如我们在上面所分析的那样,实验所观察到的磁矩只是由于价电子而产生的。因此史登-盖拉赫实验也是对电子固有磁矩的直接测量。

对于上述实验事实是无法用经典力学来解释的。然而我们假定电子具有自旋,其自旋角动量服从量子力学规律,并假定自旋角量子数 $s=\frac{1}{2}$,我们就可将分裂的两条束线各相应于 $m_s=\frac{1}{2}$ 和 $m_s=-\frac{1}{2}$,这样上述实验结果就可得到圆满解释。(m_s 称为自旋磁量子数)

除了光谱的精细结构和史登-盖拉赫实验以外,还有许多实验都能作为电子具有自旋的实验根据。

2. 关于电子自旋的假说

(1) 自旋算符。根据量子力学的一般原理，电子的自旋也应该用线性厄米算符表示。用以表示自旋角动量 S 的算符叫自旋算符，和轨道角动量算符一样，自旋算符也有三个分量 $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$。它们之间满足下面的对易关系

$$\begin{aligned} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= \mathrm{i}\hbar \hat{S}_z \\ [\hat{S}_y, \hat{S}_z] &= \mathrm{i}\hbar \hat{S}_x \\ [\hat{S}_z, \hat{S}_x] &= \mathrm{i}\hbar \hat{S}_y \end{aligned} \tag{6.1.1}$$

自旋平方算符为

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \tag{6.1.2}$$

它与每个分量算符均对易

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_\mu] = 0 \qquad \mu = x, y, z \tag{6.1.3}$$

(2) 自旋算符的本征值。我们用 s 表示自旋角量子数，它是与自旋角动量有关的量子数；用 m_s 表示自旋磁量子数，它是与自旋角动量沿 z 方向的分量有关的量子数。这样，$\hat{S}^2$ 的本征值为 $s(s+1)\hbar^2$，$\hat{S}_z$ 的本征值为 $m_s\hbar$。m_s 可以取 $2s+1$ 个值，即从 $-s$ 到 $+s$ 的整数或半整数。

从实验证明，电子的 $s = \frac{1}{2}$（质子和中子的自旋量子数也是 $\frac{1}{2}$，但 π 介子的 $s = 0$），因此 m_s 只能为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$。这样 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 的本征值分别为

$$\left.\begin{aligned} S^2 &= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \\ S_z &= \pm\frac{1}{2}\hbar \end{aligned}\right\} \tag{6.1.4}$$

通常所说的“自旋向上”和“自旋向下”就是分别指 $m_s = +\frac{1}{2}$ 和 $m_s = -\frac{1}{2}$。图 6.1 表示出电子自旋角动量的两种可能的取向。

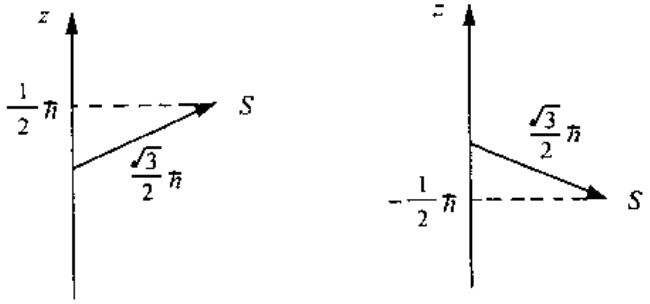


图 6.1　电子的自旋角动量

(3) $\hat{S}_z$ 的本征函数。以前我们曾用 $\Phi_m(\phi)$ 表示 $\hat{L}_z$ 的属于本征值 $m\hbar$ 的本征函数。仿此，

现在我们用 $\chi_{m_s}(S_z)$ 来表示 S_z 的属于本征值 $m_s\hbar$ 的本征函数，即

$$\hat{S}_z\chi_{m_s}(S_z) = m_s\hbar\chi_{m_s}(S_z) \tag{6.1.5}$$

现在 m_s 只能取两个数值：$+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$。另外自变量 S_z 亦只能取两个值：$+\frac{1}{2}\hbar$ 和 $-\frac{1}{2}\hbar$。这样，现在一共只有四个波函数

$$\chi_{\frac{1}{2}}\left(\frac{\hbar}{2}\right) \qquad \chi_{\frac{1}{2}}\left(-\frac{\hbar}{2}\right)$$

$$\chi_{-\frac{1}{2}}\left(\frac{\hbar}{2}\right) \qquad \chi_{-\frac{1}{2}}\left(-\frac{\hbar}{2}\right)$$

由于自旋和空间坐标完全无关，因此我们不可能继续用空间坐标作为自变量。

根据波函数的统计意义，$|\Phi_m(\phi)|^2$ 代表在 L_z 取 $m\hbar$ 的状态中，坐标这个力学量取 ϕ 值的几率。现在 $|\chi_{m_s}(S_z)|^2$ 的物理意义就应当是在 S_z 取 $m_s\hbar$ 的状态中，S_z 这个力学量取 S_z 的几率。具体地说：

$\left|\chi_{\frac{1}{2}}\left(\frac{\hbar}{2}\right)\right|^2$ 代表在 S_z 取 $\frac{1}{2}\hbar$ 的状态中，力学量 S_z 取值为 $\frac{1}{2}\hbar$ 的几率。

$\left|\chi_{\frac{1}{2}}\left(-\frac{\hbar}{2}\right)\right|^2$ 代表在 S_z 取 $\frac{1}{2}\hbar$ 的状态中，力学量 S_z 取值为 $-\frac{1}{2}\hbar$ 的几率。

$\left|\chi_{-\frac{1}{2}}\left(\frac{\hbar}{2}\right)\right|^2$ 代表在 S_z 取 $-\frac{1}{2}\hbar$ 的状态中，力学量 S_z 取值为 $\frac{1}{2}\hbar$ 的几率。

$\left|\chi_{-\frac{1}{2}}\left(-\frac{\hbar}{2}\right)\right|^2$ 代表在 S_z 取 $-\frac{1}{2}\hbar$ 的状态中，力学量 S_z 取值为 $-\frac{1}{2}\hbar$ 的几率。

显然

$$\left.\begin{aligned} \left|\chi_{\frac{1}{2}}\left(\frac{\hbar}{2}\right)\right|^2 &= 1 \qquad \left|\chi_{\frac{1}{2}}\left(-\frac{\hbar}{2}\right)\right|^2 = 0 \\ \left|\chi_{-\frac{1}{2}}\left(\frac{\hbar}{2}\right)\right|^2 &= 0 \qquad \left|\chi_{-\frac{1}{2}}\left(-\frac{\hbar}{2}\right)\right|^2 = 1 \end{aligned}\right\} \tag{6.1.6}$$

即

$$|\chi_{m_s}(S_z)|^2 = \delta(S_z, m_s\hbar) \tag{6.1.7}$$

$$\left(m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$$

(4) $\hat{S}^2$ 的本征函数。因为 S^2 在任何情况下都只有一个取值（对单电子体系），即 $\frac{3}{4}\hbar^2$。因此，任何一个描述单电子运动状态的波函数都是算符 $\hat{S}^2$ 的本征函数，当然 $\chi_{m_s}(S_z)$ 也不例外。这样我们就可以说 $\chi_{m_s}(S_z)$ 是 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 的共同本征函数，对应的本征值分别由自旋角量子数（$s = \frac{1}{2}$）和自旋磁量子数（$m_s = \pm\frac{1}{2}$）来确定

$$\begin{matrix}\hat{S}^2\\ \hat{S}_z\end{matrix}\chi_{m_s}(S_z)=\begin{matrix}\frac{3}{4}\hbar^2\\ m_s\hbar\end{matrix}\chi_{m_s}(S_z) \tag{6.1.8}$$

(5) 自旋算符及其本征函数的矩阵表示。由于自旋角动量在经典力学中没有对应的量，而且它和空间坐标无关，因而不能应用处理轨道角动量的方法来处理自旋角动量，也不能采用空间坐标表象。实际上前面已经采用了 S_z 表象，下面我们继续采用这种表象。现在的问题就是要想办法导出 $\hat{S}^2,\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z$ 在 S_z 表象中的表示形式。根据表象理论我们知道它们应当是一些矩阵。

为了简便起见，我们引进一个算符 $\hat{\sigma}$，它的定义是 $\hat{S}=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}$，相应地有

$$\hat{S}_x=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_x,\hat{S}_y=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_y,\hat{S}_z=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z \tag{6.1.9}$$

$\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z$ 的本征值都是一样的，即 $\pm\frac{\hbar}{2}$。因而 $\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z$ 的本征值都是 ±1。

由 $\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z$ 之间的对易关系，立刻可以得到 $\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z$ 之间的对易关系

$$\left.\begin{aligned}[\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y]&=2\mathrm{i}\hat{\sigma}_z\\ [\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z]&=2\mathrm{i}\hat{\sigma}_x\\ [\hat{\sigma}_z,\hat{\sigma}_x]&=2\mathrm{i}\hat{\sigma}_y\end{aligned}\right\} \tag{6.1.10}$$

由于 $\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z$ 的本征值都是 ±1，所以有

$$\hat{\sigma}_x^2=\hat{\sigma}_y^2=\hat{\sigma}_z^2=1 \tag{6.1.11}$$

又由于 $\hat{\sigma}_z^2=1$，所以

$$\begin{aligned}&\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z^2-\hat{\sigma}_z^2\hat{\sigma}_x=0\\ &\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z^2-\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z+\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z-\hat{\sigma}_z^2\hat{\sigma}_x=0\\ &(\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z-\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x)\hat{\sigma}_z+\hat{\sigma}_z(\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z-\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x)=0\\ &(-2\mathrm{i}\hat{\sigma}_y)\hat{\sigma}_z+\hat{\sigma}_z(-2\mathrm{i}\hat{\sigma}_y)=0\\ &-2\mathrm{i}(\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z+\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y)=0\\ &\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z+\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y=0\end{aligned} \tag{6.1.12}$$

同理可得

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y+\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=0 \tag{6.1.13}$$

$$\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z+\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y=0 \tag{6.1.14}$$

即 $\hat{\sigma}$ 的三个分量之间两两互相反对易。

我们就利用这些性质来求在 S_z 表象中 $\hat{S}^2,\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z$ 的矩阵表示。首先求在 σ_z 表象中 $\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z$ 的矩阵表示。

由于 $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ 都只有两个本征值，因此知道这些算符都可以表示为二阶矩阵(二阶矩阵的久期方程一般有两个根)。又因为 $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ 都是厄米算符，所以这些矩阵应当是厄米矩阵。

既然我们采用 σ_z 表象，按照表象理论就可以直接写出 $\hat{\sigma}_z$ 的矩阵形式

$$\hat{\sigma}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{6.1.15}$$

这里我们把 1 看做是第一个本征值，把 -1 看做是第二个本征值。

至于 $\hat{\sigma}_x$ 和 $\hat{\sigma}_y$，作为二阶厄米矩阵，总可以一般地写为

$$\hat{\sigma}_x = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{12}^* & b_{22} \end{bmatrix} \tag{6.1.16}$$

$$\hat{\sigma}_y = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{12}^* & c_{22} \end{bmatrix} \tag{6.1.17}$$

现在要设法确定这些矩阵元，由于

$$\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = 0 \tag{6.1.14}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{12}^* & b_{22} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{12}^* & b_{22} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = 0$$

$$\begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ -b_{12}^* & -b_{22} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} b_{11} & -b_{12} \\ b_{12}^* & -b_{22} \end{bmatrix} = 0$$

即

$$\begin{bmatrix} 2b_{11} & 0 \\ 0 & -2b_{22} \end{bmatrix} = 0$$

所以

$$b_{11} = 0, b_{22} = 0$$

$$\hat{\sigma}_x = \begin{bmatrix} 0 & b_{12} \\ b_{12}^* & 0 \end{bmatrix} \tag{6.1.18}$$

由于 $\hat{\sigma}_x^2$ 的本征值是 1，这就意味着 $\hat{\sigma}_x^2$ 在其自身表象中应为单位矩阵；由于单位矩阵不随表象而变化，因此 $\hat{\sigma}_x^2$ 在 σ_z 表象中也是单位矩阵

$$\hat{\sigma}_x^2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{6.1.19}$$

将式(6.1.18) 代入式(6.1.19)，并应用矩阵乘法规则

$$\begin{bmatrix} |b_{12}|^2 & 0 \\ 0 & |b_{12}|^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

按矩阵相等规则 $|b_{12}|^2 = 1, b_{12} = e^{i\alpha}$ (α 可为任意实数)。这样我们得到

$$\hat{\sigma}_x = \begin{bmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{bmatrix} \tag{6.1.20}$$

同理，利用条件 $\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = 0$ 和 $\hat{\sigma}_y^2 = 1$ 可以推出

$$\hat{\sigma}_y = \begin{bmatrix} 0 & e^{i\beta} \\ e^{-i\beta} & 0 \end{bmatrix} \tag{6.1.21}$$

β 为任意实数。

将式(6.1.20) 和式(6.1.21) 代入 $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 0$ 中

$$\begin{bmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & e^{i\beta} \\ e^{-i\beta} & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & e^{i\beta} \\ e^{-i\beta} & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{bmatrix} = 0$$

$$\begin{bmatrix} e^{i(\alpha-\beta)} & 0 \\ 0 & e^{-i(\alpha-\beta)} \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} e^{-i(\alpha-\beta)} & 0 \\ 0 & e^{i(\alpha-\beta)} \end{bmatrix}$$

即 $$e^{i(\alpha-\beta)} = -e^{-i(\alpha-\beta)}$$

或 $$e^{i(\alpha-\beta)} + e^{-i(\alpha-\beta)} = 0$$

应用尤拉公式即得

$$[\cos(\alpha-\beta) + i\sin(\alpha-\beta)] + [\cos(\alpha-\beta) - i\sin(\alpha-\beta)] = 0$$

$$\cos(\alpha-\beta) = 0$$

从而 $$\alpha - \beta = (2n+1)\frac{\pi}{2} \qquad n = 0,1,2,\cdots$$

也就是说 α 和 β 之间还必须满足这样一个限制条件。为简单起见，我们选定 $n = 0, \alpha = 0$，于是 $\beta = -\frac{\pi}{2}$，这样

$$\hat{\sigma}_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{6.1.22}$$

$$\hat{\sigma}_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \tag{6.1.23}$$

通常称式(6.1.18)、(6.5.22) 和式(6.1.23) 的矩阵表示式为保里(Pauli) 矩阵。相应地可以把 $\hat{\sigma}$ 称为保里自旋算符。

这样，按照 $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ 和 $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ 的关系，我们也就知道了在 S_z 表象中这些自旋算符的矩阵表示

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \qquad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{6.1.24}$$

又由 $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$，按式(6.1.24) 可得

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

按照一个算符的本征函数在其自身表象中的一般形式，应用表象理论就可以直接写出在 S_z 表象中 $\hat{S}_z$ 的本征函数的矩阵形式

$$\chi_{\frac{1}{2}}(S_z) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{6.1.25}$$

$$\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{6.1.26}$$

容易看出，这两个本征函数是归一化的，而且是互相正交的。这种形式的本征函数和$\hat{S}_z$的矩阵形式(6.1.24)是相适应的。

还可以用表象理论的方法写出$\hat{S}_x$、$\hat{S}_y$在S_z表象中的本征函数。它们分别是

$$\chi_{\frac{1}{2}}(S_x)=\sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix}1\\1\end{bmatrix} \tag{6.1.27}$$

$$\chi_{-\frac{1}{2}}(S_x)=\sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix}1\\-1\end{bmatrix} \tag{6.1.28}$$

$$\chi_{\frac{1}{2}}(S_y)=\sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix}1\\\mathrm{i}\end{bmatrix} \tag{6.1.29}$$

$$\chi_{-\frac{1}{2}}(S_y)=\sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix}1\\-\mathrm{i}\end{bmatrix} \tag{6.1.30}$$

(6) 电子总的波函数。由于电子有自旋，所以电子的状态不仅与它在空间的运动有关，也与它的自旋性质有关。因此描述电子的状态的波函数，除了是电子的空间坐标x,y,z的函数以外，还应当是与它的自旋有关的变数S_z的函数。即考虑自旋后，电子的波函数应为

$$\psi=\psi(x,y,z,S_z,t) \tag{6.1.31}$$

其中S_z称为自旋变量或自旋坐标，它只能取两个分立的值：$+\frac{\hbar}{2}$和$-\frac{\hbar}{2}$。而x,y,z则可在$-\infty$至$+\infty$间连续地变化。这样，在给定的时刻t，电子的波函数中就含有4个自变量，也可以说电子有4个自由度。这样，式(6.1.31)表示的波函数的归一化条件应为

$$\int\left(\sum_{S_z}\right)|\psi(x,y,z,S_z,t)|^2\mathrm{d}\tau=1 \tag{6.1.32}$$

这样的波函数直接的物理意义就应该是

$$W(x,y,z,S_z,t)=|\psi(x,y,z,S_z,t)|^2 \tag{6.1.33}$$

它表示在时刻t，在空间(x,y,z)点附近单位体积内发现自旋角动量的z分量取S_z值(它可以是$+\frac{\hbar}{2}$或$-\frac{\hbar}{2}$)的电子的几率密度。显然这只不过是考虑了电子自旋以后，对第一章所讲的波函数的统计解释的合理推广。

(7) 电子在中心力场中的运动。以前讨论电子在中心力场中的运动时，没有考虑电子自旋，所得到的定态波函数为

$$\psi_{nlm}=R_{nl}(r)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi)$$

其中有三个量子数：n、l、m。它是$\hat{H}$、$\hat{L}^2$和$\hat{L}_z$的共同本征函数，电子的能量一般地和n及l有关，简并度为$2l+1$。

考虑到电子的自旋以后，由于自旋磁矩和轨道磁矩的相互作用，在电子的能量算符$\hat{H}$中，应出现一个附加项，即

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_{LS} \tag{6.1.34}$$

其中

$$\hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)$$

作为初级近似，即微扰理论(见下章)中的零级近似，可以忽略$\hat{H}_{LS}$，这样薛定谔方程的

形式不变，即 $\hat{H}_0\psi = E\psi$，能级也不变，但是波函数不同了。现在的波函数 ψ 不但和空间坐标有关，而且和自旋坐标有关。如果空间坐标采用球坐标，则可写为

$$\psi_{nlmm_s}(r,\theta,\phi,S_z) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)\chi_{m_s}(S_z)$$

我们知道 $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$ 是 $\hat{H}$、$\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数，$\chi_{m_s}(S_z)$ 是 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 的共同本征函数。由于 $\hat{H}$、$\hat{L}^2$、$\hat{L}_z$ 与自旋坐标 S_z 无关，而 $\hat{S}^2$、$\hat{S}_z$ 与空间变量 r,θ,ϕ 无关。所以这五个算符都是互相对易的，因而具有共同的本征函数系，就是 ψ_{nlmm_s}。这种波函数由四个量子数 n、l、m 和 m_s 确定。当给定了 n、l 后，m 可取 $2l+1$ 个不同的值，而当给定了 n、l 和 m 后，m_s 尚可取两个不同的值（$m_s = \pm\frac{1}{2}$）。所以简并度为 $2(2l+1)$，即等于未考虑自旋时简并度的 2 倍。

6.2 保里(Pauli)原理

1. 多粒子体系

在第二章中处理了某些简单体系，通过严格求解它们的薛定谔方程，得到了波函数和能量。这些简单体系是一个粒子的问题，或称单粒子体系问题。实际上在第二章中涉及的体系，并不一定只包括一个粒子。例如氢原子包括一个原子核和一个电子，是个双粒子体系。但是我们在处理氢原子问题时，是把原子核看做不动的，把原子核和电子的相对运动问题看做是电子围绕不动的原子核运动的问题。由于原子核的质量比电子大的多，所以这样做引起的误差是很小的。即氢原子的问题可以近似地作为单粒子体系来处理。但是从周期表中第二个元素氦开始，就不能当做单粒子体系处理了。实际存在的原子、分子绝大多数都要作为多粒子体系来处理。因此多粒子问题的研究具有十分重要的意义。

在第一章中介绍的量子力学的一些基本原理，主要是用于单粒子体系的。现在我们把它推广到多粒子体系。设一个体系中包含 N 个粒子（$N \geqslant 2$），它有 $4N$ 个自由度，描述这样一个体系的状态的波函数是每个粒子的空间坐标、自旋坐标和时间的函数

$$\Psi = \Psi(x_1,y_1,z_1,S_{1_z},x_2,y_2,z_2,S_{2_z},\cdots x_N,y_N,z_N,S_{N_z},t) \tag{6.2.1}$$

为了简便起见，用 q_k 代表 x_k,y_k,z_k,S_{k_z}。于是

$$\Psi = \Psi(q_1,q_2,\cdots,q_N,t) \tag{6.2.2}$$

波函数 Ψ 的物理意义是 $|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$，代表在时刻 t 发现第一个粒子在 q_1，第二个粒子在 $q_2\cdots$ 第 N 个粒子在 q_N 的几率密度。

波函数 Ψ 同样应当满足薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$$

这里 $\hat{H}$ 是整个体系的哈密顿算符

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{N}\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_k}\nabla_k^2 + V_k(q_k,t)\right\} + \frac{1}{2}\sum_{k\neq j=1}^{N}W_{kj}(q_kq_j) \tag{6.2.3}$$

式中，$-\frac{\hbar^2}{2m_k}\nabla_k^2$ 和 V_k 分别是第 k 个粒子的动能算符和位能；W_{kj} 是第 k 个粒子和第 j 个粒子相互作用的位能；式中最后一项是体系中每两个粒子相互作用的位能之和，乘以 $\frac{1}{2}$ 是为了去掉重复项（因为 $W_{12}=W_{21}$）。显然这一项也可以写为

$$\sum_{j>k=1}^{N} W_{kj}$$

量子力学的一些基本原理可以这样直接推广到多粒子体系。但是多粒子体系还有自身所特有的性质，这就是下面要继续讨论的内容。

2. 全同粒子和全同粒子体系

我们称质量、电荷、自旋特性等固有性质完全相同的微观粒子为全同粒子。例如所有的电子，所有的质子等都是全同粒子。由多个全同粒子组成的体系的一个基本特点是：交换其中任意两个粒子，不会引起体系状态的改变。

现在来考虑一个包含 N 个全同粒子的体系。我们用 $\hat{H}(q_1,q_2,\cdots,q_N,t)$ 表示它的哈密顿算符。这个算符可以具体写为

$$\hat{H}=\sum_{k=1}^{N}\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k^2+V(q_k,t)\right\}+\frac{1}{2}\sum_{k\neq j=1}^{N}W(q_kq_j) \tag{6.2.4}$$

式(6.2.4)和式(6.2.3)的区别在于：因为是全同粒子体系，所以出现在上式中的所有粒子的质量都相同，在外场中位能函数的形式一样，每两个粒子相互作用的位能的形式也是一样的。因此在式(6.2.4)中 m_k，V_k 和 W_{kj} 的下角标都可以省略。

现在如果将 $\hat{H}$ 中的第 k 个粒子的坐标和第 j 个粒子的坐标互换，那就相当于在 $\hat{H}$ 的表达式中将和的次序改变一下，而并不引起 $\hat{H}$ 的改变。因而可以说：全同粒子体系的哈密顿算符对于任何一对粒子坐标的互换是不变的。

为了方便，引进一种交换算符 $\hat{P}_{jk}$，它表示第 j 个粒子与第 k 个粒子互换，即

$$\hat{P}_{jk}f(\cdots q_j\cdots q_k\cdots)=f(\cdots q_k\cdots q_j\cdots)$$

显然 $\hat{P}_{jk}$ 是线性算符。容易证明，$\hat{P}_{jk}$ 和 $\hat{H}$ 是对易的。以 $\hat{P}_{jk}\hat{H}$ 作用于任意一个波函数 Ψ 上，则

$$\hat{P}_{jk}\hat{H}(\cdots q_j\cdots q_k\cdots)\Psi(\cdots q_j\cdots q_k\cdots)=\hat{H}(\cdots q_k\cdots q_j\cdots)\Psi(\cdots q_k\cdots q_j\cdots)=$$
$$\hat{H}(\cdots q_j\cdots q_k\cdots)\hat{P}_{jk}\Psi(\cdots q_j\cdots q_k\cdots)$$

由于 Ψ 是任意函数，所以

$$\hat{P}_{jk}\hat{H}=\hat{H}\hat{P}_{jk} \tag{6.2.5}$$

3. 全同粒子体系波函数的特点

现在我们讨论粒子坐标的互换对于全同粒子体系波函数的影响。既然全同粒子具有不可区分性，那么对于一个全同粒子体系，区分哪个粒子是第一个粒子，哪个粒子是第二个粒子等等实际是不可能的。因此我们可以设想，任何两个粒子的交换将不引起任何物理效应，

也就是说不引起体系状态的改变。我们把这一点作为量子力学的一个新的基本假定，即全同粒子体系的状态在任意两个粒子互相交换时不改变。按这个基本假定，若 Ψ 描述全同粒子体系的一个状态，则 $\hat{P}_{jk}\Psi$ 和 Ψ 所描述的实际上是同一个状态，从而有

$$\hat{P}_{jk}\Psi = \lambda\Psi \tag{6.2.6}$$

若再用 $\hat{P}_{jk}$ 作用于上式的两边，则

$$\hat{P}_{jk}^{2}\Psi = \lambda\hat{P}_{jk}\Psi$$

根据交换算符的定义，显然有 $\hat{P}_{jk}^{2}\Psi = \Psi$，而 $\hat{P}_{jk}\Psi = \lambda\Psi$，于是有

$$\Psi = \lambda^{2}\Psi$$

由此推知 $\lambda^{2} = 1$，$\lambda = \pm 1$，即交换算符 P_{jk} 的本征值为

$$\lambda = \pm 1 \tag{6.2.7}$$

这样式(6.2.6)变为

$$\left.\begin{aligned}\hat{P}_{jk}\Psi &= \Psi \qquad (\lambda = 1)\\ \hat{P}_{jk}\Psi &= -\Psi \qquad (\lambda = -1)\end{aligned}\right\} \tag{6.2.8}$$

或

因而全同粒子体系的波函数必须具有这样的性质，当其中的第 j 个粒子与第 k 个粒子的坐标 q_j 与 q_k 互换时，它或者不改变(是 q_j 与 q_k 的对称函数)或者只改变符号(是 q_j 与 q_k 的反对称函数)。

关于全同粒子体系波函数的对称性，还应说明以下两点：

(1) 全同粒子体系的波函数 Ψ，对于所有粒子对的坐标来说，或者都是对称的，或者都是反对称的，而不可能对于一部分粒子对的坐标是对称的，对于另一部分粒子对的坐标是反对称的。

证明 设全同粒子体系的波函数 Ψ 是对称波函数 Ψ_S 和反对称波函数 Ψ_A 的线性组合

$$\Psi = \alpha\Psi_S + \beta\Psi_A \tag{6.2.9}$$

则

$$|\Psi|^{2} = \alpha^{*}\alpha\Psi_S^{*}\Psi_S + \beta^{*}\beta\Psi_A^{*}\Psi_A + \alpha^{*}\beta\Psi_S^{*}\Psi_A + \alpha\beta^{*}\Psi_S\Psi_A^{*}$$

上式右边前两项是对称的，后两项是反对称的。既然 $|\Psi|^{2}$ 应该是对称的，上式右端最后两项就不应出现，这只有在式(6.2.9)中的 α 或 β 有一个等于0时才可能。Ψ 只能包含 Ψ_S 或 Ψ_A 的任意一个。这说明全同粒子体系的波函数只能是对称的或反对称的。

(2) Ψ 的对称性不随时间而改变，即如果在某一时刻 Ψ 是对称的(或反对称的)，则在任何时刻 Ψ 都是对称的(或反对称的)。

这样全同粒子的波函数就被分为两类：一类是对称的，用 Ψ_S 表示；一类是反对称的，用 Ψ_A 表示。而且这种划分具有"绝对"的意义，也就是说这种对称性质在运动过程中不会改变，即与外界物理条件无关，而只能由构成这个体系的粒子的本性来决定。那么，究竟什么样的全同粒子体系用对称波函数描述，什么样的全同粒子体系用反对称波函数描述呢？实验表明这和自旋有关。凡是自旋量子数 s 为整数(包括0)的粒子组成的全同粒子体系，应该用对称波函数来描述，这样的粒子叫玻色子。如光子 $s = 1$，π 介子和K介子 $s = 0$，它们是玻色子。凡是自旋量子数 s 为半整数($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \cdots$)的粒子组成的全同粒子体系，应该用反对称波函数

来描述，这样的粒子叫做费米子。如电子、质子、中子、中微子的 $s = \frac{1}{2}$，它们是费米子。由偶数个费米子组成的原子、分子(如 H 原子)是玻色子；由奇数个费米子组成的原子、分子(如 N^{14} 原子)属于费米子。

4. 保里原理

保里从光谱学研究结果对原子中电子的波函数提出了以下的假定："一个多电子体系的波函数对于交换其中的任何两个电子，必须是反对称的"。保里是在量子力学建立以前(1925年)就提出了他的假定，当时是这样表述的："在一个多电子体系中，不可能有两个或两个以上的电子有相同的四个量子数。"量子力学建立后，就改变成现在这样的表述。我们通常称它为保里原理的一般化表述，以区别于它的原始表述。事实上，保里原理的原始表述是一般化表述的直接推论。对于一个遵从保里原理的全同费米子(如电子)体系来说，它的波函数应该是反对称的，即

$$\Psi(q_1, q_2, \cdots, q_N) = -\Psi(q_2, q_1, \cdots, q_N) \tag{6.2.10}$$

如果电子 1 和 2 的四个量子数完全相同，即它们有同样的坐标

$$x_1 = x_2, y_1 = y_2, z_1 = z_2, m_{s1} = m_{s2}$$

在式(6.2.10)中，令 $q_2 = q_1$，有

$$\Psi(q_1, q_1, \cdots, q_N) = -\Psi(q_1, q_1, \cdots, q_N)$$

$$\Psi(q_1, q_1, \cdots, q_N) = 0$$

因此，两个电子处于相同量子态时的 $\Psi = 0$。

6.3 斯雷特(Slater)行列式

这一节主要讨论多电子体系的完全波函数如何描述的问题。

多电子原子或分子在不考虑原子核的运动时，是由电子组成的费米子体系，是量子化学的主要研究对象，因此有必要对这类体系的定态波函数作比较深入的讨论。

为简单起见，先讨论由两个费米子组成的全同粒子体系。体系的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{H}(q_1) + \hat{H}(q_2) + W(q_1, q_2) \tag{6.3.1}$$

其中

$$\hat{H}(q_1) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 + V(q_1)$$

$$\hat{H}(q_2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + V(q_2)$$

分别为粒子 1 和 2 的哈密顿算符，二者形式相同，可以统称为单粒子的哈密顿算符 $\hat{H}(q)$

$$\hat{H}(q) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(q) \tag{6.3.2}$$

$W(q_1, q_2)$ 是两个粒子间的相互作用位能。

整个体系的定态薛定谔方程为

$$\hat{H}\Psi(q_1, q_2) = E\Psi(q_1, q_2) \tag{6.3.3}$$

由于在$\hat{H}$中有$W(q_1,q_2)$这一项,方程(6.3.3)不能严格求解。下面我们讨论不考虑粒子间的相互作用时费米子体系的定态波函数的形式和性质。此时,体系的哈密顿算符$\hat{H}$就简单地等于两个单粒子哈密顿算符之和

$$\hat{H} \approx \hat{H}(q_1) + \hat{H}(q_2)$$

此时式(6.3.3)变为

$$[\hat{H}(q_1) + \hat{H}(q_2)]\Psi(q_1,q_2) = E\Psi(q_1,q_2) \tag{6.3.4}$$

这个式子显然可以用分离变量的方法求解。令

$$\Psi(q_1,q_2) = \psi(q_1)\psi(q_2)$$

代入式(6.3.4),并用$\Psi(q_1,q_2)$除两边

$$\frac{1}{\psi(q_1)}\hat{H}(q_1)\psi(q_1) + \frac{1}{\psi(q_2)}\hat{H}(q_2)\psi(q_2) = E \tag{6.3.5}$$

令$E = \varepsilon' + \varepsilon''$,则

$$\left.\begin{aligned}\hat{H}(q_1)\psi(q_1) &= \varepsilon'\psi(q_1)\\ \hat{H}(q_2)\psi(q_2) &= \varepsilon''\psi(q_2)\end{aligned}\right\} \tag{6.3.6}$$

这两个方程形式完全一样,可统一写成

$$\hat{H}(q)\psi(q) = \varepsilon\psi(q) \tag{6.3.6'}$$

这就是单粒子能量算符的本征方程。

为简单起见,暂不考虑本征值ε的简并,以ε_n表示$\hat{H}(q)$的第n个本征值,以ψ_n表示相应的本征函数。设$\varepsilon' = \varepsilon_{n1}, \varepsilon'' = \varepsilon_{n2}$,则

$$\left.\begin{aligned}E &= \varepsilon_{n1} + \varepsilon_{n2}\\ \Psi &= \psi_{n1}(q_1)\psi_{n2}(q_2)\end{aligned}\right. \tag{6.3.7}$$

是本征方程(6.3.4)的解。但同时

$$\left.\begin{aligned}E &= \varepsilon_{n2} + \varepsilon_{n1}\\ \Psi' &= \psi_{n2}(q_1)\psi_{n1}(q_2)\end{aligned}\right. \tag{6.3.8}$$

也是本征方程(6.3.4)的解。可见对应于一个本征值E,有两个线性无关的本征函数Ψ和Ψ'。但Ψ和Ψ'都不满足反对称条件,而我们要求的$\Psi(q_1,q_2)$除了必须满足式(6.3.4)以外,还必须是反对称的,即必须满足下面的附加条件

$$\hat{P}_{12}\Psi_A(q_1,q_2) = -\Psi_A(q_1,q_2) \tag{6.3.9}$$

为了求得$\Psi_A(q_1,q_2)$,我们假定它是Ψ和Ψ'的线性组合

$$\Psi_A(q_1,q_2) = a_1\Psi + a_2\Psi'$$

代入(6.3.9)并运用(6.3.7)和式(6.3.8)

$$\begin{aligned}\hat{P}_{12}[a_1\psi_{n1}(q_1)\psi_{n2}(q_2) + a_2\psi_{n2}(q_1)\psi_{n1}(q_2)] =\\ -[a_1\psi_{n1}(q_1)\psi_{n2}(q_2) + a_2\psi_{n2}(q_1)\psi_{n1}(q_2)]\end{aligned}$$

根据$\hat{P}_{12}$的定义

$$\hat{P}_{12}[a_1\psi_{n1}(q_1)\psi_{n2}(q_2) + a_2\psi_{n2}(q_1)\psi_{n1}(q_2)] =$$

$$a_1\psi_{n1}(q_2)\psi_{n2}(q_1) + a_2\psi_{n2}(q_2)\psi_{n1}(q_1)$$

两式对比可以看出

$$a_1 = -a_2$$

这样,算符$\hat{H}(q_1) + \hat{H}(q_2)$的属于本征值$E = \varepsilon_{n1} + \varepsilon_{n2}$的并且是反对称的本征函数为

$$\Psi_A(q_1q_2) = a[\psi_{n1}(q_1)\psi_{n2}(q_2) - \psi_{n2}(q_1)\psi_{n1}(q_2)] \tag{6.3.10}$$

其中常数a可由归一化条件确定为$1/\sqrt{2}$。因此Ψ_A可以写为

$$\Psi_A(q_1q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{n1}(q_1)\psi_{n2}(q_2) - \psi_{n2}(q_1)\psi_{n1}(q_2)] = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_{n1}(q_1) & \psi_{n1}(q_2)\\ \psi_{n2}(q_1) & \psi_{n2}(q_2)\end{vmatrix} \tag{6.3.11}$$

对于由N个费米子组成的全同粒子体系,上述结果很容易推广。当不考虑粒子间的相互作用时,体系的能量等于N个单粒子能量之和,即

$$E = \varepsilon_{n1} + \varepsilon_{n2} + \cdots + \varepsilon_{nN} \tag{6.3.12}$$

相应的定态波函数为

$$\Psi_A(q_1\cdots q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_{n1}(q_1) & \psi_{n1}(q_2) & \cdots & \psi_{n1}(q_N)\\ \psi_{n2}(q_1) & \psi_{n2}(q_2) & \cdots & \psi_{n2}(q_N)\\ \vdots & & & \vdots\\ \psi_{nN}(q_1) & \psi_{nN}(q_2) & \cdots & \psi_{nN}(q_N)\end{vmatrix} \tag{6.3.13}$$

这个式子就叫做斯雷特行列式。这样表示的波函数的反对称性是很明显的,因为任意两个粒子坐标的互换,相当于行列式中相应两列元素的互换。根据行列式的性质,这样互换将使行列式改变符号。

如果把式(6.3.13)展开,应当包括$N!$项,每一项都是N个单电子波函数的乘积。我们可以用下式来表示其一般项

$$(-1)^P\hat{P}\psi_{n1}(q_1)\psi_{n2}(q_2)\cdots\psi_{nN}(q_N) \tag{6.3.14}$$

$\hat{P}$代表对坐标q_k的某一种置换,置换一次出来一个负号,故前面要乘上$(-1)^P$。因此式(6.3.13)又可写为

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_P(-1)^P\hat{P}\psi_{n1}(q_1)\psi_{n2}(q_2)\cdots\psi_{nN}(q_N)$$

Ψ_A的这样的表达式表明,我们不能说体系中哪一个粒子处于哪一个单粒子态上,只能说整个粒子体系的状态是Ψ_A。Ψ_A被单粒子量子数的集合$(n_1, n_2, \cdots, n_N)$所标志。值得注意的是这个集合中N个量子数必须互不相等。若有两个或两个以上相等,则$\Psi_A = 0$。因为这时相应的斯雷特行列中将有两行或两行以上相同,而这样的行列式必等于0。显然$\Psi_A = 0$的意思是说这样的状态不存在。

下面讨论对于单粒子能级存在简并的情况。作为例子,我们讨论多电子原子,它可看成是由Z个电子构成的费米子体系(Z为原子序数)。单个电子的能量算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$$

单电子能级和相应的波函数为

$$\begin{cases}\varepsilon_{nl} \\ \psi_{nlmm_s}\end{cases} \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2 \cdots \pm l;\ m_s = \pm \frac{1}{2}$$

能级 ε_{nl} 是简并的，简并度为 $2(2l+1)$。于是只要把式(6.3.12)中的 $\varepsilon_{n1}, \varepsilon_{n2}, \cdots$ 改为 $\varepsilon_{n1\uparrow}, \varepsilon_{n2\uparrow}, \cdots$，$E$ 就是在不考虑电子间相互作用时原子的能量，由于 $N = Z$，所以

$$E = \sum_{i=1}^{Z} \varepsilon_{nlh}$$

只要认为式(6.3.13)中单粒子量子数 n 代表4个量子数：n, l, m, m_s，那么 Ψ_A 就是相应的原子定态波函数

$$\Psi_A(q_1 \cdots q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1 l_1 m_1 m_{s_1}}(q_1) & \cdots & \psi_{n_1 l_1 m_1 m_{s_1}}(q_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{n_N l_N m_N m_{s_N}}(q_1) & \cdots & \psi_{n_N l_N m_N m_{s_N}}(q_N) \end{vmatrix}$$

其中各量子数组(n, l, m, m_s)必须互相不完全相同，或者说在同一原子内，不能有两个或两个以上的电子具有同一组(完全相同的四个)量子数。

6.4 角动量的一般讨论

我们可以将 $\hat{L}_z$ 等算符表示为微分形式，用求解微分方程的方法得到它们的本征值。现在我们要说明，只利用算符的对易关系就可能解出这些本征值。本节的做法适用于任何满足角动量对易关系的算符。特别是适用于自旋角动量，如同适用子轨道角动量一样。

以前我们用 L 表示轨道角动量，现在用 M 表示任何一种角动量。有三个线性算符 $\hat{M}_x$，$\hat{M}_y$，$\hat{M}_z$，我们对它们的全部了解是它们服从如下的对易关系

$$\left.\begin{aligned}[\hat{M}_x, \hat{M}_y] &= \mathrm{i}\hbar \hat{M}_z \\ [\hat{M}_y, \hat{M}_z] &= \mathrm{i}\hbar \hat{M}_x \\ [\hat{M}_z, \hat{M}_x] &= \mathrm{i}\hbar \hat{M}_y\end{aligned}\right\} \tag{6.4.1}$$

我们定义算符 $\hat{M}^2$ 为

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \tag{6.4.2}$$

由这些关系容易推出

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0 \tag{6.4.3}$$

于是可以有 $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 的共同本征函数系。现在我们来求这两个算符的本征值。

我们定义两个新算符——递升算符 $\hat{M}_+$ 和递降算符 $\hat{M}_-$

$$\left.\begin{aligned}\hat{M}_+ &\equiv \hat{M}_x + \mathrm{i}\hat{M}_y \\ \hat{M}_- &\equiv \hat{M}_x - \mathrm{i}\hat{M}_y\end{aligned}\right\} \tag{6.4.4}$$

这些是阶梯算符的例子，让我们研究它们的性质。

$$\hat{M}_+\hat{M}_- = (\hat{M}_x + \mathrm{i}\hat{M}_y)(\hat{M}_x - \mathrm{i}\hat{M}_y) = \hat{M}_x(\hat{M}_x - \mathrm{i}\hat{M}_y) + \mathrm{i}\hat{M}_y(\hat{M}_x - \mathrm{i}\hat{M}_y) =$$
$$\hat{M}_x^2 - \mathrm{i}\hat{M}_x\hat{M}_y + \mathrm{i}\hat{M}_y\hat{M}_x + \hat{M}_y^2 = \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 + \mathrm{i}[\hat{M}_y, \hat{M}_x] =$$
$$\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 + \hbar\hat{M}_z \tag{6.4.5}$$

同样地可以求得

$$\hat{M}_-\hat{M}_+ = \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar\hat{M}_z \tag{6.4.6}$$

关于阶梯算符与$\hat{M}_z$的对易子，有

$$[\hat{M}_+, \hat{M}_z] = [\hat{M}_x + \mathrm{i}\hat{M}_y, \hat{M}_z] = [\hat{M}_x, \hat{M}_z] + \mathrm{i}[\hat{M}_y, \hat{M}_z] =$$
$$-\mathrm{i}\hbar\hat{M}_y - \hbar\hat{M}_x = -\hbar\hat{M}_+$$

于是有

$$\hat{M}_+\hat{M}_z = \hat{M}_z\hat{M}_+ - \hbar\hat{M}_+ \tag{6.4.7}$$

同样可得

$$\hat{M}_-\hat{M}_z = \hat{M}_z\hat{M}_- + \hbar\hat{M}_- \tag{6.4.8}$$

现用Y表示$\hat{M}^2$与$\hat{M}_z$的共同本征函数，即

$$\hat{M}^2 Y = CY \tag{6.4.9}$$

$$\hat{M}_z Y = bY \tag{6.4.10}$$

式中C和b为本征值。用递升算符作用于式(6.4.10)的两边，得

$$\hat{M}_+\hat{M}_z Y = \hat{M}_+ bY \tag{6.4.11}$$

利用式(6.4.7)以及M_+是线性算符的性质，得

$$(\hat{M}_z\hat{M}_+ - \hbar\hat{M}_+)Y = b\hat{M}_+ Y$$
$$\hat{M}_z(\hat{M}_+ Y) = (b + \hbar)(\hat{M}_+ Y) \tag{6.4.12}$$

这个式子表明函数$\hat{M}_+ Y$是$\hat{M}_z$的一个具有本征值$b + \hbar$的本征函数。也就是说，用递升算符作用于$\hat{M}_z$的本征函数Y，使Y转变为$\hat{M}_z$的另一本征函数，其本征值比Y的本征值多$\hbar$。如果现在再用递升算符作用于式(6.4.12)的两边，并再次利用式(6.4.7)，则得

$$\hat{M}_z(\hat{M}_+^2 Y) = (b + 2\hbar)(\hat{M}_+^2 Y)$$

重复运用递升算符，可以得出

$$\hat{M}_z(\hat{M}_+^k Y) = (b + k\hbar)(\hat{M}_+^k Y) \tag{6.4.13}$$

如果用递降算符作用于式(6.4.10)，并运用式(6.4.8)，即可求得

$$\hat{M}_z(\hat{M}_- Y) = (b - \hbar)(\hat{M}_- Y) \tag{6.4.14}$$

$$\hat{M}_z(\hat{M}_-^k Y) = (b - k\hbar)(\hat{M}_-^k Y) \tag{6.4.15}$$

于是，用递升算符和递降算符作用于具有本征值b的本征函数，给出一个本征值的阶梯，每步之差是$\hbar$

$$\vdots$$

$$-b+2\hbar$$

$$-b+\hbar$$

$$-b$$

$$-b-\hbar$$

$$-b-2\hbar$$

$$\vdots$$

函数 $\hat{M}_{\pm}^{k}Y$ 是具有本征值 $b\pm k\hbar$ 的 $\hat{M}_z$ 的本征函数。我们现在证明这些函数也是 $\hat{M}^2$ 的本征函数，都具有同一个本征值 C。

$$\hat{M}_z\hat{M}_{\pm}^{k}Y=(b\pm k\hbar)\hat{M}_{\pm}^{k}Y \tag{6.4.16}$$

$$\hat{M}^2\hat{M}_{\pm}^{k}Y=C\hat{M}_{\pm}^{k}Y \tag{6.4.17}$$

为了证明(6.4.17)，我们首先指出 $\hat{M}^2$ 与 $\hat{M}_+$ 和 $\hat{M}_-$ 可对易

$$[\hat{M}^2,\hat{M}_{\pm}]=[\hat{M}^2,\hat{M}_x\pm \mathrm{i}\hat{M}_y]=[\hat{M}^2,\hat{M}_x]\pm \mathrm{i}[\hat{M}^2,\hat{M}_y]=0+0=0$$

也有

$$[\hat{M}^2,\hat{M}_{\pm}^2]=[\hat{M}^2,\hat{M}_{\pm}]\hat{M}_{\pm}+\hat{M}_{\pm}[\hat{M}^2,\hat{M}_{\pm}]=0+0=0 \tag{6.4.18}$$

随之引出

$$[\hat{M}^2,\hat{M}_{\pm}^{k}]=0 \quad \text{或} \quad \hat{M}^2\hat{M}_{\pm}^{k}=\hat{M}_{\pm}^{k}\hat{M}^2 \tag{6.4.19}$$

如果用 $\hat{M}_{\pm}^{k}$ 作用于式(6.4.9)，并应用式(6.4.19)，即得

$$\hat{M}_{\pm}^{k}\hat{M}^2Y=\hat{M}_{\pm}^{k}CY$$

$$\hat{M}^2(\hat{M}_{\pm}^{k}Y)=C(\hat{M}_{\pm}^{k}Y)$$

这就是式(6.4.17)。

下面我们证明用阶梯算符生成的 $\hat{M}_z$ 的一套本征值必须是有限制的。对具有本征值 b 的特定本征函数 Y，有

$$\hat{M}_zY=bY$$

以及对由阶梯算符所生成的一组本征函数和本征值，有

$$\hat{M}_zY_k=b_kY_k \tag{6.4.20}$$

式中

$$\left.\begin{aligned}Y_k&=\hat{M}_{\pm}^{k}Y\\ b_k&=b\pm k\hbar\end{aligned}\right\} \tag{6.4.21}$$

用 $\hat{M}_z$ 作用于式(6.4.20)的两边

$$\hat{M}_z^2Y_k=b_k\hat{M}_zY_k=b_k^2Y_k \tag{6.4.22}$$

现在从式(6.4.17)减去式(6.4.22)，并运用式(6.4.21)和式(6.4.2)，即得

$$\hat{M}^2Y_k-\hat{M}_z^2Y_k=CY_k-b_k^2Y_k$$

$$(\hat{M}_x^2+\hat{M}_y^2)Y_k=(C-b_k^2)Y_k \tag{6.4.23}$$

算符 $\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2$ 对应于一个非负的物理量，因而有非负的本征值。所以式(6.4.23)意味着

$$(C - b_k^2) \geqslant 0$$

或

$$\sqrt{C} \geqslant |b_k|$$

即

$$\sqrt{C} \geqslant b_k \geqslant -\sqrt{C} \qquad k = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{6.4.24}$$

由于 k 变时 C 保持不变，故上式表示这组本征值是有上下限的。令 b_{max} 和 b_{min} 分别表示 b_k 的极大值和极小值，Y_{max} 和 Y_{min} 是对应的本征函数

$$\left.\begin{aligned} \hat{M}_z Y_{max} &= b_{max} Y_{max} \\ \hat{M}_z Y_{min} &= b_{min} Y_{min} \end{aligned}\right\} \tag{6.4.25}$$

现在若再用递升算符作用于上面的第一式

$$\hat{M}_+ \hat{M}_z Y_{max} = b_{max} \hat{M}_+ Y_{max}$$

利用式(6.4.7)得

$$\hat{M}_z(\hat{M}_+ Y_{max}) = (b_{max} + \hbar)(\hat{M}_+ Y_{max})$$

这个方程似乎与前面所说的 b_{max} 是 $\hat{M}_z$ 的极大本征值矛盾，因为它表示 $\hat{M}_+ Y_{max}$ 是 M_z 的一个具有本征值 $b_{max} + \hbar$ 的本征函数。排除此矛盾的惟一方法是使 $\hat{M}_+ Y_{max}$ 为0。于是

$$\hat{M}_+ Y_{max} = 0 \tag{6.4.26}$$

若用递降算符作用于上式

$$\hat{M}_- \hat{M}_+ Y_{max} = 0$$

再用(6.4.6)和式(6.4.25)即得

$$(\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar \hat{M}_z) Y_{max} = 0$$

$$(C - b_{max}^2 - \hbar b_{max}) Y_{max} = 0$$

$$C - b_{max}^2 - \hbar b_{max} = 0$$

$$C = b_{max}^2 + \hbar b_{max} \tag{6.4.27}$$

同样的理由可以说明

$$\hat{M}_- Y_{min} = 0 \tag{6.4.28}$$

对此式运用递升算符，并用式(6.4.5)，得

$$C = b_{min}^2 - \hbar b_{min}$$

从式(6.4.27)减去上式，得

$$b_{max}^2 + \hbar b_{max} + (\hbar b_{min} - b_{min}^2) = 0 \tag{6.4.29}$$

由这个方程可以得出

$$b_{max} = -b_{min}, \quad b_{max} = b_{min} - \hbar \tag{6.4.30}$$

舍去第二个根，因为它表示 b_{max} 小于 b_{min}，所以

$$b_{min} = -b_{max} \tag{6.4.30'}$$

而且由式(6.4.21)可知 b_{max} 与 b_{min} 的差是 $\hbar$ 的整数倍

$$b_{max} - b_{min} = n\hbar \qquad n = 0,1,2,\cdots \tag{6.4.31}$$

将(6.4.30′)代入式(6.4.31),得

$$b_{max} = \frac{1}{2} n\hbar \tag{6.4.32}$$

或

$$b_{max} = j\hbar \quad \left(j = 0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},\cdots\right)$$

$$b_{min} = -j\hbar$$

$$b = -j\hbar,(-j+1)\hbar,\cdots,(j-1)\hbar,j\hbar \tag{6.4.33}$$

又从式(6.4.27)可求得

$$C = j(j+1)\hbar^2 \qquad j = 0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},\cdots \tag{6.4.34}$$

这样,我们仅用了对易关系就找到了 $\hat{M}^2$ 与 $\hat{M}_z$ 的本征值。而且由最后的结果表明,角动量量子数不仅可以是整数,而且可以是半整数,这就是自旋量子数的特性。由于以上是对角动量的一般讨论,所以这里的角动量既包括轨道角动量,也包括自旋角动量,还可以包括几个角动量耦合起来的总角动量。

6.5 角动量的相加

对于一个多电子原子,个别电子的角动量算符与哈密顿算符不可对易,但它们的和是可以对易的。

设一个体系有两个角动量 $\boldsymbol{M}_1$ 和 $\boldsymbol{M}_2$。它们可能是一个原子中两个电子的轨道角动量,或者是两个电子的自旋角动量,或者一个是单电子自旋角动量,而另一个是同一电子的轨道角动量。$\hat{M}_1^2$、$\hat{M}_2^2$、$\hat{M}_{z_1}$、$\hat{M}_{z_2}$ 的本征值分别是 $j_1(j_1+1)\hbar^2$、$j_2(j_2+1)\hbar^2$、$m_1\hbar$、$m_2\hbar$,在此量子数遵守通常的限制。这些角动量的分量遵守一般角动量的对易关系,例如

$$\left.\begin{aligned} [\hat{M}_{x_1},\hat{M}_{y_1}] &= \mathrm{i}\hbar\,\hat{M}_{z_1} \\ [\hat{M}_{x_2},\hat{M}_{y_2}] &= \mathrm{i}\hbar\,\hat{M}_{z_2} \\ &\vdots \end{aligned}\right\} \tag{6.5.1}$$

体系的总角动量 $\boldsymbol{M}$ 是 $\boldsymbol{M}_1$ 与 $\boldsymbol{M}_2$ 的向量和

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}_1 + \boldsymbol{M}_2 \tag{6.5.2}$$

$\boldsymbol{M}$ 是一个向量,它的三个分量为 M_x、M_y、M_z

$$\boldsymbol{M} = M_x\boldsymbol{i} + M_y\boldsymbol{j} + M_z\boldsymbol{k} \qquad (\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k} \text{ 是单位向量}) \tag{6.5.3}$$

由式(6.5.2)给出三个标量式

$$\left.\begin{aligned} M_x &= M_{x_1} + M_{x_2} \\ M_y &= M_{y_1} + M_{y_2} \\ M_z &= M_{z_1} + M_{z_2} \end{aligned}\right\} \tag{6.5.4}$$

对 $\hat{M}^2$ 算符,我们有

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \tag{6.5.5}$$

$$\hat{M}^2 = (\hat{M}_1 + \hat{M}_2)(\hat{M}_1 + \hat{M}_2) = \hat{M}_1^2 + \hat{M}_2^2 + \hat{M}_1 \cdot \hat{M}_2 + \hat{M}_2 \cdot \hat{M}_1 \tag{6.5.6}$$

如果$\hat{M}_1$和$\hat{M}_2$系指不同电子的角动量,则它们是彼此可对易的,因为每个算符只作用于一个电子坐标的函数,对另一个不起作用。若$\hat{M}_1$和$\hat{M}_2$系指同一电子的轨道角动量和自旋角动量,它们也可对易,因为一个算符只作用于空间坐标的函数,而另一个只作用于自旋坐标的函数。于是式(6.5.6)成为

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_1^2 + \hat{M}_2^2 + 2\hat{M}_1 \hat{M}_2 =$$

$$\hat{M}_1^2 + \hat{M}_2^2 + 2(\hat{M}_{x_1} \hat{M}_{x_2} + \hat{M}_{y_1} \hat{M}_{y_2} + \hat{M}_{z_1} \hat{M}_{z_2}) \tag{6.5.7}$$

现在证明总角动量分量遵守通常的角动量对易关系

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = [\hat{M}_{x_1} + \hat{M}_{x_2}, \hat{M}_{y_1} + \hat{M}_{y_2}] =$$

$$[\hat{M}_{x_1}, \hat{M}_{y_1} + \hat{M}_{y_2}] + [\hat{M}_{x_2}, \hat{M}_{y_1} + \hat{M}_{y_2}] =$$

$$[\hat{M}_{x_1}, \hat{M}_{y_1}] + [\hat{M}_{x_1}, \hat{M}_{y_2}] + [\hat{M}_{x_2}, \hat{M}_{y_1}] + [\hat{M}_{x_2}, \hat{M}_{y_2}]$$

因为所有的$\hat{M}_1$分量与所有的$\hat{M}_2$分量是可对易的,所以

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = [\hat{M}_{x_1}, \hat{M}_{y_1}] + [\hat{M}_{x_2}, \hat{M}_{y_2}] =$$

$$\mathrm{i}\hbar \hat{M}_{z_1} + \mathrm{i}\hbar \hat{M}_{z_2} = \mathrm{i}\hbar \hat{M}_z \tag{6.5.8}$$

循环置换x、y、z,给出

$$[\hat{M}_y, \hat{M}_z] = \mathrm{i}\hbar \hat{M}_x \tag{6.5.9}$$

$$[\hat{M}_z, \hat{M}_x] = \mathrm{i}\hbar \hat{M}_y \tag{6.5.10}$$

用对易子代数容易推出

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0 \tag{6.5.11}$$

因此我们能够同时使M^2和它的一个分量(例如M_z)同时有确定值。由于总角动量的分量遵守角动量的对易关系,按前节推出的结果,$\hat{M}^2$的本征值为

$$J(J+1)\hbar^2, \quad J = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2} \cdots \tag{6.5.12}$$

而$\hat{M}_z$的本征值为

$$M_J\hbar, \quad M_J = -J, -J+1, \cdots, J-1, J \tag{6.5.13}$$

我们要求出总角动量量子数J和M_J是如何与式(6.5.2)中右边那两个角动量的量子数j_1, j_2, m_1, m_2相关的。我们也要求出$\hat{M}^2$和$\hat{M}_z$的共同本征函数。这些本征函数是用量子数J和M_J表征的,用右矢记号把它们写成$|JM_J\rangle$。同样地,令$|j_1 m_1\rangle$表示$\hat{M}_1^2$和$\hat{M}_{z_1}$的共同本征函数,$|j_2 m_2\rangle$表示$\hat{M}_2^2$和$\hat{M}_{z_2}$的共同本征函数。现在容易证明

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_1^2] = [\hat{M}_y, \hat{M}_1^2] = [\hat{M}_z, \hat{M}_1^2] = [\hat{M}^2, \hat{M}_1^2] = 0 \tag{6.5.14}$$

用$\hat{M}_2^2$代替$\hat{M}_1^2$就能得到$\hat{M}_2^2$的同样的等式。因此可有四个算符$\hat{M}_1^2, \hat{M}_2^2, \hat{M}^2, \hat{M}_z$的共同的本征函数，而且本征函数$|JM_J\rangle$可以更完整地写成$|j_1 j_2 JM_J\rangle$。如果我们对粒子1取完全的本征函数集$|j_1 m_1\rangle$，对粒子2取完全的本征函数集$|j_2 m_2\rangle$，并做出所有可能的$|j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle$形式的乘积，我们将有一个对两粒子的完全本征函数集。于是每个任意函数可用此完全集展开，因而有

$$|j_1 j_2 JM_J\rangle = \sum C(j_1 j_2 JM_J, m_1 m_2)|j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle \tag{6.5.15}$$

式中展开系数是$C(j_1 \cdots m_2)$。因为被展开的函数是$\hat{M}_1^2$的本征值为$j_1(j_1+1)\hbar^2$的本征函数，所以在求和中只包括与函数$|j_1 j_2 JM_J\rangle$有相同j_1值的项(证明略)。同样地，求和中也只包括与$|j_1 j_2 JM_J\rangle$有相同的j_2值的项。所以求和仅遍及m_1和m_2的值。此外，用$\hat{M}_z = \hat{M}_{z_1} + \hat{M}_{z_2}$我们可以证明只有

$$m_1 + m_2 = M_J \tag{6.5.16}$$

时系数才不为0，要明显地得到总角动量本征函数，必须求出式(6.5.15)中的系数。这些系数称为克来布希-高登(Clebsch-Gordan)系数或维格纳(Winger)系数或矢量加和系数。

因此每个总角动量本征函数$|j_1 j_2 JM_J\rangle$是那些乘积函数$|j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle$的线性组合，它们的$M_J$值满足$m_1 + m_2 = M_J$。现在求$J$与$j_1, j_2$数值之间的关系。在讨论一般情况前，我们考虑$j_1 = 1, j_2 = 2$的情况。可能的$m_1$值为$-1, 0, +1$，可能的$m_2$值为$-2, -1, 0, +1, +2$。如果我们用量子数$j_1, j_2, m_1, m_2$描写这个体系，那么可能的状态总数是15，对应于$m_1$的三个可能性和$m_2$的五个可能性。不这样做，用量子数$j_1, j_2, J, M_J$也能描写体系，但在这样的描写中必须有相同数目的状态。现在我们用式(6.5.16)把可能的15个M_J值列成如下的表。

m_2 \ m_1	-1	0	$+1$
-2	-3	-2	-1
-1	-2	-1	0
0	-1	0	$+1$
$+1$	0	$+1$	$+2$
$+2$	$+1$	$+2$	$+3$

每个M_J值出现的次数为

M_J值	3	2	1	0	-1	-2	-3
出现次数	1	2	3	3	3	2	1

M_J的最高数值是$+3$；由于M_J是从$-J$到J，所以J的最高值必须是3。对应于$J=3$，有7个M_J，即从-3到$+3$。去掉这7个数值，尚余的是

M_J值	2	1	0	-1	-2
出现次数	1	2	2	2	1

剩下的最高值 $M_J = 2$ 必须对应于 $J = 2$;对于 $J = 2$,有5个 M_J 数值,当去掉这5个后余下

M_J 值	1	0	-1
出现次数	1	1	1

这些剩下的 M_J 值显然对应于 $J = 1$。因此对 $j_1 = 1, j_2 = 2$, J 的可能数值是3,2和1。

现在考虑一般的情况。我们有 $2j_1 + 1$ 个 m_1 的数值,以及 $2j_2 + 1$ 个 m_2 的数值;所以有 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 个可能的状态。m_1 和 m_2 的最高可能的数值分别是 j_1 和 j_2,所以 M_J 的最高可能的数值是 $j_1 + j_2$。由于 M_J 从 $-J$ 到 $+J$,因此 J 的最高数值也必须是 $j_1 + j_2$。M_J 的次高数值是 $j_1 + j_2 - 1$,它来自两条途径:$m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2$ 和 $m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1$。这两个状态的线性组合必须给出 $J = j_1 + j_2, M_J = j_1 + j_2 - 1$ 的一个状态,以及 $J = j_1 + j_2 - 1$, $M_J = j_1 + j_2 - 1$ 的一个状态。这样继续下去,我们求得可能的 J 值是 $j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1 \cdots, j_1 + j_2 - b$,这里 $j_1 + j_2 - b$ 是 J 的最低数值。用总状态数应是 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 的要求来决定 b。对 $J = j_1 + j_2 - k$ 的状态,有 $2(j_1 + j_2 - k) + 1$ 个可能的 M_J 值。所以

$$\sum_{k=0}^{b}[2(j_1 + j_2 - k) + 1] = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$$

或

$$\sum_{k=0}^{b}(2j_1 + 2j_2 + 1) - 2\sum_{k=0}^{b}k = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \tag{6.5.17}$$

第一个求和有 $b + 1$ 项,其中每一项都是一样的;因此它的数值是 $(b + 1)(2j_1 + 2j_2 + 1)$。容易证明第二个求和等于 $\frac{1}{2}b(b + 1)$。从而式(6.5.17)成为

$$b^2 - 2(j_1 + j_2)b + 4j_1j_2 = 0$$

这个二次方程式的根是 $b = 2j_1$ 和 $b = 2j_2$。对应这些根,J 的最小值有

$$J_{\min} = j_2 - j_1 \qquad J_{\min} = j_1 - j_2 \tag{6.5.18}$$

若 $j_1 = j_2$,则 $J_{\min} = 0$。若 $j_1 \neq j_2$,则式(6.5.18)中的一个数是负数,必须弃去。于是

$$J_{\min} = |j_2 - j_1| \tag{6.5.19}$$

这样,我们证明了由量子数 j_1 和 j_2 表征的两个角动量的相加得出一个总角动量,其量子数 J 的可能值是

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \cdots |j_1 - j_2| \tag{6.5.20}$$

例如,若 $j_1 = 2, j_2 = 3$,则可以有 $J = 5,4,3,2,1$。

多于两个角动量的相加,我们重复地应用式(6.5.20)。例如 $j_1 = 1, j_2 = 2, j_3 = 3$ 的三个角动量的相加,首先把 j_1 和 j_2 加起来,得到可能的数值3,2,1。对这些数值中的每一个加上 j_3,得到以下的总角动量量子数

$$6,5,4,3,2,1,0; \quad 5,4,3,2,1; \quad 4,3,2$$

我们有总角动量量子数为6的一组状态,两组总角动量为5的状态等等。

习　　题

1. 证明 $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 0$。

2. 证明 $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z = i$。

3. 求在 σ_z 的表象中，算符 $\hat{\sigma}_y$ 和 $\hat{\sigma}_x$ 的本征矢的矩阵表示。

4. 求在下列状态中 J_z 的本征值：

(1) $\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}[\sqrt{2}\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)Y_{10}(\theta,\phi) + \chi_{-\frac{1}{2}}(S_z)Y_{11}(\theta,\phi)]$

(2) $\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}[\sqrt{2}\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z)Y_{10}(\theta,\phi) + \chi_{\frac{1}{2}}(S_z)Y_{1-1}(\theta,\phi)]$

5. 分别对于 $j = l + \frac{1}{2}$ 和 $j = l - \frac{1}{2}$ 两种情况求

$$\langle j, m_j \mid 2\boldsymbol{LS} \mid j, m_j \rangle$$

式中 $\mid j, m_j\rangle$ 代表总角动量的平方 $\hat{J}^2$ 及其沿 z 轴分量 J_z 的共同本征矢，j 为角量子数，m_j 为磁量子数。

6. 证明

$$\mid J, M\rangle = \sqrt{\frac{(J+M)!}{(2J)!(J-M)!}}M_-^{J-M} \mid J, J\rangle$$

$\mid J, M\rangle$ 和 $\mid J, J\rangle$ 都是 $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 的共同本征矢，J 和 M 分别表示角量子数和磁量子数。两个本征矢都是归一化的。(已知 $M_- \mid l, m\rangle = [l(l+1) - m(m-1)]^{\frac{1}{2}} \mid l, m-1\rangle$)

7. Write out matrices to represent the orbital angular momentum operators $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{L}_+, \hat{L}_x$ and $\hat{L}_y$ using the simultaneous eigenfunctions of L^2 and $\hat{L}_z$ (i.e. the spherical harmonics) as basis functions. Show the matrix elements from $L = 0$ through $L = 2$ and order the basis functions as follows

$$u_{0,0}, u_{1,1}, u_{1,-1}, u_{2,2}, u_{2,1}, u_{2,0}, u_{2,-1}, u_{2,-2}$$

8. The angular momentum eigenfunctions are defined as follows

$$\hat{J}^2 u_{jm} = j(j+1)u_{jm}; \hat{J}_z u_{jm} = mu_{jm}$$

$$\hat{J}_1^2 u_{j_1 m_1} = j_1(j_1+1)u_{j_1 m_1}; \hat{J}_{1z} u_{j_1 m_1} = m_1 u_{j_1 m_1}$$

$$\hat{J}_2^2 u_{j_2 m_2} = j_2(j_2+1)u_{j_2 m_2}; \hat{J}_{2z} u_{j_2 m_2} = m_2 u_{j_2 m_2}$$

where $\hat{M} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$. Since the functions $u_{j_1 m_1}\ u_{j_2 m_2}$ "span the space" of the operators $\hat{J}^2$ and $\hat{J}_z$, u_{jm} can be expressed as

$$u_{jm} = \sum_{m_1 m_2} C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)\, u_{j_1 m_1}\, u_{j_2 m_2} \tag{1}$$

where the constants $C(j_1, j_2, j; m_1, m_2, m)$ are called Clebsch-Gordon coefficients. Show that the coefficients vanish except when $m_1 + m_2 = m$ (Hint: Operate on the equation for u_{jm} with $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$).

第七章　微扰理论

在量子化学中，对于较为复杂的体系，要准确地求解它们的薛定谔方程是困难的，只能用近似方法求解。因此，量子力学的近似方法就显得极为重要。本章介绍的微扰理论是量子力学的主要近似方法之一。在微扰理论中，存在两种情况：① 微扰与时间无关，即体系处于定态中，这时微扰的作用在于改变体系的运动状态，如恒定的外场对原子或分子的影响，以及原子核的力场对高能粒子的影响；② 微扰是时间的函数，在微扰的作用下，体系不可能处于一定的定态中，而将在各定态（未微扰时的）之间跃迁。例如，在光波（交变电磁场）的作用下原子在各能级之间跃迁而产生的辐射或吸收能量。此时微扰理论的目的在于计算体系是如何随时间而变化的（例如计算跃迁几率）。在本章中仅讨论定态的微扰理论。

7.1　非简并态的微扰理论

1. 应用微扰理论的条件

设某体系与时间无关，它的哈密顿算符为 $\hat{H}$，而体系的薛定谔方程

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \tag{7.1.1}$$

不能精确求解。另一个与时间无关的体系，其哈密顿算符 $\hat{H}_0$ 只与 $\hat{H}$ 稍有不同，而这个体系的薛定谔方程

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \tag{7.1.2}$$

可以精确求解。我们称(7.1.1) 为微扰体系的波动方程，而称(7.1.2) 为未微扰体系的波动方程。假定微扰体系的 $\hat{H}$ 可以按某个参量 λ 的幂级数展开

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{k=1}^{\infty}\lambda^k\hat{H}_k \tag{7.1.3}$$

上式右边 $\hat{H}_0$ 是主要项，其余是次要项，亦称微扰项。

例如，一维空间的非谐振子的哈密顿算符可写为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}fx^2 + cx^3 + dx^4 \tag{7.1.4}$$

上式右边的前两项就是一维空间谐振子的哈密顿算符

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}fx^2 \tag{7.1.5}$$

于是

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + cx^3 + dx^4 = \hat{H}_0 + \sum_{k=1}^{2}\hat{H}_k \tag{7.1.6}$$

当 c、d 很小时，$cx^3 + dx^4$ 为微扰项。

微扰理论只有在以下两个条件存在时才可应用：

(1) 哈密顿算符可以分解为两部分，即

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{k=1}^{\infty}\lambda^k\hat{H}_k，其中\ \hat{H}_0 \gg \sum_{k=1}^{\infty}\lambda^k\hat{H}_k$$

(2) 未微扰体系的波动方程可以准确求解。

2. 一级微扰理论

设 $\psi_n^{(0)}$ 和 $E_n^{(0)}$ 是算符 $\hat{H}_0$ 的本征函数和相应的本征值，ψ_n 和 E_n 是体系受到微扰时转变而成的微扰态的波函数和相应的能量。

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \tag{7.1.7}$$

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \tag{7.1.8}$$

将式(7.1.3) 代入上式，得

$$(\hat{H}_0 + \sum_k\lambda^k\hat{H}_k)\psi_n = E_n\psi_n \tag{7.1.9}$$

上式中 ψ_n 和 E_n 均依赖于 λ，现将其展开成 λ 的幂级数

$$\begin{aligned}\psi_n &= \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots + \lambda^k\psi_n^{(k)} + \cdots\\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots + \lambda^k E_n^{(k)} + \cdots\end{aligned} \tag{7.1.10}$$

$\psi_n^{(k)}$ 称为波函数的 k 级校正，$E_n^{(k)}$ 称为能量的 k 级校正。

我们假定(7.1.10) 的级数对于 $\lambda = 1$ 是收敛的，并希望对于很小的微扰，只要取级数的头几项，就能得到真实能量和波函数的很好近似。

将式(7.1.10) 的两个级数展开式代入式(7.1.9)，得

$$\begin{aligned}&(\hat{H}_0 + \sum_k\lambda^k\hat{H}_k)(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots) =\\ &(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots)(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots)\end{aligned} \tag{7.1.11}$$

展开后得

$$\begin{aligned}&\hat{H}_0\psi_n^{(0)} + \lambda(\hat{H}_0\psi_n^{(1)} + \hat{H}_1\psi_n^{(0)}) + \lambda^2(\hat{H}_0\psi_n^{(2)} + \hat{H}_1\psi_n^{(1)} + \hat{H}_2\psi_n^{(0)}) + \cdots =\\ &E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} + \lambda(E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)}) + \lambda^2(E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}) + \cdots\end{aligned} \tag{7.1.12}$$

上式对于任何 λ 值均成立，则等式两边 λ 的同次幂的系数均应相等，因而可以得到下面的一系列方程

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \tag{7.1.13}$$

$$\hat{H}_0\psi_n^{(1)} + \hat{H}_1\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}$$

或

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} + (\hat{H}_1 - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)} = 0 \tag{7.1.14}$$

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} + (\hat{H}_1 - E_n^{(1)})\psi_n^{(1)} + (\hat{H}_2 - E_n^{(2)})\psi_n^{(0)} = 0 \tag{7.1.15}$$

根据假定(7.1.13) 是可以准确求解的。在式(7.1.14) 中含有 $\psi_n^{(1)}$。由于 $\hat{H}_0$ 是厄米算符，因此未微扰体系的本征函数是一个正交归一的完全系。将 $\psi_n^{(1)}$ 用此未微扰的波函数系展开，即

$$\psi_n^{(1)} = \sum_i a_i\psi_i^{(0)} \tag{7.1.16}$$

代入式(7.1.14) 中，得

$$\sum_i a_i(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_i^{(0)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}_1)\psi_n^{(0)} \tag{7.1.17}$$

$$\sum_i a_i(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_i^{(0)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}_1)\psi_n^{(0)} \tag{7.1.18}$$

将上式两边分别乘上 $\psi_m^{(0)*}$，并且遍及整个空间来进行积分，就得到

$$\int \psi_m^{(0)*} \sum_i a_i(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_i^{(0)} \mathrm{d}\tau = \int \psi_m^{(0)*}(E_n^{(1)} - \hat{H}_1)\psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau$$

$$\sum_i a_i(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \int \psi_m^{(0)*}\psi_i^{(0)} \mathrm{d}\tau = E_n^{(1)} \int \psi_m^{(0)*}\psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau - \int \psi_m^{(0)*}\hat{H}_1\psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau$$

由于未微扰的本征函数都是相互正交的，因此

$$\sum_i a_i(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})\delta_{mi} = E_n^{(1)}\delta_{mn} - \int \psi_m^{(0)*}\hat{H}_1\psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau \tag{7.1.19}$$

$$a_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)}\delta_{mn} - \int \psi_m^{(0)*}\hat{H}_1\psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau \tag{7.1.20}$$

这里有两种可能的情况：$m = n$ 或者 $m \neq n$。对于 $m = n$，则式(7.1.20)左边等于0，于是

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*}\hat{H}_1\psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau = (\hat{H}_1)_{nn} \tag{7.1.21}$$

可见，能量的一级修正值就等于哈密顿算符的微扰项 $\hat{H}_1$ 对体系的相应未微扰态 $\psi_n^{(0)}$ 的平均值。这是一个很重要的公式。在式(7.1.10)中设 $\lambda = 1$，得到

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \int \psi_n^{(0)*}\hat{H}_1\psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau \tag{7.1.22}$$

现在来求波函数的一级修正值。当 $m \neq n$ 时，方程(7.1.20)就变为

$$a_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = -\int \psi_m^{(0)*}\hat{H}_1\psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau \tag{7.1.23}$$

假定能级 $E_n^{(0)}$ 是非简并的。因此，对于 $m \neq n$ 时就有 $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$，所以可以将上式两边各除以$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})$，就得到

$$a_m = \frac{\int \psi_m^{(0)*}\hat{H}_1\psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{(\hat{H}_1)_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \qquad m \neq n \tag{7.1.24}$$

由上式即可确定在 $\psi_n^{(1)}$ 的展开式中除 a_n 以外的所有系数 a_m。但当 $m = n$ 时，式(7.1.24)的分母变成零，因此 a_n 不能由式(7.1.24)确定，但它可根据 ψ_n 的归一化条件 $\int \psi_n^*\psi_n \mathrm{d}\tau = 1$ 来确定。令一级近似波函数 $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)}$，则

$$\int \psi_n^*\psi_n \mathrm{d}\tau = \int \psi_n^{(0)*}\psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau + \lambda\int(\psi_n^{(0)*}\psi_n^{(1)} + \psi_n^{(1)*}\psi_n^{(0)})\mathrm{d}\tau + \lambda^2\int \psi_n^{(1)*}\psi_n^{(1)} \mathrm{d}\tau = 1 \tag{7.1.25}$$

因为 $\int \psi_n^{(0)*}\psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau = 1$，比较上式两边 λ 同次幂的系数，即得

$$\int(\psi_n^{(0)*}\psi_n^{(1)} + \psi_n^{(1)*}\psi_n^{(0)})\mathrm{d}\tau = 0 \tag{7.1.26}$$

将式(7.1.16)代入上式，并利用函数组 $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \cdots, \psi_n^{(0)} \cdots$ 的正交归一性，即得

$$a_n + a_n^* = 0 \tag{7.1.27}$$

这个式子只能确定 a_n 的实数部分为零。它的虚数部分尚不能确定，但是虚数部分的选择只影响波函数的相，根据波函数的统计解释，相的选择对概率无影响，因此可以令此虚数部分为零，从而得

$$a_n = 0$$

于是将式(7.1.16)写成

$$\psi_n^{(1)} = \sum a_m \psi_n^{(0)}$$

再将式(7.1.24)中的 a_m 代入,即得

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\int \psi_m^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \tag{7.1.28}$$

设式(7.1.10)中的 $\lambda = 1$,并且只应用一级修正,则我们就可以得到一级近似的波函数为

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{(\hat{H}_1)_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \tag{7.1.29}$$

式中的求和遍及除 n 以外的所有未微扰态。

3. 二级微扰理论

由式(7.1.15)可以求出波函数及能量的二级修正项。将波函数的二级修正项 $\psi_n^{(2)}$ 用未微扰的波函数展开,即

$$\psi_n^{(2)} = \sum_i b_i \psi_i^{(0)} \tag{7.1.30}$$

将上式代入式(7.1.15),略去 $\hat{H}_2$,并应用式(7.1.13),即得

$$\sum_i b_i (E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_i^{(0)} = E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{H}_1) \psi_n^{(1)} \tag{7.1.31}$$

上式两边各乘以 $\psi_m^{(0)*}$ 并积分,得到

$$\sum_i b_i (E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{mi} = E_n^{(2)} \delta_{mn} + E_n^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_n^{(1)} \mathrm{d}\tau - \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_n^{(1)} \mathrm{d}\tau \tag{7.1.32}$$

$$b_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(2)} \delta_{mn} + E_n^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_n^{(1)} \mathrm{d}\tau - \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_n^{(1)} \mathrm{d}\tau \tag{7.1.33}$$

现在来求能量的二级修正值。当 $m = n$ 时,上式就变成

$$0 = E_n^{(2)} + E_n^{(1)} \int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} \mathrm{d}\tau - \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_n^{(1)} \mathrm{d}\tau \tag{7.1.34}$$

可见能量的二级修正值只有在一级修正波函数 $\psi_n^{(1)}$ 已经求得的情况下才能求得。

现在来看式(7.1.34),将式(7.1.28)代入式(7.1.34)中第一个积分式,即

$$\int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} \mathrm{d}\tau = \sum_{k \neq n} \int \psi_n^{(0)*} \frac{(\hat{H}_1)_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \mathrm{d}\tau \tag{7.1.35}$$

其中

$$(\hat{H}_1)_{kn} = \int \psi_k^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau \tag{7.1.36}$$

由于 $(\hat{H}_1)_{kn}$ 是由一些定积分所决定的,所以它是个常数,因此得到

$$\int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} \mathrm{d}\tau = \sum_{k \neq n} \frac{(\hat{H}_1)_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \int \psi_n^{(0)*} \psi_k^{(0)} \mathrm{d}\tau = \sum_{k \neq n} \frac{(\hat{H}_1)_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \delta_{nk} \tag{7.1.37}$$

因为上式中的求和不包括 $k = n$,δ_{nk} 就使得所有的项都等于零。因此

$$\int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} \mathrm{d}\tau = 0 \tag{7.1.38}$$

于是式(7.1.34)就可以写成

$$E_n^{(2)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_n^{(1)} \mathrm{d}\tau \tag{7.1.39}$$

将式(7.1.28)代入上式,即得

$$E_n^{(2)} = \sum_{k\neq n} \frac{(\hat{H}_1)_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \int \psi_n^{(0)} \hat{H}_1 \psi_k^{(0)} \mathrm{d}\tau = \sum_{k\neq n} \frac{(\hat{H}_1)_{kn}(\hat{H}_1)_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

由于 $\hat{H}$ 是厄米算符,所以 $(\hat{H}_1)_{nk} = (\hat{H}_1)_{kn}^*$,上式可以写成

$$E_n^{(2)} = \sum_{k\neq n} \frac{|(\hat{H}_1)_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_{k\neq n} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{7.1.40}$$

这就是能量二级修正值的公式。现在来求波函数的二级修正项。当 $m \neq n$ 时,式(7.1.33)即变为

$$b_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_n^{(1)} \mathrm{d}\tau - \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_n^{(1)} \mathrm{d}\tau \tag{7.1.41}$$

应用式(7.1.16)将 $\psi_n^{(1)}$ 用未微扰的波函数展开,上式即化为

$$b_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)} \sum_k a_k \int \psi_m^{(0)*} \psi_k^{(0)} \mathrm{d}\tau - \sum_k a_k \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_k^{(0)} \mathrm{d}\tau \tag{7.1.42}$$

即

$$b_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)} a_m \delta_{mk} - \sum_k a_k \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_k^{(0)} \mathrm{d}\tau$$

应用式(7.1.24),上式化为

$$b_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = \frac{E_n^{(1)}(\hat{H}_1)_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \sum_k \frac{(\hat{H}_1)_{kn}(\hat{H}_1)_{mk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{7.1.43}$$

所以

$$b_m = \sum_{k\neq n} \frac{(\hat{H}_1)_{kn}(\hat{H}_1)_{mk}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} - \frac{(\hat{H}_1)_{nn}(\hat{H}_1)_{mn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \tag{7.1.44}$$

由此式即可算出除 b_n 以外的所有的系数 b_m,但 b_n 不能由此式决定,仍须由归一化条件来求得。令二级近似波函数为 $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)}$,则

$$\int \psi_n^* \psi_n \mathrm{d}\tau = \int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau + \lambda \int (\psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(1)*} \psi_n^{(0)}) \mathrm{d}\tau +$$

$$\lambda^2 \int (\psi_n^{(0)*} \psi_n^{(2)} + \psi_n^{(1)*} \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)*} \psi_n^{(0)}) \mathrm{d}\tau = 1$$

比较上式两边 λ 同次幂的系数,即得

$$\int (\psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(1)*} \psi_n^{(0)}) \mathrm{d}\tau = 0$$

$$\int (\psi_n^{(0)*} \psi_n^{(2)} + \psi_n^{(1)*} \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)*} \psi_n^{(0)}) \mathrm{d}\tau = 0 \tag{7.1.45}$$

将式(7.1.16)和式(7.1.30)代入上式,即得

$$\sum_i \int \psi_n^{(0)*} b_i \psi_i^{(0)} \mathrm{d}\tau + \sum_{ij} \int a_i^* \psi_i^{(0)*} a_j \psi_j^{(0)} \mathrm{d}\tau + \sum_i \int b_i^* \psi_i^{(0)*} \psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau = 0$$

即

$$\sum_i b_i \delta_{ni} + \sum_{ij} a_i^* a_j \delta_{ij} + \sum_i b_i^* \delta_{ni} = 0$$

$$b_n + \sum_i |a_i|^2 + b_n^* = 0$$

取 b_n 为实数,结果得到

$$b_n = -\frac{1}{2}\sum_i |a_i|^2 = -\frac{1}{2}\sum_{m\neq n}\frac{|(\hat{H}_1)_{mn}|^2}{(E_n^{(0)}-E_m^{(0)})^2} \tag{7.1.46}$$

将式(7.1.44)和式(7.1.46)代入式(7.1.30)(注意 b_m 换成了 b_i,式(7.1.44)中指标为 m 处都换成 i),就可将波函数的二级修正值写成

$$\psi_n^{(2)} = \sum_{i\neq n}\left\{\left[\sum_{k\neq n}\frac{(\hat{H}_1)_{kn}(\hat{H}_1)_{ik}}{(E_n^{(0)}-E_k^{(0)})(E_n^{(0)}-E_i^{(0)})} - \frac{(\hat{H}_1)_{nn}(\hat{H}_1)_{in}}{(E_n^{(0)}-E_i^{(0)})^2}\right]\psi_i^{(0)} - \frac{1}{2}\frac{|(\hat{H}_1)_{in}|^2}{(E_n^{(0)}-E_i^{(0)})^2}\psi_n^{(0)}\right\} \tag{7.1.47}$$

这样,如果我们设 $\lambda = 1$,则考虑到二级微扰。体系的能量和波函数就可表示为

$$E_n \approx E_n^{(0)} + (\hat{H}_1)_{nn} + \sum_{k\neq n}\frac{|(\hat{H}_1)_{kn}|^2}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}} \tag{7.1.48}$$

$$\psi_n \approx \psi_n^{(0)} + \sum_{k\neq n}\frac{(\hat{H}_1)_{kn}}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}\psi_k^{(0)} + \sum_{i\neq n}\left\{\left[\sum_{k\neq n}\frac{(\hat{H}_1)_{kn}(\hat{H}_1)_{ik}}{(E_n^{(0)}-E_k^{(0)})(E_n^{(0)}-E_i^{(0)})} - \frac{(\hat{H}_1)_{nn}(\hat{H}_1)_{in}}{(E_n^{(0)}-E_i^{(0)})^2}\right]\psi_i^{(0)} - \frac{1}{2}\frac{|(\hat{H}_1)_{in}|^2}{(E_n^{(0)}-E_i^{(0)})^2}\psi_n^{(0)}\right\} \tag{7.1.49}$$

对于能量和波函数的三级以及三级以上的修正项将更为复杂,一般很少用到。

7.2 简并态的微扰理论

如果未微扰体系的能级存在着简并的情况,显然式(7.1.28)、(7.1.40)、(7.1.46)中将出现分母为零的项,因此这些公式都不能成立。这是由于我们曾假定有微扰时的波函数 ψ_k 与未微扰时的波函数 $\psi_k^{(0)}$ 相差很小,因而可把 ψ_k 展开为

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \lambda\psi_k^{(1)} + \lambda^2\psi_k^{(2)} + \cdots \tag{7.2.1}$$

式中 $\psi_k^{(0)}$ 是 $\hat{H}_0$ 的本征函数

$$\hat{H}_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)} \tag{7.2.2}$$

由于在非简并态的情况中,对于每个本征值 $E_k^{(0)}$ 只有一个确定的波函数 $\psi_k^{(0)}$ 与之相当,因此在式(7.2.1)中的第一项是完全确定的。但当存在简并时,则相当于一个本征值 $E_k^{(0)}$ 就不止有一个波函数。如果是 n 重简并,则有 n 个波函数与 $E_k^{(0)}$ 相当,它们都能满足式(7.2.2),因此当存在简并时,式(7.2.1)的第一项就变得不确定了。因为我们很难确定 n 个波函数中何者可以作为所要求的零级近似波函数。因此在简并的微扰理论中,必须确定合乎我们要求的零级近似波函数,为此先来研究当微扰存在时,能量 E_k 具有怎样的性质。当存在微扰时,一般地说,能级发生分裂,使简并可能全部或部分消除,即

$$E_k^{(0)} \rightarrow \begin{cases} E_{k_1} \\ E_{k_2} \\ \vdots \\ E_{k_n} \end{cases}$$

当所有的 $E_{ki}(i=1,2,\cdots,n)$ 都不相等时，简并就全部消除了。当其中有若干个相等时，简并只是部分地消除。设和 E_k 相当的波函数是 ψ_{ki}，现在要问当微扰消失时，$E_k^{(0)}$ 与怎样的波函数相当。此时，我们不能说 $\psi_{ki}\to\psi_{ki}^{(0)}$，因为和零级本征值 $E_k^{(0)}$ 相当的本征函数是很多的。根据态的叠加原理，$\psi_{ki}^{(0)}(i=1,2,\cdots,n)$ 的任意线性组合也应是与 $E_k^{(0)}$ 相当的波函数，所以我们就可以从这些可能的零级近似波函数中求得合乎要求的正确的零级波函数。所以在处理简并体系时，首先就是要决定微扰消失时微扰波函数所要化成的未微扰波函数的集合。这样就需要计算出使原来选择的波函数化为正确的零级近似波函数的线性变换中的系数，即

$$\phi_{kj}^{(0)}=\sum_i^n C_{ji}\psi_{ki}^{(0)}\qquad 1\leqslant j\leqslant n \tag{7.2.3}$$

在能级已经确定时(第 k 个能级) 可以将下标 k 省略，同时将 C_{ji} 写成 C_i

$$\phi_j^{(0)}=\sum_i^n C_i\psi_i^{(0)}\qquad 1\leqslant j\leqslant n \tag{7.2.4}$$

对于 n 重简并能级的微扰理论和对非简并态的处理相似。根据式(7.1.10) 有

$$\psi_j=\phi_j^{(0)}+\lambda\psi_j^{(1)}+\lambda^2\psi_j^{(2)}+\cdots \tag{7.2.5}$$

$$E_j=E_j^{(0)}+\lambda E_j^{(1)}+\lambda^2E_j^{(2)}+\cdots \tag{7.2.6}$$

$$j=1,2,\cdots,n$$

按照上面所讲的未微扰波函数 $\psi_j^{(0)}$ 应当换成 $\phi_j^{(0)}$，同时由于是简并的情况，未微扰的各个简并态的能级都应当相等，即

$$E_1^{(0)}=E_2^{(0)}=E_3^{(0)}=\cdots=E_n^{(0)} \tag{7.2.7}$$

因此式(7.2.5) 和式(7.2.6) 可写为

$$\psi_j=\phi_j^{(0)}+\lambda\psi_j^{(1)}+\lambda^2\psi_j^{(2)}+\cdots \tag{7.2.8}$$

$$E_j=E_n^{(0)}+\lambda E_j^{(1)}+\lambda^2E_j^{(2)}+\cdots \tag{7.2.9}$$

$$j=1,2,\cdots,n$$

我们把 $\hat{H}$ 的展开式只取前两项，即

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\lambda\hat{H}_1$$

于是按式(7.1.1) 有

$$\begin{aligned}&(\hat{H}_0+\lambda\hat{H}_1)(\phi_j^{(0)}+\lambda\psi_j^{(1)}+\lambda^2\psi_j^{(2)}+\cdots)=\\&(E_n^{(0)}+\lambda E_j^{(1)}+\lambda^2E_j^{(2)}+\cdots)(\phi_j^{(0)}+\lambda\psi_j^{(1)}+\lambda^2\psi_j^{(2)}+\cdots)\end{aligned} \tag{7.2.10}$$

使上式两边 λ^0 的系数相等，即得

$$\hat{H}_0\phi_j^{(0)}=E_n^{(0)}\phi_j^{(0)}$$

或

$$H_0\sum_i^n C_i\psi_i^{(0)}=E_n^{(0)}\sum_{i=1}^n C_i\psi_i^{(0)} \tag{7.2.11}$$

这个式子并没有提供新的情况。令式(7.2.10) 两边的 λ 的系数相等，即得

$$\hat{H}_1\phi_j^{(0)}+\hat{H}_0\psi_j^{(1)}=E_n^{(0)}\psi_j^{(1)}+E_j^{(1)}\phi_j^{(0)}$$

$$(E_n^{(0)}-\hat{H}_0)\psi_j^{(1)}=\sum_{i=1}^n C_i(\hat{H}_1-E_j^{(1)})\psi_i^{(0)} \tag{7.2.12}$$

和前面处理非简并态的情况一样，我们将上式中的 $\psi_j^{(1)}$ 用未微扰的波函数系展开，并代入上式

$$\psi_j^{(1)} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \psi_k^{(0)} \tag{7.2.13}$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_k (E_n^{(0)} - \hat{H}_0)\psi_k^{(0)} = \sum_{i=1}^{n} C_i (\hat{H}_1 - E_j^{(1)})\psi_i^{(0)} \tag{7.2.14}$$

上式左边是对所有的未微扰态求和，右边是对我们所处理的对应于 n 重简并能级的 n 个未微扰态求和。应用式(7.2.2) 就得到

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_k (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})\psi_k^{(0)} = \sum_{i=1}^{n} C_i (\hat{H}_1 - E_j^{(1)})\psi_i^{(0)} \tag{7.2.15}$$

用 $\psi_m^{(0)*}$ 乘上式两边并积分，即得

$$\sum_k a_k (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \int \psi_m^{(0)*} \psi_k^{(0)} \mathrm{d}\tau =$$

$$\sum_i^n C_i \left(\int \psi_m^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} \mathrm{d}\tau - E_j^{(1)} \int \psi_m^{(0)} \psi_i^{(0)} \mathrm{d}\tau \right) \tag{7.2.16}$$

上式中的 m 对应于 n 重简并能级中的一个态，即 $1 \leqslant m \leqslant n$。将左边的求和拆成如下的两个求和号

$$\sum_{k=1}^{n} \cdots + \sum_{k=n+1}^{\infty} \cdots \tag{7.2.17}$$

对于 $1 \leqslant k \leqslant n$，$E_k^{(0)} = E_n^{(0)}$，所以第一项的求和为零。再看第二项，其中的 $k > n$，$1 \leqslant m \leqslant n$，因而所有的 $\psi_k^{(0)}$ 和 $\psi_m^{(0)}$ 都是对应于厄米算符 $\hat{H}_0$ 的不同本征值的本征函数。当然这些波函数是正交的，因此第二项也等于零。式(7.2.16) 可写成

$$\sum_{i=1}^{n} \left[\int \psi_m^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} \mathrm{d}\tau - E_j^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_i^{(0)} \mathrm{d}\tau \right] C_i = 0 \tag{7.2.18}$$

$$m = 1, 2, \cdots, n$$

若引进符号

$$\left.\begin{aligned} (\hat{H}_1)_{mi} &= \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} \mathrm{d}\tau \\ S_{mi} &= \int \psi_m^{(0)*} \psi_i^{(0)} \mathrm{d}\tau \end{aligned}\right\} \tag{7.2.19}$$

对于重叠积分 S_{mi}，其中 $1 \leqslant m \leqslant n$，$1 \leqslant i \leqslant n$。我们总是通过适当的选择使相应于一个本征值的本征函数(简并态) 互相正交，因此

$$S_{mi} = \delta_{mi} \tag{7.2.20}$$

于是式(7.2.18) 可写成

$$\sum_{i=1}^{n} [(\hat{H}_1)_{mi} - E_j^{(1)} \delta_{mi}] C_i = 0 \tag{7.2.21}$$

$$m = 1, 2, \cdots, n$$

这是一个具有 n 个未知数 $C_1, C_2, \cdots, C_n$ 的齐次线性方程组，它有非零解的条件是系数行列式等于 0，即

$$\begin{vmatrix} (\hat{H}_1)_{11} - E_j^{(1)} & (\hat{H}_1)_{12} & \cdots & (\hat{H}_1)_{1n} \\ (\hat{H}_1)_{21} & (\hat{H}_1)_{22} - E_j^{(1)} & \cdots & (\hat{H}_1)_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ (\hat{H}_1)_{n1} & (\hat{H}_1)_{n2} & & (\hat{H}_1)_{nn} - E_j^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \tag{7.2.22}$$

这就是久期方程。有时也用下列表示法

$$\det | (\hat{H}_1)_{mn} - \delta_{mn} E_j^{(1)} | = 0 \tag{7.2.23}$$

如果 $n = 1$，上式即化为式(7.1.21)，即非简并态的能量一级修正值公式。

式(7.2.23)是一个 $E_j^{(1)}$ 的 n 次代数方程，它有 n 个根，它们都是 n 重简并的未微扰的能量的一级修正值，所以要求出简并态能量的一级修正值，只要解这个久期方程式即可。根据这个式子是否有重根，可以有下列两种情况：

(1) 当 n 个根各不相等时，则所有的 $E_j^{(1)}(j = 1,2,\cdots,n)$ 都不相等，所以共有 n 个值，因此在微扰作用下，原来的一个未微扰能级 $E_k^{(0)}$ 就分裂为 n 个非简并的能级，即变成了 $E_k^{(0)} + E_j^{(1)}(j = 1,2,\cdots,n)$，这时简并就全部消除。

(2) 当 n 个根中有重根时，在微扰作用下，简并就没有被完全消除。

当确定了 n 个一级能量修正值以后，我们再从式(7.2.18)来确定正确的零级波函数的未知系数 C_i。

由于式(7.2.20)成立，式(7.2.18)可以写成

$$\left.\begin{aligned} &[(\hat{H}_1)_{11} - E_j^{(1)}]C_1 + (\hat{H}_1)_{12}C_2 + \cdots + (\hat{H}_1)_{1n}C_n = 0 \\ &(\hat{H}_1)_{21}C_1 + [(\hat{H}_1)_{22} - E_j^{(1)}]C_2 + \cdots + (\hat{H}_1)_{2n}C_n = 0 \\ &\quad\vdots \\ &(\hat{H}_1)_{n1}C_1 + (\hat{H}_1)_{n2}C_2 + \cdots + [(\hat{H}_1)_{nn} - E_j^{(1)}]C_n = 0 \end{aligned}\right\} \tag{7.2.24}$$

把前面得到的 $E_j^{(1)}$ 值代入上式，然后再加上归一化条件，即

$$\sum_{k=1}^{n} | C_k |^2 = 1 \tag{7.2.25}$$

就可求 $C_1, C_2, \cdots, C_n$，从而可以确定正确的零级波函数。对于 $E_j^{(1)}$ 的每一个根都可以得到一组不同的系数。

应用与前面非简并态微扰理论同样的步骤，我们就可得到正确的零级波函数的一级修正项和能量的二级修正值。一级修正波函数前面的系数为

$$a_k = \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_j^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{7.2.26}$$

$$k > n,\ 1 \leqslant j \leqslant n$$

除掉在积分中必须应用正确的零级波函数这一点以外，上式和非简并态的式(7.1.24)相同。求出 a_k 后就可根据式(7.2.13)得到波函数的一级校正项 $\psi_j^{(1)}$。这里略去了 $k \leqslant n$ 的 a_k 公式，能量的二级修正值为

$$E_j^{(2)} = \sum_{k>n} \frac{| \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_j^{(0)} \rangle |^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \qquad 1 \leqslant j \leqslant n$$

除在积分中应用的是正确的零级波函数外，上式和非简并态能量的二级修正值公式(7.1.40)完全相同。

7.3 微扰理论的应用

1. 氦原子和类氦离子

氦原子是由两个电子和一个电荷为 $+2e$ 的核所组成。我们将把核看做是静止的，并将坐标的原点设在核上，电子1和电子2的坐标分别为 x_1, y_1, z_1 和 x_2, y_2, z_2。如果考虑的是类氦离子如 H^-、Li^+、Be^{++} 等，则核电荷为 $+Ze$，势能为

$$V = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \tag{7.3.1}$$

其中 r_1 和 r_2 分别为电子1和电子2与原子核的距离，而 r_{12} 为两个电子之间的距离。因此类氦离子的哈密顿算符为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \tag{7.3.2}$$

其中 m 为电子的质量，第一、二两项是电子的动能部分。第三、第四项是电子和原子核的吸引势能，第五项是电子间的相互排斥势能。因此类氦离子的薛定谔方程就可写成

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z_2^2}\right) +$$
$$\left(-\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\right)\psi = E\psi \tag{7.3.3}$$

上式包括6个变量，如果化为球极坐标，则

$$\psi = \psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2)$$

但其中存在着 $1/r_{12}$ 这一项，不论在什么坐标系中都无法加以变数分离，而必须应用近似方法。现在我们用微扰法加以处理。因为当略去 e^2/r_{12} 这一项以后剩下的薛定谔方程，就是两个类氢离子的哈密顿算符之和构成的方程。因此我们可以把 e^2/r_{12} 作为微扰项，即

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \tag{7.3.4}$$

$$\hat{H}_1 = \frac{e^2}{r_{12}} \tag{7.3.5}$$

由于 $\hat{H}_0$ 是两个类氢离子的哈密顿算符之和，因此可以写作

$$\hat{H}_0 = \hat{H}'_0 + \hat{H}''_0 \tag{7.3.6}$$

其中

$$\hat{H}'_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1}, \quad \hat{H}''_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \tag{7.3.7}$$

(7.3.6) 是氦原子的未微扰体系的哈密顿算符，它代表由两个相互无作用的电子与原子核组成的体系，这从物理意义上来说是不符合氦原子真实情况的，但是这并不妨碍我们在对此体系进行微扰理论的数学处理时作为基础，以便得到氦原子真实能量的一种近似。

由于 $\hat{H}_0$ 是两个独立的质点的哈密顿算符之和，它的解可以写为

$$\psi^0(r_1,\theta_1,\phi_1,r_2,\theta_2,\phi_2) = G_1(r_1,\theta_1,\phi_1)G_2(r_2,\theta_2,\phi_2)$$

而未微扰的能量为

$$E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} \tag{7.3.8}$$

$$\hat{H}'_0 G_1 = E_1^{(0)} G_1 \qquad \hat{H}''_0 G_2 = E_2^{(0)} G_2 \tag{7.3.9}$$

因为 $\hat{H}'_0$ 和 $\hat{H}''_0$ 都是类氢离子的哈密顿算符，所以式(7.3.9)的解就是类氢离子的本征函数和本征值。从而

$$E_1^{(0)} = -\frac{Z^2e^2}{n_1^2 2a_0} \qquad E_2^{(0)} = -\frac{Z^2e^2}{n_1^2 2a_0} \tag{7.3.10}$$

$$E^{(0)} = -Z^2\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right)\frac{e^2}{2a_0} \qquad \begin{matrix} n_1 = 1,2,\cdots \\ n_2 = 1,2,\cdots \end{matrix} \tag{7.3.11}$$

上式只表示两个电子束缚于原子核的各个态的零级近似能量(不考虑微扰项)，最低的能级为 $n_1 = 1, n_2 = 1$。而零级近似波函数为

$$\psi^{(0)} = G_1 G_2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-Z(r_1/a_0 + r_2/a_0)} \tag{7.3.12}$$

其中

$$\begin{aligned} G_1 &= \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr_1/a_0} \\ G_2 &= \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr_2/a_0} \end{aligned} \tag{7.3.13}$$

未微扰的基态能量应为

$$E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} = -Z^2 \cdot 2 \cdot \frac{e^2}{2a_0} = -Z^2\frac{e^2}{a_0} \tag{7.3.14}$$

根据这个式子计算得到氦原子基态的能量为 -108.8 eV，而实验测得为 -79.0 eV。可见误差是很大的，因为实际上微扰项 e^2/r_{12} 并不很小。

用微扰理论来计算能量的一级修正值，由于基态是非简并的，所以

$$E^{(1)} = \int \psi^{(0)*}\hat{H}_1\psi^{(0)}\mathrm{d}\tau =$$

$$\frac{Z^6e^2}{\pi^2 a_0^6}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0}\frac{1}{r_{12}} r_1^2\sin\theta_1 r_2^2\sin\theta_2 \mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2\mathrm{d}\theta_1\mathrm{d}\theta_2\mathrm{d}\phi_1\mathrm{d}\phi_2 \tag{7.3.15}$$

计算这个积分必须首先将 $1/r_{12}$ 用球极坐标展开，即(证明略)

$$\frac{1}{r_{12}} = \begin{cases} \dfrac{1}{r_1}\displaystyle\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l [Y_{lm}(\theta_1,\phi_1)]^* Y_{lm}(\theta_2,\phi_2) & \text{若 } r_1 \geqslant r_2 \\ \dfrac{1}{r_2}\displaystyle\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l [Y_{lm}(\theta_1,\phi_1)]^* Y_{lm}(\theta_2,\phi_2) & \text{若 } r_1 \leqslant r_2 \end{cases} \tag{7.3.16}$$

应用 $Y_{00} = 1/(4\pi)^{\frac{1}{2}}$，并将(7.3.16)代入式(7.3.15)，即得

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6e^2}{a_0^6}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\frac{1}{2l+1}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} r_1^2 r_2^2 \mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2 \times$$

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}[Y_{lm}(\theta_1,\phi_1)]^* Y_{00}(\theta_1,\phi_1)\sin\theta_1\mathrm{d}\theta_1\mathrm{d}\phi_1 \times$$

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}[Y_{00}(\theta_2,\phi_2)]^* Y_{lm}(\theta_2,\phi_2)\sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \tag{7.3.17}$$

其中 $r_<$ 和 $r_>$ 分别表示 r_1 和 r_2 中较小的一个和较大的一个。由于球谐函数的正交性，上式就变成

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6e^2}{a_0^6}\iint_0^{\infty} e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0}\frac{1}{r_>}r_1^2r_2^2dr_1dr_2 \tag{7.3.18}$$

假定我们先对 r_2 积分，在 $0\leqslant r_1\leqslant r_2$ 的范围，则 $r_> = r_2$，如果在 $r_2\leqslant r_1\leqslant\infty$ 的范围，则 $r_> = r_1$，因此得到

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6e^2}{a_0^6}\int_0^{\infty} e^{-2Zr_2/a_0}r_2^2\left[\int_0^{r_2} e^{-2Zr_1/a_0}\frac{r_1^2}{r_2}dr_1 + \int_{r_2}^{\infty} e^{-2Zr_1/a_0}r_1dr_1\right]dr_2 =$$

$$\frac{16Z^6e^2}{a_0^6}\int_0^{\infty} e^{-2Zr_2/a_0}r_2\left(\int_0^{r_2} e^{-2Zr_1/a_0}r_1^2dr_1\right)dr_2 +$$

$$\frac{16Z^6e^2}{a_0^6}\int_0^{\infty} e^{-2Zr_2/a_0}r_2^2\left(\int_{r_2}^{\infty} e^{-2Zr_1/a_0}r_1dr_1\right)dr_2 \tag{7.3.19}$$

将上式中的第一、第二项积分分别以 I_1 和 I_2 表示

$$E^{(1)} = I_1 + I_2$$

应用积分公式

$$\int x^2e^{bx}dx = e^{bx}\left(\frac{x^2}{b} - \frac{2x}{b^2} + \frac{2}{b^3}\right) \tag{7.3.20}$$

就可求出 I_1 中的括弧中的积分

$$\int_0^{r_2} e^{-2Zr_1/a_0}r_1^2dr_1 = e^{-2Zr_2/a_0}\left(-\frac{r_2^2a_0}{2Z} - \frac{r_2a_0^2}{2Z^2} - \frac{a_0^3}{4Z^3}\right) + \frac{a_0^3}{4Z^3}$$

因此

$$I_1 = -\frac{8Z^5e^2}{a_0^5}\int_0^{\infty} e^{-4Zr_2/a_0}r_2^3dr_2 - \frac{8Z^4e^2}{a_0^4}\int_0^{\infty} e^{-4Zr_2/a_0}r_2^2dr_2 -$$

$$\frac{4Z^3e^2}{a_0^3}\int_0^{\infty} e^{-4Zr_2/a_0}r_2dr_2 + \frac{4Z^3e^2}{a_0^3}\int_0^{\infty} e^{-2Zr_2/a_0}r_2dr_2$$

再应用积分公式

$$\int_0^{\infty} x^ne^{-qx}dx = \frac{n!}{q^{n+1}} \tag{7.3.21}$$

即得

$$I_1 = -\frac{3Z}{16}\frac{e^2}{a_0} - \frac{4Z}{16}\frac{e^2}{a_0} - \frac{4Z}{16}\frac{e^2}{a_0} + \frac{Ze^2}{a_0} = \frac{5Z}{16}\frac{e^2}{a_0} \tag{7.3.22}$$

应用积分公式

$$\int xe^{bx}dx = \frac{e^{bx}}{b^2}(bx-1) \tag{7.3.23}$$

就可求出 I_2 的括弧中的积分

$$\int_{r_2}^{\infty} e^{-2Zr_1/a_0}r_1dr_1 = \frac{a_0}{2Z}r_2e^{-2Zr_2/a_0} + \frac{a_0^2}{4Z^2}e^{-2Zr_2/a_0}$$

因此

$$I_2 = \frac{8Z^5e^2}{a_0^5}\int_0^\infty e^{-4Zr_2/a_0} r_2^3 dr_2 + \frac{4Z^4e^2}{a_0^4}\int_0^\infty e^{-4Zr_2/a_0} r_2^2 dr_2$$

应用式(7.3.21),即得

$$I_2 = \frac{3Z}{16}\frac{e^2}{a_0} + \frac{Z}{8}\frac{e^2}{a_0} = \frac{5Z}{16}\frac{e^2}{a_0}$$

所以

$$E^{(1)} = I_1 + I_2 = \frac{5Z}{16}\frac{e^2}{a_0} + \frac{5Z}{16}\frac{e^2}{a_0} = \frac{5Z}{8}\frac{e^2}{a_0} \tag{7.3.24}$$

对于氦原子:$E^{(1)} = 34.0\ \text{eV}$

$$E^{(0)} + E^{(1)} = -108.8\ \text{eV} + 34.0\ \text{eV} = -74.8\ \text{eV}$$

这个结果与实验值 -79.0 eV 相比较,误差为 5.3%。

2. 氢原子的史塔克(Stark)效应

现在我们用简并态的微扰理论来研究氢原子光谱线在电场中分裂的现象(史塔克效应)。

当外场不存在时,氢原子的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r} \tag{7.3.25}$$

在外电场作用下,氢原子中的电子获得了附加的势能。假定电场是强度为 ϵ 的沿 z 轴方向的均匀电场,因为一般的外加电场的强度约为 $10^6 \sim 10^7$ V/m,这个强度远小于原子核在原子范围内产生的电场强度(约 10^{11} V/m)。因此可将外加电场的影响作为微扰,若将无外场时电子的位置取作 z 坐标的原点,则微扰项就可写为

$$\hat{H}_1 = e\epsilon z = e\epsilon r\cos\theta \tag{7.3.26}$$

由于氢原子的基态($n = 1$)是非简并的,应用非简并态的微扰理论可以计算它在电场存在时能量的修正值,但是它不会因为电场存在而发生分裂,因此这种单纯的能级位移而并不分裂的现象,对我们所要研究的光谱线的分裂现象来说,不发生什么作用。现在来研究 $n = 2$ 的情况,这时 $\hat{H}_0$ 的本征值为

$$E_2 = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{me^4}{8\hbar^2} = -\frac{e^2}{8a_0} \tag{7.3.27}$$

它是 $2^2 = 4$ 度简并的,对应的四个简并态波函数是

$$\begin{aligned}
\phi_{21} &= \psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2 - \frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}} \\
\phi_{22} &= \psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\cos\theta \\
\phi_{23} &= \psi_{211} = \frac{1}{8\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\sin\theta e^{i\phi} \\
\phi_{24} &= \psi_{21-1} = \frac{1}{8\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\sin\theta e^{-i\phi}
\end{aligned} \tag{7.3.28}$$

体系总的哈密顿算符是

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r} + e\varepsilon r\cos\theta$$

由式(7.2.22)可知,欲求一级能量修正值,必须解久期方程。为此先求出 $\hat{H}_1$ 在 $\hat{H}_0$ 表象内的矩阵元。利用球谐函数的奇偶性,很容易看出除矩阵元 $(\hat{H}_1)_{12}$ 和 $(\hat{H}_1)_{21}$ 不等于零外,其他所有矩阵元都为零;所以只要计算下面两个矩阵元的值即可

$$(\hat{H}_1)_{12} = (\hat{H}_1)_{21} = \iiint \phi_{21}^* \hat{H}_1 \phi_{22} d\tau =$$

$$\frac{1}{32\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \iiint \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)\frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{a_0}} \cos\theta\, e\varepsilon r\cos\theta r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

因为

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta d\phi = \frac{4}{3}\pi$$

$$\int_0^{\infty} e^{-r/a_0}\left(2 - \frac{r}{a_0}\right) r^4 dr = 2(4!)a_0^5 - \frac{1}{a_0}(5!)a_0^6 = -3(4!)a_0^5$$

所以

$$(\hat{H}_1)_{12} = (\hat{H}_1)_{21} = \frac{e\varepsilon}{32\pi a_0^4}(-3\times 4!)a_0^5 \frac{4}{3}\pi = -3e\varepsilon a_0 \tag{7.3.29}$$

将上式代入式(7.2.22),即得

$$\begin{vmatrix} -E^{(1)} & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & -E^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \tag{7.3.30}$$

即

$$E^{(1)^2}[E^{(1)^2} - (3e\varepsilon a_0)^2] = 0$$

解这个方程可得 $E^{(1)}$ 的四个根为

$$E^{(1)} = 3ea_0, -3e\varepsilon a_0, 0, 0$$

这说明原来四度简并的能级 ε_2 在外电场的微扰作用下,考虑到一级修正,将分裂为三个能级,因而简并只是部分地被消除。

利用式(7.2.21),还可以求得与这些能级对应的零级近似波函数。为此,将已求得的 $(\hat{H}_1)_{12}$、$(\hat{H}_1)_{21}$ 和 $E^{(1)}$ 的值代入式(7.2.21),可得如下的线性方程组

$$\begin{aligned} -3e\varepsilon a_0 C_2^{(0)} - E^{(1)} C_1^{(0)} &= 0 \\ -3e\varepsilon a_0 C_1^{(0)} - E^{(1)} C_2^{(0)} &= 0 \\ E^{(1)} C_3^{(0)} &= 0 \\ E^{(1)} C_4^{(0)} &= 0 \end{aligned}$$

(1) 当 $E^{(1)} = 3e\varepsilon a_0$ 时,解上式得 $C_1^{(0)} = -C_2^{(0)}$, $C_3^{(0)} = C_4^{(0)} = 0$,故对应于能级 $E_2 + 3e\varepsilon a_0$ 的零级近似波函数为

$$\psi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{21} - \phi_{22}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210})$$

(2) 当 $E^{(1)} = -3e\epsilon a_0$ 时，可得对应于能级 $E_2 - 3e\epsilon a_0$ 的零级近似波函数为

$$\psi_2^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{21} + \phi_{22}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210})$$

(3) 当 $E^{(1)} = 0$ 时，解出 $C_1^{(0)} = C_2^{(0)} = 0$，$C_3^{(0)}$ 和 $C_4^{(0)}$ 为不同时等于零的常数。因而对应能级为 E_2 的零级近似波函数为

$$\psi_3^{(0)} = \psi_4^{(0)} = C_3^{(0)}\psi_{211} + C_4^{(0)}\psi_{21-1}$$

如果讨论 $n = 3$ 的情况，则氢原子的这个能级具有 9 度简并，这时电场作用也使能级分裂。用完全相同的步骤可以计算它的能级分裂情况与对应的零级近似波函数。

习　　题

1. 考虑在长度为 a 的一维势阱中的一个电子，当有一外电场向着 x 方向，场强为 ϵ，电子受到的力为 $-e\epsilon$，而它的势能函数为 $+e\epsilon x$。从而势能具有图 7.1 所示的形式。

① 电子的最低能级是多少(一级近似)？可以假定 $e\epsilon a$ 和当电场不存在时电子的基态能量相比是很小的。

② 用一级微扰理论求出近似的基态波函数，并估计其第一校正项。

2. 设哈密顿算符在能量表象中为矩阵

$$\begin{bmatrix} E_1^{(0)} + a & b \\ b & E_2^{(0)} + a \end{bmatrix}$$

其中 a, b 为很小的实数(相对于 $E_1^{(0)}$ 和 $E_2^{(0)}$)。

① 用微扰法求能量至二级修正值。

② 直接求能量。

3. An infinite potential box containing a particle of mass m is perturbed as shown in Fig 7.2.

(1) Use first order perturbation theory to calculate the correction that must be added to the "potential box" eigenvalues to obtain approximations to the energy levels for this problem.

(2) Write out the first three non-vanishing terms in the expansion of the ground state eigenfunction in terms of the unperturbed functions.

(3) Calculate the second order correction for the lowest eigenvalue.

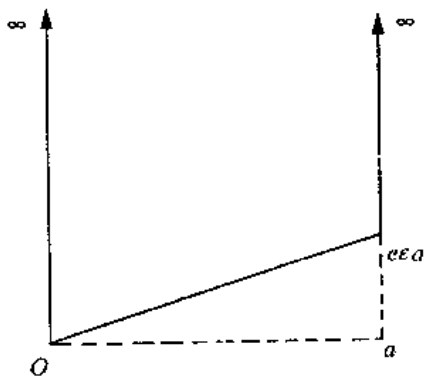


图 7.1

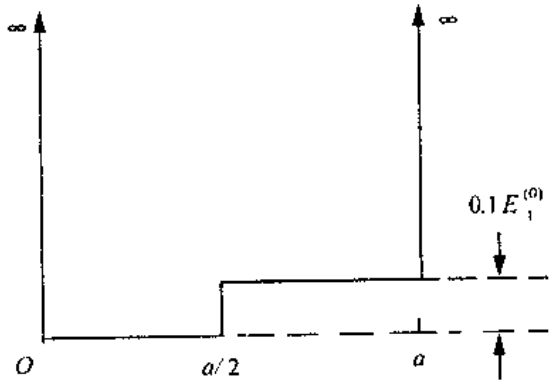


图 7.2

第八章　自洽场分子轨道理论

8.1　分子体系

1. 分子体系的薛定谔方程

我们知道，分子是由若干原子核和电子构成的多粒子体系。这些原子核和电子彼此相互作用而发生运动，决定了整个分子的内部结构。用量子力学的方法研究一个分子的稳定结构，就需要求解分子体系的定态薛定谔方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{8.1.1}$$

式中 $\hat{H}$ 是分子体系的哈密顿算符。若 $\hat{H}$ 是已知的，就应当通过求解方程(8.1.1)得到分子的一系列能量本征值 E_n 和相应的本征函数 $\Psi_n(n = 0,1,2,\cdots)$。利用这些能量本征值和本征函数，就可以获得分子结构的其他知识。

分子体系的哈密顿算符应当包括所有电子和原子核的动能和势能。若分子中有 A 个原子核和 N 个电子，则

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \sum_{P=1}^{A}\frac{\hbar^2}{2M_P}\nabla_P^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{P=1}^{A}\frac{Z_P e^2}{r_{iP}} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j=1}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2}\sum_{P\neq q=1}^{A}\frac{Z_P Z_q e^2}{r_{Pq}} \tag{8.1.2}$$

式中第一项是电子的动能算符，第二项是原子核的动能算符，第三项是电子与原子核的吸引能，第四项是电子的相互排斥能，第五项是原子核的相互排斥能。实际上这并不是分子的严格的哈密顿算符，因为它仅包括分子中各个电荷之间的库仑相互作用，而没有考虑电荷之间一般的电磁相互作用，也没有考虑自旋与自旋、自旋与轨道之间的相互作用，更没有考虑电子运动的相对论效应。但是，在一般情况下分子内的其他相互作用都远小于库仑相互作用，所以利用式(8.1.2)的哈密顿算符来讨论分子结构，就已经能够得到较好的结果了。

由于式(8.1.2)的 $\hat{H}$ 是在国际单位制(SI)中写出的，而用这样的单位来讨论分子问题显得太大，所以通常不用这种形式而是把它写成用原子单位来表示的哈密顿算符。原子单位制是以玻尔半径 a_0 作为长度单位，以质子电荷 e 作为电荷的单位，以电子质量 m 作为质量的单位，以相距为 a_0 的两个电子之间的库仑作用能 ε_0 作为能量的单位，即

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529\,177 \times 10^{-11}\ \mathrm{m}$$

$$e = 1.602\,177 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$$

$$m = 9.109\,4 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$$

$$\varepsilon_0 = \frac{e^2}{a_0} = 4.359\,48 \times 10^{-18}\ \mathrm{J}$$

在式(8.1.2)的两边同除以 ϵ_0，即可得到原子单位制中的哈密顿算符

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{P=1}^{A}\frac{1}{u_P}\nabla_P^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{P=1}^{A}\frac{Z_P}{r_{iP}} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j=1}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2}\sum_{P\neq q=1}^{A}\frac{Z_P Z_q}{r_{Pq}} \tag{8.1.3}$$

式中 $u_P = M_P/m_e$。为了消去动能算符中的1/2，使哈密顿的形式更为简单，通常又采用里德堡(Rydberg)单位。在这种单位中，除了能量单位是原子单位的1/2外，其他单位均与原子单位制的相同。单位小一半，度量的数值则大一倍，所以，在里德堡单位中的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{P=1}^{A}\frac{1}{u_P}\nabla_P^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{P=1}^{A}\frac{2Z_P}{r_{iP}} + \sum_{i\neq j=1}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{P\neq q=1}^{A}\frac{Z_P Z_q}{r_{Pq}} \tag{8.1.4}$$

2. 玻恩-奥潘海默(Born-Oppenheimer)近似

由式(8.1.4)的哈密顿算符所决定的分子波函数 Ψ，应同时反映各个不同的原子核和电子的运动状态。但是，对于这样一个复杂的多粒子体系，式(8.1.4)所写出的薛定谔方程一般是很难求解的。为了使方程易于求解，应当采取某些近似的方法，使问题简化。其中经常采取的一个近似，就是玻恩-奥潘海默近似。这个近似的主要之点，就是假定原子核不动。这是因为核的质量比电子质量大得多，在同样的相互作用之下，核的运动比电子的运动慢得多，故其动能很小，可以忽略不计。这样在式(8.1.4)中的原子核动能算符就可以略去，而且出现在各粒子相互作用的势能中的原子核坐标就可视为常数，特别是核与核之间的排斥能应看做是常数，以 I 表示

$$I = \sum_{P\neq q=1}^{A}\frac{Z_P Z_q}{r_{Pq}} \tag{8.1.5}$$

其余的部分用 $\hat{H}'$ 表示，即

$$\hat{H}' = -\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{P=1}^{A}\frac{2Z_P}{r_{iP}} + \sum_{i\neq j=1}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \tag{8.1.6}$$

故

$$\hat{H} = \hat{H}' + I \tag{8.1.7}$$

代入式(8.1.1)，则

$$(\hat{H}' + I)\Psi = E\Psi$$

这个式子又可化为

$$\hat{H}'\Psi = E'\Psi \tag{8.1.8}$$

其中

$$E' = E - I \tag{8.1.9}$$

可见，在玻恩-奥潘海默近似之下，求解方程(8.1.1)的问题就归结为求解式(8.1.8)。而式(8.1.8)的哈密顿 $\hat{H}'$ 以及波函数 Ψ 都仅仅是电子坐标 r_i 的函数。这样，研究一个分子内部运动的问题，就变为讨论 N 个电子在固定核场中运动的问题。而电子又都是电荷、质量、自旋等特征完全相同的粒子，因此，分子结构问题的研究就化为 N 个全同粒子体系的问题的研究。

8.2 单粒子模型

1.平均场的概念

式(8.1.8)仍然是很难严格求解的,原因是 H' 中出现的 $r_{ij}=|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|$,包含着不能分离的两个电子的坐标 $\boldsymbol{r}_i$ 和 $\boldsymbol{r}_j$。所以为了求解式(8.1.8),常对 H' 中的电子排斥能做进一步的近似处理。最常采用的近似就是单粒子模型近似。这个近似模型假定:每个电子都是在一个平均场中独立运动,平均场是稳定不变的,每个电子在平均场中具有的势能为

$$V(\boldsymbol{r}_i)=-\sum_{P=1}^{A}\frac{2Z_P}{r_{iP}}+U(\boldsymbol{r}_i) \tag{8.2.1}$$

它只是单电子坐标的函数。式中 $U(\boldsymbol{r}_i)$ 表示第 i 个电子在其余电子所产生的平均电场中的势能,也就是第 i 个电子与其余电子的平均相互作用能。求平均势能的一个粗略的办法是按下式计算

$$U(\boldsymbol{r}_i)=\frac{1}{\Sigma^{N-1}}\int\sum_{j(\neq i)=1}^{N}\frac{1}{r_{ij}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_{i-1}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_{i+1}\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_N$$

式中,Σ 代表分子空间的体积,$\frac{1}{\Sigma}$ 即应表示平均电荷密度。可见 $U(\boldsymbol{r}_i)$ 仅是第 i 个电子与其余电子的瞬时相互作用能

$$\sum_{j(\neq i)=1}^{N}\frac{1}{r_{ij}}$$

的近似。后者对于给定的 $\boldsymbol{r}_i$ 将随其余$(N-1)$个电子坐标 $\boldsymbol{r}_j$ 的瞬时变化而变化。

问题是单粒子模型近似是否合理,即在分子中是否存在着某种平均场?我们注意(8.1.8)是定态薛定谔方程,由它确定的波函数 Ψ 只是 N 个粒子坐标的函数,与时间无关。这样的波函数将给出电子在空间的稳定分布,从而在整个分子空间出现一个稳定的电荷分布。这个稳定分布的电荷将产生一个稳定不变的电场 —— 静电场。而电子在静电场中的势能,只是电子坐标的函数。应当指出,上述由波函数引出的静电场是一个平均场。因为波函数是具有统计意义的,它是对大量粒子多次行为的统计平均的描述,而不是对一个粒子瞬时行为的描述。从而可以说,这种单粒子模型近似是有一定合理性的。至于对一个粒子瞬时行为的描述则是比较困难的,最多我们只能把它当做校正项加以考虑。关于这种平均场应如何寻找,其具体形式是怎样的,将在下面一节讨论。

2.单粒子模型的哈密顿

现在用单粒子模型来进行讨论。将电子的平均势能 $U(\boldsymbol{r}_i)$ 引入到哈密顿 H' 中,则

$$\hat{H}'=\sum_{i=1}^{N}\left[-\nabla_i^2-\sum_{P=1}^{A}\frac{2Z_P}{r_{iP}}+U(\boldsymbol{r}_i)\right]+\sum_{i\neq j=1}^{N}\frac{1}{r_{ij}}-\sum_{i=1}^{N}U(\boldsymbol{r}_i) \tag{8.2.2}$$

令

$$\hat{H}_i(\boldsymbol{r}_i)=-\nabla_i^2-\sum_{P=1}^{A}\frac{2Z_P}{r_{iP}}+U(\boldsymbol{r}_i) \tag{8.2.3}$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_i(r_i) \tag{8.2.4}$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{i \neq j=1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N} U(r_i) \tag{8.2.5}$$

则

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \tag{8.2.6}$$

$\hat{H}(r_i)$ 是第 i 个电子的哈密顿(按单电子模型近似计算)，$\hat{H}_0$ 是 N 个电子的哈密顿之和，我们把它作为体系的零级近似的哈密顿。$\hat{H}_1$ 是电子的瞬时相互作用能与平均相互作用能之差，显然可以把它当做体系的微扰哈密顿。这样，N 个电子的体系，就可以用微扰理论来研究了。

3.零级哈密顿的本征方程

首先来讨论零级哈密顿的本征方程的解

$$\hat{H}_0 \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)} \tag{8.2.7}$$

由于 $\hat{H}_0$ 是 N 个电子的哈密顿之和，所以上式的解可以分离变量。设

$$\Psi^{(0)}(r_1 r_2 \cdots r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\cdots\phi_N(r_N) \tag{8.2.8}$$

将(8.2.4)和(8.2.8)两式代入式(8.2.7)，并在方程式两边同除以 $\Psi^{(0)}$，则得

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{H}_i(r_i)\phi_i(r_i)}{\phi_i(r_i)} = E^{(0)} \tag{8.2.9}$$

上式左边是 N 项之和，每一项都是一个电子坐标的函数。由于 N 个电子的坐标是彼此独立变化的，所以要使方程的左边恒等于一个常数 $E^{(0)}$，必须使其中的每一项都等于一个常数，即

$$\frac{\hat{H}_i(r_i)\phi_i(r_i)}{\phi_i(r_i)} = \varepsilon_i \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{8.2.10}$$

代入式(8.2.9)，即得

$$\sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i = E^{(0)} \tag{8.2.11}$$

我们从(8.2.10)可以直接得到每一个电子的能量本征方程

$$\hat{H}(r_i)\phi_i(r_i) = \varepsilon_i\phi_i(r_i) \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{8.2.12}$$

在上述 N 个方程中，所有的哈密顿 $H(r_i)$ 是完全相同的。此外，波函数 $\phi_i(r_i)$ 都满足相同的边界条件，所以这 N 个方程是完全相同的。我们只需讨论下面一个方程就够了，即

$$\hat{H}(r)\phi(r) = \varepsilon\phi(r) \tag{8.2.13}$$

这个方程叫做单电子薛定谔方程。

从以上的讨论可知，在单粒子模型近似的假定下，求解 N 个粒子体系的薛定谔方程的问题，就归结为求解一个单粒子的薛定谔方程的问题。

4.单电子薛定谔方程的解

求解单电子薛定谔方程，可得一系列单电子的能量和相应的本征函微(一般说来应当有无限多个)

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots$$

$$\phi_1, \phi_2, \cdots$$

这些单电子的本征函数描述着电子在分子的平均场中运动的状态。在一个稳定结构的分子中，各个电子都在特定的状态中运动，例如一个电子处于 ϕ_K 的状态，而另一个电子则处于 $\phi_{k'}$ 的状态，等等。一个电子在 ϕ_K 的状态中运动，也就是说这个电子在第 K 个分子轨道上运动，它具有的能量为 ε_K。这里所说的分子轨道，就是指用单电子波函数 $\phi_K(K=1,2,\cdots)$ 所描写的单电子态。由此可见，分子轨道的概念是在单粒子模型之下引导出来的。所以单粒子模型近似又称为轨道近似。

假定 N 个电子分别在分子轨道 $\phi_{K_1},\phi_{K_2},\cdots,\phi_{K_N}$ 中运动，$K_1,K_2,\cdots,K_N$ 均代表 $1,2,3,\cdots,N$ 这些数中的某一个，则整个分子的零级波函数，根据式(8.2.8)应为

$$\Psi_m^{(0)}(r_1,r_2,\cdots,r_N)=\phi_{K_1}(r_1)\phi_{K_2}(r_2)\cdots\phi_{K_N}(r_N) \tag{8.2.14}$$

相应的分子零级近似能量，根据式(8.2.11)得

$$E_m^{(0)}=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{ki} \tag{8.2.15}$$

即分子零级近似能量是各个单电子能量之和。式中 m 是分子能态的指标。

以上讨论的分子轨道没有考虑电子的自旋。实际上电子自旋在分子结构中起着重要的作用，所以分子轨道应当包括电子的自旋态。电子是自旋 $s=\frac{1}{2}$ 的粒子，根据角动量理论，它的自旋态应当由自旋角动量算符的平方及其沿 z 轴的分量，即 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 的共同本征函数来描写。设此共同本征函数为 $\chi_{m_s}(S_z)$，则

$$\hat{S}^2\chi_{m_s}(S_z)=s(s+1)\chi_{m_s}(S_z)$$

$$\hat{S}_Z\chi_{m_s}(S_z)=m_s\chi_{m_s}(S_z)$$

其中态指标 $m_s=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$(以 $\hbar$ 为单位)。S_z 为自旋变量，只取两个值，即 $S_z=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$。

$\chi_{m_s}(S_z)$ 的具体定义为

$$\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)=\begin{cases}1 & S_z=\frac{1}{2}\\ 0 & S_z=-\frac{1}{2}\end{cases}$$

$$\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z)=\begin{cases}0 & S_z=\frac{1}{2}\\ 1 & S_z=-\frac{1}{2}\end{cases}$$

$\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)$ 和 $\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z)$ 分别称为电子的自旋向上和自旋向下的本征态。从以上的定义不难看出，下式成立

$$\sum_{S_Z}\chi_{m_s}^*(S_z)\chi_{m_s'}(S_z)=\delta_{m_sm_s'} \tag{8.2.16}$$

上式就是自旋波函数的正交归一化条件。

由于单电子哈密顿 $\hat{H}(r_i)$ 中不含有电子自旋坐标，显然 $\hat{H}(r_i)$ 和算符 $\hat{S}^2$、$\hat{S}_z$ 是彼此对易的，即

$$\hat{S}^2\hat{H}(\boldsymbol{r}_i) = \hat{H}(\boldsymbol{r}_i)S^2$$

$$\hat{S}_z\hat{H}(\boldsymbol{r}_i) = \hat{H}(\boldsymbol{r}_i)S_z$$

这表明 $\hat{H}(\boldsymbol{r}_i)$、$\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 具有共同的本征函数系。且因 $\hat{H}(\boldsymbol{r}_i)$ 仅含有空间坐标，$\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 仅含有自旋坐标，所以它们的共同本征函数可以写为空间波函数和自旋波函数的乘积，即

$$\psi_K(q) = \phi_m(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(S_z) \tag{8.2.17}$$

式中 $K = (n, m_s)$，$q = (\boldsymbol{r}, S_z)$，即 K 同时代表单电子能级(或空间轨道)的指标 n 和自旋态的指标 m_s，q 表示空间坐标 $\boldsymbol{r}$ 和自旋坐标 S_Z 两者。$\psi_K(q)$ 称为分子的自旋轨道，它满足方程(8.2.13)，这是显而易见的，只要将 $\psi_K(q)$ 代入式(8.2.13)就可以验证。$\psi_K(q)$ 对应的能量本征值为 ε_K。以后为了表示方便起见，认为 K 也表示单电子能量的指标，即 $\psi_K(q)$ 所属的能量本征值为 ε_K。

利用自旋轨道 ψ_K 可以构成方程(8.2.7)的本征解，即

$$\Psi_m^{(0)}(q_1, q_2\cdots q_N) = \psi_{K_1}(q_1)\psi_{K_2}(q_2)\cdots\psi_{K_N}(q_N) \tag{8.2.18}$$

5.能量本征值的交换简并

现在来进一步研究零级哈密顿的本征解。如前所述式(8.2.18)的波函数是 $\hat{H}_0$ 的属于式(8.2.15)的本征值的波函数。这里将要说明，分子能量的本征值 E_m^0 是简并的，即属于 E_m^0 的线性独立的本征函数不只一个。首先，我们来讨论能量 E_m^0 对电子坐标的交换简并。为此，先来研究一下零级哈密顿的结构

$$\hat{H}_0(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2\cdots\boldsymbol{r}_N) = \sum_{i=1}^{N}\hat{H}(\boldsymbol{r}_i) = \hat{H}(\boldsymbol{r}_1) + \hat{H}(\boldsymbol{r}_2) + \cdots + \hat{H}(\boldsymbol{r}_N)$$

可以看出，每个电子在哈密顿 $\hat{H}_0$ 中处于完全平等的地位。如果在 $\hat{H}_0$ 中，任意两个电子的坐标交换，$\hat{H}_0$ 不变。例如，对于第 i 个电子和第 j 个电子的坐标的交换，则有

$$\hat{H}_0(\boldsymbol{r}_1\cdots\boldsymbol{r}_j\cdots\boldsymbol{r}_i\cdots\boldsymbol{r}_N) = \hat{H}_0(\boldsymbol{r}_1\cdots\boldsymbol{r}_i\cdots\boldsymbol{r}_j\cdots\boldsymbol{r}_N) \tag{8.2.19}$$

这说明零级哈密顿对子电子坐标的交换是完全对称的，为了描述这一事实，下面引入电子坐标的交换算符 $\hat{P}_{ij}$，它的定义如下

$$\hat{P}_{ij}f(q_1\cdots q_i\cdots q_j\cdots q_N) = f(q_1\cdots q_j\cdots q_i\cdots q_N) \tag{8.2.20}$$

式中 f 为任意一个多粒子坐标的函数，$\hat{P}_{ij}$ 作用到函数 f 上，就把 f 中第 i 个粒子的坐标 q_i 和第 j 个粒子的坐标 q_j 的位置交换过来。

若将上述 N 个粒子的函数 f 用 $\hat{P}_{ij}$ 作用两次，即

$$\hat{P}_{ij}\hat{P}_{ij}f(q_1\cdots q_i\cdots q_j\cdots q_N) = \hat{P}_{ij}f(q_1\cdots q_j\cdots q_i\cdots q_N) = f(q_1\cdots q_i\cdots q_j\cdots q_N)$$

可见，用 $\hat{P}_{ij}$ 作用两次，等于没有作用，即

$$\hat{P}_{ij}\hat{P}_{ij} = \hat{P}_{ij}^2 = 1 \tag{8.2.21}$$

若以 $\hat{P}_{ij}^{-1}$ 表示 $\hat{P}_{ij}$ 的逆算符，$\hat{P}_{ij}^{-1}$ 的定义为

$$\hat{P}_{ij}^{-1}\hat{P}_{ij} = \hat{P}_{ij}\hat{P}_{ij}^{-1} = 1 \tag{8.2.22}$$

将此式与式(8.2.21)相比较,则得

$$\hat{P}_{ij}^{-1} = \hat{P}_{ij} \tag{8.2.23}$$

即 $\hat{P}_{ij}^{-1}$ 也表示两个粒子坐标的交换。

若将 $\hat{P}_{ij}$ 作用到函数

$$\hat{H}_0(1\cdots i\cdots j\cdots N)\Psi^{(0)}(1\cdots i\cdots j\cdots N)$$

上(其中 $1\cdots i\cdots j\cdots N$ 表示相应粒子坐标的位置),则有

$$\hat{P}_{ij}\hat{H}_0(1\cdots i\cdots j\cdots N)\Psi^{(0)}(1\cdots i\cdots j\cdots N) = \hat{H}_0(1\cdots j\cdots i\cdots N)\Psi^{(0)}(1\cdots j\cdots i\cdots N) = \hat{H}_0(1\cdots i\cdots j\cdots N)\hat{P}_{ij}\Psi^{(0)}(1\cdots i\cdots j\cdots N)$$

上式最后一步运算用了式(8.2.19)和式(8.2.20)。再用式(8.2.22),得

$$\hat{P}_{ij}\hat{H}_0(1\cdots i\cdots j\cdots N)\Psi^{(0)}(1\cdots i\cdots j\cdots N) = \hat{P}_{ij}\hat{H}_0(1\cdots i\cdots j\cdots N)\hat{P}_{ij}^{-1}\hat{P}_{ij}\Psi^{(0)}(1\cdots i\cdots j\cdots N)$$

此式与上式比较,可得

$$\hat{H}_0(1\cdots i\cdots j\cdots N)\hat{P}_{ij}\Psi^{(0)}(1\cdots i\cdots j\cdots N) = \hat{P}_{ij}\hat{H}_0(1\cdots i\cdots j\cdots N)\hat{P}_{ij}^{-1}\hat{P}_{ij}\Psi^{(0)}(1\cdots i\cdots j\cdots N)$$

由此可得

$$\hat{P}_{ij}\hat{H}_0(1\cdots i\cdots j\cdots N)\hat{P}_{ij}^{-1} = H_0(1\cdots i\cdots j\cdots N)$$

以 $\hat{P}_{ij}$ 右乘上式的两边,即得

$$\hat{P}_{ij}\hat{H}_0 = \hat{H}_0\hat{P}_{ij} \tag{8.2.24}$$

这表明哈密顿算符 $\hat{H}_0$ 与交换算符 $\hat{P}_{ij}$ 是对易的。

现在,把交换算符作用到本征方程式(8.2.7)的两边,得

$$\hat{P}_{ij}\hat{H}_0\Psi^{(0)} = E^{(0)}\hat{P}_{ij}\Psi^{(0)}$$

根据式(8.2.24),上式变为

$$\hat{H}_0\hat{P}_{ij}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\hat{P}_{ij}\Psi^{(0)} \tag{8.2.25}$$

式(8.2.25)说明,函数 $\hat{P}_{ij}\Psi^{(0)}$ 和 $\Psi^{(0)}$ 一样,都是 $\hat{H}_0$ 的属于本征值 $E^{(0)}$ 的本征函数。例如式(8.2.18)的 $\Psi_m^{(0)}$ 和 $\hat{P}_{ij}\Psi_m^{(0)}$ 都是方程(8.2.17)的属于本征值 $E_m^{(0)}$ 的本征函数。因为

$$\hat{P}_{ij}\Psi_m^{(0)}(q_1\cdots q_i\cdots q_j\cdots q_N) = \Psi_m^{(0)}(q_1\cdots q_j\cdots q_i\cdots q_N) = \psi_{K_1}(q_1)\cdots\psi_{K_i}(q_j)\cdots\psi_{K_j}(q_i)\cdots\psi_{K_N}(q_N) = \psi_{K_1}(q_1)\cdots\psi_{K_j}(q_i)\cdots\psi_{K_i}(q_j)\cdots\psi_{K_N}(q_N) \tag{8.2.26}$$

可见,在 $\hat{P}_{ij}\Psi_m^{(0)}$ 中,第 i 个电子处于 K_j 态,第 j 个电子处于 K_i 态。而在 $\Psi_m^{(0)}$ 中,第 i 个电子处于 K_i 态,第 j 个电子处于 K_j 态。$\hat{P}_{ij}\Psi_m^{(0)}$ 和 $\Psi_m^{(0)}$ 一般说来是两个不同的彼此独立的函数。

在 $\Psi_m^{(0)}$ 中，将任何两个电子的坐标进行交换所得的函数，都是 $\hat{H}_0$ 的属于本征值 $E_m^{(0)}$ 的本征函数。以 $\hat{P}$ 表示 N 个粒子坐标的任意一个置换算符，它一般可以写为某些两个粒子对换算符的乘积。$\hat{P}$ 所包含的对换的数目或为偶数，或为奇数。为偶数的称为偶置换，为奇数的称为奇置换。对应于每一个置换 $\hat{P}$，都有一个波函数 $\hat{P}\Psi_m^{(0)}$，是式(8.2.7) 的特解，即

$$\hat{H}_0\hat{P}\Psi_m^{(0)} = E_m^{(0)}\hat{P}\Psi_m^{(0)} \tag{8.2.27}$$

N 个电子坐标置换的方式共有 $N!$ 种，这样就有 $N!$ 个波函数属于同一个能量本征值，它们都是 $\hat{H}_0$ 的本征方程的特解。方程的通解应为所有特解的线性组合，即

$$\Psi_m^{(0)}(q_1\cdots q_N) = \sum_{\hat{P}} a_P\hat{P}\psi_{K_1}(q_1)\cdots\psi_{K_N}(q_N) \tag{8.2.28}$$

这是 N 个电子体系薛定谔方程的零级近似波函数的一般形式。a_P 是线性组合的系数。

在式(8.2.28) 中，只有当组合系数 a_P 明确地给出时，波函数 $\Psi_m^{(0)}$ 才算是已知的，这些系数可以根据保里原理来确定。保里原理指出，在分子中不可能有两个电子占据同一个态(自旋轨道)。这意味着，假如有两个电子的态相同，则体系的波函数 $\Psi^{(0)}$ 必为零，即体系不可能出现这种态。由此可得一系列方程，从这些方程就可以把系数 a_P 确定下来。例如，对于两个粒子的体系

$$\Psi_m^{(0)} = a_1\psi_{K_1}(q_1)\psi_{K_2}(q_2) + a_2\psi_{K_1}(q_2)\psi_{K_2}(q_1) \tag{8.2.29}$$

假如两个电子的态相同，即 $K_1 = K_2$，则

$$\Psi_m^{(0)} = a_1\psi_{K_1}(q_1)\psi_{K_1}(q_2) + a_2\psi_{K_1}(q_2)\psi_{K_1}(q_1) = 0$$

或
$$(a_1 + a_2)\psi_{K_1}(q_1)\psi_{K_1}(q_2) = 0$$

由此得到
$$a_1 + a_2 = 0 \quad 或 \quad a_2 = -a_1$$

代入式(8.2.29)，即得

$$\Psi_m^{(0)} = a_1[\psi_{K_1}(q_1)\psi_{K_2}(q_2) - \psi_{K_1}(q_2)\psi_{K_2}(q_1)] \tag{8.2.30}$$

这里的系数 a_1 可以由 $\Psi_m^{(0)}$ 的归一化条件求得，即

$$\int \Psi_m^{0*}\Psi_m^{(0)}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 = 1 \tag{8.2.31}$$

而已知分子轨道波函数 $\psi_K(q)$ 是正交归一化的

$$\int \psi_K^*(q)\psi_{K'}(q)\mathrm{d}q = \delta_{KK'} \tag{8.2.32}$$

这个积分包括对空间坐标 r 的积分和对自旋坐标 S_Z 的求和，即

$$\int \psi_K^*(q)\psi_{K'}(q)\mathrm{d}q = \int \phi_K^*(r)\phi_{K'}(r)\mathrm{d}r\sum_{S_Z}\chi_{m_s}^*(S_Z)\chi_{m_s'}(S_Z) \tag{8.2.33}$$

将式(8.2.30) 代入式(8.2.31)，并利用式(8.2.32)，即得

$$2\,|\,a_1\,|^2 = 1$$

所以
$$a_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta}$$

由于 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta}$ 没有物理意义，故可任选 $\delta = 0$，于是

$$a_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

代入到式(8.2.30)中,得到波函数惟一确定的形式为

$$\Psi_m^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{K_1}(q_1)\psi_{K_2}(q_2) - \psi_{K_1}(q_2)\psi_{K_2}(q_1)] \tag{8.2.34}$$

又可写为

$$\Psi_m^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2!}}\sum_P (-1)^P \hat{P}\psi_{K_1}(q_1)\psi_{K_2}(q_2) \tag{8.2.35}$$

$(-1)^P$ 的定义如下

$$(-1)^P = \begin{cases} 1 & \text{当 } \hat{P} \text{ 是偶置换} \\ -1 & \text{当 } \hat{P} \text{ 是奇置换} \end{cases}$$

对于三个粒子的体系,用类似的方法可以得出波函数

$$\Psi_m^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{3!}}\sum_P (-1)^P \hat{P}\psi_{K_1}(q_1)\psi_{K_2}(q_2)\psi_{K_3}(q_3) \tag{8.2.36}$$

如此归纳可得 N 个粒子的体系的波函数

$$\Psi_m^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_P (-1)^P \hat{P}\psi_{K_1}(q_1)\cdots\psi_{K_N}(q_N) \tag{8.2.37}$$

以后为了书写简单起见,N 个不同的轨道指标 $K_1, K_2, \cdots, K_N$ 改用 $1,2\cdots,N$ 表示。对于分子的基态,$1,2,\cdots,N$ 就是最低的 N 个自旋轨道的编号;对于激发态,在 N 个不同的轨道中,除了一些最低的轨道外,还应有较高的轨道出现,$1,2,\cdots,N$ 则是这些轨道的编号。利用上述的简单符号标记,则有

$$\Psi_m^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_P (-1)^P \hat{P}\psi_1(q_1)\cdots\psi_N(q_N) \tag{8.2.38}$$

这实际上就是 N 阶行列式的展开式,故可写成

$$\Psi_m^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & & \psi_2(q_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix} \tag{8.2.39}$$

这个行列式就是斯雷特行列式。可见,根据保里原理的要求,体系的零级波函数应为 N 个分子轨道的斯雷特行列式。把体系波函数写成行列式的形式,可以更明显地看出它符合保里原理。因为假如有两个电子处于同一个态,则行列式必出现相同的两行,根据行列式的性质,此时行列式必为零。

在式(8.2.39)中,如果交换两个电子的坐标,则相当于交换行列式的两列,这样所得的新行列式,根据行列式的性质,与原来的行列式恰好差一个符号,即

$$\hat{P}_{ij}\Psi_m^{(0)}(1\cdots i\cdots j\cdots N) = -\Psi_m^{(0)}(1\cdots i\cdots j\cdots N) \tag{8.2.40}$$

由此可推出

$$\hat{P}(\text{偶})\Psi_m^{(0)}(1\cdots i\cdots j\cdots N) = \Psi_m^{(0)}(1\cdots i\cdots j\cdots N) \tag{8.2.41}$$

$$\hat{P}(\text{奇})\Psi_m^{(0)}(1\cdots i\cdots j\cdots N) = -\Psi_m^{(0)}(1\cdots i\cdots j\cdots N) \tag{8.2.42}$$

$\hat{P}(\text{偶})$ 和 $\hat{P}(\text{奇})$ 分别表示偶置换和奇置换。从式(8.2.40)可见,零级波函数对于任意两个电

子坐标的交换而言是反对称的。式(8.2.41)和式(8.2.42)实际上是置换算符的本征方程，即

$$\hat{P}\Psi^{(0)} = \lambda\Psi^{(0)} \tag{8.2.43}$$

其中偶置换的本征值 $\lambda = 1$，奇置换的本征值 $\lambda = -1$。以上的讨论说明，$\Psi_m^{(0)}$ 是零级哈密顿 $\hat{H}_0$ 和置换算符 $\hat{P}$ 的共同本征函数。$\hat{H}_0$ 和 $\hat{P}$ 有共同的本征函数，这是为式(8.2.24)所肯定的。

6.零级能量本征值的自旋简并

如前所述，对应于每个单电子轨道能量 ε_K，都可能有两个自旋不同的轨道波函数 $\phi_K\chi_{\frac{1}{2}}$(以下记做 ψ_K)和 $\phi_K\chi_{-\frac{1}{2}}$(以下记做 $\overline{\psi}_K$)，这说明单粒子能量本征值是二度简并的。

现在讨论分子体系零级能量本征值 $E_m^{(0)}$ 的自旋简并。为此，先讨论体系的总自旋及其相应的波函数。N 个电子体系的总自旋为

$$S = \sum_{i=1}^{N} S_i \tag{8.2.44}$$

S_i 为第 i 个电子的自旋。

从上式可得，N 个电子体系的自旋平方和自旋 z 分量的算符应分别为

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \tag{8.2.45}$$

$$\hat{S}_z = \sum_{i=1}^{N} \hat{S}_{iz} \tag{8.2.46}$$

令 Ψ_{SM_S} 代表 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 的共同本征函数，则

$$\hat{S}^2\Psi_{SM_S} = S(S+1)\Psi_{SM_S} \tag{8.2.47}$$

$$\hat{S}_z\Psi_{SM_S} = M_S\Psi_{SM_S} \tag{8.2.48}$$

S 和 M_S 是总自旋的量子数，S 是总自旋大小的量度，M_S 是总自旋在空间取向的量度。$M_S = -S, -S+1, \cdots, S-1, S$，共 $2S+1$ 个值。显然，利用上列数值关系，也可以从 M_S 的取值推断出 S 的数值来。

体系的哈密顿不含有自旋坐标，故 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 均与 $\hat{H}_0$ 对易，它们具有共同的本征函数。已知 $\hat{H}_0$ 的本征函数是由分子的自旋轨道函数构成的斯雷特行列式。这里指出，斯雷特行列式也是 $\hat{S}_z$ 的本征函数，这可以从下列运算看出

$$\begin{aligned}\hat{S}_z\Psi_m^{(0)}(q_1,\cdots q_N) &= \sum_{i=1}^{N} S_{iz}\Psi_m^{(0)}(q_1,\cdots q_N) = \\ &\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{i=1}^{N}\sum_{P}(-1)^P\hat{P}\psi_1(q_1)\cdots\hat{S}_{iz}\psi_i(q_i)\cdots\psi_N(q_N) = \\ &\sum_{i=1}^{N}(m_s)_i\Psi_m^{(0)}(q_1,q_2,\cdots q_N)\end{aligned} \tag{8.2.49}$$

将此式与式(8.2.48)比较，可知

$$M_S = \sum_{i=1}^{N}(m_s)_i \tag{8.2.50}$$

式中$(m_s)_i$是第i个电子(或第i个轨道)的自旋磁量子数。但是,斯雷特行列式一般地不是$\hat{S}^2$的本征函数,然而通过某些斯雷特行列式的适当线性组合,却可以构成$\hat{S}^2$的本征函数,下面以实例说明这一问题。

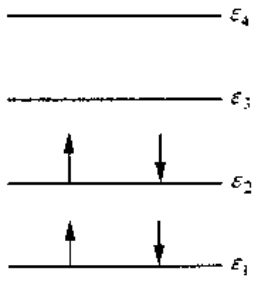


图 8.1　闭壳层组态的电子分布

首先讨论分子中N个电子的闭壳层组态,如图 8.1 所示,在这种组态中,每个空间轨道都容纳两个自旋反平行的电子,一个$m_s = \frac{1}{2}$,另一个$m_s = -\frac{1}{2}$。因为闭壳层组态的电子数必为偶数,由式(8.2.50)可知

$$M_S = 0$$

M_S仅取 0 这一数值,说明$S = 0$,即闭壳层组态的总自旋为零。闭壳层组态是电子数为偶数的分子处于基态的电子结构,它的零级波函数为下列形式的斯雷特行列式

$$\Psi_0^{(0)} = |\phi_1(1)\overline{\phi}_1(2)\phi_2(3)\overline{\phi}_2(4)\cdots\phi_{N/2}(N-1)\overline{\phi}_{N/2}(N)| \tag{8.2.51}$$

上式是用单行的缩写符号表示的斯雷特行列式,其中轨道函数的连乘,就是式(8.2.39)的对角线元素的连乘。根据式(8.2.49)的讨论,$\Psi_0^{(0)}$显然是$\hat{S}^2$和$\hat{S}_z$的属于$S = 0$、$M_S = 0$的共同本征函数。

其次,讨论电子数为奇数的开壳层组态,如图 8.2 所示,这仍然是一个基态的结构。在这一组态中,除了最高占据轨道外,其余的空间轨道上都被两个自旋相反的电子所填充,这些电子的总自旋亦为 0,因此体系的总自旋就等于最高占据轨道上的那个电子的自旋。这个电子的自旋或者向上或者向下,与此相应地就出现两种组态成分,即M_S为$\frac{1}{2}$和$-\frac{1}{2}$两种情形。因为

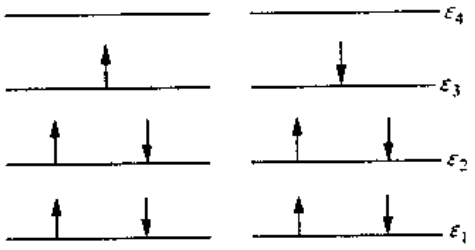


图 8.2　开壳层组态的电子分布

M_S只取这两个数值,说明$S = \frac{1}{2}$,即开壳层的总自旋为$\frac{1}{2}$。与M_S为$\frac{1}{2}$和$-\frac{1}{2}$两个自旋态相对应的体系零级波函数根据图 8.2 的壳层结构应为

$$\Psi^{(0)}_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} = \left|\phi_1(1)\overline{\phi}_1(2)\cdots\phi_{\frac{N-1}{2}}(N-2)\overline{\phi}_{\frac{N-1}{2}}(N-1)\phi_{\frac{N+1}{2}}(N)\right| \tag{8.2.52}$$

$$\Psi^{(0)}_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} = \left|\phi_1(1)\overline{\phi}_1(2)\cdots\phi_{\frac{N-1}{2}}(N-2)\overline{\phi}_{\frac{N-1}{2}}(N-1)\overline{\phi}_{\frac{N+1}{2}}(N)\right| \tag{8.2.53}$$

$\Psi^{(0)}_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}$和$\Psi^{(0)}_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}$是$S = \frac{1}{2}$的两个本征态,同时它们都是零级哈密顿的本征解。已知最高占据轨道的单电子能量对电子的两个不同自旋态是二度简并的,所以$\Psi^{(0)}_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}$和$\Psi^{(0)}_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}$都是$\hat{H}_0$的属于$E_0$的本征函数。就是说,开壳层组态的分子,其基态能量是二度自旋简并的。当存在简并的情况时,薛定谔方程的通解应写为下列的线性组合

$$\Psi_0^{(0)} = A_1\Psi^{(0)}_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} + A_2\Psi^{(0)}_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \tag{8.2.54}$$

最后讨论一下激发态,以图 8.3 所示的电子组态为例,在这个组态中,两个最高的空间轨道上都有一个未成对的电子。这两个电子的自旋取向,只可能有如图(a)、(b)、(c)、(d)所

示的四种情形。相应于这四种情形的总自旋磁量子数为 $M_S = 0;1,0,-1$。根据 S 与 M_S 的取值关系，可以推断 $M_S = 0$ 属于 $S = 0$；$M_S = 1,0,-1$ 属于 $S = 1$。可见，对于图 8.3 的组态，总自旋可以为 0，也可以为 1。前者产生自旋单重态，后者产生自旋三重态。

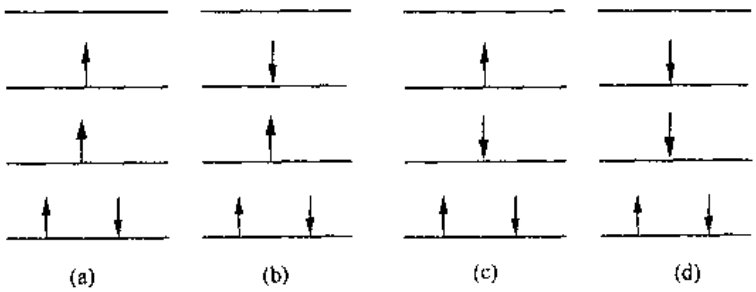


图 8.3　激发态电子分布

单重态的波函数为

$$\Psi_{00}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\cdots\psi_{\frac{N}{2}}(N-1)\bar{\psi}_{\frac{N}{2}+1}(N)| - |\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\cdots\bar{\psi}_{\frac{N}{2}}(N-1)\psi_{\frac{N}{2}+1}(N)|\} \tag{8.2.55}$$

三重态的波函数为

$$\Psi_{11}^{(0)} = |\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\cdots\psi_{\frac{N}{2}}(N-1)\psi_{\frac{N}{2}+1}(N)| \tag{8.2.56}$$

$$\Psi_{10}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\cdots\psi_{\frac{N}{2}}(N-1)\bar{\psi}_{\frac{N}{2}+1}(N)| + |\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\cdots\bar{\psi}_{\frac{N}{2}}(N-1)\psi_{\frac{N}{2}+1}(N)|\} \tag{8.2.57}$$

$$\Psi_{1-1}^{(0)} = |\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\cdots\bar{\psi}_{\frac{N}{2}}(N-1)\bar{\psi}_{\frac{N}{2}+1}(N)| \tag{8.2.58}$$

以上四个函数是 $\hat{S}_z$ 的本征函数，这是显而易见的，至于它们是 $\hat{S}^2$ 的本征函数，可用下列形式的 $\hat{S}^2$ 作用到各个函数上得到证明

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_z^2 + \frac{1}{2}\sum_{j,k}(\hat{\sigma}_j^+\hat{\sigma}_k^- + \hat{\sigma}_j^-\hat{\sigma}_k^+)$$

其中

$$\hat{\sigma}_j^+ = \hat{S}_{jx} + i\hat{S}_{jy}$$

$$\hat{\sigma}_j^- = \hat{S}_{jx} - i\hat{S}_{jy}$$

$$\hat{\sigma}_j^+\psi_j = 0 \qquad \hat{\sigma}_j^+\bar{\psi}_j = \psi_j$$

$$\hat{\sigma}_j^-\psi_j = \bar{\psi}_j \qquad \hat{\sigma}_j^-\bar{\psi}_j = 0$$

从以上一些式子可知，$\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 的本征函数往往需用某些斯雷特行列式的线性组合来构成。

对于图 8.3 所示的四种激发组态，体系的零级总能量都是相同的，也就是说零级能量是四度自旋简并的。$\hat{H}_0$ 的本征方程的通解应为

$$\Psi_m^{(0)} = A_1\Psi_{00}^{(0)} + A_2\Psi_{11}^{(0)} + A_3\Psi_{10}^{(0)} + A_4\Psi_{1-1}^{(0)} \tag{8.2.59}$$

7. 求解薛定谔方程的微扰方法

前面讨论了在单粒子模型之下，分子体系薛定谔方程的零级近似解。当考虑交换简并

时，零级波函数是一个斯雷特行列式。当考虑自旋简并时，零级波函数一般地应写为若干个自旋波函数(每一个都是由某些斯雷特行列式所构成)的线性组合，即

$$\Psi_m^{(0)} = \sum_{SM_S} A_{SM_S} \Psi_{SM_S}^{(0)} \tag{8.2.60}$$

按照微扰理论，在零级近似解的基础上，可以讨论能量和波函数的一级、二级等微扰修正，以使能量和波函数的计算更为精确。假如能量本征值是自旋非简并的，此时每个能量的本征函数都是单个的斯雷特行列式。由微扰理论推得的经过微扰修正的能量和波函数分别为

$$E_m = E_m^{(0)} + (H_1)_{mm} + \sum_{n(\neq m)} \frac{|(\hat{H}_1)_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \cdots \tag{8.2.61}$$

$$\Psi_m = \Psi_m^{(0)} + \sum_{n(\neq m)} \frac{(\hat{H}_1)_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_n^{(0)} + \cdots \tag{8.2.62}$$

式中

$$(\hat{H}_1)_{mn} = \int \Psi_m^{(0)} \hat{H}_1 \Psi_n^{(0)} \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_N \tag{8.2.63}$$

对于能量本征值是自旋简并的情形，我们将属于本征值 $E_m^{(0)}$ 的薛定谔方程的通解式(8.2.60)简写为下列形式

$$\Psi_m^{(0)} = \sum_{K=1}^{n} A_K \Psi_K \tag{8.2.64}$$

式中，n 是简并度。能量的一级修正和相应的零级近似波函数，根据简并微扰理论，应由下列线性齐次代数方程组确定，即

$$\sum_{l=1}^{n} [(\hat{H}_1)_{Kl} - E_m' \delta_{Kl}] A_l = 0 \qquad K = 1,2,\cdots,n \tag{8.2.65}$$

E_m' 是待定的能量一级修正值，同时

$$(\hat{H}_1)_{Kl} = \int \Psi_K^* \hat{H}_1 \Psi_l \mathrm{d}q_1 \mathrm{d}q_2 \cdots \mathrm{d}q_N \tag{8.2.66}$$

上述方程组有非零解的条件是下列久期方程成立，即

$$\begin{vmatrix} (\hat{H}_1)_{11} - E_m' & (\hat{H}_1)_{12} & \cdots & (\hat{H}_1)_{1n} \\ (\hat{H}_1)_{21} & (\hat{H}_1)_{22} - E_m' & \cdots & (\hat{H}_1)_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ (\hat{H}_1)_{n1} & (\hat{H}_1)_{n2} & \cdots & (\hat{H}_1)_{nn} - E_m' \end{vmatrix} = 0 \tag{8.2.67}$$

由上列久期方程可以解得 n 个根 $E_m^{(1)}, E_m^{(2)}, \cdots, E_m^{(n)}$。如果这 n 个根全不相同，则 $E_m^{(0)}$ 的 n 重简并将被消除。将任意一个根 $E_m^{(K)}$ 代入方程式(8.2.65)，可求出属于这个根 $E_m^{(K)}$ 的一组系数 $\{A_l^{(K)}\}$，代到式(8.2.64)中，则得到属于能量本征值 $E_m^{(0)} + E_m^{(K)}$ 的零级波函数

$$\Psi_m^{(K)} = \sum_{l=1}^{n} A_l^{(K)} \Psi_l \tag{8.2.68}$$

如果有些根相重，则简并没有被完全消除。简并的消除将需考虑更高级或其他的微扰。

这里需要指出，微扰哈密顿

$$\hat{H}_1 = \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i U(r_i)$$

一般是不含有自旋变量的，那么当考虑这个微扰时，自旋简并为什么有可能消除呢？这是因

为用来计算式(8.2.65)所用的零级波函数都是一些斯雷特行列式,这种行列式是从保里原理而来的。保里原理肯定在一个空间轨道只能容纳两个自旋反平行的电子,而不能容纳两个自旋平行的电子,这在一定程度上就反映了电子自旋的相关作用。由于波函数在一定程度上反映了平行自旋和反平行自旋的不同相关效应,所以往往考虑一级微扰就能消除电子自旋平行和反平行,即总自旋 S 不同所存在的简并。

最后要指出,微扰方法的效能取决于微扰哈密顿 $\hat{H}_1$ 的大小。$\hat{H}_1$ 越小,微扰方法就越能得到较好的结果,显然这取决于平均场 $U(r_i)$ 的选择是否适当。如果恰当地选择 $U(r_i)$,使电子在平均场中的势能更逼近于电子的瞬时相互作用能,这就将使 $\hat{H}_1$ 很小。

8.3 哈特利-福克(Hartree-Fock)方程(H-F 方程)

前一节讨论了多体问题的单粒子模型近似,即轨道近似。这个近似方法的基础是必须求出单粒子轨道函数 $\psi_K(q)$。只有求出单粒子轨道函数,体系的零级波函数 Ψ_0(斯雷特行列式)才能明确地得到。而要得到单粒子轨道函数,必须求解单粒子薛定谔方程式(8.2.13)。而要求解单电子薛定谔方程,必须明确地写出单电子在平均场中的势能 $U(r)$。问题是这个符合量子力学意义的平均场如何建立?即电子在平均场中的势能如何寻求?解决这个问题的一条切实可行的途径是利用变分法。下面首先说明变分法为何能解决这个问题。

1.变分原理与薛定谔方程

首先讨论由 N 个粒子构成的体系。设体系的任意一个波函数为 $\Psi(q_1,q_2,\cdots,q_N)$,在 Ψ 所描述的状态中,体系的能量平均值为

$$\overline{E}(\Psi^*,\Psi)=\int\Psi^*\hat{H}\Psi\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_N \tag{8.3.1}$$

波函数满足归一化的条件,即

$$\int\Psi^*\Psi\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_N=1 \tag{8.3.2}$$

显然,能量平均值依态的波函数不同而不同,这说明能量平均值是波函数 Ψ 和 Ψ^* 的泛函。这个泛函是存在极值的,例如,体系的基态能量 E_0 是最低的,它就是泛函 $\overline{E}(\Psi^*,\Psi)$ 的一个极值(极小值)。求泛函极值的方法就是变分法。

式(8.3.1)的泛函附有条件(8.3.2)。因此,求式(8.3.1)的泛函极值,实际上是一个求条件极值的问题。求条件极值最方便的方法是利用拉格朗日(Lagrange)不定乘子法,这个方法使在求极值时可将 Ψ^* 和 Ψ 看做可以独立变化的函数。拉格朗日不定乘子法求式(8.3.1)的条件极值问题,转化为求下列泛函的无条件极值的问题,应用这种方法,得

$$F(\Psi^*,\Psi)=\int\Psi^*\hat{H}\Psi\mathrm{d}q-\lambda\int\Psi^*\Psi\mathrm{d}q \tag{8.3.3}$$

式中 λ 为待定的不定乘子,是一个实常数。$\mathrm{d}q$ 是 $\mathrm{d}q_1,\mathrm{d}q_2,\cdots,\mathrm{d}q_N$ 的缩写。根据变分原理,使泛函 E 实现极值的条件是下列的变分为零,即

$$\delta F=\int[\delta\Psi^*\hat{H}\Psi+\Psi^*\hat{H}\delta\Psi-\lambda\delta\Psi^*\Psi-\lambda\Psi^*\delta\Psi]\mathrm{d}q=0 \tag{8.3.4}$$

对上式中第二项 $\hat{H}$ 中的拉普拉斯算符 ∇^2 应用分部积分法,可将上式化为下述形式

$$\delta F = \int [\delta\Psi^* (\hat{H}\Psi - \lambda\Psi) + \delta\Psi(\hat{H}\Psi^* - \lambda\Psi^*)]\mathrm{d}q \tag{8.3.5}$$

由于 $\delta\Psi^*$ 和 $\delta\Psi$ 是两个独立的可任意变化的函数，故要使上式成立，则必须

$$\hat{H}\Psi = \lambda\Psi \tag{8.3.6}$$

$$\hat{H}\Psi^* = \lambda\Psi^* \tag{8.3.7}$$

由于 $\hat{H}$ 是实算符，所以上面两个方程实际上是一个方程。令 $\lambda = E$，则得

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{8.3.8}$$

满足条件

$$\int \Psi^* \Psi \mathrm{d}q = 1$$

式(8.3.8) 就是能量的本征方程，即定态薛定谔方程。在变分学中，式(8.3.8) 称为尤拉(Euler) 方程。

从以上的推导可见，体系的薛定谔方程可从能量泛函的极值条件式(8.3.4) 推导出来。并且式(8.3.8) 与式(8.3.4) 是完全等价的，从一个式子可以推导出另一个式子。求解式(8.3.8)，可得一系列能量的本征函数 $\Psi_0, \Psi_1, \cdots, \Psi_m, \cdots$，这些函数就是使泛函实现极值的极值函数，相应的能量本征值 $E_0, E_1, \cdots, E_m, \cdots$ 就是泛函的极值。例如，对于 Ψ_m，因

$$\hat{H}\Psi_m = E_m\Psi_m$$

故得

$$\overline{E}(\Psi_m^*, \Psi_m) = \int \Psi_m^* \hat{H}\Psi_m \mathrm{d}q = E_m \int \Psi_m^* \Psi_m \mathrm{d}q = E_m$$

以上的讨论说明，求能量泛函式(8.3.1) 的条件极值的问题，就归结为求解式(8.3.8) 的薛定谔方程的问题。

2. 寻求单粒子薛定谔方程的变分方法

从前面的讨论看到，体系的薛定谔方程，可以通过变分法求总能量对态函数的泛函极值而得到。下面将说明，体系的单粒子薛定谔方程也可以通过求总能量泛函的变分极值而求得。

为了说明方法的近似特点，我们再进一步讨论式(8.3.1) 的泛函及其变分极值问题。式(8.3.1) 中的 Ψ 是体系的任意一个严格的波函数。对于有相互作用的 N 个粒子体系而言，Ψ 一般不能写成 N 个单粒子轨道函数的简单函数。如果采取单粒子模型，体系哈密顿 $\hat{H}$ 的任何一个本征函数 Ψ_m，在非简并的情况下，可以利用微扰方法表达为式(8.2.62) 的无穷和的形式，其中每一个零级本征函数 $\Psi_n^{(0)}$ 都是由单粒子轨道函数构成的斯雷特行列式。在简并的情况下，每一个零级近似的能量本征函数则如式(8.2.59) 是若干个斯雷特行列式的线性组合。式(8.3.1) 中出现的任意波函数，可以向已知的本征函数的完全集合展开

$$\Psi = \sum_m C_m \Psi_m \tag{8.3.9}$$

将上式的波函数代入式(8.3.1)，通过变分法求极值函数，就是要确定式(8.3.9) 中对应于每一个极值(本征值) 的线性组合系数。

下面我们限于讨论闭壳层组态的分子。以 Ψ_0 表示这种分子基态的零级近似波函数，由于闭壳层组态是自旋单重态，亦即能量对自旋是非简并的，Ψ_0 就是一个斯雷特行列式

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_2(q_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \| \psi_K(q_i) \| \tag{8.3.10}$$

这种闭壳层组态分子的基态能量，准确到一级微扰修正，根据式(8.2.61)应为

$$\overline{E}_0 = E^{(0)} + \int \Psi_0^* \hat{H}_1 \Psi_0 \mathrm{d}q_1 \mathrm{d}q_2 \cdots \mathrm{d}q_N$$

因为

$$E^{(0)} = \int \Psi_0^* \hat{H}_0 \Psi_0 \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_N$$

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

所以

$$\overline{E}_0 = \int \Psi_0^* \hat{H}' \Psi_0 \mathrm{d}q_1 \mathrm{d}q_2 \cdots \mathrm{d}q_N \tag{8.3.11}$$

可见，准确到一级微扰近似的基态能量，就等于总哈密顿算符 $\hat{H}$ 对基态零级波函数的平均值。

假如 Ψ_0 是待求的未知函数，则式(8.3.11)可看做 Ψ_0^*，Ψ_0 的泛函 $\overline{E}_0(\Psi_0^*, \Psi_0)$。根据式(8.3.10)，假如单电子轨道函数是满足下列正交归一化条件的未知的任意函数

$$\int \psi_K^*(q)\psi_{K'}(q)\mathrm{d}q = \delta_{KK'} \tag{8.3.12}$$

则 $\overline{E}_0$ 又是 $2N$ 个单粒子轨道函数 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_N, \psi_1^*, \psi_2^*, \cdots, \psi_N^*$ 的泛函，可写为 $\overline{E}_0(\psi_1^* \cdots \psi_1 \cdots)$。这个泛函是存在极值的，因为基态能量是体系能量的最小值，所以式(8.3.11)准确到一级近似的能量泛函 $\overline{E}_0(\psi_1^* \cdots \psi_1 \cdots)$ 是以 E_0 为下限的。

式(8.3.11)泛函的极值，可以通过对 $2N$ 个函数 $\{\psi_K^*, \psi_K\}$ 的变分条件[如式(8.3.4)]而得到。通过极值的变分条件，就可以得到 $2N$ 个函数 $\{\psi_K^*, \psi_K\}$ 所满足的尤拉方程。正像前一段的讨论所指出的那样，我们期望能够从这些尤拉方程得到轨道函数所满足的单电子薛定谔方程。同时，方程中的单电子哈密顿算符(其中包含单电子在平均场中的势能)也将被明确地给出来。这样在总能量准确到一级近似的情况下将得到的单电子薛定谔方程，就称为哈特利-福克方程，或简称为 H-F 方程。在推导 H-F 方程以前，首先应当计算能量泛函 $\overline{E}_0(\psi_1^* \cdots \psi_1 \cdots)$ 的明确表达式。

3. 总能量的表示式

在式(8.3.11)中，将总哈密顿 $\hat{H}'$ 依单粒子算符和双粒子算符而分两部分

$$\hat{H}' = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}(\boldsymbol{r}_i) + \sum_{i \neq j=1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{8.3.13}$$

其中

$$\hat{h}(\boldsymbol{r}_i) = -\nabla_i^2 - \sum_{P=1}^{A} \frac{2Z_P}{r_{iP}} \tag{8.3.14}$$

准确到一级微扰近似的总能量可表示为

$$\overline{E}_0 = \int \Psi_0^* \sum_{j=1}^{N} \hat{h}(\boldsymbol{r}_i) \Psi_0 \mathrm{d}q_1 \mathrm{d}q_2 \cdots \mathrm{d}q_N +$$

$$\int \Psi_0^* \sum_{i\neq j=1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \Psi_0 \mathrm{d}q_1 \mathrm{d}q_2 \cdots \mathrm{d}q_N \tag{8.3.15}$$

先算第一项。代入行列式的展开式(8.2.38),则

$$E_1 = \sum_{i=1}^{N} \int \Psi_0^* \hat{h}(r_i) \Psi_0 \mathrm{d}q_1 \mathrm{d}q_2 \cdots \mathrm{d}q_N =$$

$$\frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N} \int \| \psi_K^*(q_l) \| \hat{h}(r_i) \| \psi_K(q_l) \| \mathrm{d}q_1 \mathrm{d}q_2 \cdots \mathrm{d}q_N =$$

$$\frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N} \sum_{P} \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \int | \hat{P}\psi_1^*(q_1)\psi_2^*(q_2)\cdots\psi_N^*(q_N) | \cdot$$

$$h(r_i) | \hat{P}'\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\cdots\psi_N(q_N) | \mathrm{d}q_1 \mathrm{d}q_2 \cdots \mathrm{d}q_N \tag{8.3.16}$$

因为每个行列式的展开式都包含着 $N!$个项,所以上式对 P、P' 的求和共有$(N!)^2$ 项。

现讨论每个求和项的积分。假定 P 和 P' 分别是将数列$\{1,2,\cdots,N\}$ 变为$\{K_1,K_2,\cdots,K_N\}$ 和$\{K'_1,K'_2,\cdots,K'_N\}$ 的置换。这里$\{K_1,K_2,\cdots,K_N\}$ 和$\{K'_1,K'_2,\cdots,K'_N\}$ 都是$\{1,2,\cdots,N\}$ 的某一个排列,则

$$\hat{P}\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\cdots\psi_N(q_N) = \psi_1(q_{K_1})\psi_2(q_{K_2})\cdots\psi_N(q_{K_N}) =$$

$$\psi_{K_1}(q_1)\psi_{K_2}(q_2)\cdots\psi_{K_N}(q_N) \tag{8.3.17}$$

$$\hat{P}'\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\cdots\psi_N(q_N) = \psi_1(q_{K'_1})\psi_2(q_{K'_2})\cdots\psi_N(q_{K'_N}) =$$

$$\psi_{K'_1}(q_1)\psi_{K'_2}(q_2)\cdots\psi_{K'_N}(q_N) \tag{8.3.18}$$

以上二式的最后一个等式,是根据置换算符对粒子坐标的作用和对态指标的作用的等价性而得的(可以用简单的例子来验证这种等价性)。这样式(8.3.16) 中的每一项可写为

$$S_{PP'} = (-1)^{P+P'} \int | \hat{P}\psi_1^*(q_1)\psi_2^*(q_2)\cdots\psi_N^*(q_N) | \hat{h}(r_i) \cdot$$

$$| \hat{P}'\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\cdots\psi_N(q_N) | \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_N =$$

$$(-1)^{P+P'} \int \psi_{K_1}^*(q_1)\psi_{K_2}^*(q_2)\cdots\psi_{K_N}^*(q_N) \cdot \hat{h}(r_i) \cdot$$

$$\psi_{K'_1}^*(q_1)\psi_{K'_2}^*(q_2)\cdots\psi_{K'_N}^*(q_N) \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_N =$$

$$(-1)^{P+P'} \delta_{K_1K'_1} \cdots \delta_{K_{i-1}K'_{i-1}} \delta_{K_{i+1}K'_{i+1}} \cdots$$

$$\delta_{K_NK'_N} \psi_{K_i}^*(q_i) \hat{h}(r_i) \psi_{K'_i}(q_i) \mathrm{d}q_i \tag{8.3.19}$$

上式最后一步运算用到了单电子波函数的正交归一化条件(8.3.12)。从式(8.3.19) 看到,由于波函数的正交性,在式(8.3.16) 的求和中,有许多项都为零。不为零的项只能是这样一些项,即除了第 i 个粒子外,属于其余每一个粒子的两个波函数,其轨道指标必须相同。因为$\{K_1,K_2,\cdots,K_N\}$ 和$\{K'_1,K'_2,\cdots,K'_N\}$ 都是同一组数$\{1,2,\cdots,N\}$ 的不同排列,在它们之中,除了 K_i 和K'_i 以外,当其余 $N-1$ 个数都一一对应相等时,每组剩下一个数也必然相等,即 $K_i = K'_i$,所以不为零的项必须是属于每个粒子的两个波函数都相同的项。这表明当两组轨道指标的排列$\{K_1,K_2,\cdots,K_N\}$ 和$\{K'_1,K'_2,\cdots,K'_N\}$ 都相同,即 $\hat{P} = \hat{P}'$ 的项才会有不为零的贡献,否则必为零。为了表示这个事实,可将每一个求和项写为

$$S_{PP'} = S_{PP}\delta_{PP'}$$

这样

$$E_1 = \frac{1}{N!}\sum_{i=1}^{N}\sum_{P}\sum_{P'}(-1)^{P+P'}\delta_{PP'}\int|\hat{P}\psi_1^*(q_1)\cdots\psi_N^*(q_N)|\cdot$$
$$\hat{h}(\boldsymbol{r}_i)|\hat{P}\psi_1(q_1)\cdots\psi_N(q_N)|\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_N =$$
$$\frac{1}{N!}\sum_{i=1}^{N}\sum_{P}\int|\hat{P}\psi_1^*(q_1)\cdots\psi_N^*(q_N)|\cdot$$
$$\hat{h}(\boldsymbol{r}_i)|\hat{P}\psi_1(q_1)\cdots\psi_N(q_N)|\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_N \tag{8.3.20}$$

从上式可见,对于每一个 $h(\boldsymbol{r}_i)$ 而言,不为零的项数就等于对 P 的求和项数 $N!$。这是容易理解的,因为在式(8.3.20) 的每一项中,$h(\boldsymbol{r}_i)$ 的前后两个因子,分别是属于 $\|\psi_K^*(q_l)\|$ 和 $\|\psi_K(q_l)\|$ 中轨道指标排列顺序完全相同的项,对于 $\|\psi_K^*(q_l)\|$ 中的每一项,都可以在 $\|\psi_K(q_l)\|$ 找到一个轨道指标顺序相同的项,它们相乘时贡献一个非零项,如

$$\int|\hat{P}\psi_1^*(q_1)\cdots\psi_N^*(q_N)|\hat{h}(\boldsymbol{r}_i)|\hat{P}\psi_1(q_1)\cdots\psi_N(q_N)|\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_N =$$
$$\int\psi_{K_1}^*(q_1)\cdots\psi_{K_N}^*(q_N)\hat{h}(\boldsymbol{r}_i)\psi_{K_1}(q_1)\cdots\psi_{K_N}(q_N)\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_N =$$
$$\int\psi_{K_i}^*(q_i)\hat{h}(\boldsymbol{r}_i)\psi_{K_i}(q_i)\mathrm{d}q_i \tag{8.3.21}$$

对于 $\|\psi_K^*(q_l)\|$ 中的 $N!$项,在 $\|\psi_K(q_l)\|$ 中恰恰就有 $N!$个对应的项,所以非零贡献的项共有 $N!$个。

这里需要指出,$N!$ 个非零项不是互不相同的,其中许多项都是同类项。例如,在式(8.3.21) 中的第二个式子,固定被积函数中的第 i 个粒子的坐标,将其余 $N-1$ 个粒子的坐标做任一置换,这样得到的项,其积分结果均与式(8.3.21) 的第三式相同。$N-1$ 个对象的置换数为 $(N-1)!$,所以在式(8.3.20) 对 P 的求和中,就有 $(N-1)!$ 个项,其积分结果都等于式(8.3.21) 的第三式。将所有这些同类项归并在一起,则得

$$(N-1)!\int\psi_{K_i}^*(q_i)\hat{h}(\boldsymbol{r}_i)\psi_{K_i}(q_i)\mathrm{d}q_i \tag{8.3.22}$$

上式是对第 i 个粒子属于第 K_i 个轨道所得的结果。因为在式(8.3.20) 中对 $N!$ 个置换 P 的求和,将使第 i 个电子属于所有 N 个轨道的波函数都同等地出现,对于每个轨道都得到如式(8.3.22) 同样的结果,即

$$(N-1)!\int\psi_1^*(q_i)\hat{h}(\boldsymbol{r}_i)\psi_1(q_i)\mathrm{d}q_i$$
$$(N-1)!\int\psi_2^*(q_i)\hat{h}(\boldsymbol{r}_i)\psi_2(q_i)\mathrm{d}q_i$$
$$\vdots$$
$$(N-1)!\int\psi_N^*(q_i)\hat{h}(\boldsymbol{r}_i)\psi_N(q_i)\mathrm{d}q_i$$

以上 N 项中的每一项都是式(8.3.20) 中 $N-1$ 项合并的结果,故将上述 N 项相加

$$(N-1)!\sum_{K=1}^{N}\int\psi_K^*(q_i)\hat{h}(\boldsymbol{r}_i)\psi_K(q_i)\mathrm{d}q_i$$

恰恰就是式(8.3.20) 中对 $N!$ 个 P 求和的结果。于是

$$E_1 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\sum_{K=1}^{N}\int \psi_K^*(q_i)\hat{h}(r_i)\psi_K(q_i)\mathrm{d}q_i \tag{8.3.23}$$

在上式中,先对 i 求和,注意到 N 个求和项彼此都相等,即

$$\int \psi_K^*(q_1)h(r_1)\psi_K(q_1)\mathrm{d}q_1 = \int \psi_K^*(q_2)\hat{h}(r_2)\psi_K(q_2)\mathrm{d}q_2 = \cdots = \int \psi_K^*(q_N)\hat{h}(r_N)\psi_K(q_N)\mathrm{d}q_N$$

这些积分相等的原因,是由于被积函数除了积分变量不同外,其他都相同,而定积分是与积分变量之符号无关的,所以最后得到

$$E_1 = \sum_{K=1}^{N}\int \psi_K^*(q_1)\hat{h}(r_1)\psi_K(q_1)\mathrm{d}q_1 \tag{8.3.24}$$

现在计算式(8.3.15) 的第二项。由于

$$E_2 = \sum_{i\neq j=1}^{N}\int \Psi_0^*\frac{1}{r_{ij}}\Psi_0\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_N =$$

$$\frac{1}{N!}\sum_{i\neq j=1}^{N}\int \| \psi_K^*(q_i)\| \frac{1}{r_{ij}} \| \psi_K(q_i)\| \mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_N =$$

$$\frac{1}{N!}\sum_{i\neq j=1}^{N}\sum_{P}\sum_{P'}(-1)^{P+P'}\int |\hat{P}\psi_1^*(q_1)\cdots\psi_N^*(q_N)|\frac{1}{r_{ij}}$$

$$|\hat{P}'\psi_1(q_1)\cdots\psi_N(q_N)|\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_N \tag{8.3.25}$$

显然,对 P、P' 的求和也包含$(N!)^2$ 项。一般项为

$$(-1)^{P+P'}\int |\hat{P}\psi_1^*(q_1)\cdots\psi_N^*(q_N)|\frac{1}{r_{ij}}|\hat{P}'\psi_1(q_1)\cdots\psi_N(q_N)|\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_N =$$

$$(-1)^{P+P'}\int \psi_{K_1}^*(q_1)\cdots\psi_{K_N}^*(q_N)\frac{1}{r_{ij}}\psi_{K'_1}(q_1)\cdots\psi_{K'_N}(q_N)\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_N =$$

$$(-1)^{P+P'}\delta_{K_1K'_1}\cdots\delta_{K_{i-1}K'_{i-1}}\delta_{K_{i+1}K'_{i+1}}\cdots\delta_{K_{j-1}K'_{j-1}}\delta_{K_{j+1}K'_{j+1}}\cdots\delta_{K_NK'_N}\cdot$$

$$\int \psi_{K_i}^*(q_i)\psi_{K_j}^*(q_j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_{K'_i}(q_i)\psi_{K'_j}(q_j)\mathrm{d}q_i\mathrm{d}q_j \tag{8.3.26}$$

可见,非零项必须是这样的项,除了第 i、第 j 个电子以外,其余每一个电子所属的两个轨道函数必须相同,即在两组指标的排列中,必须有 $N-2$ 个态对应相等,即

$$\begin{array}{ccccccccc} K_1 & K_2 & \cdots & K_i & \cdots & K_j & \cdots & K_N \\ \| & \| & & & & & & \| \\ K'_1 & K'_2 & \cdots & K'_i & \cdots & K'_j & & K'_N \end{array}$$

剩下的两个态只可能出现两种情况:

(1) $$K_i = K'_i \qquad K_j = K'_j \tag{8.3.27}$$

(2) $$K_i = K'_j \qquad K_j = K'_i \tag{8.3.28}$$

对于第一种情况,在式(8.3.25) 中有非零贡献的项,都是两组轨道指标排列顺序相同的项,它们都是由 $\| \psi_K^*(q_i)\|$ 中的每一项与 $\| \psi_K(q_i)\|$ 中的对应项相乘而得的,对于每个给定的 $1/r_{ij}$,显然这样的项有 $N!$个,任取其中一项,如

$$(-1)^{P+P'}\int |\hat{P}\psi_1^*(q_1)\cdots\psi_N^*(q_N)|\frac{1}{r_{ij}}|\hat{P}'\psi_1(q_1)\cdots\psi_N(q_N)|\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_N =$$

$$\int \psi_{K_1}^*(q_1)\cdots\psi_{K_N}^*(q_N)\frac{1}{r_{ij}}\psi_{K'_1}(q_1)\cdots\psi_{K'_N}(q_N)\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_N =$$

$$\int \psi_{K_i}^*(q_i)\psi_{K_j}^*(q_j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_{K'_i}(q_i)\psi_{K'_j}(q_j)\mathrm{d}q_i\mathrm{d}q_j \tag{8.3.29}$$

同样,在 $N!$ 个这种不为零的项中,存在着好多同类项。例如,在式(8.3.29)的第二式中,固定第 i、j 两个粒子的坐标,交换其余 $N-2$ 个粒子的坐标(或固定 K_i、K_j,交换其余 $N-2$ 个粒子的态指标),这样所得的项,积分的结果都等于式(8.3.29)的第三式。对于 $(N-2)!$ 个置换,就有 $(N-2)!$ 个同类项。对于 K_i、K_j 每一可能的取值($K_i \neq K_j = 1,2,\cdots,N$)经过同类项的合并之后,只可能有下列这些项

$$(N-2)!\int \psi_1^*(q_i)\psi_2^*(q_j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_1(q_i)\psi_2(q_j)\mathrm{d}q_i\mathrm{d}q_j$$

$$(N-2)!\int \psi_2^*(q_i)\psi_1^*(q_j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_2(q_i)\psi_1(q_j)\mathrm{d}q_i\mathrm{d}q_j$$

$$(N-2)!\int \psi_3^*(q_i)\psi_1^*(q_j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_3(q_i)\psi_1(q_j)\mathrm{d}q_i\mathrm{d}q_j$$

$$\vdots$$

以上各项相加,则为

$$(N-2)!\sum_{K\neq K'=1}^{N}\int \psi_K^*(q_i)\psi_{K'}^*(q_j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_K(q_i)\psi_{K'}(q_j)\mathrm{d}q_i\mathrm{d}q_j \tag{8.3.30}$$

上式中的每一项都是式(8.3.25)中 $(N-2)!$ 个项合并的结果,对 K、K' 的求和,又有 $N(N-1)$ 个项,所以,上式总共代表 $N(N-1)(N-2)! = N!$ 项求和的结果,它就是式(8.3.25)中属于上述第一种情况的对非零项求和的结果,将上式代入式(8.3.25)中,得到

$$E_2^{(1)} = \frac{1}{N(N-1)}\sum_{i\neq j=1}^{N}\sum_{K\neq K'=1}^{N}\int \psi_K^*(q_i)\psi_{K'}^*(q_j)\frac{1}{r_{ij}}\cdot\psi_K(q_i)\psi_{K'}(q_j)\mathrm{d}q_i\mathrm{d}q_j \tag{8.3.31}$$

在式(8.3.31)中,先对 i、j 求和,同样注意到定积分与积分变量的无关性,各求和项相同,即

$$\int \psi_K^*(q_1)\psi_{K'}^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_K(q_1)\psi_{K'}(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 =$$

$$\int \psi_K^*(q_2)\psi_{K'}^*(q_1)\frac{1}{r_{21}}\psi_K(q_2)\psi_{K'}(q_1)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 =$$

$$\vdots$$

且对 i、j 的求和一共有 $N(N-1)$ 项,于是得

$$E_2^{(1)} = \sum_{K\neq K'=1}^{N}\int \psi_K^*(q_1)\psi_{K'}^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_K(q_1)\psi_{K'}(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 \tag{8.3.32}$$

对于式(8.3.28)的第二种情况,一般项为

$$(-1)^{P+P'}\int |\hat{P}\psi_1^*(q_1)\cdots\psi_N^*(q_N)|\frac{1}{r_{ij}}|\hat{P}'\psi_1(q_1)\cdots\psi_N(q_N)|\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_N =$$

$$(-1)^{P+PP_{ij}}\int \psi_{K_1}^*(q_1)\cdots\psi_{K_i}^*(q_i)\cdots\psi_{K_j}^*(q_j)\cdots$$

$$\psi_{K_N}^*(q_N)\frac{1}{r_{ij}}\psi_{K_1}(q_1)\cdots\psi_{K_j}(q_i)\cdots\psi_{K_i}(q_j)\cdots\psi_{K_N}(q_N)\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_N =$$

$$-\int \psi_{K_i}^*(q_i)\psi_{K_j}^*(q_j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_{K_j}(q_i)\psi_{K_i}(q_j)\mathrm{d}q_i\mathrm{d}q_j \tag{8.3.33}$$

在上式的第二式中，属于行列式 $\|\psi_K^*(q_i)\|$ 的因子与属于 $\|\psi_K(q_i)\|$ 的因子，恰好差一个对于第 i 和第 j 粒子的对换，所以 $\hat{P}' = \hat{P}\hat{P}_{ij}$，若 $\hat{P}$ 为偶置换，则 $\hat{P}'$ 必为奇置换，因此 $(-1)^{P+P'} = -1$，即每一项前面都有一个负号。其余的讨论与第一种情况完全相同。最后得到第二种情况的结果为

$$E_2^{(2)} = -\sum_{K\neq K'=1}^{N}\int \psi_K^*(q_1)\psi_{K'}^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\cdot\psi_{K'}(q_1)\psi_K(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 \tag{8.3.34}$$

需要指出，式(8.3.34)中对 K、K' 求和，仅仅包含对自旋平行态的求和。前已说明，对 q_1、q_2 的积分，包括对自旋变量的求和，K、K' 都是包含自旋态指标的轨道指标，由式(8.2.33)

$$\int\psi_K^*(q_1)\frac{1}{r_{12}}\psi_{K'}(q_1)\mathrm{d}q_1 = \int\phi_K^*(r_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_{K'}(r_1)\mathrm{d}r_1\sum_{S_{1Z}}\chi_{m_s}^*(S_{1Z})\chi_{m_s'}(S_{1Z}) =$$

$$\delta_{m_s m_s'}\int\phi_K^*(r_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_{K'}(r_1)\mathrm{d}r_1$$

这说明在式(8.3.34)中的每一项，当 K 和 K' 中的 $m_s \neq m_s'$，则必为零，不为零的项仅是两个电子自旋平行的项，即 $m_s = m_s'$ 的项。

联合式(8.3.32)与式(8.3.34)，便得 $E_2 = E_2^{(1)} + E_2^{(2)}$。将式(8.3.24)、(8.3.32)和式(8.3.34)的结果代入式(8.3.15)，最后得到总能量的表示式为

$$\begin{aligned}\overline{E}_0 = &\sum_{K=1}^{N}\int\psi_K^*(q_1)\hat{h}(r_1)\psi_K(q_1)\mathrm{d}q_1 + \\ &\sum_{K,K'=1}^{N}\int\psi_K^*(q_1)\psi_{K'}^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_K(q_1)\psi_{K'}(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 - \\ &\sum_{\substack{K,K'=1\\ \text{自旋平行}}}^{N}\psi_K^*(q_1)\psi_{K'}^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{K'}(q_1)\psi_K(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\end{aligned} \tag{8.3.35}$$

上式中第二、第三项对 K、K' 的求和，$K \neq K'$ 的限制已被取消，因为在这两项的求和中，当 $K = K'$ 时出现相同的求和因子，彼此相消，所以在上式的后两项中，都加进 $K = K'$ 的项，不会影响总能量值。

式(8.3.35)中的第一项代表所有电子在核场中的能量，包括电子的动能和与核的吸引能。第二项表示所有电子间的库仑排斥能。若令 $\psi_K^*(q_1)\psi_K(q_1) = \rho_K(q_1)$ 和 $\psi_{K'}^*(q_2)\psi_{K'}(q_2) = \rho_{K'}(q_2)$，则它们分别表示一个处于 K 轨道的电子在 q_1 的密度和另一个处于 K' 轨道的电子在 q_2 的密度，则

$$\int\frac{\rho_K(q_1)\rho_{K'}(q_2)}{r_{12}}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2$$

就是这两个电子的静电排斥能。第三项是由于波函数被写成反对称的斯雷特行列式而来的，这种波函数是根据体系的交换对称性和保里原理而得的(如果不考虑体系的交换对称性，而把波函数写为各电子轨道波函数简单乘积的形式，则这一项就不会出现)，所以这一项通常称为交换作用能。这种交换作用能反映一部分处于 K 轨道，另一部分处于 K' 轨道的两个电子之间的一种作用。因为仅当两个电子自旋平行时，才会出现这种作用能，所以这种作用能反映了自旋平行的电子之间的一种相关作用。由于交换作用能前冠以负号，故平行自旋的电

子之间的交换相关作用，将部分抵消式(8.3.35)的第二项中所包含的自旋平行电子之间的库仑排斥能，使得分子体系的总能量降低，从而促使体系更加趋于稳定。这说明平行自旋的电子之间的交换相关作用，是一种使分子结构稳定的效应。

4. H-F 方程的推导

上面我们算出了准确到一级微扰近似的闭壳层分子的基态总能量的最简单表示式。这个式子表明，总能量是 $2N$ 个单粒子轨道函数 $\psi_1\cdots\psi_N,\psi_1^*\cdots\psi_N^*$ 的泛函。这个泛函要受到 N^2 个条件即式(8.3.12)所表示的正交归一化条件的限制。我们期望通过寻求这个总能量泛函的条件极值，能够找到某种单电子的薛定谔方程式。

根据求泛函条件极值的拉格朗日不定乘子法，我们构成下列泛函

$$F(\psi_1\cdots\psi_N,\psi_1^*\cdots\psi_N^*)=\overline{E}_0(\psi_1\cdots\psi_N,\psi_1^*\cdots\psi_N^*)-\sum_{KK'}\varepsilon_{KK'}\int\psi_K^*(q_1)\psi_{K'}(q_1)\mathrm{d}q_1 \tag{8.3.36}$$

式中 N^2 个 $\varepsilon_{KK'}$ 为待定的实常数。上述泛函的极值条件为

$$\begin{aligned}\delta F=&\sum_{K=1}^{N}\int\delta\psi_K^*(q_1)\hat{h}(r_1)\psi_K(q_1)\mathrm{d}q_1+\\&\sum_{KK'}\int\delta\psi_K^*(q_1)\psi_{K'}^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_K(q_1)\psi_{K'}(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2+\\&\sum_{KK'}\int\psi_K^*(q_1)\delta\psi_{K'}^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_K(q_1)\psi_{K'}(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2-\\&\sum_{KK'}\int\delta\psi_K^*(q_1)\psi_{K'}^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{K'}(q_1)\psi_K(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2-\\&\sum_{KK'}\int\psi_K^*(q_1)\delta\psi_{K'}^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{K'}(q_1)\psi(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2-\\&\sum_{KK'}\varepsilon_{KK'}\int\delta\psi_K^*(q_1)\psi_{K'}(q_1)\mathrm{d}q_1+[\cdots]^*=0\end{aligned} \tag{8.3.37}$$

式中$[\cdots]^*$表示前六项的复数共轭，其中变分函数为 $\delta\psi_K$。在上式的第三项和第五项中，若将积分变数 q_1 和 q_2 互换，以及求和指标 K 和 K' 互换，它们就分别与第二项和第四项相同了，可见第三项等于第二项，第五项等于第四项。所以上式可以变为

$$\begin{aligned}\delta F=&\sum_{K=1}^{N}\int\delta\psi_K^*(q_1)[\hat{h}(r_1)\psi_K(q_1)+\\&\sum_{K'=1}^{N}2\int\frac{\psi_{K'}^*(q_2)\psi_{K'}(q_2)}{r_{12}}\mathrm{d}q_2\,\psi_K(q_1)-\\&\sum_{K'=1}^{N}2\int\psi_{K'}^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_K(q_2)\psi_{K'}(q_1)\mathrm{d}q_2-\\&\sum_{K'=1}^{N}\varepsilon_{KK'}\psi_{K'}(q_1)]\mathrm{d}q_1+[\cdots]^*=0\end{aligned} \tag{8.3.38}$$

由于各个 $\psi_K^*(q_1)$ 是彼此独立的，故要使上式成立，必须

$$\hat{h}(r_1)\psi_K(q_1)+\sum_{K'}\int\frac{2\psi_{K'}^*(q_2)\psi_{K'}(q_2)\mathrm{d}q_2}{r_{12}}\psi_K(q_1)-$$

$$\sum_{K'}\int\frac{2\psi_{K'}^{*}(q_2)\psi_K(q_2)\mathrm{d}q_2}{r_{12}}\psi_{K'}(q_1)-$$

$$\sum_{K'}\varepsilon_{KK'}\psi_{K'}(q_1)=0\qquad K=1,2,\cdots,N \tag{8.3.39}$$

在式(8.3.38)的$[\cdots]^*$中，令$\delta\psi_K$的系数为0，实际上得到的是与式(8.3.39)相同的方程。在式(8.3.39)中令$K=1,2,\cdots,N$，则得由N个方程所构成的方程组。在这个方程组中，有作用到单粒子轨道函数上的包含在$\hat{h}(\boldsymbol{r}_1)$中的微分算符$\nabla_1^2$，此外还有积分算符。积分的出现是由双粒子算符$1/r_{12}$产生的。当能量的计算准确到一级微扰时，这种双粒子算符必然出现，而且每个方程都不是线性的，所以式(8.3.39)实际上是一个非线性的微分积分方程组，求解这个方程组，应当确定出那些未知的系数$\{\varepsilon_{KK'}\}$和轨道函数$\{\psi_K\}$。但是，式(8.3.39)中的方程还不具有能量本征方程的形式，且$\{\varepsilon_{KK'}\}$不能解释为能量的本征值。下面我们试图从这个微分积分方程组得到单粒子能量的本征方程，即单电子的薛定谔方程。

首先，我们应注意到上列方程组的解不是惟一的。解的不惟一性来自斯雷特行列式的性质。根据行列式的性质，对行列式的任意一行(或列)而言，将其余各行(或列)线性组合起来加到这一行(或列)中去，则行列式的值不变，即令

$$\psi'_K(q)=\sum_l S_{Kl}\psi_l(q) \tag{8.3.40}$$

其中当$K=l$时，$S_{KK}=1$；当$K\neq l$时，S_{Kl}可以是任意常数。以$\{\psi'_K\}$组成的行列式与$\{\psi_K\}$组成的行列式，其值相等，即

$$\Psi_0=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi'_1(q_1) & \psi'_1(q_2) & \cdots & \psi'_1(q_N)\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \psi'_N(q_1) & \psi'_N(q_2) & \cdots & \psi'_N(q_N)\end{vmatrix} \tag{8.3.41}$$

$$\Psi_0=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_N)\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \cdots & \psi_N(q_N)\end{vmatrix} \tag{8.3.42}$$

从而这两个式子都是体系的零级波函数。当用式(8.3.41)的行列式来计算总能量，并通过对总能量的变分所得到的方程，形式上与式(8.3.39)完全相同，只不过是用$\{\psi'_K\}$代替$\{\psi_K\}$、用$\{\varepsilon'_{KK'}\}$代替$\{\varepsilon_{KK'}\}$罢了。这说明式(8.3.39)的方程组，容许两组不同的解$\{\varepsilon_{KK'}\}$、$\{\psi_K\}$和$\{\varepsilon'_{KK'}\}$、$\{\psi'_K\}$。对于式(8.3.40)无数个不同的组合，我们将得到方程组式(8.3.39)无数组不同的解。

式(8.3.40)实际上表示从一组波函数$\{\psi_l\}$到另一组波函数$\{\psi'_K\}$的变换。现在来讨论这个变换的性质。假如要求变换前后的波函数都是正交归一化的，则这个变换一定是酉变换。这是很容易证明的，因为根据式(8.3.40)

$$\int\psi'^{*}_K\psi_{K'}\mathrm{d}q=\sum_{lt}S^{*}_{Kl}S_{K't}\int\psi^{*}_l\psi_t\,\mathrm{d}q=\sum_{lt}S^{*}_{Kl}S_{K't}\delta_{lt}=\sum_l S^{*}_{Kl}S_{K'l}$$

另一方面

$$\int\psi'^{*}_K\psi'_{K'}\mathrm{d}q=\delta_{KK'}$$

比较可得

$$\sum_l S^{*}_{Kl}S_{K'l}=\delta_{KK'} \tag{8.3.43}$$

这就表示变换$\{S_{Kl}\}$是酉变换。以$\boldsymbol{S}$表示变换矩阵，即

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1N} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ S_{N1} & S_{N2} & \cdots & S_{NN} \end{bmatrix} \tag{8.3.44}$$

以 S^+ 表示 S 的转置共轭矩阵，则式(8.3.43) 可写为

$$\sum_i (S)_{K'i}(S^+)_{iK} = \delta_{KK'} \tag{8.3.45}$$

此式用矩阵表示，则为

$$SS^+ = I \tag{8.3.46}$$

或

$$S^+ = S^{-1} \tag{8.3.47}$$

可见 S 是酉矩阵，它所表示的变换就是酉变换。

在式(8.3.40) 的两边，用算符 $\sum_K S^*_{Kl'}$ 作用，利用式(8.3.43)，即得

$$\psi_l(q) = \sum_K S^*_{Kl}\psi'_K(q) \tag{8.3.48}$$

在式(8.3.39) 中应用式(8.3.48) 的变换，得

$$\begin{aligned} \hat{h}(r_1)\psi'_K(q_1) + \sum_{K'}\int \frac{2\psi'^*_{K'}(q_2)\psi'_{K'}(q_2)\mathrm{d}q_2}{r_{12}}\psi'_K(q_1) - \\ \sum_{K'}\int \frac{2\psi'^*_{K'}(q_2)\psi'_K(q_2)\mathrm{d}q_2}{r_{12}}\psi'_{K'}(q_1) - \\ \sum_{K'}\varepsilon'_{KK'}\psi'_{K'}(q_1) = 0 \end{aligned} \tag{8.3.49}$$

$$K = 1,2,\cdots,N$$

式中

$$\varepsilon'_{KK'} = \sum_{ll'} S_{Kl}\varepsilon_{ll'}S^*_{K'l'} \tag{8.3.50}$$

$$K,K' = 1,2,\cdots,N$$

若以(ε) 表示$\{\varepsilon_{Kl}\}$ 的矩阵，则式(8.3.50) 可表示成矩阵的形式，即

$$(\varepsilon') = S(\varepsilon)S^+ \tag{8.3.51}$$

这表示对(ε) 施行一个酉变换而变为(ε')。因为拉格朗日乘子$\{\varepsilon_{Kl}\}$ 都是一些实常数，并且 $\varepsilon_{Kl} = \varepsilon_{lK}$($\varepsilon_{Kl}$ 和ε_{lK} 是分别乘到本质上是同一泛函$\int \psi^*_K\psi_l\mathrm{d}q = \int \psi^*_l\psi_K\mathrm{d}q = \delta_{Kl}$ 上的常系数，所以应当相同)，这说明

$$(\varepsilon)^+ = (\varepsilon) \tag{8.3.52}$$

即(ε) 是厄米矩阵。从矩阵学得知，对厄米矩阵总是可以施以某一酉变换，使其变为对角矩阵。假定 S 就是使(ε) 对角化的酉变换，则式(8.3.50) 变为

$$\varepsilon'_{KK'} = \sum_{ll'} S_{Kl}\varepsilon_{ll'}S^*_{K'l'} = \varepsilon_K\delta_{KK'} \tag{8.3.53}$$

用 ε_K 表示第 K 个对角元素ε_{KK}。将式(8.3.53) 代入式(8.3.49)，则得

$$\begin{aligned} \hat{h}(r_1)\psi_K(q_1) + \sum_{K'}\int \frac{2\psi^*_{K'}(q_2)\psi_{K'}(q_2)\mathrm{d}q_2}{r_{12}}\psi_K(q_1) - \\ \sum_{K'}\int \frac{2\psi^*_{K'}(q_2)\psi_K(q_2)\mathrm{d}q_2}{r_{12}}\psi_{K'}(q_1) = \varepsilon_K\psi_K(q_1) \end{aligned} \tag{8.3.54}$$

上式已将 ψ'_K 写为 ψ_K。式(8.3.54)就是哈特利-福克方程,它仍然是一个非线性的微分积分方程组。

在方程式(8.3.54)等号左边第三项的分子和分母中,同乘以 $\psi_K^*(q_1)\psi_K(q_1)$,并令

$$\hat{H}(r_1) = -\nabla_1^2 - \sum_{P=1}^{A}\frac{2Z_P}{r_{1P}} + \sum_{K'}\int\frac{2\psi_{K'}^*(q_2)\psi_{K'}(q_2)}{r_{12}}dq_2 - \sum_{K'}\frac{2\psi_{K'}^*(q_2)\psi_K(q_2)\psi_K^*(q_1)\psi_K(q_1)}{r_{12}\psi_K^*(q_1)\psi_K(q_1)}dq_2 \tag{8.3.55}$$

则方程(8.3.54)就成为

$$\hat{H}(r_1)\psi_K(q_1) = \varepsilon_K\psi_K(q_1) \tag{8.3.56}$$

式中 $\hat{H}(r_1)$ 是与 ψ_K 相关的,或者说是 ψ_K 的泛函。$\hat{H}(r_1)$ 可称为 H-F哈密顿算符。式(8.3.55)中的第三项就是电子的库仑势,第四项称为电子的交换势。在交换势中 K 态和 K' 态的自旋一定相同,否则交换势必为零。库仑势与交换势一起,就是在总能量准确到一级微扰近似的情况下,所找到的单电子在电子的平均场中的平均势。

5. H－F 方程的自洽解法和几点说明

H-F 方程是通过变分法得到的,变分法是求最优值的方法,因此 H-F 方程所确定的单电子轨道,是在总能量准确到一级近似的情况下所得到的最优轨道。H-F 方程(非线性微分积分方程组)的求解是很困难的,通常采取的处理方法是:对方程组中的任一个,选取一组试探波函数来计算库仑势和交换势,就是说把 $\hat{H}(r)$ 中的波函数不是当做待求的未知函数,而是当做已知的函数。这样 $\hat{H}(r)$ 就成为有明确形式的已知算符,这时式(8.3.56)的方程就具有通常的单电子薛定谔方程的形式。这类方程的解 ε_K 和 ψ_K,就被解释为单电子的能量和轨道函数。但是,第一次得到的解往往与实际符合得不够好。这时,可以用第一次解得的轨道函数来重新计算 $\hat{H}(r)$,进行第二次求解;然后,再用解得的结果来计算 $\hat{H}(r)$,再一次解方程,如此迭代下去,最后直到解得的结果与前一次解得的用来计算 $\hat{H}(r)$ 的波函数一致为止(或者最后两次算得的轨道能量一致,或者用最后两次解得的波函数计算的势函数一致)。这时,就说最后所得的轨道与它们所产生的势场自洽了,所以称这种计算方法为自洽场方法。最后自洽的解就称为单电子轨道的能量和波函数。实际计算时,并不是达到完全的自洽,而是达到一定的精度(前后两次计算的结果在一定的容许差值范围之内)就认为可以了。显然,自洽计算的好坏取决于试探波函数的选择是否恰当。

H-F 方程是在总能量准确到一级微扰近似的情况下得到的,如果考虑高级微扰近似,将会得到单电子轨道函数所满足的更为复杂的方程,从而得到更好的单电子的平均势和轨道函数。但是,这样复杂的方程将是更难求解的。此外,如果能够通过其他途径,找到这样一个单电子的平均势 $U(r)$,使得在微扰公式(8.2.61)和(8.2.62)等式当中出现的微扰哈密顿 $\hat{H}_1$ 的矩阵元为零或接近于零,则用这样的平均势求解单电子薛定谔方程所得到的体系零级解,就会足够好地反映多粒子体系的真实情况。

以上讨论的是闭壳层组态的分子,对于开壳层组态和激发态组态的分子,已知零级能量是自旋简并的;但是,用不同多重度 $P(P = 2S + 1$ 为 S 相同而 M_S 不同的波函数的数目)的波函数[如式(8.2.55)和式(8.2.56)]来计算准确到一级微扰的总能量将是不同的。多重度

越高(即总自旋 S 越大)的态能量越低,因为此时在式(8.3.35)的交换项中,对 K、K' 的求和所包含的为负值的自旋平行的非零项就越多,所以,分子中的电子是排布在多重度最大的态中。而在每个分子的电子组态中,多重度最高的态,其波函数至少有一个可写为单个斯雷特行列式的形式[如式(8.2.56)]。一般就是利用这个斯雷特行列式来计算分子总能量,然后通过总能量的变分以得到 H-F 方程。注意在这种多重态中,自旋向上和自旋向下的电子轨道数目不同,而在每一个 H-F 方程的交换势中,都只能是对相同的自旋求和。所以,自旋向上的轨道的交换势和自旋向下的交换势一般互不相同,应当注意这个区分。由于交换势不同,就值得关于自旋向上的轨道的 H-F 方程,与关于自旋向下的 H-F 方程的解可能不同,就是说单电子能量的自旋简并可能消除。

6.单电子能量与分子总能量

如前所述,在自洽的意义上,方程式(8.3.56)或方程式(8.3.54)中的 ϵ_K 就是分子中单电子的能量。在式(8.3.54)的两边,以 $\psi_K^*(q_1)\mathrm{d}q_1$ 相乘并积分,则得单电子能量通过轨道函数的表达式

$$\begin{aligned}\epsilon_K = &\int \psi_K^*(q_1)\hat{h}(r_1)\psi_K(q_1)\mathrm{d}q_1 + \\ &\sum_{K'}\int \frac{2\psi_K^*(q_1)\psi_K(q_1)\psi_{K'}^*(q_2)\psi_{K'}(q_2)}{r_{12}}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 - \\ &\sum_{K'}\int \frac{2\psi_K^*(q_1)\psi_{K'}(q_1)\psi_{K'}^*(q_2)\psi_K(q_2)}{r_{12}}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 \end{aligned} \tag{8.3.57}$$

从上式中将等号右边第一项通过其余各项表达出来,将所得的表达式代入总能量 E'(这里将 $\overline{E}_0$ 改为 E')的表达式(8.3.35)右边第一项中去,归并同类项之后得

$$E' = \sum_{K=1}^{N}\epsilon_K - \sum_{K}\sum_{K'}(I_{KK'} + J_{KK'}) \tag{8.3.58}$$

式中

$$I_{KK'} = \int \frac{\psi_K^*(q_1)\psi_K(q_1)\psi_{K'}^*(q_2)\psi_{K'}(q_2)}{r_{12}}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 \tag{8.3.59}$$

为两个电子之间的库仑排斥能,而

$$J_{KK'} = -\int \frac{\psi_K^*(q_1)\psi_{K'}(q_1)\psi_{K'}^*(q_2)\psi_K(q_2)}{r_{12}}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 \tag{8.3.60}$$

为两个平行自旋电子间的交换相关能。

由式(8.3.58)可见,体系总能量 E' 并不等于哈特利-福克单电子能量之和。

8.4 LCAO 自洽场方法和罗汤方程

前一节的讨论指出,H-F 方程的严格求解是很困难的,即使采取迭代自洽的办法进行求解,也是相当繁复的,所以人们就设计了若干近似方法来解,其中一种就是分子轨道用原子轨道的线性组合来逼近,即 LCAO 方法。

我们知道,原子轨道函数是描述电子在一个原子核周围的运动状态的,它是属于一个原子,并由原子的结构决定的,而分子轨道函数则是描述电子在分子中的运动状态的,它属于

整个分子，并由分子的结构所决定。由于一个分子的结构与组成这个分子的那些原子的结构密切相关，所以当把分子中各个原子所属的某些原子轨道函数适当地线性组合起来，就有可能得到反映电子在整个分子中运动的轨道函数。LCAO 方法的成功说明了上述想法的合理性。

以下用 $\psi_K(q)(K=1,2,\cdots,N)$ 表示分子轨道波函数，以 $\phi_\mu(q)(\mu=1,2,\cdots,n)$ 表示原子轨道波函数，分子轨道的指标均用拉丁字母来表示，原子轨道的编号则用希腊字母来标记。为了能从后面将要得到的代数方程求出足够数目的分子轨道，必须使 $n \geqslant N$。

设
$$\psi_K(q) = \sum_\mu a_\mu^K \phi_\mu(q) + \sum_\nu a_\nu^K \bar{\phi}_\nu(q) \tag{8.4.1}$$

式中各个轨道函数都是自旋轨道函数。$\bar{\phi}_\nu$ 上的横线表示其自旋态与 ψ_K 和 ϕ_μ 中的相反，如

$$\psi_K(q) = \psi_K(r)\chi_{m_s}(S_z)$$
$$\phi_\mu(q) = \phi_\mu(r)\chi_{m_s}(S_z)$$
$$\bar{\phi}_\nu(q) = \phi_\nu(r)\chi_{m'_s}(S_z)$$
$$m_s \neq m'_s$$

在式(8.4.1)中，若用 $\sum_{S_z}\chi_{m_s}(S_z)$ 作用之，根据自旋波函数的正交归一化条件，则得

$$\psi_K(r) = \sum_{\mu=1}^{n} a_\mu^K \phi_\mu(r) \tag{8.4.2}$$

式中 $\psi_K(r)$，$\phi_\mu(r)$ 都是轨道的空间部分。

若用 $\sum_{S_z}\chi_{m'_s}(S_z)$ 作用于式(8.4.1)的两边，则得

$$0 = \sum_\nu a_\nu^K \phi_\nu(r)$$

因为各个 $\phi_\nu(r)(\nu=1,2,\cdots,n)$ 彼此是独立的函数，故欲使上式成立，必须 $a_\nu^K = 0$。

上述计算结果表明，一个分子的自旋轨道，只能由相同自旋的原子轨道来组合。式(8.4.2)说明，实际进行组合的只是轨道的空间部分。因此，以后我们只需讨论空间原子轨道如何组合成空间分子轨道的问题。

需要指出，通过有限个原子轨道函数的线性组合，只能构成近似的分子轨道函数；这是因为有限数目的原子轨函，并不是完备的基函数集合。如果将分子轨函向原子轨函的完备集合(包括的函数为无穷多个)来展开，原则上可以得到分子轨函的严格表示式。但是对于实际计算而言，这是不可能的。实际上只能取有限数目的原子轨函。如通常所取的价基集合、极小基集合、扩展基集合都是这样的数目有限的基函数集合。显然，基函数取的越多，计算结果的偏差越小，但计算过程就越繁琐。

在 LCAO 方法中，原子轨道都是已知的函数，例如可取下列的斯雷特型波函数。

$$\phi_\mu(r) = C_{nl} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{8.4.3}$$

这里 C_{nl} 为归一化常数。需要确定的只是式(8.4.2)中的线性组合系数 $\{a_\mu^K\}$。一旦这些组合系数被确定下来，则分子轨道函数就明确地得到了。这些组合系数应当从分子轨函所适合的 H-F 方程来确定，这时就会得到 H-F 方程的 LCAO 近似解。

为了得到适合式(8.4.2)的线性组合，我们将 H-F 方程中对自旋变量的积分(即求和)和

对自旋态指标的求和首先完成，如此消除方程中的自旋因子之后，就将得到关于空间轨道波函数的 H-F 方程

$$\hat{h}(r_1)\psi_K(r_1) + 2\sum_{K'}\int \frac{2\psi_{K'}^*(r_2)\psi_{K'}(r_2)}{r_{12}}dr_2\psi_K(r_1) -$$

$$\sum_{K'}\int \frac{2\psi_{K'}^*(r_2)\psi_k(r_2)dr_2}{r_{12}}\psi_{K'}(r_1) = \varepsilon_K\psi_K(r_1) \tag{8.4.4}$$

将式(8.4.2) 代入式(8.4.4) 中，并在方程两边依次进行这种运算：$\int\phi_\mu^*(r_1)dr_1$，$(\mu = 1, 2,\cdots, n)$，则方程中的各项将变为如下形式

第一项

$$\int\phi_\mu^*(r_1)\hat{h}(r_1)\psi_K(r_1)dr_1 = \sum_\nu\int\phi_\mu^*(r_1)h(r_1)a_\nu^K\phi_\nu(r_1)dr_1 = \sum H_{\mu\nu}a_\nu^K \tag{8.4.5}$$

其中 $H_{\mu\nu} = \int\phi_\mu^*(r_1)\hat{h}(r_1)\phi_\nu(r_1)dr_1 =$

$$-\int\phi_\mu^*(r_1)\nabla_1^2\phi_\nu(r_1)dr_1 - \sum_{P=1}^{A}\phi_\mu^*(r_1)\frac{2Z_P}{r_{1P}}\phi_\nu(r_1)dr_1 \tag{8.4.6}$$

上式中等号右边第一项为动能积分，第二项为核吸引积分。

第二项

$$\int\phi_\mu^*(r_1)dr_1 2\sum_{K'}\int\frac{2\psi_{K'}^*(r_2)\psi_{K'}(r_2)dr_2}{r_{12}}\psi_K(r_1) =$$

$$\sum_{K'}\sum_{\lambda\sigma}2a_\lambda^{K'*}a_\sigma^{K'}\int\frac{2\phi_\mu^*(r_1)\phi_\nu(r_1)\phi_\lambda^*(r_2)\phi_\sigma(r_2)}{r_{12}}dr_1dr_2a_\nu^K =$$

$$\sum_{\lambda\sigma}P_{\lambda\sigma}(\mu\nu\mid\lambda\sigma)a_\nu^K \tag{8.4.7}$$

式中

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_{K'}2a_\lambda^{K'*}a_\sigma^{K'} \tag{8.4.8}$$

$$(\mu\nu\mid\lambda\sigma) = \int\phi_\mu^*(r_1)\phi_\nu(r_1)\frac{2}{r_{12}}\phi_\lambda^*(r_2)\phi_\sigma(r_2)dr_1dr_2 \tag{8.4.9}$$

式(8.4.9) 称为库仑积分。

第三项

$$\int\phi_\mu^*(r_1)dr_1\sum_{K'}\psi_{K'}^*(r_2)\psi_K(r_2)\frac{2}{r_{12}}dr_2\psi_{K'}(r_1) =$$

$$\sum_{K'}\sum_{\lambda\sigma}a_\lambda^{K'*}a_\sigma^{K'}\int\phi_\mu^*(r_1)\phi_\sigma(r_1)\frac{2}{r_{12}}\phi_\lambda^*(r_2)\phi_\nu(r_2)dr_1dr_2a_\nu^K =$$

$$\frac{1}{2}\sum_{\lambda\sigma}P_{\lambda\sigma}(\mu\sigma\mid\lambda\nu)a_\nu^K \tag{8.4.10}$$

式中

$$(\mu\sigma\mid\lambda\nu) = \int\phi_\mu^*(r_1)\phi_\sigma(r_1)\frac{2}{r_{12}}\phi_\lambda^*(r_2)\phi_\nu(r_2)dr_1dr_2 \tag{8.4.11}$$

这个式子称为交换积分，它在形式上与库仑积分没有什么差别，都是一种类型的双电子积分。

第四项

$$\int\phi_\mu^*(r_1)\varepsilon_K\psi_K(r_1)dr_1 = \sum_\nu\int\phi_\mu^*(r_1)\phi_\nu(r_1)dr_1\varepsilon_Ka_\nu^K =$$

$$\varepsilon_K \sum_\nu S_{\mu\nu} a_\nu^K \tag{8.4.12}$$

其中

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_\nu(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \tag{8.4.13}$$

称为两个原子轨道的重叠积分。

将式(8.4.5)、(8.4.7)、(8.4.10)和式(8.4.12)代入式(8.4.4)中,则得下列代数方程组

$$\sum_\nu (F_{\mu\nu} - \varepsilon_K S_{\mu\nu}) a_\nu^K = 0 \qquad \mu = 1,2,\cdots,n \tag{8.4.14}$$

式中

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu \mid \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma \mid \lambda\nu)\right] \tag{8.4.15}$$

式(8.4.14)即是罗汤(Roothaan)方程。这个式子还不具有标准的本征方程的形式。为了把它化成标准的本征方程的形式,我们先将它写成下列矩阵方程的形式

$$\boldsymbol{Fa} = \boldsymbol{SaE} \tag{8.4.16}$$

式中

$$\boldsymbol{F} = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1n} \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn} \end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{a} = \begin{bmatrix} a_1^K \\ a_2^K \\ \vdots \\ a_n^K \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \cdots & S_{nn} \end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{E} = \begin{bmatrix} \varepsilon_K & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_K & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_K \end{bmatrix}$$

以 $\boldsymbol{S}$ 的逆矩阵 $\boldsymbol{S}^{-1}$ 左乘式(8.4.16)的两边,则得

$$\boldsymbol{F'a} = \boldsymbol{Ea} \tag{8.4.17}$$

式中

$$\boldsymbol{F'} = \boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{F} \tag{8.4.18}$$

式(8.4.17)形式上与标准的本征方程相同,将它写开来,就是下列代数方程组

$$\sum_\nu (F'_{\mu\nu} - \varepsilon_K \delta_{\mu\nu}) a_\nu^K = 0 \qquad \mu = 1,2,\cdots,n \tag{8.4.19}$$

方程组有非零解的条件,是下列久期行列式为零

$$\mid F'_{\mu\nu} - \varepsilon_K \delta_{\mu\nu} \mid = 0 \tag{8.4.20}$$

从这个久期方程可以求出一系列能量本征值 ε_K,将本征值代入式(8.4.19),就可以解出相应的一组系数 $\{a_\nu^K\}$,从而属于本征能量 ε_K 的分子轨函就得到了。

但是应当注意,无论方程组(8.4.14)还是(8.4.19),都不是线性一次代数方程组,因为在矩阵元 $F_{\mu\nu}$ 中存在的因子 $P_{\lambda\sigma}$ 包含有待求系数的二次项。这种方程组的严格求解,并非简单的事情。像原始的 H-F 方程一样,通常都是采取迭代自洽的方法来求解,直到自洽为止。

求解罗汤方程的困难之处,还在于计算矩阵元时要计算大量的积分,积分的数量与方程阶数 n 的4次方(这从四个指标的双电子积分不难看到)成正比;尤其是,这些积分一般都是较难处理的多中心积分。为什么会出现多中心积分呢?因为每个原子的轨道函数通常是相对于以这个原子的原子核为中心的坐标系写出的,所以当在积分中出现的函数分属于不同的原子时,则这个积分的被积函数就含有若干个不同的中心。例如式(8.4.6)中的核吸引积

分，假如 $\phi_\mu^*(r_1)$ 是属于原子 a 的，$\phi_\nu^*(r_1)$ 是属于原子 b 的，那么就出现了两个中心。除此以外，在 $r_{1P} = |r_1 - R_P|$ 中还有原子核 P 这个中心（r_{1P} 是相对原子核写出的）。共有三个中心，如图 8.4 所示。可见，这种核吸引积分就是三中心积分。如果 ϕ_μ^* 和 ϕ_ν^* 是属于同一原子的，则核吸引积分就变为二中心了。在库仑积分和交换积分中，当四个原子轨函分属于四个不同的原子时，就出现四中心积分。如果其中有两个原子轨函属于同一原子，积分就是三中心。如果另外两个原子轨函也是属于另外一个原子的，则积分就是二中心。当然，若四个轨函都属于同一个原子，所遇到的就是单中心积分。多中心积分如何计算呢？注意在多中心积分中，尽管波函数属于不同的中心，但是积分变量都是对于同一中心而言的。所以为了实现积分的计算，必须把不同中心的波函数和 $1/r_{12}$ 向同一个中心来变换；在双电子积分中，也可以向两个不同的中心来变换，以便于对 r_1 和 r_2 的积分。总之，要经过变换之后方可进行积分。这种变换和随后的积分都是很繁杂的，所以对于罗汤方程的求解，往往也采取各种近似的方法进行处理。如 CNDO、INDO、NDDO 等方法，都是以不同的近似程度和方法来求解罗汤方程而建立的。

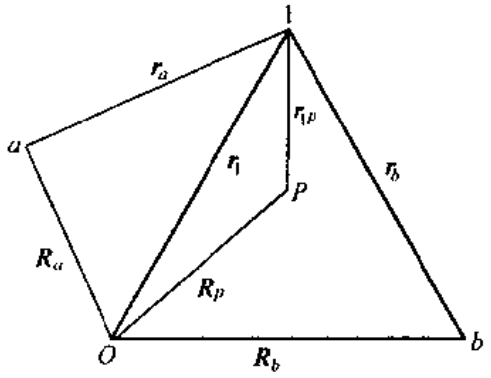


图 8.4　三中心积分位矢示意图

习　　题

1. 证明 $\hat{S}^2$ 作用于任何单重态（包括闭壳层和开壳层）的波函数均得 0；作用子只有一个孤电子的开壳层波函数 Ψ，得 $\frac{3}{4}\Psi$；作用于三重态的波函数 Ψ'，得 $2\Psi'$。

2. 写出包含 2 个电子体系的斯雷特行列式，并推出体系的总能量表示式 $\left(\hat{H} = \sum_i \hat{h}(r_i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}\right)$。

第九章　从头计算和半经验计算方法

9.1　理论基础

对于不太大的分子，目前已有可能完成求解罗汤方程中所包含的全部计算。通常把这种比较严格的理论(不引入由实验数据来定的经验参量)的计算方法，称为从头计算方法。

如前所述，罗汤方程

$$\sum_{\nu=1}^{n}(F_{\mu\nu}-\varepsilon_K S_{\mu\nu})a_\nu^K=0 \qquad \mu=1,2,\cdots,n \tag{9.1.1}$$

写成矩阵方程的形式

$$\boldsymbol{Fa}=\boldsymbol{SaE} \tag{9.1.2}$$

式中各个矩阵为

$$\boldsymbol{F}=\begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1n} \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn} \end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{a}=\begin{bmatrix} a_1^K \\ a_2^K \\ \vdots \\ a_n^K \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{S}=\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \cdots & S_{nn} \end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{E}=\begin{bmatrix} \varepsilon_K & & & \\ & \varepsilon_K & 0 & \\ & 0 & \ddots & \\ & & & \varepsilon_K \end{bmatrix}$$

式(9.1.2)又可写为

$$\boldsymbol{F'a}=\boldsymbol{Ea} \tag{9.1.2'}$$

其中

$$\boldsymbol{F'}=\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{F}$$

$\boldsymbol{F}$ 的矩阵元由下式计算

$$F_{\mu\nu}=H_{\mu\nu}+\sum_{\lambda\sigma}P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu\mid\lambda\sigma)-\frac{1}{2}(\mu\sigma\mid\lambda\nu)\right] \tag{9.1.3}$$

其中

$$P_{\lambda\sigma}=\sum_K 2a_\lambda^{K*}a_\sigma^K \tag{9.1.4}$$

它就是密度矩阵 $\boldsymbol{P}$ 的矩阵元。

9.2 从头计算法的计算步骤

1.基函数的选择

在计算中,由于分子轨道表示为原子轨道的线性组合,所以首先要确定原子轨道函数的形式,并确定以哪些原子轨道作为基函数。

原子轨函的形式,目前常见的有以下三种:

(1) 类氢离子型

$$C_{nl}e^{-\frac{Zr}{n}}L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{9.2.1}$$

(2)STO 型[斯雷特(Slater) 型]

$$C'_{nl}r^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{9.2.2}$$

它比类氢离子型函数中的 r 部分大大简化(多项式变为单项式了),计算起来简单多了,但它的缺点是 r 在 0 ~ ∞ 之间没有节点,而类氢离子型函数是有节点的。

(3)GTO 型[高斯(Gauss) 型]

$$N_{lmn\alpha}x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \tag{9.2.3}$$

它也没有节点,当 r 增大时,它很快地趋近于 0。在采用这种基函数时,通常不是以一个高斯型函数来代表一个原子轨道,而是以若干个这种类型的函数(主要是 α 值不同) 的线性组合来表示一个原子轨道。

对于 STO 函数,主量子数 n 不同,函数的形式也不同,例如

$$\left.\begin{aligned} &1s: \quad C_{1s}e^{-\zeta r}\\ &2s: \quad C_{2s}re^{-\zeta r}\\ &3s: \quad C_{3s}r^2e^{-\zeta r}\end{aligned}\right\} \tag{9.2.4}$$

而 GTO 函数则不然,主量子数不同,函数中除指数中的 α 不同外,其他形式可能都相同。例如,所有的 s 轨道(l、m、n 均为 0) 的函数形式均为 $Ce^{-\alpha r^2}$;而 p 轨道(l, m, n 之中有一个为 1,其余为 0) 的函数形式为

$$\left.\begin{aligned} &p_x: \quad C'xe^{-\alpha r^2}\\ &p_y: \quad C'ye^{-\alpha r^2}\\ &p_z: \quad C'ze^{-\alpha r^2}\end{aligned}\right\} \tag{9.2.5}$$

而 d 轨道(l、m、n 之和为 2) 的函数形式为

$$\left.\begin{aligned} &C''xye^{-\alpha r^2}\\ &C''yze^{-\alpha r^2}\\ &C''zxe^{-\alpha r^2}\\ &C''(x^2-y^2)e^{-\alpha r^2}\\ &C''(3z^2-r^2)e^{-\alpha r^2}\end{aligned}\right\} \tag{9.2.6}$$

在建立罗汤方程时，是用原子轨道的线性组合来表示分子轨道。需要指出，通过有限个原子轨道函数的线性组合只能构成近似的分子轨道函数，这是因为有限数目的原子轨道函数并不是完备的基函数集合。如果将分子轨道函数向原子轨道函数的完备集合（包括的函数为无穷多个）来展开，原则上可以得到分子轨道函数的严格表示式。但在实际的计算中，只能取有限数目的原子轨道函数作为基函数。通常有以下三种取法：

(1) 价基集合：只由体系每一个原子的价壳层轨道所组成。

(2) 极小基集合：由体系每一原子的价壳层和内层的原子轨道组成。

(3) 扩张基集合：相当于极小基集合加上任意数目的每个原子价壳层外的原子轨道。

例如，LiH 的价基集合应是 Li 的 $2s,2p_x,2p_y,2p_z$ 和 H 的 1s 函数。若再加上 Li 的 1s 轨道，则成为极小基集合。若再加上 Li 的 3s,3p,3d,… 函数以及 H 的 2s,2p,3s,… 函数，就成为一个扩张基集合。

2. 矩阵元的计算

在罗汤方程中，涉及到几种矩阵元，如 $\boldsymbol{S}$、$\boldsymbol{H}$、$\boldsymbol{F}$ 等矩阵的矩阵元。当我们选定了基函数以后，就有可能来计算这些矩阵元了。

按前面讲过的定义，$\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 的矩阵元就是下面的积分

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\boldsymbol{r}_1)\phi_\nu(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \tag{9.2.7}$$

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\boldsymbol{r}_1)\hat{H}\phi_\nu(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1$$

其中 $\hat{H}$ 包括动能部分与核吸引部分，即

$$\hat{H} = -\nabla^2 - \sum_{p=1}^{A}\frac{2Z_p}{r_{1p}} \tag{9.2.8}$$

从而在 $\boldsymbol{H}$ 的矩阵元中包括动能积分与核引积分两部分。

为了计算 $\boldsymbol{F}$ 矩阵的矩阵元，还需要计算下面一些积分

$$(\mu\nu \mid \lambda\sigma) = \int \phi_\mu^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_\nu(\boldsymbol{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_\lambda^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_\sigma(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \tag{9.2.9}$$

$$(\mu\sigma \mid \lambda\nu) = \int \phi_\mu^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_\sigma(\boldsymbol{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_\lambda^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_\nu(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \tag{9.2.10}$$

和密度矩阵 $\boldsymbol{P}$ 的矩阵元

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_{k=1}^{l} 2a_\lambda^{k*}a_\sigma^k \tag{9.2.11}$$

其中 l 是被 2 个电子占据的分子轨道的数目。（注意，这里只表示闭壳层组态的分子，对于开壳层组态和激发态组态的分子不做讨论）由于 a_λ^k 和 a_σ^k 是未知的，所以在第一次计算中没有计算密度矩阵。经过下面的迭代过程才形成密度矩阵。

3. 迭代过程

(1) 由 $\boldsymbol{H}$ 矩阵（其中每个矩阵元 $H_{\mu\nu}$ 都由计算得到）用休克尔法求出每个分子轨道中的系数 a

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1^k \\ a_2^k \\ \vdots \\ a_n^k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_k & & & \\ & \ddots & 0 & \\ & 0 & \ddots & \\ & & & \varepsilon_k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1^k \\ a_2^k \\ \vdots \\ a_n^k \end{bmatrix} \tag{9.2.12}$$

按休克尔方法，可以求得 n 个分子轨道，每个分子轨道有一个相应的能量 ε_k 和一组系数 a_1^k，$a_2^k, \cdots, a_n^k (k = 1,2,\cdots,n)$。

(2) 在这 n 个轨道中，设前 l 个为占有轨道，每个轨道被 2 个电子占据，由

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_{k=1}^{l} 2a_\lambda^{k*} a_\sigma^k \tag{9.2.13}$$

计算出密度矩阵 $\boldsymbol{P}$ 中的所有的矩阵元。例如

$$P_{11} = \sum_{k=1}^{l} 2a_1^{k*} a_1^k = 2(a_1^{(1)*} a_1^{(1)} + a_1^{(2)*} a_1^{(2)} + \cdots + a_1^{(l)*} a_1^{(l)})$$

$$P_{12} = \sum_{k=1}^{l} 2a_1^{k*} a_2^k = 2(a_1^{(1)*} a_2^{(1)} + a_1^{(2)*} a_2^{(2)} + \cdots + a_1^{(l)*} a_2^{(l)})$$

(3) 与此同时已得出一组 ε_k 值$(k = 1,2,\cdots,n)$。

(4) 由所得的密度矩阵 $\boldsymbol{P}$ 计算 $\boldsymbol{F}$ 矩阵，即由

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}[(\mu\nu \mid \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma \mid \lambda\nu)] \tag{9.2.14}$$

计算 $\boldsymbol{F}$ 矩阵所有的矩阵元。

(5) 由罗汤方程

$$\boldsymbol{Fa} = \boldsymbol{SEa} \tag{9.2.15}$$

或

$$\boldsymbol{F'a} = \boldsymbol{Ea} \qquad \boldsymbol{F'} = \boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{F} \tag{9.2.15'}$$

再解出 n 组系数 $a_1^k, a_2^k, \cdots, a_n^k$ 和相应的能量 $\varepsilon_k (k = 1,2,\cdots,n)$。

(6) 由系数 $a_1^k, a_2^k, \cdots$ 再计算密度矩阵 $\boldsymbol{P}$，然后再计算 $\boldsymbol{F}$，如此继续迭代计算，直至能量自洽为止。

9.3 高斯(Gauss)函数

1.定义

在笛卡尔坐标系中，以 A 为中心的高斯函数的定义为

$$\chi(A,\alpha,l,m,n) = N x_A^l y_A^m z_A^n e^{-\alpha r_A^2} \tag{9.3.1}$$

高斯函数系是完全系，它的归一化常数可由下面的方法计算出来。

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^2 d\tau = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^{2l} y^{2m} z^{2n} e^{-2\alpha r^2} dx dy dz =$$

$$N^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^{2l} e^{-2\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} y^{2m} e^{-2\alpha y^2} dy \int_{-\infty}^{\infty} z^{2n} e^{-2\alpha z^2} dz$$

这里由于变数可以分离$(r^2 = x^2 + y^2 + z^2)$，所以计算比斯雷特函数方便。

现令$\sqrt{2\alpha}x = S$,则

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2l} e^{-2\alpha x^2} dx = \frac{1}{(2\alpha)^{l+\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} S^{2l} e^{-S^2} dS =$$

$$\frac{1}{(2\alpha)^{l+\frac{1}{2}}} \left[-\frac{1}{2} S^{2l-1} e^{-S^2} \Big|_{-\infty}^{\infty} + \frac{2l-1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} S^{2l-2} e^{-S^2} dS \right] = \cdots =$$

$$\frac{1}{(2\alpha)^{l+\frac{1}{2}}} \frac{(2l-1)(2l-3)\cdots 1}{2^l} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-S^2} dS =$$

$$\frac{(2l-1)!!}{2^l \alpha^{l+\frac{1}{2}}} \left[\frac{\pi}{2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

同理可得

$$\int_{-\infty}^{\infty} y^{2m} e^{-2\alpha y^2} dy = \frac{(2m-1)!!}{2^m \alpha^{m+\frac{1}{2}}} \left(\frac{\pi}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} z^{2n} e^{-2\alpha z^2} dz = \frac{(2n-1)!!}{2^n \alpha^{n+\frac{1}{2}}} \left(\frac{\pi}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

于是前面的式子可写为

$$1 = N^2 \frac{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!}{2^{l+m+n} \alpha^{l+m+n+3/2}} \left(\frac{\pi}{2} \right)^{3/2}$$

从而归一化常数为

$$N = \left[\frac{2^{l+m+n} \alpha^{l+m+n+3/2}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{9.3.2}$$

2.高斯函数的特性

高斯函数的一个重要特性,就是两个中心的高斯函数相乘可以写成另外一个中心的多个高斯函数的线性组合。

$$\chi(\alpha_1, A, l_1, m_1, n_1) \chi(\alpha_2, B, l_2, m_2, n_2) = \sum_{lmn} C_{lmn} \chi(\beta, P, l, m, n)$$

为了证明这个式子,第一步先来证明下列的等式

$$e^{-\alpha_1 r_A^2} e^{-\alpha_2 r_B^2} = e^{-\alpha_1 \alpha_2 \overline{AB}^2 / \beta} e^{-\beta r_P^2} \qquad \beta = \alpha_1 + \alpha_2$$

这里 P 是 A 与 B 两点连线上的一点,它的坐标为

$$\boldsymbol{P} = \frac{\alpha_1 \boldsymbol{A} + \alpha_2 \boldsymbol{B}}{\alpha_1 + \alpha_2} \tag{9.3.3}$$

又假定以 A 为原点时电子的坐标为 $\boldsymbol{r}_A(x_A, y_A, z_A)$;以 B 为原点时电子的坐标为 $\boldsymbol{r}_B(x_B, y_B, z_B)$;以 P 为原点时电子的坐标为 $\boldsymbol{r}_P(x_P, y_P, z_P)$。不难看出,这些坐标之间存在着如下的关系

$$x_P = \frac{\alpha_1 x_A + \alpha_2 x_B}{\alpha_1 + \alpha_2} \tag{9.3.4}$$

$$y_P = \frac{\alpha_1 y_A + \alpha_2 y_B}{\alpha_1 + \alpha_2} \tag{9.3.5}$$

$$z_P = \frac{\alpha_1 z_A + \alpha_2 z_B}{\alpha_1 + \alpha_2} \tag{9.3.6}$$

由于

$$\overrightarrow{AB} = r_A - r_B$$

$$\frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1+\alpha_2}\overrightarrow{AB}^2 = \frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1+\alpha_2}[(x_A-x_B)^2+(y_A-y_B)^2+(z_A-z_B)^2] \tag{9.3.7}$$

又由

$$r_P^2 = x_P^2 + y_P^2 + z_P^2 \tag{9.3.8}$$

将式(9.3.4)、(9.3.5)、(9.3.6)代入式(9.3.8),得

$$r_P^2 = \frac{1}{(\alpha_1+\alpha_2)^2}[(\alpha_1x_A+\alpha_2x_B)^2+(\alpha_1y_A+\alpha_2y_B)^2+(\alpha_1z_A+\alpha_2z_B)^2] \tag{9.3.9}$$

将式(9.3.9)乘以 $\alpha_1+\alpha_2$,再与式(9.3.7)相加,并注意 $\alpha_1+\alpha_2=\beta$,经整理后得

$$\alpha_1\alpha_2\frac{\overrightarrow{AB}^2}{\beta}+\beta r_P^2 = \alpha_1(x_A^2+y_A^2+z_A^2)+\alpha_2(x_B^2+y_B^2+z_B^2) = \alpha_1r_A^2+\alpha_2r_B^2 \tag{9.3.10}$$

所以

$$e^{-\alpha_1r_A^2}e^{-\alpha_2r_B^2} = e^{-\alpha_1\alpha_2\overrightarrow{AB}^2/\beta}e^{-\beta r_P^2} \tag{9.3.11}$$

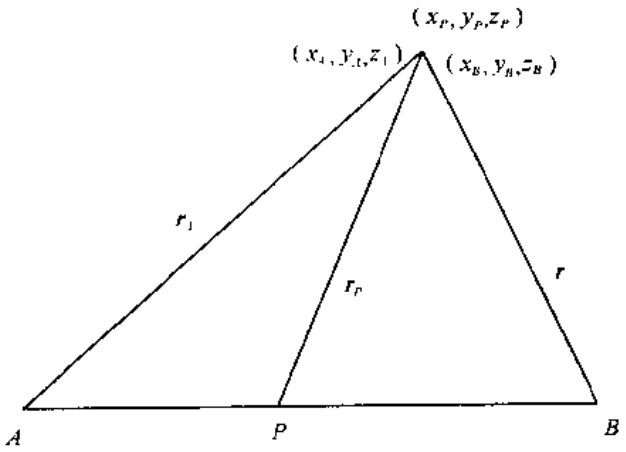


图 9.1 A,B,P 三个中心位置图

在这个等式右边的第一个因子是常数,因而可将 A、B 两个中心的函数式变为一个中心 P 的函数式。于是以 A、B 两个中心的高斯函数的乘积可以化为以 P 为中心的高斯函数

$$\chi(\alpha_1,A,l_1,m_1,n_1)\cdot\chi(\alpha_2,B,l_2,m_2,n_2) = N_AN_Bx_A^{l_1}x_B^{l_2}y_A^{m_1}y_B^{m_2}z_A^{n_1}z_B^{n_2}e^{-\alpha_1r_A^2}e^{-\alpha_2r_B^2}$$

由于

$$r_A = r_P - \overrightarrow{PA}$$

$$r_B = r_P - \overrightarrow{PB}$$

$$x_A = x_P - \overrightarrow{PA}_x$$

$$x_B = x_P - \overrightarrow{PB}_x$$

$$x_A^{l_1}x_B^{l_2} = (x_P-\overrightarrow{PA}_x)^{l_1}(x_P-\overrightarrow{PB}_x)^{l_2} =$$

$$\sum_{l=0}^{l_1+l_2} f_l(l_1,l_2,\vec{PA}_x,\vec{PB}_x)x_P^l$$

所以两个中心(A,B)的高斯函数的乘积可以表示为

$$\chi(a_1,A,l_1,m_1,n_1)\cdot\chi(a_2,B,l_2,m_2,n_2)=$$

$$N_AN_B\,\mathrm{e}^{-a_1a_2\overrightarrow{AB}^2/\beta}\sum_{l=0}^{l_1+l_2} f_l(l_1,l_2,\vec{PA}_x,\vec{PB}_x)x_P^l\cdot$$

$$\sum_{m=0}^{m_1+m_2} f_m(m_1,m_2,\vec{PA}_y,\vec{PB}_y)y_P^m\cdot\sum_{n=0}^{n_1+n_2} f_n(n_1,n_2,\vec{PA}_z,\vec{PB}_z)z_P^n\cdot\mathrm{e}^{-\beta r_P^2}=$$

$$\sum_{l,m,n} C(l,m,n)x_P^l y_P^m z_P^n \mathrm{e}^{-\beta r_P^2} \tag{9.3.12}$$

这里f_l,f_m,f_n为展开系数，最后是将系数进行了合并，用$C(l,m,n)$表示。由于高斯函数具有这种特性，因而计算多中心积分比较容易，在从头计算中把它作为基函数是比较方便的。

9.4 多中心积分的计算

1.几个积分公式

(1)
$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n+1}\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\mathrm{d}x=0 \tag{9.4.1}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n}\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\mathrm{d}x=\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{(2n-1)!!}{(2\alpha)^n} \tag{9.4.2}$$

(2)
$$\frac{1}{r}=\frac{1}{2\pi^2}\int\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}}{k^2}\mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{9.4.3}$$

$$\begin{pmatrix}\boldsymbol{k}=\boldsymbol{x}+\boldsymbol{y}+\boldsymbol{z}\\ k^2=x^2+y^2+z^2\end{pmatrix}$$

证明 将式中右端改用球坐标来表示，选$\boldsymbol{r}$的方向为z轴

$$\frac{1}{2\pi^2}\int\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{k^2}\mathrm{d}\boldsymbol{k}=\frac{1}{2\pi^2}\iiint\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr\cos\theta}\sin\theta\mathrm{d}k\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi=$$

$$\frac{1}{2\pi^2}\int_0^{\infty}\mathrm{d}k\int_0^{\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr\cos\theta}\mathrm{d}(-\cos\theta)\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi=$$

$$\frac{1}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}}{\mathrm{i}kr}\mathrm{d}k=\frac{2}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{\sin kr}{kr}\mathrm{d}k=$$

$$\frac{2}{\pi}\frac{1}{r}\int_0^{\infty}\frac{\sin y}{y}\mathrm{d}y=\frac{2}{\pi}\frac{1}{r}\frac{\pi}{2}=\frac{1}{r}$$

这个积分用于计算核对电子的吸引能以及电子间的排斥能。

(3)
$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}yx}x^n\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\mathrm{d}x=\mathrm{i}^n\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{2\sqrt{\alpha}}\right)^n\mathrm{H}_n\left(\frac{y}{2\sqrt{\alpha}}\right)\mathrm{e}^{-\frac{y^2}{4\alpha}} \tag{9.4.4}$$

这个式子叫做高斯变换。

证明 用数学归纳法。

① 当 $n = 0$ 时

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{iyx} e^{-ax^2} dx = e^{-\frac{y^2}{4a}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\sqrt{a}x - i\frac{y}{2\sqrt{a}}\right)^2} dx =$$

$$e^{-\frac{y^2}{4a}} \cdot \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} dz = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{y^2}{4a}}$$

② 设 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{iyx} x^m e^{-ax^2} dx = i^m \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2\sqrt{a}}\right)^m H_m\left(\frac{y}{2\sqrt{a}}\right) e^{-\frac{y^2}{4a}}$

成立，将等式两边对 y 微分：

左边得

$$i\int e^{iyx} x^{m+1} e^{-ax^2} dx$$

右边得

$$i^m \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2\sqrt{a}}\right)^m \left(\frac{1}{2\sqrt{a}} H'_m\left(\frac{y}{2\sqrt{a}}\right) - \frac{1}{2a} y H_m\left(\frac{y}{2\sqrt{a}}\right)\right) e^{-\frac{y^2}{4a}} =$$

$$i^m \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2\sqrt{a}}\right)^{m+1} \left(H'_m\left(\frac{y}{2\sqrt{a}}\right) - \frac{y}{\sqrt{a}} H_m\left(\frac{y}{2\sqrt{a}}\right)\right) e^{-\frac{y^2}{4a}} =$$

$$- i^m \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2\sqrt{a}}\right)^{m+1} H_{m+1}\left(\frac{y}{2\sqrt{a}}\right) e^{-\frac{y^2}{4a}}$$

最后一步用了厄米特多项式的递推公式

$$2ZH_n(Z) - H'_n(Z) = H_{n+1}(Z) \tag{9.4.5}$$

由于左右两边微分相等，所以

$$\int e^{iyx} x^{m+1} e^{-ax^2} dx = i^{m+1} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2\sqrt{a}}\right)^{m+1} H_{m+1}\left(\frac{y}{2\sqrt{a}}\right) e^{-\frac{y^2}{4a}}$$

即若此式对于 $n = m$ 时成立，则 $n = m + 1$ 时亦成立，故得证。

厄米特多项式

$$H_n(Z) = (-1)^n e^{Z^2} \frac{d^n}{dZ^n} e^{-Z^2} = n! \sum_{k=0}^{\left(\frac{n}{2}\right)} \frac{(-1)^k (2Z)^{n-2k}}{k!(n-2k)!} \tag{9.4.6}$$

$$\left\{\frac{n}{2}\right] = \begin{cases} \frac{n}{2} & n \text{ 为偶数} \\ \frac{n}{2} - 1 & n \text{ 为奇数} \end{cases}$$

(4) $$e^{-\delta k^2} = 2\delta k^2 \int_0^1 S^{-3} e^{-\frac{\delta k^2}{S^2}} dS \tag{9.4.7}$$

证明 $$a\int_1^{\infty} e^{-ax} dx = -e^{-ax}\Big|_1^{\infty} = e^{-a}$$

令 $$a = \delta k^2$$

$$e^{-\delta k^2} = \delta k^2 \int_1^{\infty} e^{-\delta k^2 x} dx$$

令 $$x = \frac{1}{S^2},\ dx = -2\frac{1}{S^3} dS$$

所以

$$e^{-\delta k^2} = 2\delta k^2 \int_0^1 S^{-3} e^{-\delta k^2/S^2} dS$$

2.重叠积分

$$S_{AB} = \int \chi_A \chi_B d\tau = N_A N_B e^{-\alpha_1\alpha_2 AB^2/\beta} \sum_{l'm'n'} f_{l'}(l_1, l_2, \overrightarrow{PA}_x, \overrightarrow{PB}_x) \cdot$$
$$f_{m'}(m_1, m_2, \overrightarrow{PA}_y, \overrightarrow{PB}_y) \cdot f_{n'}(n_1, n_2, \overrightarrow{PA}_z, \overrightarrow{PB}_z) \cdot$$
$$\int x_P^{l'} e^{-\beta x_P^2} dx_P \int y_P^{m'} e^{-\beta y_P^2} dy_P \int z_P^{n'} e^{-\beta z_P^2} dz_P \tag{9.4.8}$$

当 l'、m'、n' 为奇数时后面三个积分为0,所以只有当它们为偶数时才有贡献。

$$S_{AB} = N_A N_B e^{-\alpha_1\alpha_2 AB^2/\beta} \sum_{l=0}^{(l_1+l_2)/2} \sum_{m=0}^{(m_1+m_2)/2} \sum_{n=0}^{(n_1+n_2)/2} f_{2l}(l_1, l_2, \overrightarrow{PA}_x, \overrightarrow{PB}_x) \cdot$$
$$f_{2m}(m_1, m_2, \overrightarrow{PA}_y, \overrightarrow{PB}_y) f_{2n}(n_1, n_2, \overrightarrow{PA}_z, \overrightarrow{PB}_z) \cdot$$
$$\int x_P^{2l} e^{-\beta x_P^2} dx_P \int y_P^{2m} e^{-\beta y_P^2} dy_P \int z_P^{2n} e^{-\beta z_P^2} dz_P$$

后面三个积分等于

$$\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(2l-1)!!}{(2\beta)^l} \cdot \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(2m-1)!!}{(2\beta)^m} \cdot \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(2n-1)!!}{(2\beta)^n} =$$
$$\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!}{(2\beta)^{l+m+n}}$$

从而,高斯函数重叠积分的表达式可以写为

$$\langle \chi(\alpha_1, A, l_1, m_1, n_1) \mid \chi(\alpha_2, B, l_2, m_2, n_2) \rangle =$$
$$N_A N_B \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha_1\alpha_2 \overrightarrow{AB}^2/\beta) P(l_1, l_2) P(m_1, m_2) P(n_1, n_2)$$

这里我们定义了如下的函数

$$P(l_1, l_2) = \sum_{l=0}^{\left[\frac{1}{2}(l_1+l_2)\right]} f_{2l}(l_1, l_2, \overrightarrow{PA}_x, \overrightarrow{PB}_x) \frac{(2l-1)!!}{(2\beta)^l} \tag{9.4.9}$$

$$P(m_1, m_2) = \sum_{m=0}^{\left[\frac{1}{2}(m_1+m_2)\right]} f_{2m}(m_1, m_2, \overrightarrow{PA}_y, \overrightarrow{PB}_y) \frac{(2m-1)!!}{(2\beta)^m} \tag{9.4.10}$$

$$P(n_1, n_2) = \sum_{n=0}^{\left[\frac{1}{2}(n_1+n_2)\right]} f_{2n}(n_1, n_2, \overrightarrow{PA}_z, \overrightarrow{PB}_z) \frac{(2n-1)!!}{(2\beta)^n} \tag{9.4.11}$$

令 $\overrightarrow{PA}_x = a$, $\overrightarrow{PB}_x = b$,由前面的讨论可知

$$\sum_l f_l(l_1, l_2, a, b) x_P^l = x_A^{l_1} x_B^{l_2} \tag{9.4.12}$$

现将 l_1、l_2 分别取值0,1,2代入上式,并令 $(x_P + a)^{l_1}(x_P + b)^{l_2}$ 作二项式展开,比较等式两边 x_P 同次幂的系数,即可确定全部 f_l 函数的形式,结果列于表9.1中。

将这些结果代入式(9.4.6),即可得到函数 $P(l_1, l_2)$ 的展开式。所得结果列于表9.2中。注意在这两个表中,只给出了 $l_1 \geqslant l_2$ 的情况,当 $l_2 > l_1$ 时,只要将对应表达式中的 a,b 位

置互换即可。

表 9.1　高斯函数双中心化单中心的展开系数 $f_i(l_1,l_2,a,b)$

l_1	l_2	f_0	f_1	f_2	f_3	f_4
0	0	1				
1	0	a	1			
1	1	ab	$a+b$	1		
2	0	a^2	$2a$	1		
2	1	a^2b	a^2+2ab	$2a+b$	1	
2	2	a^2b^2	$2(a^2b+ab^2)$	$a^2+4ab+b^2$	$2(a+b)$	1

表 9.2　函数 $P(l_1,l_2)$ 的展开式

l_1	l_2	$P(l_1,l_2)$
0	0	1
1	0	a
1	1	$ab+1/(2\beta)$
2	0	$a^2+1/(2\beta)$
2	1	$a^2b+(2a+b)/(2\beta)$
2	2	$a^2b^2+(a^2+4ab+b^2)/(2\beta)+3/(2\beta)^2$

3.动能积分(KE)

$$
\begin{aligned}
\mathrm{KE} = & -\frac{1}{2}\int\chi(A,\alpha_1,l_1,m_1,n_1)\,\nabla^2\chi(B,\alpha_2,l_2,m_2,n_2)\mathrm{d}\tau = \\
& -\frac{1}{2}N_B\int\chi(A,\alpha_1,l_1,m_1,n_1)\left(\frac{\partial^2}{\partial x_B^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_B^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_B^2}\right)x_B^{l_2}y_B^{m_2}z_B^{n_2}\mathrm{e}^{-\alpha_2 r_B^2}\mathrm{d}\tau = \\
& -\frac{1}{2}N_B\int\chi(A,\alpha_1,l_1,m_1,n_1)\{[l_2(l_2-1)x_B^{l_2-2}-2\alpha_2(2l_2+1)x_B^{l_2}+4\alpha_2^2x_B^{l_2+2}]y_B^{m_2}z_B^{n_2}+ \\
& [m_2(m_2-1)y_B^{m_2-2}-2\alpha_2(2m_2+1)y_B^{m_2}+4\alpha_2^2y_B^{m_2+2}]x_B^{l_2}z_B^{n_2}+ \\
& [n_2(n_2-1)z_B^{n_2-2}-2\alpha_2(2n_2+1)z_B^{n_2}+4\alpha_2^2z_B^{n_2+2}]x_B^{l_2}y_B^{m_2}\}\mathrm{e}^{-\alpha_2 r_B^2}\mathrm{d}\tau = \\
& \alpha_2[2(l_2+m_2+n_2)+3]S(l_2,m_2,n_2)-2\alpha_2^2[S(l_2+2,m_2,n_2)+ \\
& S(l_2,m_2+2,n_2)+S(l_2,m_2,n_2+2)]-\frac{1}{2}[l_2(l_2-1)S(l_2-2,m_2,n_2)+ \\
& m_2(m_2-1)S(l_2,m_2-2,n_2)+n_2(n_2-1)S(l_2,m_2,n_2-2)] \qquad (9.4.13)
\end{aligned}
$$

这里 S 表示重叠积分,所用的符号为

$$S(l_2,m_2,n_2)=\langle\chi(A,\alpha_1,l_1,m_1,n_1)\mid\chi(B,\alpha_2,l_2,m_2,n_2)\rangle$$

$$S(l_2+2,m_2,n_2)=\langle\chi(A,\alpha_1,l_1,m_1,n_1)\mid\chi(B,\alpha_2,l_2+2,m_2,n_2)\rangle$$

等等。

当我们只计算 s 和 p 轨道时，由于 $l-2<0$，故式(9.4.13)中最后一个方括号内的项不存在。

4.核吸引能积分(NAI)

$$\mathrm{NAI}=\int\chi(A,\alpha_1,l_1,m_1,n_1)\frac{1}{r_c}\chi(B,\alpha_2,l_2,m_2,n_2)\mathrm{d}\tau \tag{9.4.14}$$

由于

$$\frac{1}{r_c}=\frac{1}{2\pi^2}\int\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_c}}{k^2}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{k}$$

又

$$\boldsymbol{r}_c=\boldsymbol{P}+\boldsymbol{r}_p$$

所以

$$\frac{1}{r_c}=\frac{1}{2\pi^2}\int\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{P}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_P}}{k^2}\mathrm{d}\boldsymbol{k}$$

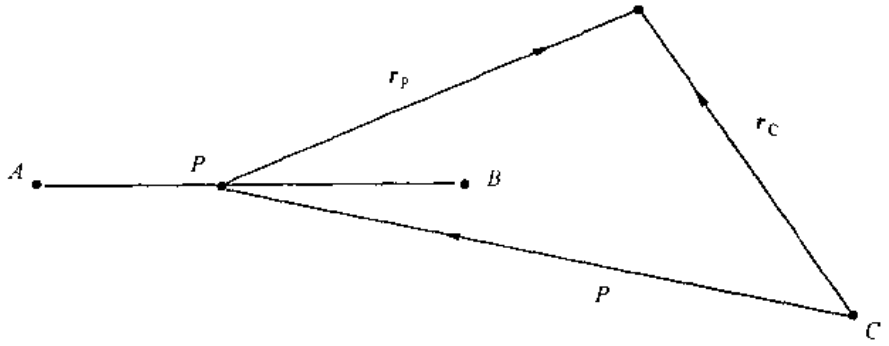


图 9.2　原子核对电子吸引示意图

$$\mathrm{NAI}=\frac{1}{2\pi^2}N_AN_B\mathrm{e}^{-\alpha_1\alpha_2\overrightarrow{AB}^2/\beta}\sum_{lmn}f_l(l_1,l_2,\overrightarrow{PA}_x,\overrightarrow{PB}_x)f_m(m_1,m_2,PA_y,\overrightarrow{PB}_y)\cdot$$
$$f_n(n_1,n_2,\overrightarrow{PA}_z,\overrightarrow{PB}_z)\int\frac{1}{k^2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{P}}\mathrm{d}\boldsymbol{k}\left(\int\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_xx}x^l\mathrm{e}^{-\beta x^2}\mathrm{d}x\right)$$
$$\left(\int\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_yy}y^m\mathrm{e}^{-\beta y^2}\mathrm{d}y\right)\left(\int\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_zz}z^n\mathrm{e}^{-\beta z^2}\mathrm{d}z\right) \tag{9.4.15}$$

最后三个积分可以利用高斯变换。下面用 I 表示上式中后面的四个积分式

$$I=\int\frac{1}{k^2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{P}}\mathrm{d}\boldsymbol{k}\cdot\mathrm{i}^l\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta}}\right)^l\mathrm{H}_l\left(\frac{k_x}{2\sqrt{\beta}}\right)\mathrm{e}^{-k_x^2/4\beta}\cdot$$
$$\mathrm{i}^m\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta}}\right)^m\mathrm{H}_m\left(\frac{k_y}{2\sqrt{\beta}}\right)\mathrm{e}^{-k_y^2/4\beta}\cdot\mathrm{i}^n\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta}}\right)^n\mathrm{H}_n\left(\frac{k_z}{2\sqrt{\beta}}\right)\mathrm{e}^{-k_z^2/4\beta}$$

再经过整理并利用式(9.4.5)，令 $\delta=1/4\beta$

$$I=\mathrm{i}^{l+m+n}\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta}}\right)^{l+m+n}\int\frac{1}{k^2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{P}}\mathrm{d}\boldsymbol{k}\cdot\mathrm{H}_l\left(\frac{k_x}{2\sqrt{\beta}}\right)\cdot$$
$$\mathrm{H}_m\left(\frac{k_y}{2\sqrt{\beta}}\right)\mathrm{H}_n\left(\frac{k_z}{2\sqrt{\beta}}\right)\cdot2\delta k^2\int_0^1S^{-3}\mathrm{e}^{-\delta k^2/S^2}\mathrm{d}S=$$
$$2\delta\mathrm{i}^{l+m+n}\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta}}\right)^{l+m+n}\int_0^1S^{-3}\mathrm{d}S\left[\int\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_xP_x}\mathrm{H}_l\left(\frac{k_x}{2\sqrt{\beta}}\right)\mathrm{e}^{-\delta k_x^2/S^2}\mathrm{d}k_x\right]\cdot$$

$$\left[\int e^{ik_x P_x} H_m\left(\frac{k_y}{2\sqrt{\beta}}\right) e^{-\delta k_y^2/S^2}\,dk_y\right]\left[\int e^{ik_z P_z} H_n\left(\frac{k_z}{2\sqrt{\beta}}\right) e^{-\delta k_z^2/S^2}\,dk_z\right]$$

后面三个括号中的积分分别用 I_x、I_y、I_z 表示，将其中厄米特多项式展开，则可再用一次高斯变换，例如

$$I_x = \int e^{ik_x P_x} H_l\left(\frac{k_x}{2\sqrt{\beta}}\right) e^{-\delta k_x^2/S^2}\,dk_x = l!\sum_{r=0}^{[\frac{l}{2}]}\frac{(-1)^r}{r!(l-2r)!}\int e^{ik_x P_x}\left(\frac{k_x}{\sqrt{\beta}}\right)^{l-2r} e^{-\delta k_x^2/S^2}\,dk_x =$$

$$l!\sum_{r=0}^{[\frac{l}{2}]}\frac{(-1)^r}{r!(l-2r)!}\left(\frac{1}{\beta}\right)^{\frac{l-2r}{2}} i^{l-2r}\left(\frac{\pi S^2}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{S}{2\sqrt{\delta}}\right)^{l-2r} H_{l-2r}\left(\frac{SP_x}{2\sqrt{\delta}}\right) e^{\frac{-P_x^2S^2}{4\delta}} =$$

$$l!\sum_{r=0}^{[\frac{l}{2}]}\frac{(-1)^r}{r!(l-2r)!} i^{l-2r}\left(\frac{\pi}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{4\beta\delta}\right)^{\frac{l-2r}{2}} S\cdot S^{l-2r} H_{l-2r}\left(\frac{SP_x}{2\sqrt{\delta}}\right) e^{\frac{-P_x^2S^2}{4\delta}}$$

由于 $\delta = 1/4\beta, 4\beta\delta = 1$，故可进一步简化，将其中厄米特多项式展开，得

$$I_x = i^l\left(\frac{\pi}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}} l!\sum_{r=0}^{[\frac{l}{2}]}\frac{1}{r!(l-2r)!}(l-2r)!\sum_{u=0}^{[\frac{l-2r}{2}]}\frac{(-1)^u\left(\frac{SP_x}{2\sqrt{\delta}}\right)^{l-2r-2u}}{u!(l-2r-2u)!} S\cdot S^{l-2r} e^{\frac{-P_x^2S^2}{4\delta}} =$$

$$i^l\left(\frac{\pi}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}} l!\sum_{r=0}^{[\frac{l}{2}]}\frac{\delta^{-\frac{l}{2}+r}}{r!}\sum_{u=0}^{[\frac{l-2r}{2}]}\frac{(-1)^u\delta^u P_x^{l-2r-2u}}{u!(l-2r-2u)!} S\cdot S^{2l-4r-2u} e^{\frac{-P_x^2S^2}{4\delta}} =$$

$$i^l\left(\frac{\pi}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}} l!\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta}}\right)^{-l}\sum_{r=0}^{[\frac{l}{2}]}\frac{\delta^r}{r!}\sum_{u=0}^{[\frac{l-2r}{2}]}\frac{(-1)^u\delta^u P_x^{l-2r-2u}}{u!(l-2r-2u)!} S\cdot S^{2(l-2r-u)} e^{\frac{-P_x^2S^2}{4\delta}}$$

同样可以求得 I_y、I_z 的表示式，最后得

$$I = (-1)^l\frac{4\pi^3}{\beta}\sum_{r=0}^{[\frac{l}{2}]}\frac{\delta^r}{r!}\sum_{u=0}^{[\frac{l-2r}{2}]}\frac{(-1)^u\delta^u P_x^{l-2r-2u}}{u!(l-2r-2u)!}\cdot l!\cdot$$

$$(-1)^m\sum_{s=0}^{[\frac{m}{2}]}\frac{\delta^u}{s!}\sum_{v=0}^{[\frac{m-2s}{2}]}\frac{(-1)^v\delta^u P_y^{m-2s-2v}}{v!(m-2s-2v)!}\cdot m!\cdot$$

$$(-1)^n\sum_{t=0}^{[\frac{n}{2}]}\frac{\delta^w}{t!}\sum_{w=0}^{[\frac{n-2t}{2}]}\frac{(-1)^w\delta^w P_z^{n-2t-2w}}{w!(n-2t-2w)!}\cdot n!\cdot$$

$$\int_0^1 S^{2[(l+m+n)-2(r+s+t)-(u+v+w)]} e^{-\frac{P^2S^2}{4\delta}}\,dS \qquad (9.4.16)$$

令

$$G_x(i) = \sum_{l=0}^{l_1+l_2}\sum_{r=0}^{[\frac{l}{2}]}\sum_{u=0}^{[\frac{l-2r}{2}]}\frac{(-1)^{l+u}l!f_l(l_1,l_2,\vec{AP}_x,\vec{BP}_x)P_x^{l-2r-2u}}{r!u!(l-2r-2u)!}\delta^{r+u}$$

$$(l-2r-u=i)$$

$$G_y(j) = \sum_{m=0}^{m_1+m_2}\sum_{s=0}^{[\frac{m}{2}]}\sum_{v=0}^{[\frac{m-2s}{2}]}\frac{(-1)^{m+v}m!f_m(m_1,m_2,\vec{AP}_y,\vec{BP}_y)P_y^{m-2s-2v}}{s!v!(m-2s-2v)!}\delta^{s+v}$$

$$(m-2s-v=j)$$

$$G_z(k) = \sum_{n=0}^{n_1+n_2}\sum_{t=0}^{[\frac{n}{2}]}\sum_{w=0}^{[\frac{n-2t}{2}]}\frac{(-1)^{n+w}n!f_n(n_1,n_2,\vec{AP}_z,\vec{BP}_z)P_z^{n-2t-2w}}{t!w!(n-2t-2w)!}\delta^{t+w}$$

$$(n-2t-w=k)$$

$$F_\nu\left(\frac{P^2}{4\delta}\right)=\int_0^1 S^{2\nu}\mathrm{e}^{-P^2S^2/4\delta}\mathrm{d}S$$

$$\nu=(l+m+n)-2(r+s+t)-(u+v+w)$$

于是核吸引积分可写为

$$\mathrm{NAI}=N_AN_B\frac{2\pi}{\beta}\mathrm{e}^{-\alpha_1\alpha_2\frac{\overrightarrow{AB}^2}{\beta}}\sum_{i=0}^{l_1+l_2}\sum_{j=0}^{m_1+m_2}\sum_{k=0}^{n_1+n_2}G_x(i)G_y(j)G_z(k)F_\nu\left(\frac{P^2}{4\delta}\right)\tag{9.4.17}$$

若只考虑 s、p、d 轨道，即 l_1 与 l_2 的取值为 0,1,2，则 $l_1+l_2\leqslant 4$、$i=l-2r-u=0,1,2,3,4$。现具体计算几个 $G_x(0)$ 值。由于 l、r、u、i 的相互制约关系，若要求 $i=0$，则 l 的取值是要受到限制的，因为

$$i=l-2r-u$$

$$l:0\rightarrow l_1+l_2$$

$$r:0\rightarrow\left[\frac{l}{2}\right]$$

$$u:0\rightarrow\left[\frac{l-2r}{2}\right]$$

当 l 取某一数值时，r 和 u 就要受到限制，而只能取某些固定的值，从而也就决定了 i 的取值（表 9.3）。

表 9.3　l、r、u、i 的关系

l	r	u	i
0	0	0	0
1	0	0	1
2	0	0	2
2	1	0	0
3	0	1	2
3	1	0	1
4	0	0	4
4	1	1	1
4	2	0	0

可见，并不是所有的取值都能符合 $i=0$ 的要求。下面以 $l_1+l_2=2$、$l_1=l_2$ 为例，计算 $G_x(0)$。当 $l=0$、$r=0$、$u=0$、$i=0$ 时

$$G'_x(0)=(-1)^0\frac{0!f_0(1,1,\overrightarrow{AP}_x,\overrightarrow{BP}_x)P_x^0}{0!0!(0-2\times0-0)!}\delta^{0+0}=$$

$$f_0(1,1,a,b)=ab$$

当 $l=1$ 时，没有符合 $i=0$ 的项。

当 $l=2$ 时，$r=1$，$u=0$，$i=0$

$$G''_x(0) = (-1)^2 \frac{2! f_2(1,1,\overrightarrow{AP}_x, \overrightarrow{BP}_x) P_x^0}{1!0!(2-2\times 1-0)!}\delta^{1+0} =$$

$$2f_2(1,1,a,b)\delta = 2\delta = 1/2\beta$$

$$G_x(0) = G'_x(0) + G''_x(0) = ab + \frac{1}{2\beta}$$

我们把 $G_x(i)$ 称为辅助函数。用上述方法可以计算一些较简单的表示 $G_x(i)$ 的式子，同样可用以表示 $G_y(j)$ 和 $G_z(k)$。表 9.4 列出了 $l_1 + l_2 = 0,1,2,3,4$ 时的 $G_x(i)$ 表示式。运用这些式子，就可以使这步计算大为简化，也便于计算机程序化。这里 a 代表$\overrightarrow{AP}_x$，b 代表$\overrightarrow{BP}_x$，c 代表$\overrightarrow{CP}_x$。(欲求 $G_y(j)$ 只需将 l_1 和 l_2 换做 m_1 和 m_2，P_x 换做P_y；欲求 $G_z(k)$ 只需将 l_1 和 l_2 换做 n_1 和 n_2，P_x 换做P_z)

表 9.4　核吸引积分中的 $G_x(i)$

$l_1 + l_2$	$G_x(i)$
0	$G_x(0) = 1$
1	$G_x(0) = a$
	$G_x(1) = -c$
2　$l_1 = l_2$:	$G_x(0) = ab + 1/2\beta$
	$G_x(1) = -(a+b)c - 1/2\beta$
	$G_x(2) = c^2$
$l_1 > l_2$:	$G_x(0) = a^2 + 1/2\beta$
	$G_x(1) = -2ac - 1/2\beta$
	$G_x(2) = c^2$
3	$G_x(0) = a^2 b + (2a+b) + 1/2\beta$
	$G_x(1) = -(a^2+2ab)c - (2a+b+3c)/2\beta$
	$G_x(2) = (2a+b)c^2 + 3c/2\beta$
	$G_x(3) = -c^3$
4	$G_x(0) = a^2 b^2 + (a^2 + 4ab + b^2)/2\beta + 0.75/\beta^2$
	$G_x(1) = -2(a^2 b + ab^2)c - (a^2 - 4ab + b^2)/2\beta - 3(a+b)c/\beta - 1.5/\beta^2$
	$G_x(2) = (a^2 + 4ab + b^2)c^2 + 3c^2/\beta + 3(a+b)c/\beta + 0.75/\beta^2$
	$G_x(3) = -(2a+2b)c^3 - 3c^2/\beta$
	$G_x(4) = c^4$

5. 电子排斥积分(ERI)

$$\mathrm{ERI} = N_A N_B N_C N_D \int x_{A_1}^{l_1} y_{A_1}^{m_1} z_{A_1}^{n_1} e^{-a_1 r_{A_1}^2} x_{B_1}^{l_2} y_{B_1}^{m_2} z_{B_1}^{n_2} e^{-a_2 r_{B_1}^2} \cdot$$

$$\frac{1}{r_{12}} \cdot x_{C_2}^{l_3} y_{C_2}^{m_3} z_{C_2}^{n_3} e^{-a_3 r_{C_2}^2} x_{D_2}^{l_4} y_{D_2}^{m_4} z_{D_2}^{n_4} e^{-a_4 r_{D_2}^2} d\tau_1 d\tau_2$$

这里 r_{12} 是两个电子之间的距离；A、B、C、D 是四个高斯函数的中心。这个积分的处理类似于核吸引积分。利用高斯函数的性质，可以把四个中心(A,B,C,D) 化为两个中心(P,Q)。令

$$\beta_1 = \alpha_1 + \alpha_2 \qquad \beta_2 = \alpha_3 + \alpha_4 \tag{9.4.18}$$

于是

$$\begin{aligned}\mathrm{ERI} = {} & N_A N_B N_C N_D \mathrm{e}^{-\alpha_1\alpha_2\overrightarrow{AB}^2/\beta_1} \cdot \mathrm{e}^{-\alpha_3\alpha_4\overrightarrow{CD}^2/\beta_2} \cdot \\ & \sum_{g_1 j_1 k_1} f_{g_1}(l_1 l_2\ \overrightarrow{PA}_x \overrightarrow{PB}_x) f_{j_1}(m_1 m_2\ \overrightarrow{PA}_y \overrightarrow{PB}_y) f_{k_1}(n_1 n_2\ \overrightarrow{PA}_z \overrightarrow{PB}_z) \cdot \\ & \sum_{g_2 j_2 k_2} f_{g_2}(l_3 l_4\ \overrightarrow{QC}_x \overrightarrow{QD}_x) f_{j_2}(m_3 m_4\ \overrightarrow{QC}_y \overrightarrow{QD}_y) f_{k_2}(n_3 n_4\ \overrightarrow{QC}_z \overrightarrow{QD}_z) \\ & \int x_{P_1}^{g_1} y_{P_1}^{j_1} z_{P_1}^{k_1} \mathrm{e}^{-\beta_1 r_{P_1}^2} \frac{1}{r_{12}} x_{Q_2}^{g_2} y_{Q_2}^{j_2} z_{Q_2}^{k_2} \mathrm{e}^{-\beta_2 r_{Q_2}^2} \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2\end{aligned} \tag{9.4.19}$$

关于$\frac{1}{r_{12}}$的展开式，由于

$$r_{12} = \overrightarrow{PQ} + r_{Q2} - r_{P1} \tag{9.4.20}$$

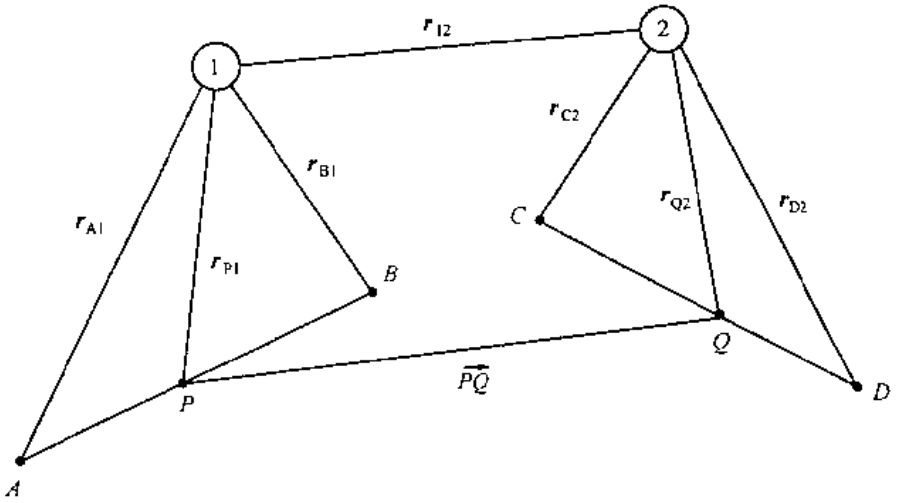


图9.3　电子间排斥作用示意图

所以

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{2\pi^2}\int \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\cdot(\overrightarrow{PQ}+r_{Q2}-r_{P1})}}{k^2}\mathrm{d}\boldsymbol{k} = \frac{1}{2\pi^2}\int \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\cdot\overrightarrow{PQ}}}{k^2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\cdot r_{Q2}} \cdot \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k\cdot r_{P1}}\mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{9.4.21}$$

现令

$$B = \mathrm{e}^{-\alpha_1\alpha_2\overrightarrow{AB}^2/\beta_1}\mathrm{e}^{-\alpha_3\alpha_4\overrightarrow{CD}^2/\beta_2} N_A N_B N_C N_D \tag{9.4.22}$$

于是

$$\begin{aligned}\mathrm{ERI} = {} & \frac{1}{2\pi} B \int \mathrm{e}^{\mathrm{i}k\cdot\overrightarrow{PQ}} \cdot \frac{1}{k^2}\mathrm{d}k \{ \sum_{g_1 j_1 k_1} f_{g_1} f_{j_1} f_{k1} \int x_{P_1}^{g_1} y_{P_1}^{j_1} z_{P_1}^{k_1} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr_{P1}}\mathrm{d}r_{P1} \\ & \sum_{g_2 j_2 k_2} f_{g_2} f_{j_2} f_{k_2} \int x_{Q_2}^{g_2} y_{Q_2}^{j_2} z_{Q_2}^{k_2} \mathrm{e}^{-\beta^2 Q_2} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kr_{Q_2}}\mathrm{d}r_{Q_2} \}\end{aligned} \tag{9.4.23}$$

上式包含具有下列形式的 x 分量的积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_x\cdot x_{Q_2}} x_{Q_2}^{g_2} \mathrm{e}^{-\beta_2 x_{Q_2}^2}\mathrm{d}x_{Q_2}$$

它可以写成

$$(-1)^{g_2+1}\int_{-\infty}^{\infty}e^{ik_x(-x_{Q_2})}(-x_{Q_2})^{g_2}e^{-\beta_2(-x_{Q_2}^2)^2}d(-x_{Q_2})=$$

$$(-1)^{g_2+1+1}\int_{\infty}^{-\infty}e^{ik_x(-x_{Q_2})}(-x_{Q_2})^{g_2}e^{-\beta_2(-x_{Q_2}^2)^2}d(-x_{Q_2})=$$

$$(-1)^{g_2}\int_{-\infty}^{\infty}e^{ik_x x_{Q_2}}x_{Q_2}^{g_2}e^{-\beta_2 x_{Q_2}^2}dx_{Q_2} \tag{9.4.24}$$

类似的积分都可以作这样的变换,然后可进行 Gauss 变换,例如

$$\int e^{-ik_x x_{P_1}}x_{P_1}^{g_1}e^{-\beta_1 x_{P_1}^2}dx_{P_1}=(-1)^{g_1}\int e^{ik_1 x_{P_1}}x_{P_1}^{g_1}e^{-\beta_1 x_{P_1}^2}dx_{P_1}=$$

$$(-1)^{g_1}i^{g_1}\left(\frac{\pi}{\beta_1}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_1}}\right)^{g_1}H_{g_1}\left(\frac{k_x}{2\sqrt{\beta_1}}\right)e^{-\frac{k_x^2}{4\beta_1}} \tag{9.4.25}$$

同理对于 y、z 分量的相应的积分进行上述变换,然后代入式(9.4.23),即得

$$\begin{aligned}ERI=&\frac{1}{2\pi^2}B\left(\frac{\pi}{\sqrt{\beta_1\beta_2}}\right)^3\int\frac{e^{ik\overrightarrow{PQ}}}{k^2}dk\Big\{\Big[\sum_{g_1g_2}f_{g_1}f_{g_2}\cdot\\&(-1)^{g_1}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_1}}\right)^{g_1}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_2}}\right)^{g_2}(i)^{g_1+g_2}H_{g_1}\left(\frac{k_x}{2\sqrt{\beta_1}}\right)H_{g_2}\left(\frac{k_x}{2\sqrt{\beta_2}}\right)\cdot\\&e^{-\frac{k_x^2}{4\beta_1}}e^{-\frac{k_x^2}{4\beta_2}}\Big]\Big[\sum_{j_1j_2}f_{j_1}f_{j_2}(-1)^{j_1}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_1}}\right)^{j_1}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_2}}\right)^{j_2}(i)^{j_1+j_2}\cdot\\&H_{j_1}\left(\frac{k_y}{2\sqrt{\beta_1}}\right)H_{j_2}\left(\frac{k_x}{2\sqrt{\beta_2}}\right)e^{-\frac{k_y^2}{4\beta_1}}e^{-\frac{k_y^2}{4\beta_2}}\Big]\cdot\\&\Big[\sum_{k_1k_2}f_{k_1}f_{k_2}(-1)^{k_1}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_1}}\right)^{k_1}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_2}}\right)^{k_2}(i)^{k_1+k_2}\cdot\\&H_{k_1}\left(\frac{k_z}{2\sqrt{\beta_1}}\right)H_{k_2}\left(\frac{k_z}{2\sqrt{\beta_2}}\right)e^{-\frac{k_z^2}{4\beta_1}}e^{-\frac{k_z^2}{4\beta_2}}\Big]\Big\}\end{aligned} \tag{9.4.26}$$

上式中包含下列一些因子,可以合并

$$e^{-\frac{k_x^2}{4\beta_1}}e^{-\frac{k_x^2}{4\beta_2}}e^{-\frac{k_y^2}{4\beta_1}}e^{-\frac{k_y^2}{4\beta_2}}e^{-\frac{k_z^2}{4\beta_1}}e^{-\frac{k_z^2}{4\beta_2}}=e^{-\left(\frac{1}{4\beta_1}+\frac{1}{4\beta_2}\right)k^2} \tag{9.4.27}$$

令

$$\delta=\frac{1}{4\beta_1}+\frac{1}{4\beta_2} \tag{9.4.28}$$

利用公式

$$e^{-\delta k^2}=2\delta k^2\int_0^1 S^{-3}e^{-\delta k^2/S^2}dS \tag{9.4.29}$$

$$H_{g_1}\left(\frac{k_x}{2\sqrt{\beta_1}}\right)=g_1!\sum_{r=0}^{\left[\frac{g_1}{2}\right]}\frac{(-1)^\beta}{\beta!}\frac{\left(\frac{k_x}{2\sqrt{\beta_1}}\right)^{g_1-2r}}{(g_1-2r)!} \tag{9.4.30}$$

将这些关系用于式(9.4.26),即得

$$ERI=B\delta\pi\left(\frac{1}{\beta_1\beta_2}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^1 S^{-3}\Big[\int e^{-\delta k_x^2/S^2}\sum_{g_1}\sum_{g_2}\sum_{r_1}\sum_{r_2}f_{g_1}f_{g_2}\cdot$$

$$(-1)^{g_1}(\mathrm{i})^{g_1+g_2}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_1}}\right)^{g_1}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_2}}\right)^{g_2} g_1!\frac{(-1)^{r_1}k_x^{g_1-2r_1}}{r_1!(g_1-2r_1)!}\cdot$$

$$g_2!\frac{(-1)^{r_2}k_x^{g_2-2r_2}}{r_2!(g_2-2r_2)!}\left(\frac{1}{\sqrt{\beta_1}}\right)^{g_1-2r_1}\left(\frac{1}{\sqrt{\beta_2}}\right)^{g_2-2r_2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_x\overrightarrow{PQ}_x}\mathrm{d}k_x]\cdot$$

$$[\int \mathrm{e}^{-\delta k_y^2/S^2}\sum_{j_1}\sum_{j_2}\sum_{s_1}\sum_{s_2} f_{j_1}f_{j_2}(-1)^{j_1}(\mathrm{i})^{j_1+j_2}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_1}}\right)^{j_1}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_2}}\right)^{j_2} j_1!\frac{(-1)^{s_1}k_y^{j_1-2s_1}}{s_1!(j_1-2s_1)!}\cdot$$

$$j_2!\frac{(-1)^{s_2}k_y^{j_2-2s_2}}{s_2!(j_2-2s_2)!}\left(\frac{1}{\sqrt{\beta_1}}\right)^{j_1-2s_1}\left(\frac{1}{\sqrt{\beta_2}}\right)^{j_2-2s_2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_y\overrightarrow{PQ}_y}\mathrm{d}k_y]\cdot$$

$$[\int \mathrm{e}^{-\delta k_z^2/S^2}\sum_{k_1}\sum_{k_2}\sum_{t_1}\sum_{t_2} f_{k_1}f_{k_2}(-1)^{k_1}(\mathrm{i})^{k_1+k_2}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_1}}\right)^{k_1}\left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_2}}\right)^{k_2} k_1!\frac{(-1)^{t_1}k_z^{k_1-2t_1}}{t_1!(k_1-2t_1)!}\cdot$$

$$k_2!\frac{(-1)^{t_2}k_z^{k_2-2t_2}}{t_2!(k_2-2t_2)!}\left(\frac{1}{\sqrt{\beta_1}}\right)^{k_1-2t_1}\left(\frac{1}{\sqrt{\beta_2}}\right)^{k_2-2t_2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_z\overrightarrow{PQ}_z}\mathrm{d}k_z]\mathrm{d}S \tag{9.4.31}$$

现在对 k 变量进行第二次高斯变换

$$\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}k_x\overrightarrow{PQ}_x}kx^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)}\mathrm{e}^{-\delta k_x^2/S^2}\mathrm{d}k_x =$$

$$(\mathrm{i})^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)}\left(\frac{S^2\pi}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{S}{2\sqrt{\delta}}\right)^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)}\mathrm{H}_{g_1+g_2-2(r_1+r_2)}\left(\frac{S\overrightarrow{PQ}_x}{2\sqrt{\delta}}\right)\mathrm{e}^{-S^2PQ_x^2/4\delta} \tag{9.4.32}$$

代入式(9.4.31),并注意

$$(\mathrm{i})^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)}(-1)^{g_1}(\mathrm{i})^{g_1+g_2}(-1)^{r_1+r_2} = (-1)^{g_2}$$

即得

$$\mathrm{ERI} = B\delta\left(\frac{1}{\beta_1\beta_2}\right)^{3/2}\left(\frac{\pi}{\delta}\right)^{3/2}(S^2)^{3/2}S^{-3}\int[\sum_{g_1g_2}\sum_{r_1r_2} f_{g_1}f_{g_2}\cdot$$

$$(-1)^{g_2}\left(\frac{1}{2}\right)^{g_1+g_2}\left(\frac{1}{\beta_1}\right)^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)}\frac{g_1!}{r_1!(g_1-2r_1)!}\frac{g_2!}{r_2!(g_2-2r_2)!}\cdot$$

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)}\left(\frac{1}{\sqrt{\delta}}\right)^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)}S^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)}\mathrm{H}_{g_1+g_2-2(r_1+r_2)}\cdot$$

$$\left(\frac{S\overrightarrow{PQ}_x}{2\sqrt{\delta}}\right)\mathrm{e}^{-S^2PQ_x^2/4\delta}][\cdots][\cdots]\mathrm{d}S \tag{9.4.33}$$

后面两个括号中表示 y 分量和 z 分量的部分,只要将第一个括号中的 g 换成 j,r 换成 s,x 换成 y,即可写出第二个括号中的式子;若把 g 换成 k,r 换成 t,x 换成 z,即可写出第三个括号中的式子。

下面再利用厄米特展开式

$$\mathrm{H}_{g_1+g_2-2(r_1+r_2)}\left(\frac{S\overrightarrow{PQ}_x}{2\sqrt{\delta}}\right) = [g_1+g_2-2(r_1+r_2)]!\sum_{u}^{[g_1+g_2-2(r_1+r_2)]/2}\frac{(-1)^u}{u!}\cdot$$

$$\frac{\left(\frac{S\overrightarrow{PQ}_x}{2\sqrt{\delta}}\right)^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)-2u}}{[g_1+g_2-2(r_1+r_2)-2u]!} \tag{9.4.34}$$

代入式(9.4.33)

$$\mathrm{ERI} = B\pi^2\left(\frac{1}{\beta_1\beta_2}\right)^{3/2}\left(\frac{\pi}{\delta}\right)^{1/2}\int[\sum_{g_1g_2}\sum_{r_1r_2}\sum_{u}f_{g_1}f_{g_2}(-1)^{g_2}\cdot$$

$$\left(\frac{1}{4\beta_1}\right)^{g_1-r_1}\left(\frac{1}{4\beta_2}\right)^{g_2-r_2}\frac{g_1!g_2!}{r_1!r_2!(g_1-2r_1)!(g_2-2r_2)!}\left(\frac{1}{\sqrt{\delta}}\right)^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)}\cdot$$

$$\frac{g_1+g_2-2(r_1+r_2)!(-1)^u}{u![g_1+g_2-2(r_1+r_2)-2u]!}\left(\frac{S\vec{PQ}_x}{\sqrt{\delta}}\right)^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)-2u}\cdot$$

$$S^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)}\mathrm{e}^{-S^2\vec{PQ}^2/4\delta}][\cdots][\cdots]\mathrm{d}S \tag{9.4.35}$$

合并含 S 的所有因子，并化简，整理即得

$$\mathrm{ERI} = B\frac{\pi^2}{\beta_1\beta_2}\left(\frac{\pi}{\beta_1+\beta_2}\right)^{\frac{1}{2}}[\sum_{g_1g_2}\sum_{r_1r_2}\sum_{u}f_{g_1}f_{g_2}(-1)^{g_2}\left(\frac{1}{4\beta_1}\right)^{g_1-r_1}\cdot$$

$$\left(\frac{1}{4\beta_2}\right)^{g_2-r_2}\frac{g_1!g_2!}{r_1!r_2!(g_1-2r_1)!(g_2-2r_2)!}\frac{[g_1+g_2-2(r_1+r_2)]!(-1)^u}{u![g_1+g_2-2(r_1+r_2)-2u]!}\cdot$$

$$\left(\frac{\vec{PQ}_x}{\delta}\right)^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)-2u}][\cdots][\cdots]\int_0^1 S^{2\nu}\mathrm{e}^{-tS^2}\mathrm{d}S \tag{9.4.36}$$

其中 $\nu = (g_1+g_2+j_1+j_2+k_1+k_2)-2(r_1+r_2+s_1+s_2+t_1+t_2)-(u+v+w)$

$$t = \vec{PQ}^2/4\delta$$

这里 v、w 分别为 y 分量和 z 分量的第二次厄米特展开式中的求和指标。

9.5 半经验自洽场分子轨道法

对于较复杂的多原子分子，为了简化计算，可以采取各种近似方法进行处理。第四章曾介绍过的 EHMO 法即是其中的一种。本节主要介绍 CNDO(全略微分重叠) 法和 INDO(中等忽略微分重叠) 法。它们是以不同的近似程度来求解罗汤方程的方法。

罗汤方程的求解中最繁琐的部分是大量的库仑积分$(\mu\nu \mid \lambda\sigma)$和交换积分$(\mu\sigma \mid \lambda\nu)$的计算。当 μ、ν、λ、σ 互不相同，即四个原子轨道分别属于四个不同的原子时，它们都是四中心积分，算起来很麻烦。而计算表明这样的积分实际上都很小。因此波普尔(Pople) 认为可以引进这样的近似，即假设两个原子轨道在空间任何地方都不重叠。这样，若 ϕ_μ 和 ϕ_ν 是两个不同的原子轨道，则对于所有的体积元 $\mathrm{d}\tau$，有

$$\phi_\mu^*\phi_\nu\mathrm{d}\tau = 0 \tag{9.5.1}$$

按此假设，显然积分$(\mu\nu \mid \lambda\sigma)$除了当 $\mu=\nu, \lambda=\sigma$ 以外均等于零，即

$$(\mu\nu \mid \lambda\sigma) \approx (\mu\mu \mid \lambda\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma} \tag{9.5.2}$$

这样，三中心积分和四中心积分都没有了，只有双中心积分$(\mu\mu \mid \lambda\lambda)$和单中心积分$(\mu\mu \mid \mu\mu)$，计算就方便多了。

显然，若假设式(9.5.1) 成立，则 ϕ_μ 与 ϕ_ν 之间的重叠积分必定为零，即

$$S_{\mu\nu} = \int\phi_\mu^*\phi_\nu\mathrm{d}\tau = 0 \qquad \text{若 } \mu \neq \nu \tag{9.5.3}$$

因为其中的被积函数处处为零。但是反过来，若式(9.5.3) 成立，式(9.5.1) 却不一定成立。

因为即使被积函数 $\phi_\mu^* \phi_\nu d\tau$ 并不是处处为零，积分 $S_{\mu\nu}$ 仍有可能为零，只要 ϕ_μ 和 ϕ_ν 之间正的重叠区域和负的重叠区域恰好抵消。这里用式(9.5.1)，称为忽略微分重叠(neglecting differential overlap，简称 NDO) 近似或零微分重叠(zero differential overlap，简称 ZDO) 近似。

在 NDO 近似下，罗汤方程中的矩阵元 $F_{\mu\nu}$(9.1.3) 就可以得到如下的简化

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_\lambda P_{\lambda\lambda}[(\mu\mu \mid \lambda\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda \mid \lambda\mu)] =$$

$$H_{\mu\mu} + \sum_\lambda P_{\lambda\lambda}(\mu\mu \mid \lambda\lambda) - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}(\mu\mu \mid \mu\mu) \tag{9.5.4}$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}(\mu\mu \mid \nu\nu) \qquad \mu \neq \nu \tag{9.5.5}$$

这样就大大简化了计算，因为全部的三中心和四中心积分都不用计算了。

在上述的 NDO 近似方法中，还有各种不同等级的近似。下面介绍 CNDO、NDDO 和 INDO 方法的基本知识。

1. CNDO 法，即全略微分重叠法(complete neglect of differential overlap method)

CNDO 方法的出发点是对所有不同原子轨道的乘积运用忽略微分重叠近似，并引入价基集合的自洽场分子轨道理论。方法摘要如下：

(1) 在罗汤方程(8.4.14) 和(8.4.20) 中，使用价基集合，并忽略所有的重叠积分 $S_{\mu\nu}$(当 $\mu \neq \nu$ 时)。(当 ϕ_μ 和 ϕ_ν 是同一原子的两个不同的价轨道时，由于原子轨道的正交归一性 $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$)

(2) 忽略所有的双电子排斥积分中的微分重叠，并进一步假定，剩下非零的双电子排斥积分 $(\mu\mu \mid \lambda\lambda)$ 的假只与 ϕ_μ 所属的原子 A 和 ϕ_λ 所属的原子 B 有关，面与轨道的实际类型无关。即不论 ϕ_μ 是原子 A 的哪一个轨道，也不论 ϕ_λ 是原于 B 的哪一个轨道，它们之间的双电子排斥积分都有相同的假 r_{AB}

$$(\mu\mu \mid \lambda\lambda) = r_{AB} \qquad \begin{cases} \mu \text{ 属于 A} \\ \lambda \text{ 属于 B} \end{cases} \tag{9.5.6}$$

$$(\mu\mu \mid \mu\mu) = r_{AA} \qquad (\mu \text{ 属于 A}) \tag{9.5.7}$$

这样就为每一对原子或每个原子(注意：不是每对原子轨道或每个原子轨道) 引进一个单一的排斥积分。r_{AB} 是原子 A 上的一个价电子和原子 B 上的一个价电子的平均排斥能，r_{AA} 是原子 A 上的两个价电子间的平均排斥能。在 CNDO 法中，r_{AB} 和 r_{AA} 都用每个原子的恰能级上的 s 型斯雷特轨道计算。具体算出这些单中心和双中心的排斥积分是 CNDO 法中最复杂的一步。

按上述方法处理排斥积分，罗汤方程的矩阵元就可以改写如下，非对角元 $F_{\mu\nu}$ 为

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} r_{AB} \tag{9.5.8}$$

若 ϕ_μ 与 ϕ_ν 同属于一个原子 A，则式中 r_{AB} 要用 r_{AA} 代替。对角元 $F_{\mu\mu}$ 为

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_B P_{BB} r_{AB} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} r_{AA} \tag{9.5.9}$$

式中 P_{BB} 是 B 的价电子总密度，即

$$P_{BB} = \sum_{\lambda}^{B} P_{\lambda\lambda} \tag{9.5.10}$$

从而式(9.5.9) 进一步可写成

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + P_{AA} r_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB} r_{AB} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} r_{AA} \tag{9.5.11}$$

式中

$$P_{AA} = \sum_{\mu}^{A} P_{\mu\mu} \tag{9.5.12}$$

(3) 实非对角元 $H_{\mu\nu}$ 被假定与重叠积分 $S_{\mu\nu}$ 成比例[慕利肯(Mulliken) 近似]。

$$H_{\mu\nu} = \beta^0_{AB} S_{\mu\nu} \qquad \begin{pmatrix} \phi_\mu \text{ 属于原子 A} \\ \phi_\nu \text{ 属于原子 B} \end{pmatrix} \tag{9.5.13}$$

比例常数 β^0_{AB} 选择得只与原子 A 和 B 的本性有关，它可以从一组经验常数 β^0_X 来计算

$$\beta^0_{AB} = \frac{1}{2} K(\beta^0_A + \beta^0_B) \tag{9.5.14}$$

β^0_X 称为 Pople 键合参数，见表 9.5。对于第一、二两个周期的元素，K 值取为 1。

表 9.5 CNDO 法中所用的 Pople 键合参数

元素	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$-\beta^0_X$/eV	9	9	13	17	21	25	31	39

如果 ϕ_μ 和 ϕ_ν 属于同一原子，由于原子轨道的正交性，所以 $S_{\mu\nu} = 0$，故有

$$H_{\mu\nu} = 0 \tag{9.5.15}$$

(4) 实对角元 $H_{\mu\mu}$ 在 CNDO/2 中是将其分为单中心项和一些双中心项之和

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{B \neq A} - Z_B r_{AB} \quad (\phi_\mu \text{ 属于原子 A}) \tag{9.5.16}$$

其中单中心项 $U_{\mu\mu}$ 是在 ϕ_μ(属于原子 A) 的一个价电子的动能和受 A 原子实的吸引能。求和项内的各个双中心项是这个电子受到其余原子实(除 A 以外) 的吸引能，Z_B 是原子 B 的实电荷。

CNDO/2 进一步把 $U_{\mu\mu}$ 近似为

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_\mu - A_\mu) - (Z_A - \frac{1}{2}) r_{AA} \quad (\phi_\mu \text{ 属于原子 A}) \tag{9.5.17}$$

式中 I_μ 和 A_μ 分别是属于原子 A 的轨道 ϕ_μ 的电离势和电子亲合能(表 9.6)，Z_A 是原子 A 的实电荷。

表 9.6 CNDO/2 中计算 $U_{\mu\mu}$ 的量 $-\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu)$ (eV)

	H	Li	Be	B	C	N	O	F
2s	7.176	3.106	5.946	9.594	14.051	19.316	25.390	32.272
2p	—	1.258	2.563	4.001	5.572	7.257	9.111	11.080

(5) 把近似式(9.5.13)、(9.5.15)、(9.5.16)代入式(9.5.8)和式(9.5.11)得 $F_{\mu\nu}$ 和 $F_{\mu\mu}$ 的表示式

$$F_{\mu\nu} = \beta^0_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} r_{AB} \qquad \begin{pmatrix} \phi_\mu \text{ 属于原子 A} \\ \phi_\nu \text{ 属于原子 B} \end{pmatrix} \tag{9.5.18}$$

当 ϕ_μ 和 ϕ_ν 属于同一原子 A 时，则 $S_{\mu\nu} = 0$，$r_{AB} = r_{AA}$，即

$$F^A_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} r_{AA} + P_{AA} r_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) r_{AB} \tag{9.5.19}$$

再将 $U_{\mu\mu}$ 的近似式(9.5.17)代入式(9.5.19)，得

$$F^A_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)] r_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) r_{AB} \tag{9.5.20}$$

当分子中所有的原子均为中性且原子轨道 ϕ_μ 包含一个电子的情况下，$P_{BB} = Z_B$，$P_{\mu\mu} = 1$，故上式简化为

$$F^A_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_r + A_r) \tag{9.5.21}$$

这表明了 $F_{\mu\mu}$ 和元素 A 的慕利肯(Mulliken)的电负性 $\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu)$ 的关系。

CNDO/2 的计算步骤如下：

(1) 用斯雷特轨道计算所有的重叠积分 $S_{\mu\nu}$ 和双电子排斥积分 r_{AB} 和 r_{AA}。

(2) 用(9.5.13) ~ (9.5.17)各式计算出所有的实矩阵元 $H_{\mu\nu}$。

(3) 用(1)、(2)的结果和猜测的一组分子轨道系数(可按休克尔方法求出)，再按式(9.5.9)和式(9.5.11)作出所有的矩阵元 $F_{\mu\nu}$，用忽略重叠积分的罗汤方程进行迭代计算直到分子轨道的系数(或能量值)自洽为止。

2. NDDO 法，即忽略双原子微分重叠法(negleit of diatomic differential overlap method)

NDDO 方法对于涉及同一原子的各对轨道重叠的排斥积分全部予以保留，只有当 ϕ_μ 和 ϕ_ν 是属于不同原子的原子轨道时才使用NDO近似[式(9.5.1)]。这样最多还是出现双中心积分。显然这比全略微分重叠的近似程度要好，但是所保留的单中心和双中心积分数目仍然很多，因而此方法难以过渡到半经验水平上去。

3. INDO 法，即中间忽略(间略)微分重叠法(intermediate neglect of differntial overlap method)

INDO 方法的近似程度在 CNDO 和 NDDO 之间，其特点是只保留单中心积分中同一原子上的各对轨道的微分重叠。或者说，它只是对单中心积分不作近似，其余部分都和 CNDO 一样，因此增加的计算工作量是很少的。

INDO 和 NDDO 的区别是对积分$(\mu\nu \mid \lambda\sigma)$，当 μ、ν 属于 A 而 λ、σ 属于 B(但 $\mu \neq \nu$，$\lambda \neq \sigma$)时，NDDO 予以保留，INDO 则予以忽略。因为这个积分是涉及同一原子的各对轨道重叠的排斥积分，但不是单中心积分。

附录Ⅰ　矩阵代数

1.矩阵的定义

由 $m \times n$ 个数按一定次序排列成的 m 行 n 列的表

$$\boldsymbol{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix}$$

叫做矩阵。矩阵中包含的数称为矩阵的元素，或简称矩阵元。第 i 行第 j 列的矩阵元以 a_{ij} 表示。

一般的矩阵是长方形的，即行数和列数可以不相等。而行数和列数相等的矩阵称为方阵，其行数(或列数) 称为它的阶数，例如

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

称为 n 阶方阵。由一行元素组成的矩阵叫做单行矩阵或行矩阵。例如

$$\boldsymbol{A} = \begin{bmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \end{bmatrix}$$

由一列元素组成的矩阵叫单列矩阵或列矩阵。例如

$$\boldsymbol{A} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix}$$

在量子力学的表象理论中，通常只涉及方阵、行矩阵和列矩阵。

2.矩阵的运算规则

(1) 两个矩阵相等：若 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 两个矩阵，它们的所有矩阵元对应相等，即

$$A_{ij} = B_{ij} \qquad i = 1,2,3,\cdots; j = 1,2,3,\cdots$$

则 $\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 两个矩阵相等。

(2) 矩阵的加(减) 法：若 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 两个矩阵的行数与列数分别相同，则它们可以相加(减) 而成另一矩阵 $\boldsymbol{C}$，$\boldsymbol{C}$ 的矩阵元就是 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 相应矩阵元的和(差)。

$$C_{ij} = A_{ij} \pm B_{ij} \qquad i = 1,2,\cdots; j = 1,2,\cdots$$

矩阵的加(减) 法满足交换律

$$\boldsymbol{A} \pm \boldsymbol{B} = \boldsymbol{B} \pm \boldsymbol{A}$$

及结合律

$$\boldsymbol{A} \pm \boldsymbol{B} \pm \boldsymbol{C} = (\boldsymbol{A} \pm \boldsymbol{B}) \pm \boldsymbol{C}$$

(3) 数与矩阵的乘积:以一个数 k 乘矩阵 $\boldsymbol{A}$,所得矩阵 $\boldsymbol{B}$ 的矩阵元等于以 k 乘 $\boldsymbol{A}$ 的相应矩阵元

$$B_{ij} = (kA)_{ij} = kA_{ij} \qquad i = 1,2,\cdots;j = 1,2,\cdots$$

例如

$$3\begin{bmatrix} 2 & 3 & 0 \\ 1 & 5 & 3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 6 & 9 & 0 \\ 3 & 15 & 9 \end{bmatrix}$$

(4) 矩阵与矩阵的乘积:若矩阵 $\boldsymbol{A}$ 的列数等于矩阵 $\boldsymbol{B}$ 的行数,则它们可以相乘。$\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 的乘积可表示为

$$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{AB}$$

$\boldsymbol{C}$ 也是一个矩阵,它的矩阵元为

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^{P} a_{ik}b_{kj} \qquad i = 1,2,\cdots m;j = 1,2,\cdots n$$

这里 p 是 $\boldsymbol{A}$ 的列数或 $\boldsymbol{B}$ 的行数,m 是 $\boldsymbol{A}$ 的行数,n 是 $\boldsymbol{B}$ 的列数。$\boldsymbol{A}$、$\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{C}$ 可表示为

$$\boldsymbol{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1p} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mp} \end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{B} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ b_{p1} & b_{p2} & \cdots & b_{pn} \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{C} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & \cdots & c_{mn} \end{bmatrix}$$

即 $\boldsymbol{C}$ 的行数与 $\boldsymbol{A}$ 相同,$\boldsymbol{C}$ 的列数与 $\boldsymbol{B}$ 相同。例如,设

$$\boldsymbol{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 3 \\ 2 & 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{B} = \begin{bmatrix} 4 & 1 \\ -1 & 1 \\ 2 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{AB} = \begin{bmatrix} 1\times 4 + 0\times(-1) + 3\times 2 & 1\times 1 + 0\times 1 + 3\times 0 \\ 2\times 4 + 1\times(-1) + 0\times 2 & 2\times 1 + 1\times 1 + 0\times 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 10 & 1 \\ 7 & 3 \end{bmatrix}$$

又如

$$\boldsymbol{A} = \begin{bmatrix} 2 & 3 & 1 \\ 1 & 2 & -1 \\ 0 & 3 & 1 \end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{B} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{AB} = \begin{bmatrix} 2\times 1 + 3\times 0 + 1\times 2 \\ 1\times 1 + 2\times 0 + (-1)\times 2 \\ 0\times 1 + 3\times 0 + 1\times 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4 \\ -1 \\ 2 \end{bmatrix}$$

矩阵的乘法一般不满足交换律,即

$$\boldsymbol{AB} \neq \boldsymbol{BA}$$

但也有些矩阵之间服从乘法交换律，我们称这样的两个矩阵是可对易的。矩阵的乘法服从结合律，即

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{BC}) = (\boldsymbol{AB})\boldsymbol{C}$$

矩阵之间相乘的计算稍微复杂一些，但有些情况下我们可以简化这种计算手续。

对角矩阵即只有对角元素不为 0 的矩阵。设 $\boldsymbol{A}$ 为对角矩阵，它的矩阵元可写为

$$A_{ij} = A_{ii}\delta_{ij}$$

两个对角矩阵 $\boldsymbol{A}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 的乘积也是一个对角矩阵，其对角元素等于 $\boldsymbol{A}$、$\boldsymbol{B}$ 相应对角元素之积，即 $(\boldsymbol{AB})_{ii} = A_{ii}B_{ii}$，例如

$$\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 2 & 0\\ 0 & 0 & 3\end{bmatrix}\begin{bmatrix}4 & 0 & 0\\ 0 & 5 & 0\\ 0 & 0 & 6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}4 & 0 & 0\\ 0 & 10 & 0\\ 0 & 0 & 18\end{bmatrix}$$

证明　若 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 是两个对角矩阵，则它们的乘积 $\boldsymbol{C}$ 的矩阵元为

$$\boldsymbol{C}_{ij} = \sum_k A_{ik}B_{kj} = \sum_k A_{ii}\delta_{ik}B_{kk}\delta_{kj} = A_{ii}B_{ii}\delta_{ij}$$

即 $\boldsymbol{C}$ 也是对角矩阵，矩阵元 $\boldsymbol{C}_{ii} = A_{ii}B_{ii}$。

用同样的方法可以证明乘积 $\boldsymbol{BA}$ 的矩阵元也是 $A_{ii}B_{ii}\delta_{ij}$，即 $\boldsymbol{BA} = \boldsymbol{AB}$，这说明任意两个对角矩阵是可对易的。

若一个矩阵的非 0 元素都在沿对角线的方块中，这种矩阵称为方块因子矩阵。

若两个矩阵按照同一方式沿对角线划分成方块，则这两个矩阵相乘所得的矩阵具有和它们相同的方块形式，其中每一方块是对应方块因子的乘积。例如

$$\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 1 & 2 & 0\\ 0 & 0 & 3\end{bmatrix}\begin{bmatrix}4 & 1 & 0\\ 2 & 3 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}4 & 1 & 0\\ 8 & 7 & 0\\ 0 & 0 & 3\end{bmatrix}$$

若一个对角矩阵的所有对角元素都相等，则称为纯量矩阵或常数矩阵。通常记为 $[\alpha]$

$$[\alpha] = \begin{bmatrix}\alpha & & & \\ & \alpha & 0 & \\ & 0 & \ddots & \\ & & & \alpha\end{bmatrix}$$

若对角元素均为 1，则称为单位矩阵，记为 $\boldsymbol{E}$ 或 $\boldsymbol{I}$

$$\boldsymbol{E} = \begin{bmatrix}1 & & & \\ & 1 & 0 & \\ & 0 & \ddots & \\ & & & 1\end{bmatrix}$$

纯量矩阵与任意一个同阶方阵都是对易的，而且它们的乘积等于纯量矩阵的对角元素与这个方阵的乘积。

证明　纯量矩阵 $[\alpha]$ 的矩阵元可表示为

$$a_{ij} = \alpha\delta_{ij}$$

而 $[\alpha]$ 与任意一个同阶方阵的乘积的矩阵元

$$([\alpha]A)_{ij} = \sum_k \alpha_{ik}A_{kj} = \sum_k \alpha\delta_{ik}A_{kj} = \alpha A_{ij}$$

$$(A[\alpha])_{ij} = \sum_k A_{ik}\alpha_{kj} = \sum_k A_{ik}\alpha\delta_{kj} = A_{ij}\alpha$$

即$[\alpha]$与A的乘积就是α与A的乘积。又

因为 $$\alpha A_{ij} = A_{ij}\alpha$$

所以 $$([\alpha]A)_{ij} = (A[\alpha])_{ij}$$

按矩阵相等的定义,即

$$[\alpha]A = A[\alpha]$$

容易证明,单位矩阵与任意一个同阶方阵A的乘积仍等于A。

$$EA = AE = A$$

这个结论也可以推广到A是任意矩阵的情况。只要A与E的乘积是有定义的,它就等于A。

3.衍生的矩阵

由一个矩阵A可以衍生出以下几种矩阵:

(1) 复数共轭矩阵。将矩阵A中所有的元素用它的共轭复数代替,所得的矩阵叫做A的复数共轭阵,用A^*表示,它的矩阵元为

$$(A^*)_{ij} = (A_{ij})^* \qquad \begin{matrix} i = 1,2,\cdots \\ j = 1,2,\cdots \end{matrix}$$

(2) 转置矩阵。将矩阵A的行与列互换而得的矩阵,称为A的转置矩阵,用A^T表示,即

$$A^T_{ij} = A_{ji} \qquad \begin{matrix} i = 1,2,\cdots \\ j = 1,2,\cdots \end{matrix}$$

例如

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 5 \\ 2 & 3 \end{bmatrix} \qquad A^T = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 5 & 3 \end{bmatrix}$$

两个矩阵A与B乘积的转置矩阵,等于B的转置矩阵乘A的转置矩阵

$$(AB)^T = B^TA^T$$

证明

$$(AB)^T_{ij} = (AB)_{ji} = \sum_k A_{jk}B_{ki} = \sum_k A^T_{kj}B^T_{ik} = \sum_k B^T_{ik}A^T_{kj} = (B^TA^T)_{ij}$$

所以 $$(AB)^T = B^TA^T$$

(3) 转置共轭矩阵。若将A的转置矩阵A^T中每个元素用它的共轭复数来代替,则形成的新矩阵称为A的转置共轭矩阵,用符号A^+表示,即

$$A^+_{ij} = (A^T)^*_{ij} = A^*_{ji}$$

两个矩阵乘积的转置共轭矩阵有如下关系式

$$(AB)^+ = ((AB)^T)^* = B^{T*}A^{T*}$$

即 $$(AB)^+ = B^+A^+$$

进一步可以推出下列关系式

$$(ABC)^+ = C^+B^+A^+$$

如果矩阵A与它的转置共轭矩阵A^+相等,则矩阵A称为厄米矩阵或自轭矩阵。例如

$$\begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

是一个厄米矩阵。显然,厄米矩阵的对角元素必定为实数。

(4) 逆矩阵。如果用一个矩阵左乘矩阵 A 及右乘矩阵 A 皆得到单位矩阵 E,则我们称这个矩阵为 A 的逆矩阵,用 A^{-1} 表示,即

$$A^{-1}A = AA^{-1} = E$$

显然,A 也是 A^{-1} 的逆矩阵,即 $(A^{-1})^{-1} = A$。

两个矩阵乘积的逆矩阵服从下列关系

$$(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$$

证明

$$B^{-1}A^{-1}(AB) = B^{-1}(A^{-1}A)B = B^{-1}EB = B^{-1}B = E$$

$$(AB)B^{-1}A^{-1} = A(BB^{-1})A^{-1} = AEA^{-1} = AA^{-1} = E$$

根据逆矩阵的定义可知,$B^{-1}A^{-1}$ 是 AB 的逆矩阵,即 $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$。

如果一个矩阵 U,它的转置共轭矩阵等于它的逆矩阵,即

$$U^{+} = U^{-1}$$

则 U 称为幺正矩阵或酉矩阵。

幺正矩阵的各行和各列都组成一组正交归一化的矢量。

证明

$$UU^{+} = UU^{-1} = E$$

所以

$$\sum_k U_{ik}U_{kj}^{+} = \delta_{ij}$$

$$\sum_k U_{ik}U_{jk}^{*} = \delta_{ij}$$

即各行组成一组正交归一化的矢量。又

$$U^{+}U = U^{-1}U = E$$

所以

$$\sum_k U_{ki}^{+}U_{kj} = \delta_{ij}$$

$$\sum_k U_{ki}^{*}U_{kj} = \delta_{ij}$$

即各列组成正交归一化的矢量。

(5) 相似矩阵。若矩阵 A、B 和 C 之间存在着这样的关系

$$B = C^{-1}AC$$

则称矩阵 B 与矩阵 A 相似。通过这样的关系把矩阵 A 变为 B 的变换称为相似变换。

若矩阵 B 与矩阵 A 相似,则矩阵 A 也与矩阵 B 相似。

$$B = C^{-1}AC$$

证明

$$CBC^{-1} = C(C^{-1}AC)C^{-1} = A$$

$$A = (C^{-1})^{-1}BC^{-1}$$

由于 C^{-1} 也是一个矩阵,这就表示通过相似变换可以把 B 变为 A,所以 A 与 B 相似。具有这样关系的矩阵就称为相似矩阵。

一个矩阵的所有对角元素之和称为这个矩阵的迹,用 tr 表示,即

$$\mathrm{tr}\,\boldsymbol{A} = \sum_i \boldsymbol{A}_{ii}$$

所有的相似矩阵，它们的迹都是相同的。或者说，任何一个矩阵经相似变换后，它的迹保持不变。

为了证明上述结论，我们先来证明任意两个矩阵的乘积的迹和它们相乘的次序无关。设 $\boldsymbol{A}$、$\boldsymbol{C}$ 是任意两个矩阵

$$\mathrm{tr}(\boldsymbol{AC}) = \sum_i (\boldsymbol{AC})_{ii} = \sum_i \sum_k \boldsymbol{A}_{ik}\boldsymbol{C}_{ki} = \sum_i \sum_k \boldsymbol{C}_{ki}\boldsymbol{A}_{ik} = \sum_k (\boldsymbol{CA})_{kk} = \mathrm{tr}(\boldsymbol{CA})$$

若 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 是相似矩阵，则

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{C}^{-1}\boldsymbol{BC}$$

$$\mathrm{tr}\,\boldsymbol{A} = \mathrm{tr}(\boldsymbol{C}^{-1}\boldsymbol{BC}) = \mathrm{tr}(\boldsymbol{CC}^{-1}\boldsymbol{B}) = \mathrm{tr}\,\boldsymbol{B}$$

附录 Ⅱ　特征标表

1.无轴群

C_1	E
A	1

C_s	E_s	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	−1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	1	−1	x, y, z	

2.C_n 群

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	−1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	C_3	C_3^2		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε ε^*	ε^* ε	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)$ (yz, xz)

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	−1	1	−1		$x^2 - y^2, xy$
E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{cases}\mathrm{i}\\-\mathrm{i}\end{cases}$	−1	$\begin{cases}-\mathrm{i}\\\mathrm{i}\end{cases}$	(x, y) (R_x, R_y)	(yz, xz)

3. D_n **群**

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	−1	−1	z, R_z	xy
B_2	1	−1	1	−1	y, R_y	xz
B_3	1	−1	−1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	z, R_z	
E	2	−1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

4. C_{nv} 群

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

5. C_{nh} 群

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	−1	1	−1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	−1	1	x, y	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E'	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε ε^*	ε^* ε	1 1	ε ε^*	ε^* ε	(x,y)	(x^2-y^2, xy)
A''	1	1	1	−1	−1	−1	z	
E''	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε ε^*	ε^* ε	−1 −1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	(R_x, R_y)	(xz, yz)

6. D_{nh} 群

$$D_{2h} = D_2 \times i$$

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A'_2	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x,y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	1	1	1	−1	−1	−1		
A''_2	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

7. D_{nd} 群

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	$(x,y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

$$D_{3d} = D_3 \times i$$

8. S_n 群

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	z	x^2-y^2, xy
E	1	i	−1	−i	(x, y)	(xz, yz)
	1	−i	−1	i	(R_x, R_y)	

9. 立方体群

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E	1	ε	ε^*	1		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
	1	ε^*	ε	1		
T	3	0	0	−1	(R_x, R_y, R_z)	(xy, xz, yz)
					(x, y, z)	

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	−1	1	1	−1		
E	2	0	2	−1	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	1	−1	0	−1	$(R_x, R_y, R_z)(x, y, z)$	
T_2	3	−1	−1	0	1		(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

附录Ⅲ　习题参考答案

第一章

1.(①) ①是,②是,③是,④不是,⑤不是,⑥是

(②) x^a 只是③、⑥的本征函数

e^{ax} 是①、②、③、④的本征函数

$\lg ax$ 只是③、⑥的本征函数

$\cos ax$ 是②、③、⑥的本征函数

$\cos ax + i\sin ax$ 是①、②、③、④的本征函数

2.因为 $\hat{B}\psi = b\psi$ 成立,设 $\hat{B}^m\psi = b^m\psi$,则

$$\hat{B}^{m+1}\psi = \hat{B}^m\hat{B}\psi = \hat{B}^m b\psi = b\hat{B}^m\psi = b^{m+1}\psi$$

成立,所以

$$\hat{B}^n\psi = b^n\psi$$

3.
$$\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha} = 1 \quad 即 \quad [\hat{\alpha},\hat{\beta}] = 1$$

(1) $\hat{\alpha}\hat{\beta}^2 - \hat{\beta}^2\hat{\alpha} = [\hat{\alpha},\hat{\beta}^2] = [\hat{\alpha},\hat{\beta}]\hat{\beta} + \hat{\beta}[\hat{\alpha},\hat{\beta}] = \hat{\beta} + \hat{\beta} = 2\hat{\beta}$

(2) $\hat{\alpha}\hat{\beta}^3 - \hat{\beta}^2\alpha = [\hat{\alpha},\hat{\beta}^3] = [\hat{\alpha},\hat{\beta}^2]\hat{\beta} + \hat{\beta}^2[\hat{\alpha},\hat{\beta}] = 2\hat{\beta}^2 + \hat{\beta}^2 = 3\hat{\beta}^2$

(3) 用数学归纳法证明:由(1),(2)可知 $n = 2$ 和 $n = 3$ 时均成立,设当 $n = m$ 时成立,即
$$\hat{\alpha}\hat{\beta}^m - \hat{\beta}^m\hat{\alpha} = m\hat{\beta}^{m-1} \quad 或 \quad [\hat{\alpha},\hat{\beta}^m] = m\hat{\beta}^{m-1}$$

则当 $n = m + 1$ 时

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}^{m+1} - \hat{\beta}^{m+1}\hat{\alpha} = [\hat{\alpha},\hat{\beta}^{m+1}] = [\hat{\alpha},\hat{\beta}^m]\hat{\beta} + \hat{\beta}^m[\hat{\alpha},\hat{\beta}] =$$
$$m\hat{\beta}^m + \hat{\beta}^m = (m+1)\hat{\beta}^m$$

可见,当 n 为任何数时,下式成立

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}^n - \hat{\beta}^n\hat{\alpha} = n\beta^{n-1}$$

4.

(1) $\left(-\frac{d^2}{dx^2} + x^2\right)e^{-\frac{1}{2}x^2} = -\frac{d}{dx}\left(\frac{d}{dx}e^{-\frac{1}{2}x^2}\right) + x^2e^{-\frac{1}{2}x^2} =$

$$-\frac{d}{dx}(-xe^{-\frac{1}{2}x^2}) + x^2e^{-\frac{1}{2}x^2} = e^{-\frac{1}{2}x^2} - x^2e^{-\frac{1}{2}x^2} + x^2e^{-\frac{1}{2}x^2} = e^{-\frac{1}{2}x^2}$$

所以本征值为1。

(2) $\left(-\frac{d^2}{dx^2} + x^2\right)xe^{-\frac{1}{2}x^2} = -\frac{d}{dx}\left[\frac{d}{dx}(xe^{-\frac{1}{2}x^2})\right] + x^3e^{-\frac{1}{2}x^2} =$

$$-\frac{d}{dx}(e^{-\frac{1}{2}x^2} - x^2e^{-\frac{1}{2}x^2}) + x^3e^{-\frac{1}{2}x^2} =$$

$$xe^{-\frac{1}{2}x^2} - x^3e^{-\frac{1}{2}x^2} + 2xe^{-\frac{1}{2}x^2} + x^3e^{-\frac{1}{2}x^2} = 3xe^{-\frac{1}{2}x^2}$$

所以本征值为3。

5.

(1) $\hat{K}\hat{L} = \hat{L}\hat{M}\hat{L} = \hat{L}(\hat{L}\hat{M} - 1) = \hat{L}(\hat{K} - 1) = \hat{L}\hat{K} - \hat{L}$

$\hat{K}\hat{L}\phi = \hat{L}\hat{K}\phi - \hat{L}\phi = \lambda\hat{L}\phi - \hat{L}\phi = (\lambda - 1)\hat{L}\phi$

(2) $\hat{K}\hat{M} = \hat{L}\hat{M}^2 = (\hat{M}\hat{L} + 1)\hat{M} = \hat{M}\hat{L}\hat{M} + \hat{M} = \hat{M}\hat{K} + \hat{M}$

$\hat{K}\hat{M}\phi = \hat{M}\hat{K}\phi + \hat{M}\phi = \lambda\hat{M}\phi + \hat{M}\phi = (\lambda + 1)\hat{M}\phi$

6.

(1) $\int \psi^* \hat{F}\hat{G}\psi \, d\tau = \int (\hat{F}\psi)^* \hat{G}\psi \, d\tau = \int (\hat{G}\hat{F}\psi)^* \psi \, d\tau$

若 $\hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F}$,则 $\hat{F}\hat{G}$ 是厄米算符,否则就不是。

(2) $\int u^* (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})v \, dx = \int u^* \hat{F}\hat{G}v \, dx - \int u^* \hat{G}\hat{F}v \, dx =$

$\int (\hat{F}u)^* \hat{G}v \, dx - \int (\hat{G}u)^* \hat{F}v \, dx = \int (\hat{G}\hat{F}u)^* v \, dx - \int (\hat{F}\hat{G}u)^* v \, dx =$

$\int [(\hat{G}\hat{F} - \hat{F}\hat{G})u]^* v \, dx = -\int [(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})u]^* v \, dx$

所以 $\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}$ 不是厄米算符。

$$\int u^* [i(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})]v \, dx = i\int u^* (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})v \, dx = i\int [(\hat{G}\hat{F} - \hat{F}\hat{G})u]^* v dx =$$

$$-i\int [(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})u]^* v dx = \int [i(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})u]^* v dx$$

所以 $i(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})$ 是厄米算符。

7.

设 $$\int \psi^* \hat{F}\psi \, d\tau = \lambda$$

$$\lambda^* = (\int \psi^* \hat{F}\psi \, d\tau)^* = \int (\hat{F}\psi)^* \psi \, d\tau$$

因为 $\lambda = \lambda^*$,所以 $\int \psi^* \hat{F}\psi d\tau = \int (\hat{F}\psi)^* \psi d\tau$,即 $\hat{F}$ 是厄米算符。

8.

因为 $$\psi^*(x) = \psi(x)$$

所以 $$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\hat{p}_x\psi(x)dx = -\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\psi(x)dx =$$

$$-i\hbar\int_0^0 \psi(x)d\psi(x) = -\frac{i\hbar}{2}\psi^2(x)\Big|_0^0 = 0$$

[$\psi(x)$ 在 $x = -\infty$ 和 ∞ 时均为0]

9. $$[\hat{A} \pm \hat{B}, \hat{C}] = (\hat{A} \pm \hat{B})\hat{C} - \hat{C}(\hat{A} \pm \hat{B}) = \hat{A}\hat{C} \pm \hat{B}\hat{C} - (\hat{C}\hat{A} \pm \hat{C}\hat{B}) =$$

$$AC - CA \pm (\hat{B}\hat{C} - \hat{C}\hat{B}) = [\hat{A}, \hat{C}] \pm [\hat{B}, \hat{C}]$$

10.

$$[\hat{L}_x,\hat{x}] = [(yp_z - zp_y),x] = 0$$

$$[\hat{L}_x,\hat{z}] = [(yp_z - zp_y),z] = [yp_z,z] = y[p_z,z] = -\mathrm{i}\hbar y$$

$$[\hat{L}_z,\hat{p}_x] = [(yp_x - zp_y),p_x] = 0$$

$$[\hat{L}_x,\hat{p}_z] = [(yp_z - zp_y),p_z] =$$

$$[-zp_y,p_z] = [z,p_z](-p_y) = -\mathrm{i}\hbar p_y$$

11.

$$\overline{M} = \frac{\int \psi^* \hat{M}\psi \mathrm{d}\tau}{\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau}$$

12.

$$(1)\int_0^a \frac{2}{a}\sin^2\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}x = \frac{2}{\pi}\int_0^a \sin^2\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}\frac{\pi x}{a} =$$

$$\frac{2}{\pi}\left(\frac{1}{2}\frac{\pi x}{a} - \frac{1}{4}\sin\frac{2\pi x}{a}\right)\Big|_0^a = \frac{2}{\pi}\frac{\pi}{2}\frac{a}{a} = 1$$

所以是归一化的。

$$(2)\int_{0.25a}^{0.75a}\frac{2}{a}\sin^2\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}x = \frac{2}{\pi}\left(\frac{1}{2}\frac{\pi x}{a} - \frac{1}{4}\sin\frac{2\pi x}{a}\right)\Big|_{0.25a}^{0.75a} =$$

$$\frac{2}{\pi}\left(\frac{3}{8}\pi - \frac{1}{4}\sin\frac{3}{2}\pi\right) - \frac{2}{\pi}\left(\frac{1}{8}\pi - \frac{1}{4}\sin\frac{\pi}{2}\right) =$$

$$\frac{3}{4} + \frac{1}{2\pi} - \frac{1}{4} + \frac{1}{2\pi} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi}$$

13.

(1) 求归一化常数 A

$$\int_0^\infty \psi^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x = 1$$

由公式

$$\int_0^\infty x^n \mathrm{e}^{-ax}\mathrm{d}x = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$|A|^2\int_0^\infty x^2\mathrm{e}^{-2\lambda x}\mathrm{d}x = \frac{|A|^2}{4\lambda^3} = 1$$

$$|A|^2 = 4\lambda^3,\ A = 2\lambda^{3/2} \quad (\text{取正号})$$

$$(2)\ \overline{x} = \int_0^\infty \psi^* x\psi\mathrm{d}x = \int_0^\infty 2\lambda^{3/2}x\mathrm{e}^{-\lambda x}\cdot x\cdot 2\lambda^{3/2}x\mathrm{e}^{-\lambda x}\mathrm{d}x = \int_0^\infty 4\lambda^3 x^3\mathrm{e}^{-2\lambda x}\mathrm{d}x = \frac{3}{2\lambda}$$

$$(3)\ \overline{p_x} = \int_0^\infty \psi^*\hat{p}_x\psi\mathrm{d}x = \int_0^\infty 2\lambda^{3/2}x\mathrm{e}^{-\lambda x}(-\mathrm{i}\hbar)\frac{\partial}{\partial x}[2\lambda^{3/2}x\mathrm{e}^{-\lambda x}]\mathrm{d}x =$$

$$-4\mathrm{i}\lambda^3\hbar\int_0^\infty (x\mathrm{e}^{-2\lambda x} - \lambda x^2\mathrm{e}^{-2\lambda x})\mathrm{d}x = -4\mathrm{i}\lambda^3\hbar\left(\frac{1}{4\lambda^2} - \frac{\lambda}{4\lambda^3}\right) = 0$$

14.

(1) 求归一化因子 A

$$\int_{-\infty}^\infty \psi^*\psi\mathrm{d}x = A^2\int_{-\infty}^\infty \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_0x - \frac{x^2}{4d^2}}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_0x - \frac{x^2}{4d^2}}\mathrm{d}x =$$

$$A^2\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\frac{x^2}{2d^2})\mathrm{d}x = 2A^2\int_0^{\infty}\exp(-\frac{x^2}{2d^2})\mathrm{d}x = 1$$

因为 $\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-a^2x^2}\mathrm{d}x = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}$，令 $a^2 = \frac{1}{2d^2}$

$$A^2\frac{\sqrt{\pi}}{1/\sqrt{2d^2}} = A^2\sqrt{2\pi d^2} = 1$$

所以 $$A^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2}} \qquad A = 1/\sqrt[4]{2\pi d^2}$$

(2) 求 $\overline{x}$

$$\overline{x} = \int_{-\infty}^{\infty}\psi^* x\psi\,\mathrm{d}x = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2}}\int_{-\infty}^{\infty}x\exp\left(-\frac{x^2}{2d^2}\right)\mathrm{d}x = 0$$

(3) 求 $\overline{x^2}$

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty}\psi^* x^2\psi\mathrm{d}x = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2}}\int_{-\infty}^{\infty}x^2\exp(-\frac{x^2}{2d^2})\mathrm{d}x =$$

$$\frac{2}{\sqrt{2\pi d^2}}\int_0^{\infty}x^2\exp(-\frac{x^2}{2d^2})\mathrm{d}x = \frac{2}{\sqrt{2\pi d^2}}\cdot\frac{2d^2}{2^2}\sqrt{\pi}\sqrt{2}d = d^2$$

(这里利用了：$I = \int_0^{\infty}x^{2a}\mathrm{e}^{-P^2x^2}\mathrm{d}x = \frac{1\cdot3\cdot5\cdots(2a-1)}{2^{a+1}P^a}\sqrt{\frac{\pi}{P}}$)

(4) 求 $\overline{p}$

$$\overline{p} = \int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})\psi\mathrm{d}x =$$

$$\frac{\hbar}{\mathrm{i}\sqrt{2\pi d^2}}\exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}P_0x - \frac{x^2}{4d^2})\left[(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}P_0 - \frac{x}{2d^2})\exp(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}P_0x - \frac{x^2}{4d^2})\right]\mathrm{d}x =$$

$$\frac{\hbar}{\mathrm{i}\sqrt{2\pi d^2}}\left[\frac{\mathrm{i}P_0}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\frac{x^2}{2d^2})\mathrm{d}x - \frac{1}{2d^2}\int_{-\infty}^{\infty}x\exp(-\frac{x^2}{2d^2})\mathrm{d}x\right] =$$

$$\frac{2P_0}{\sqrt{2\pi d^2}}\int_0^{\infty}\exp(-\frac{x^2}{2d^2})\mathrm{d}x = \frac{2P_0}{\sqrt{2\pi d^2}}\cdot\frac{\sqrt{2\pi d^2}}{2} = P_0$$

第二章

1.

(1) $\overline{x} = \frac{2}{a}\int_0^a x\sin^2\frac{n\pi}{a}x\mathrm{d}x = \frac{2a}{n^2\pi^2}\int_0^a\frac{n\pi}{a}x\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)d\left(\frac{n\pi}{a}x\right) =$

$$\frac{2a}{n^2\pi^2}\int_0^{2n\pi}y\sin^2y\mathrm{d}y = \frac{2a}{n^2\pi^2}\left(\frac{1}{4}y^2 - \frac{1}{8}\cos2y - \frac{1}{4}y\sin2y\right)\Big|_0^{n\pi} =$$

$$\frac{2a}{n^2\pi^2}\cdot\frac{1}{4}n^2\pi^2 = \frac{a}{2}$$

因为 $$\int y\cos2y\,\mathrm{d}\,y = \frac{1}{4}\cos2y + \frac{1}{2}y\sin2y + C$$

所以$\int y\sin^2 y\,\mathrm{d}y=\int y\left(\frac{1-\cos 2y}{2}\right)\mathrm{d}y+C'=\frac{1}{2}\int y\mathrm{d}y-\frac{1}{2}\int y\cos 2y\mathrm{d}y+C'=$

$$\frac{1}{4}y^2-\left(\frac{1}{8}\cos 2y+\frac{1}{4}y\sin 2y+C'\right)=\frac{1}{4}y^2-\frac{1}{8}\cos 2y-\frac{1}{4}y\sin 2y+C$$

(2) $\overline{p}=-\mathrm{i}\hbar\frac{2}{a}\int_0^a\sin\frac{n\pi}{a}x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\sin\frac{n\pi}{a}x\,\mathrm{d}x=-\mathrm{i}\hbar\frac{2}{a}\int_0^a\sin\frac{n\pi}{a}x\cos\frac{n\pi}{a}x\mathrm{d}\frac{n\pi}{a}x=$

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{2}{a}\int_0^a\sin\frac{n\pi}{a}x\mathrm{d}\sin\frac{n\pi}{a}x=-\mathrm{i}\hbar\frac{1}{a}\sin^2\frac{n\pi}{a}x\Big|_0^a=0$$

(3) $\overline{p^2}=-\hbar^2\cdot\frac{2}{a}\int_0^a\sin\frac{n\pi}{a}x\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\sin\frac{n\pi}{a}x\,\mathrm{d}x=\hbar^2\frac{2}{a}\cdot\frac{n\pi}{a}\int_0^a\sin^2\frac{n\pi}{a}x\,\mathrm{d}\frac{n\pi}{a}x=$

$$\hbar^2\frac{2n\pi}{a^2}\left[\left(\frac{n\pi}{2a}x\right)\Big|_0^a-\frac{1}{4}\sin\frac{2n\pi}{a}x\Big|_0^a\right]=\frac{\hbar^2n^2\pi^2}{a^2}$$

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}=\frac{\overline{p^2}}{2m}$$

2. p 没有确定值，p^2 有确定值

$$\hat{p}^2=-\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$$

$$\hat{p}^2\psi_n(x)=-\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x=-\hbar^2\sqrt{\frac{2}{a}}\cdot\frac{n^2\pi^2}{a^2}\left(-\sin\frac{n\pi}{a}x\right)=$$

$$\hbar^2\cdot\frac{n^2\pi^2}{a^2}\cdot\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x=\frac{\hbar^2n^2\pi^2}{a^2}\psi_n(x)$$

所以 $p^2=\hbar^2n^2\pi^2/a^2$。

3. 由于 $\sin\frac{\pi}{a}x$ 和 $\sin\frac{2\pi}{a}x$ 都是长度为 a 的一维方盒中粒子的可能状态，所以它们的线性组合 ψ 也是一种可能状态。它的能量没有确定值。能量的可能值是 $\pi^2\hbar^2/2ma^2$ 和 $4\pi^2\hbar^2/2ma^2=2\pi^2\hbar^2/ma^2$。能量的平均值为

$$\frac{1}{2}\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma}+\frac{1}{2}\frac{4\pi^2\hbar^2}{2ma}=\frac{5}{4}\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

4. (1) $\mathrm{P}_6(x)$

由 $$a_{k+2}=\frac{k(k+1)-l(l+1)}{(k+1)(k+2)}a_k$$

现 $l=6$

所以 $$a_2=\frac{0-42}{2}a_0=-21a_0$$

$$a_4=\frac{6-42}{3\cdot 4}a_2=\frac{-36}{12}a_2=-3a_2=63a_0$$

$$a_6=\frac{20-42}{5\cdot 6}a_4=\frac{-22}{30}a_4=-\frac{11}{15}a_4=-\frac{231}{5}a_0$$

$$a_8=0$$

所以 $$\mathrm{P}_6(x)=a_0\left(1-21x^2+63x^4-\frac{231}{5}x^6\right)$$

因为 $$a_0 = -\frac{5}{16}$$

所以 $$P_6(x) = \frac{1}{16}(231x^6 - 315x^4 + 105x^2 - 5)$$

(2) $P_7(x)$

$$l = 7 \qquad l(l+1) = 56$$

所以

$$a_3 = \frac{2-56}{2\cdot 3}a_1 = -\frac{54}{6}a_1 = -9a_1$$

$$a_5 = \frac{12-56}{4\cdot 5}a_3 = -\frac{44}{20}a_3 = -\frac{11}{5}a_3 = \frac{99}{5}a_1$$

$$a_7 = \frac{30-56}{6\cdot 7}a_5 = -\frac{26}{42}a_5 = -\frac{429}{35}a_1$$

$$a_9 = 0$$

$$P_7(x) = a_1\left(x - 9x^3 + \frac{99}{5}x^5 - \frac{429}{35}x^7\right)$$

因为 $$a_1 = -\frac{35}{16}$$

所以 $$P_7(x) = \frac{1}{16}(429x^7 - 693x^5 + 315x^3 - 35x)$$

(3) $P_8(x)$

$$l = 8 \qquad l(l+1) = 72$$

$$a_2 = \frac{0-72}{1\cdot 2}a_0 = -36a_0$$

$$a_4 = \frac{6-72}{3\cdot 4}a_2 = -\frac{66}{12}a_2 = -\frac{11}{2}a_2 = 198a_0$$

$$a_6 = \frac{20-72}{5\cdot 6}a_4 = \frac{-52}{30}a_4 = -\frac{26\cdot 198}{15}a_0 = -\frac{1\,716}{5}a_0$$

$$a_8 = \frac{42-72}{7\cdot 8}a_6 = -\frac{30}{56}a_6 = \frac{26\cdot 198}{28}a_0 = \frac{1\,287}{7}a_0$$

$$a_{10} = 0$$

$$P_8(x) = \frac{1\,287}{7}a_0x^8 - \frac{1\,716}{5}a_0x^6 + 198a_0x^4 - 36a_0x^2 + a_0$$

$$a_0 = \frac{35}{128}$$

$$P_8(x) = \frac{1}{128}(6\,435x^8 - 12\,012x^6 + 6\,930x^4 - 1\,260x^2 + 35)$$

(4) $P_1^{(0)}(x) = P_1(x) = x$

(5) $P_1^{(1)}(x) = (1-x^2)^{1/2}\frac{d}{dx}P_1(x) = (1-x^2)^{1/2}$

(6) $P_2^{(1)}(x) = (1-x^2)^{1/2}\frac{d}{dx}P_2(x) = 3x(1-x^2)^{1/2}$

$$[P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)]$$

(7) $P_2^{(2)}(x) = (1-x^2)\frac{d^2}{dx^2}P_2(x) = 3(1-x^2)$

(8) $P_3^{(1)}(x) = (1-x^2)^{\frac{1}{2}}\frac{d}{dx}P_3(x) = (1-x^2)^{\frac{1}{2}}(\frac{15}{2}x^2 - \frac{3}{2}) = \frac{3}{2}(1-x^2)^{\frac{1}{2}}(5x^2-1)$

$$[P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)]$$

(9) $P_3^{(2)}(x) = (1-x^2)\frac{d^2}{dx^2}P_3(x) = (1-x^2)(15x) = 15x(1-x^2)$

(10) $P_3^{(3)}(x) = (1-x^2)^{\frac{3}{2}} \cdot 15 = 15(1-x^2)^{\frac{3}{2}}$

5.(1) $R_{10}(r) = N_{10}e^{-Zr/a_0}\left(\frac{2Z}{a_0}r\right)^0 L_1^1\left(\frac{2Z}{a_0}r\right)$

$$N_{10} = -\left\{\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^3\frac{0!}{2}\right\}^{\frac{1}{2}} = -\left[\frac{1}{2}\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^3\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$L_1^1 = 1$$

$$R_{10}(r) = -\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^3}e^{-Zr/a_0} = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-\frac{Z}{a_0}r}$$

(2) $R_{20}(r) = N_{20}e^{-\frac{Z}{2a_0}r}\left(\frac{2Z}{2a_0}r\right)^0 L_2^1\left(\frac{2Z}{2a_0}r\right)$

$$N_{20} = -\left[\left(\frac{2Z}{2a_0}\right)^3\frac{1!}{4(2!)^3}\right]^{\frac{1}{2}} = -\left[\frac{1}{32}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\right]^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}$$

$$L_2^1 = \sum_{\nu=0}^{1}(-1)^{\nu+1}\frac{(2!)^2\rho^\nu}{(1-\nu)!(1+\nu)!\nu!} =$$

$$-\frac{4\rho^0}{1!1!0!} + \frac{4\rho^1}{0!2!1!} = -4 + 2\rho = -4 + 2(\frac{Z}{a_0}r)$$

所以

$$R_{20}(r) = -\frac{1}{2}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}e^{-\frac{Z}{2a_0}r}(-4 + \frac{2Z}{a_0}r) =$$

$$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}e^{-\frac{Z}{2a_0}r}(2 - \frac{Z}{a_0}r)$$

(3) $R_{30}(r) = N_{30}e^{-\frac{Z}{3a_0}r}\left(\frac{2Z}{3a_0}r\right)^0 L_3^1\left(\frac{2Z}{3a_0}r\right)$

$$N_{30} = -\left[\left(\frac{2Z}{3a_0}\right)^3\frac{2!}{6\cdot(3!)^2}\right]^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8\cdot 2}{27\cdot 6\cdot 6^3}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} =$$

$$-\frac{1}{6}\left(\frac{4}{243}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} = -\frac{1}{27}\left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$$

$$L_3^1(\rho) = \sum_{\nu=0}^{2}(-1)^{\nu+1}\frac{(3!)^2\rho^\nu}{(2-\nu)!(1+\nu)!\nu!} =$$

$$-\frac{6^2}{2!1!0!} + \frac{6^2\rho}{1!2!1!} + \frac{6^2\rho^2}{0!3!2!} = -3(6 - 6\rho + \rho^2)$$

$$R_{30}(r) = \frac{1}{9}\left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-\frac{Z}{a_0}r}\left[6 - 6\left(\frac{2Z}{3a_0}r\right) - \left(\frac{2Z}{3a_0}r\right)^2\right] =$$

$$\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\left[2-\frac{4Zr}{3a_0}+\frac{4}{27}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right]e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

(4) $R_{31}(r)=N_{31}e^{-\frac{Z}{3a_0}r}\left(\frac{2Z}{3a_0}r\right)^1 L_{3+1}^{2\cdot1+1}\left(\frac{2Z}{3a_0}r\right)$

$$N_{31}=-\left\{\left(\frac{2Z}{3a_0}\right)^3\frac{1!}{6(4!)^3}\right\}^{\frac{1}{2}}=-\left(\frac{8\cdot1}{27\cdot6\cdot(24)^3}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}=$$

$$-\frac{1}{24}\left(\frac{1}{81\cdot6}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}=-\frac{1}{9}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{1}{24\sqrt{6}}$$

$$L_{3+1}^{2\times1+1}(\rho)=\sum_{\nu=0}^{1}(-1)^{\nu+1}\frac{(4!)^2\rho\nu}{(1-\nu)!(3+\nu)!\nu!}=$$

$$-\frac{(4!)^2}{3!}+\frac{(4!)^2\rho}{4!}=-96+24\rho$$

$$R_{31}(r)=-\frac{1}{9}\frac{1}{24\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-\frac{Z}{3a_0}r}\left(\frac{2Z}{3a_0}r\right)\left[-96+24\left(\frac{2Z}{3a_0}r\right)\right]=$$

$$\frac{2}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Z}{a_0}r\right)\left[4-\left(\frac{2Z}{3a_0}r\right)\right]e^{-\frac{Z}{3a_0}r}=$$

$$\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2}{27\sqrt{3}}-\frac{Zr}{81a_0\sqrt{3}}\right)\frac{Zr}{a_0}e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

(5) $R_{32}(r)=N_{32}e^{-\frac{Z}{3a_0}r}\left(\frac{2Z}{3a_0}r\right)^2 L_{3+2}^{2\times2+1}\left(\frac{2Z}{3a_0}r\right)$

$$N_{32}=-\left\{\left(\frac{2Z}{3a_0}\right)^3\frac{0!}{6\cdot(5!)^3}\right\}^{\frac{1}{2}}=-\left(\frac{8}{27\cdot6\cdot120}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\cdot\frac{1}{120}=$$

$$-\left(\frac{1}{2\,430}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{120}$$

$$L_{3+2}^{2\times2+1}(\rho)=\sum_{\nu=0}^{0}(-1)^{\nu+1}\frac{(5!)^2}{0!5!0!}=-5!=-120$$

$$R_{32}(r)=-\left(\frac{1}{2\,430}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{1}{120}e^{-\frac{Z}{3a_0}r}\left(\frac{2Z}{3a_0}r\right)^2(-120)=\frac{1}{81\sqrt{15}}\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2e^{-\frac{Z}{3a_0}r}$$

6.(1) $Y_{30}(\theta,\phi)=N_{30}P_3^{(0)}(\cos\theta)e^{0i\phi}$

$$N_{30}=\sqrt{\frac{(3-0)!(6+1)}{(3+0)!4\pi}}=\sqrt{\frac{7}{4\pi}}$$

$$P_3^{(0)}(x)=P_3(x)=\frac{1}{2}(5x^3-3x)$$

$$e^{0i\phi}=1$$

$$Y_{30}(\theta,\phi)=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{4\pi}}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$$

(2) $Y_{31}(\theta,\phi)=N_{31}P_3^{(1)}(\cos\theta)e^{i\phi}$

$$N_{31}=\sqrt{\frac{(3-1)!(6+1)}{(3+1)!4\pi}}=\sqrt{\frac{7}{48\pi}}$$

$$P_3^{(1)}(x) = \frac{3}{2}(1-x^2)^{\frac{1}{2}}(5x^2-1) = \frac{3}{2}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)$$

$$Y_{31}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{7}{48\pi}}\cdot\frac{3}{2}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)e^{i\phi} = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{21}{\pi}}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)e^{i\phi}$$

(3) $Y_{32}(\theta,\phi) = N_{32}P_3^{(2)}(\cos\theta)e^{2i\phi}$

$$N_{32} = \sqrt{\frac{(3-2)!(6+1)}{(3+2)!4\pi}} = \sqrt{\frac{7}{120\cdot 4\pi}}$$

$$P_3^{(2)}(\cos\theta) = 15x(1-x^2) = 15\cos\theta\sin^2\theta$$

$$Y_{32} = \sqrt{\frac{7}{120\cdot 4\pi}}\cdot 15\cos\theta\sin^2\theta e^{2i\phi} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}\sin^2\theta\cos\theta e^{2i\phi}$$

(4) $Y_{33}(\theta,\phi) = N_{33}P_3^{(3)}(\cos\theta)e^{3i\phi}$

$$N_{33} = \sqrt{\frac{(3-3)!(6+1)}{(3+3)!4\pi}} = \sqrt{\frac{7}{720\cdot 4\pi}}$$

$$P_3^{(3)}(\cos\theta) = 15(1-x^2)^{3/2}$$

$$Y_{33}(\theta,\phi) = 15\sqrt{\frac{7}{720\cdot 4\pi}}\sin^3\theta e^{3i\phi} = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}}\sin^3\theta e^{3i\phi}$$

(5) $Y_{3-1}(\theta,\phi) = N_{3-1}P_3^{(1)}(\cos\theta)e^{-i\phi} = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{21}{\pi}}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)e^{-i\phi}$

(6) $Y_{3,-2}(\theta,\phi) = N_{3-2}P_3^{(2)}(\cos\theta)e^{-2i\phi} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}\sin^2\theta\cos\theta e^{-2i\phi}$

(7) $Y_{3-3}(\theta,\phi) = N_{3-3}P_3^{(3)}(\cos\theta)e^{-3i\phi} = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}}\sin^3\theta\, e^{-3i\phi}$

7.

$$H_3(\xi) = (-1)^3e^{\xi^2}\frac{d^3}{d\xi^3}(e^{-\xi^2}) = -e^{\xi^2}\frac{d}{d\xi}(-2e^{\xi^2}+4\xi^2e^{-\xi^2}) =$$

$$-e^{\xi^2}[-2(-2\xi e^{\xi^2})+4\cdot 2\xi e^{-\xi^2}+4\xi^3(-2\xi e^{-\xi^2})] =$$

$$-e^{\xi^2}[4\xi e^{-\xi^2}+8\xi e^{-\xi^2}-8\xi^3e^{-\xi^2}] =$$

$$-e^{\xi^2}(-8\xi^3e^{-\xi^2}+12\xi e^{-\xi^2}) = 8\xi^3-12\xi$$

$$H_4(\xi) = (-1)^4e^{\xi^2}\frac{d^4}{d\xi^4}(e^{-\xi^2}) = e^{\xi^2}\frac{d}{d\xi}(12\xi e^{-\xi^2}-8\xi^3e^{-\xi^2}) =$$

$$e^{\xi^2}(12e^{-\xi^2}-24\xi^2e^{-\xi^2}-24\xi^2e^{-\xi^2}+8\xi^3\cdot 2\xi e^{-\xi^2}) =$$

$$e^{\xi^2}(12e^{-\xi^2}-48\xi^3e^{-\xi^2}+16\xi^4e^{-\xi^2}) = 12-48\xi^2+16\xi^4$$

$$H_5(\xi) = (-1)^5e^{\xi^2}\frac{d^5}{d\xi^5}(e^{-\xi^2}) = -e^{\xi^2}(-24\xi e^{-\xi^2}-96\xi e^{-\xi^2}+96\xi^3e^{-\xi^2}+$$

$$64\xi^3e^{-\xi^2}-32\xi^5e^{-\xi^2}) = 120\xi-160\xi^3+32\xi^5$$

8. 三维谐振子的能级

$$E_{n_xn_yn_z} = \hbar[(n_x+\frac{1}{2})\omega_x+(n_y+\frac{1}{2})\omega_y+(n_z+\frac{1}{2})\omega_z]$$

简并情形

$$\frac{E}{\hbar\omega_0}=\begin{cases}\dfrac{11}{2} & n=4 & p=15 & & & & \\ \dfrac{9}{2} & n=3 & p=10 & \begin{matrix}300\\210\\201\end{matrix} & \begin{matrix}030\\021\\120\end{matrix} & \begin{matrix}003\\102\\012\end{matrix} & 111 \\ \dfrac{7}{2} & n=2 & p=6 & \begin{matrix}200\\110\end{matrix} & \begin{matrix}020\\101\end{matrix} & \begin{matrix}002\\011\end{matrix} & \\ \dfrac{5}{2} & n=1 & p=3 & 100 & 010 & 001 & \\ \dfrac{3}{2} & n=0 & p=1 & n_x=n_y=n_z=0 & & & \end{cases}$$

9. 在三维方盒中运动的粒子

$$\psi(x,y,z)=X(x)Y(y)Z(z)$$

由一般解

$$X(x)=C_1\cos\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}x\right)+C_2\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}x\right)$$

边界条件 $$X\left(-\frac{a}{2}\right)=0,\ X\left(\frac{a}{2}\right)=0$$

由 $X\left(-\frac{a}{2}\right)=0$: $C_1\cos\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}\frac{a}{2}\right)-C_2\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}\frac{a}{2}\right)=0$

由 $X\left(\frac{a}{2}\right)=0$: $C_1\cos\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}\frac{a}{2}\right)+C_2\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}\frac{a}{2}\right)=0$

由以上二式可得

$$C_1\cos\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}\frac{a}{2}\right)=0$$

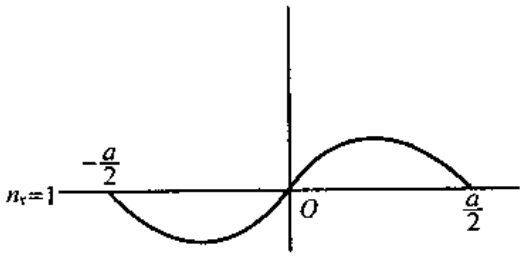
$$C_2\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}\frac{a}{2}\right)=0$$

若 $C_1=0$, $C_2\neq0$,则

$$\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}\cdot\frac{a}{2}\right)=0$$

$$\sqrt{\frac{ma^2E_x}{2\hbar^2}}=n_x\pi,\ E_x=\frac{2n_x^2\pi^2\hbar^2}{ma^2}$$

$$X(x)=C_2\sin\frac{2n_x\pi}{a}x$$

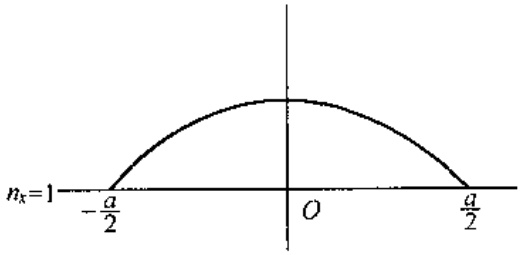


若 $C_2=0$, $C_1\neq0$,则

$$\cos\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}\cdot\frac{a}{2}\right)=0$$

$$\sqrt{\frac{ma^2E_x}{2\hbar^2}} = n_x\pi + \frac{\pi}{2},\quad E_x = \frac{2(n_x^2 + \frac{1}{2})^2\pi^2\hbar^2}{ma^2}$$

$$X(x) = C_1\cos\frac{(2n_x+1)\pi}{a}x$$



同理可得 $$Y(y) = C_2\sin\frac{2n_y\pi}{b}y,\quad E_y = \frac{2n_y^2\pi^2\hbar^2}{mb^2}$$

$$Y(y) = C_1\sin\frac{(2n_y+1)\pi}{b}y,\quad E_y = \frac{2(n_y+\frac{1}{2})\pi^2\hbar^2}{mb^2}$$

10. 由线性谐振子的波函数

$$\psi_n = N_n e^{-\xi^2/2}H_n(\xi)$$

其中 $$N_n = (\alpha/\pi^{\frac{1}{2}}2^n n!)^{1/2}$$

$$N_1 = (\alpha/\pi^{\frac{1}{2}}2\cdot 1)^{1/2} = (\alpha/2\pi^{\frac{1}{2}})^{1/2}$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$\psi_1 = N_1e^{-\xi^2/2}H_1(\xi) = \left(\frac{\alpha}{2\pi^{1/2}}\right)^{1/2}e^{-\xi^2/2}\cdot 2\xi = \left(\frac{2\alpha}{\pi^{1/2}}\right)^{1/2}\xi e^{-\xi^2/2} =$$

$$\left(\frac{2\alpha}{\pi^{1/2}}\right)^{1/2}\alpha x e^{-\alpha^2x^2/2} = \left(\frac{2\alpha^3}{\pi^{1/2}}\right)^{1/2}x e^{-\alpha^2x^2/2}$$

求极大值位置，令$\frac{d\psi_1}{dx} = 0$

$$\frac{d\psi_1}{dx} = \left(\frac{2\alpha^3}{\pi^{1/2}}\right)^{1/2}(e^{-\alpha^2x^2/2} - \alpha^2x^2e^{-\alpha^2x^2/2}) = \left(\frac{2\alpha^3}{\pi^{1/2}}\right)^{1/2}e^{-\alpha^2x^2/2}(1-\alpha^2x^2) = 0$$

所以 $$1-\alpha^2x^2 = 0 \qquad x^2 = \frac{1}{\alpha^2}$$

$$x = \pm\frac{1}{\alpha} = \pm\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

11. 由

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

平均势能 $$\overline{V}_n = \frac{1}{2}k\int\psi_n^*x^2\psi_n dx = \frac{k}{2}\frac{N_n^2}{\alpha^3}\int_{-\infty}^{\infty}H_n^2(\xi)\xi^2e^{-\xi^2}d\xi$$

由厄米特多项式的第二个循环公式

$$2\xi H_n - 2nH_{n-1} = H_{n+1}$$

$$H_n\xi = \frac{1}{2}H_{n+1} + nH_{n-1}$$

所以

$$\overline{V}_n = \frac{kN_n^2}{2a^3}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{1}{2}H_{n+1} + nH_{n-1}\right)^2 e^{-\xi^2}d\xi =$$

$$\frac{kN_n^2}{8a^3}\int_{-\infty}^{\infty}H_{n+1}^2 e^{-\xi^2}d\xi + \frac{n^2kN_n^2}{2a^3}\int_{-\infty}^{\infty}H_{n-1}^2 e^{-\xi^2}d\xi + 0 + 0 =$$

$$\frac{k}{2}\cdot\frac{N_n^2}{a^3}\cdot\pi^{\frac{1}{2}}\cdot 2^{n-1}n!(2n+1) = \frac{k}{2a^2}\left(n+\frac{1}{2}\right) =$$

$$\frac{1}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right)k\Big/\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right) = \frac{1}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega = \frac{1}{2}E_n$$

平均动能

$$\overline{T} = \int\psi_n\frac{\hat{p}^2}{2m}\psi_n dx = \int\psi_n\hat{H}\psi_n dx - \int\psi_n\frac{Kx^2}{2}\psi_n dx =$$

$$E_n - \frac{1}{2}E_n = \frac{1}{2}E_n$$

所以

$$n = 0\quad \overline{V} = \overline{T} = \frac{1}{2}(0+\frac{1}{2})\hbar\omega = \frac{\hbar}{4}\omega$$

$$n = 1\quad \overline{V} = \overline{T} = \frac{1}{2}(1+\frac{1}{2})\hbar\omega = \frac{3}{4}\hbar\omega$$

$$n = 2\quad \overline{V} = \overline{T} = \frac{1}{2}(2+\frac{1}{2})\hbar\omega = \frac{5}{4}\hbar\omega$$

$$n = 3\quad \overline{V} = \overline{T} = \frac{1}{2}(3+\frac{1}{2})\hbar\omega = \frac{7}{4}\hbar\omega$$

12.

$$L_x = (yp_z - zp_y) = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) = -i\hbar\Big[r\sin\theta\sin\phi\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) -$$

$$r\cos\theta\left(\sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r}\frac{\cos\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\Big] =$$

$$-i\hbar\Big[r\sin\theta\cos\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} - \sin^2\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}$$

$$-r\sin\theta\cos\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} - \cos^2\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\Big] =$$

$$-i\hbar\Big[\sin\phi(\sin^2\theta+\cos^2\theta)\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\Big] =$$

$$i\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$L_y = (zp_x - xp_z) = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) =$$

$$-i\hbar\Big\{r\cos\theta\left(\sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) -$$

$$r\sin\theta\cos\phi\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\Big]=$$

$$-\mathrm{i}\hbar\Big[r\cos\theta\sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r}+\cos^2\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}-$$

$$r\cos\theta\sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r}+\sin^2\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}\Big]=-\mathrm{i}\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$L_z=(xp_y-yp_x)=-\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)=$$

$$-\mathrm{i}\hbar\Big[r\sin\theta\cos\phi(\sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{r}\cos\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r}\frac{\cos\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}-$$

$$r\sin\theta\sin\phi(\sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi})\Big]=$$

$$-\mathrm{i}\hbar(\cos^2\phi+\sin^2\phi)\frac{\partial}{\partial\phi}=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$L^2=L_x^2+L_y^2+L_z^2=-\hbar^2\Big[\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)^2+$$

$$\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)^2+\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big]=$$

$$-\hbar^2\Big[\sin^2\phi\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\left(\cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)+$$

$$\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)+\cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+$$

$$\cos^2\phi\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\left(\cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)-$$

$$\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)-\cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big]=$$

$$-\hbar^2\Big[\sin^2\phi\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\cot^2\theta\cos^2\phi\frac{\partial}{\partial\phi^2}-\cot^2\theta\cos\phi\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}+$$

$$\sin\phi\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right)+\cot\theta\cos^2\phi\frac{\partial}{\partial\theta}+$$

$$\cot\theta\cos\phi\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial\theta}+\cos^2\phi\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\cot^2\theta\sin^2\phi\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+$$

$$\cot^2\theta\sin\phi\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}-\cos\phi\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right)-$$

$$\cot\theta\sin^2\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot\theta\sin\phi\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big]=$$

$$-\hbar^2\Big[(\sin^2\phi+\cos^2\phi)\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+(\sin^2\phi+\cos^2\phi)\cot^2\theta\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+$$

$$\cot\theta(\cos^2\phi+\sin^2\phi)\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big]=$$

$$-\hbar^2\Big[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+(\cot^2\theta+1)\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Big]=$$

$$-\hbar^2\Big[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta}+1\right)\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big]=$$

$$-\hbar^2\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\right]=$$

$$-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\sin\theta\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]=$$

$$-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

13. $[L_x,x]=[(yp_z-zp_y),x]=[yp_z,x]-[zp_y,x]=0$

$$[L_y,x]=[(zp_x-xp_z),x]=[zp_x,x]-[xp_z,x]=$$

$$z[p_x,x]+[z,x]p_x=-\mathrm{i}\hbar z$$

$$[L_z,x]=[(xp_y-yp_x),x]=[xp_y,x]-[yp_x,x]=$$

$$-y[p_x,x]-[y,x]p_x=\mathrm{i}\hbar y$$

由此可推断

$$[L_x,y]=\mathrm{i}\hbar z \qquad [L_x,z]=-\mathrm{i}\hbar y$$

$$[L_y,z]=\mathrm{i}\hbar x \qquad [L_z,y]=-\mathrm{i}\hbar x$$

$$[L_y,y]=0 \qquad [L_z,z]=0$$

14. $[\hat{L}_x,\hat{p}_x]=[(yp_z-zp_y),p_x]=0$

$$[L_y,p_x]=[(zp_x-xp_y),p_x]=[zp_x,p_x]-[xp_z,p_x]=-[x,p_x]p_z=-\mathrm{i}\hbar p_z$$

$$[L_z,p_x]=[(xp_y-yp_x),p_x]=[xp_y,p_x]=p_y[x,p_x]=\mathrm{i}\hbar p_y$$

用类似方法可以推出

$$[L_x,p_y]=\mathrm{i}\hbar p_z \qquad [L_x,p_z]=-\mathrm{i}\hbar p_y \qquad [L_y,p_y]=0$$

$$[L_y,p_z]=\mathrm{i}\hbar p_x \qquad [L_z,p_y]=-\mathrm{i}\hbar p_x \qquad [L_z,p_z]=0$$

15.(1) 求 L_z 的取值几率分布

因为已知 $L_zY_{11}=1\cdot\hbar Y_{11}$，$L_zY_{20}=0$，所以在 $\psi(\theta,\phi)$ 描写的状态中

L_z 取值为 $\hbar$ 的几率为 $\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\right)^2=\frac{1}{3}$　　L_z 取值为 0 的几率为 $\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^2=\frac{2}{3}$

(2) 在 $\psi(\theta,\phi)$ 中 L_z 的平均值为

$$\overline{L_z}=\frac{1}{3}\hbar+\frac{2}{3}\cdot 0=\frac{1}{3}\hbar$$

L_z 的差方平均值为

$$(\overline{\Delta L_z})^2=\frac{1}{3}(\hbar-\frac{1}{3}\hbar)^2+\frac{2}{3}(\frac{1}{3}\hbar-0)^2=\frac{1}{3}(\frac{2}{3}\hbar)^2+\frac{2}{3}(\frac{1}{3}\hbar)^2=$$

$$\frac{4}{27}\hbar^2+\frac{2}{27}\hbar^2=\frac{6}{27}\hbar^2=\frac{2}{9}\hbar^2$$

16. 解：(1) $\psi_1=C_1R_{21}Y_{11}+C_2R_{21}Y_{1,-1}$ 是库仑场中的定态，因为两个函数均相当于 $n=2$，能量本征值均为 E_2，是能量的简并态，其线性组合仍为本征态，能量值为

$$E_2=-mZ^2e^4/8\hbar^2$$

(2) $\psi_2 = C_1 R_{10} Y_{00} + C_2 R_{20} Y_{00}$ 不是库仑场中的定态，因为两个函数分别是属于 E_1 和 E_2 的本征态，而 $E_1 \neq E_2$，故其线性组合不是能量本征态。

(3) $\psi_3 = C_1 R_{30} Y_{00} + C_2 R_{21} Y_{11}$ 是定态，能量为

$$E_2 = -mZ^2 e^4 / 8\hbar^2$$

17. $\psi_{321} = R_{32}(r) Y_{21}(\theta, \phi) \qquad l = 2,\ m = 1$

$$L^2 \psi = 2(2+1)\hbar^2 \qquad L = \sqrt{6}\hbar \qquad L_z = m\hbar = \hbar$$

$$\cos\theta = \frac{\hbar}{\sqrt{6}\hbar} = \frac{\sqrt{6}}{6} \qquad \theta = \arccos\frac{\sqrt{6}}{6} = 65°54'$$

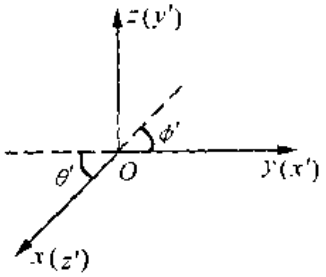
18. (1) L_z 的可能值为：$\hbar$ 和 0，L_z 的平均值为：$C_1^2 \hbar$

(2) L^2 的本征值为：$1(1+1)\hbar^2 = 2\hbar^2$

(3) L_x 和 L_y 的可能值：

① 由坐标变换的方法求 L_x 的可能值：

引进坐标变换，用 (x', y', z') 代替原来坐标的 (y, z, x)（见下图）。这样 L_x 的可能值就是在 (x', y', z') 坐标系中 L'_z 的可能值。



因为 $x = r\sin\theta\cos\phi = z' = r\cos\theta'$

$y = r\sin\theta\sin\phi = x' = r\sin\theta'\cos\phi'$

$z = r\cos\theta = y' = r\sin\theta'\sin\phi'$

所以 $\sin\theta\cos\phi = \cos\theta' \qquad \sin\theta\sin\phi = \sin\theta'\cos\phi'$

$\cos\theta = \sin\theta'\sin\phi'$

在 x', y', z' 坐标系中，L'_z（即 L_x）的本征函数为 $Y_{lm}(\theta', \phi')$，而

$$\psi = C_1 Y_{11}(\theta,\phi) + C_2 Y_{10}(\theta,\phi) = C_1\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\phi} + C_2\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta =$$

$$C_1\sqrt{\frac{3}{8\pi}}(\sin\theta\cos\phi + i\sin\theta\sin\phi) + C_2\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta =$$

$$C_1\sqrt{\frac{3}{8\pi}}(\cos\theta' + i\sin\theta'\cos\phi') + C_2\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta'\sin\phi' \qquad (2.18.1)$$

又由于 $Y_{10}(\theta', \phi') = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta'$，所以

$$\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\cos\theta' = \frac{1}{\sqrt{2}}Y_{10}(\theta', \phi')$$

而 $\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta'\cos\phi' = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta'\left(\frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2}\right) = \frac{1}{2}[Y_{11}(\theta', \phi') + Y_{1-1}(\theta', \phi')]$

$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta'\sin\phi' = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta'\left(\frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}i}[Y_{11}(\theta', \phi') - Y_{1-1}(\theta', \phi')]$

将以上结果代入式(2.18.1)，得

$$\psi = C_1\frac{1}{\sqrt{2}}Y_{10}(\theta', \phi') + \frac{C_1}{2}i[Y_{11}(\theta', \phi') + Y_{1-1}(\theta', \phi')]$$

$$-\frac{i}{\sqrt{2}}C_2Y_{11}(\theta',\phi')+\frac{i}{\sqrt{2}}C_2Y_{1-1}(\theta',\phi')=$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}C_1Y_{10}(\theta',\phi')+\frac{i(C_1-\sqrt{2}C_2)}{2}Y_{11}(\theta',\phi')+\frac{i(C_1+\sqrt{2}C_2)}{2}Y_{1\ -1}(\theta',\phi')$$

由于 $Y_{10}(\theta',\phi'),Y_{11}(\theta',\phi'),Y_{1-1}(\theta',\phi')$ 均为 L'_z 的本征函数,其本征值分别为 $0,\hbar,-\hbar$。所以 L_z(即 L'_z)在 ψ 所描写的状态中的可能取值为 $0,\hbar,-\hbar$。

② 用类似的坐标变换方法可以求得在 ψ 所描写的状态中 L_y 的可能取值亦为 $0,\hbar,-\hbar$。

19. (1) r 的平均值

$$\overline{r}=\frac{1}{\pi a_0^3}\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\pi}\sin\theta\,d\theta\int_0^{\infty}re^{-\frac{2r}{a_0}}r^2dr=\frac{4}{a_0^3}\int_0^{\infty}r^3e^{-2r/a_0}dr=\frac{4}{a_0^3}\frac{3a_0^4}{8}=\frac{3}{2}a_0$$

(这里利用了公式 $\int_0^{\infty}r^ne^{-ar}=\frac{n!}{a^{n+1}}$)

(2) $\overline{V}=-e^2\left(\overline{\frac{1}{r}}\right)$ (位能平均值)

$$\left(\overline{\frac{1}{r}}\right)=\frac{1}{\pi a_0^3}\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\pi}\sin\theta\,d\theta\int_0^{\infty}\frac{1}{r}e^{-\frac{2r}{a_0}}r^2dr=\frac{4}{a_0^3}\int_0^{\infty}re^{-2r/a_0}dr=\frac{4}{a_0^3}\frac{a_0^2}{4}=\frac{1}{a_0}$$

所以

$$\overline{V}=-\frac{e^2}{a_0}$$

(3) 动能的平均值 $\overline{T}$

由于 ψ 为能量本征态,基态能量为

$$E_1=-\frac{me^4}{2\hbar^2}=-\frac{e^2}{2a_0}$$

故总能量平均值亦为 E_1,所以

$$\overline{T}=E_1-\overline{V}=-\frac{e^2}{2a_0}-\left(-\frac{e^2}{a_0}\right)=\frac{e^2}{2a_0}$$

第三章

1. 都不能构成群,因为

(1) 大于 1 的数其逆元素在集合中不存在。

(2) 0 没有逆元素

2. 都不构成群,因为

(1) $1+1=2$ 不在集合中

(2) 所有正数的逆元素(负数)不在集合中

3. C_{2h} 群的乘法表

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
E	E	C_2	i	σ_h
C_2	C_2	E	σ_h	i
i	i	σ_h	E	C_2
σ_h	σ_h	i	C_2	E

4.先做乘法表

C_4	E	C_4	C_4^2	C_4^3
E	E	C_4	C_4^2	C_4^3
C_4	C_4	C_4^2	C_4^3	E
C_4^2	C_4^2	C_4^3	E	C_4
C_4^3	C_4^3	E	C_4	C_4^2

U_4	1	i	− 1	− i
1	1	i	− 1	− i
i	i	− 1	− i	1
− 1	− 1	− i	1	i
− i	− i	1	i	− 1

G	↑	←	↓	→
↑	↑	←	↓	→
←	←	↓	→	↑
↓	↓	→	↑	←
→	→	↑	←	↓

三个乘法表有相同的形式,故均系同构的。

5. $D_{3h} = \{E, C_3, C_3^2, C_2, C'_2, C''_2, S_3, S_3^5, \sigma_h, \sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v\}$

类: E S_3, S_3^5

C_3, C_3^2 $\sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v$

C_2, C'_2, C''_2 σ_h

共6类

6. (1) C_{2v},(2) C_{2h},(3) D_{2h},(4) D_{2h},(5) C_{2v},(6) C_2,(7) C_2,(8) C_s,(9) (a) D_{2h}, (b) D_{2d},(c) D_2,(d) D_2,(10) T_d,T,(11) T_h,(12) D_{2d}。

7.由 C_{2v} 的不可约表示

	E	C_2	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	−1
B_2	1	−1	−1	1

$$A_1:\quad a_{A_1} = \frac{1}{4}[5\times 1 + (-1)\times 1 + (-3)\times 1 + (-1)\times 1] = 0$$

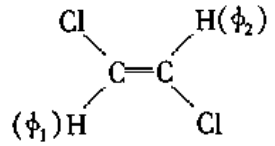
$$A_2:\quad a_{A_2} = \frac{1}{4}[5\times 1 + (-1)\times 1 + (-3)\times (-1) + (-1)\times (-1)] = 2$$

$$B_1:\quad a_{A_3} = \frac{1}{4}[5\times 1 + (-1)\times (-1) + (-3)\times 1 + (-1)\times (-1)] = 1$$

$$B_2:\quad a_{A_4} = \frac{1}{4}[5\times 1 + (-1)\times (-1) + (-3)\times (-1) + (-1)\times 1] = 2$$

所以 $$\Gamma = 2A_2 + B_1 + 2B_2$$

8.



	E	C_2	i	σ_h
ϕ_1	1	0	0	1
ϕ_2	1	0	0	1
Γ	2	0	0	2

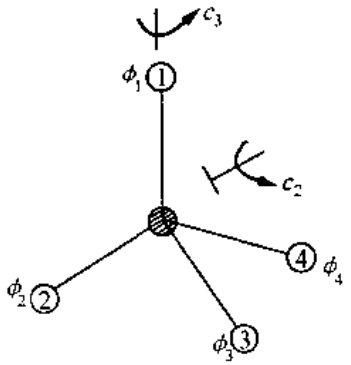
$$A_g:\quad a_{A_g} = \frac{1}{4}(1\times 2 + 1\times 2) = 1 \qquad B_g:\quad a_{B_g} = \frac{1}{4}[1\times 2 + (-1)\times 2] = 0$$

$$A_u:\quad a_{A_u} = \frac{1}{4}[1\times 2 + (-1)\times 2] = 0 \qquad B_u:\quad a_{B_u} = \frac{1}{4}[1\times 2 + 1\times 2] = 1$$

所以 $$\Gamma = A_g + B_u$$

9. CH_4 属 T_d 群

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
ϕ_1	1	1	0	0	1
ϕ_2	1	0	0	0	0
ϕ_3	1	0	0	0	1
ϕ_4	1	0	0	0	0
Γ	4	1	0	0	2



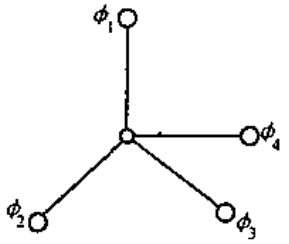
$$A_1:\quad a_{A_1} = \frac{1}{24}[4\times 1 + 8\times 1 + 6\times 2] = \frac{1}{24}(24) = 1$$

$$A_2:\quad a_{A_2} = \frac{1}{24}[4\times 1 + 8\times 1 - 6\times 2] = 0$$

$$E:\quad a_E = \frac{1}{24}[4\times 2 + 8\times(-1) + 0] = 0$$

$$T_1:\quad a_{T_1} = \frac{1}{24}[4\times 3 + 0 + 6\times 2\times(-1)] = 0$$

$$T_2:\quad a_{T_2} = \frac{1}{24}[4\times 3 + 0 + 6\times 2\times 1] = 1$$



所以 $$\Gamma = A_1 + T_2$$

10. 组成对称性匹配的函数

(1) 选中 ϕ_1 作为 f,先做 R_f

$$E\phi_1 = \phi_1$$

$$8C_3\phi_1 = 2\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_4 + \phi_2 = 2(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

$$3C_2\phi_1 = \phi_2 + \phi_3 + \phi_4$$

$$6S_4\phi_1 = \phi_2 + \phi_3 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_4 + \phi_2 = 2(\phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

$$6\sigma_d\phi_1 = 3\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4$$

(2) 将 ϕ_1 投影到 A_1 上,即

$$(E + 8C_3 + 3C_2 + 6S_4 + 6\sigma_d)\phi_1 = 6(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

归一化后得

$$\frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

若选 ϕ_2、ϕ_3 或 ϕ_4 作为基函数 f,投影到 A_1 上,也得出同样的结果。

(3) 将 ϕ_1 投影到 T_2 上,即

$$(3E - 3C_2 - 6S_4 + 6\sigma_d)\phi_1 = 6\phi_1 - 2\phi_2 - 2\phi_3 - 2\phi_4$$

归一化后得

$$\sqrt{\frac{1}{12}}(3\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_4) \tag{1}$$

若选 ϕ_2,ϕ_3,ϕ_4 为基函数,则分别得到

$$\sqrt{\frac{1}{12}}(3\phi_2 - \phi_3 - \phi_4 - \phi_1) \tag{2}$$

$$\sqrt{\frac{1}{12}}(3\phi_3 - \phi_4 - \phi_1 - \phi_2) \tag{3}$$

$$\sqrt{\frac{1}{12}}(3\phi_4 - \phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \tag{4}$$

将以上四式进行组合,选择其中三个相互独立的组合,并进行归一化,得

$$\psi_{T_2}^{(1)} = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4)$$

$$\psi_{T_2}^{(2)} = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)$$

$$\psi_{T_2}^{(3)} = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4)$$

11.

$$\begin{bmatrix}0 & 1\\ 2 & 4\end{bmatrix}\times\begin{bmatrix}1 & 2\\ 7 & 8\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0 & 0 & 1 & 2\\ 0 & 0 & 7 & 8\\ 2 & 4 & 4 & 8\\ 14 & 16 & 28 & 32\end{bmatrix}$$

12.(1) $C_4:\{E,C_4,C_2,C_4^3\}$

$$E\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\quad C_4\begin{bmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\quad C_2\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\quad C_4^3\begin{bmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

(2) $D_{2h}:\{E,C_2(z),C_2(y),C_2(x),i,\sigma_{xy},\sigma_{yz},\sigma_{xz}\}$

$$E\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\ C_2(z)\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\ C_2(y)\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\ C_2(x)\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}$$

$$i\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\quad \sigma_{xy}\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\quad \sigma_{yz}\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\quad \sigma_{xz}\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

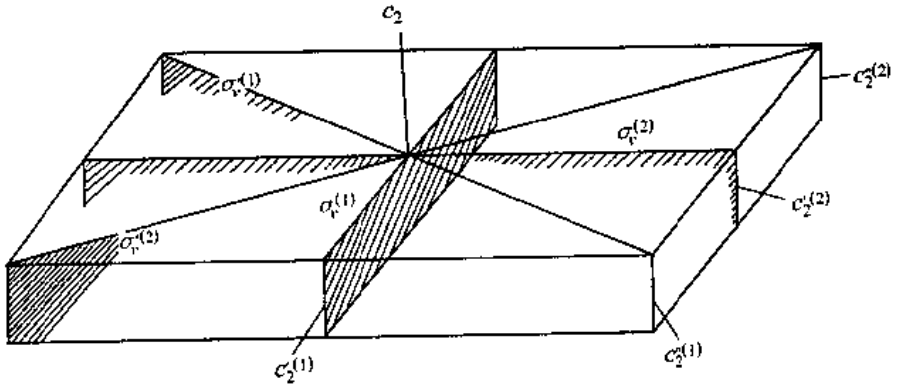
(3) $D_{4h}:\{E,2C_4,C_2,2C'_2,2C''_2,i,2S_4,\sigma_h,2\sigma_v,2\sigma'_v\}$

$$E\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\ C_4\begin{bmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\ C_4^3\begin{bmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\ C_2\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

$$C'^{(1)}_2\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\ C'^{(2)}_2\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\ C''^{(1)}_2\begin{bmatrix}0 & 1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\ C''^{(2)}_2\begin{bmatrix}0 & -1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}$$

$$i\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\ S_4\begin{bmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\ S_4^3\begin{bmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\ \sigma_h\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}$$

$$\sigma_v^{(1)}\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\quad \sigma_v^{(2)}\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\quad \sigma'^{(1)}_v\begin{bmatrix}0 & 1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\quad \sigma'^{(2)}_v\begin{bmatrix}0 & -1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$



(4) $T_d\{E,8C_3,3C_2,6S_4,6\sigma_d\}$

$$E\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\quad C_3\begin{bmatrix}0&0&-1\\1&0&0\\0&-1&0\end{bmatrix}\quad C_3^2\begin{bmatrix}0&1&0\\0&0&-1\\-1&0&0\end{bmatrix}\quad C'_3\begin{bmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{bmatrix}$$

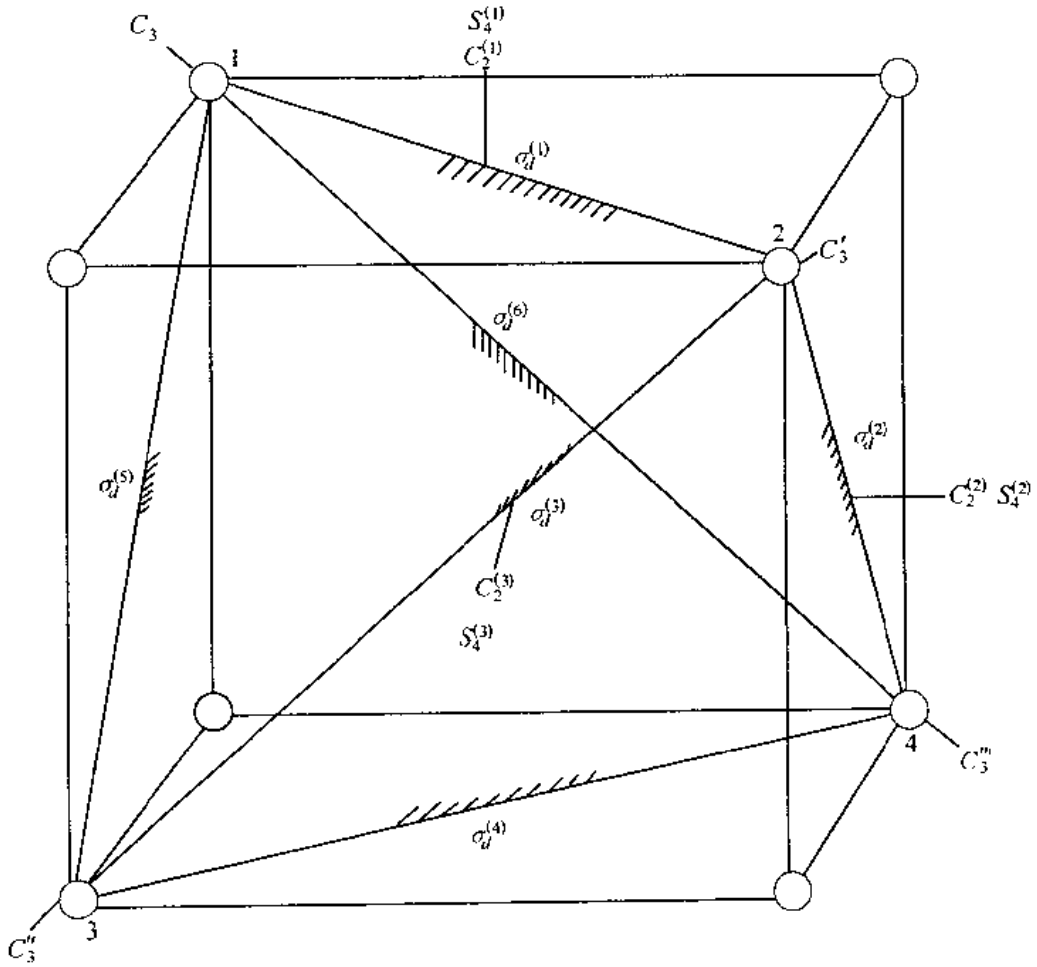
$$C'^2_3\begin{bmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{bmatrix}\quad C''_3\begin{bmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&1&0\end{bmatrix}\quad C''^2_3\begin{bmatrix}0&-1&0\\0&0&1\\-1&0&0\end{bmatrix}\quad C'''_3\begin{bmatrix}0&0&1\\-1&0&0\\0&-1&0\end{bmatrix}$$

$$C'''^2_3\begin{bmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\1&0&0\end{bmatrix}\quad C_2^{(1)}\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\quad C_2^{(2)}\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\quad C_2^{(3)}\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

$$S_4^{(1)}\begin{bmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\quad S_4^{(1)3}\begin{bmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\quad S_4^{(2)}\begin{bmatrix}0&0&1\\0&-1&0\\-1&0&0\end{bmatrix}\quad S_4^{(2)3}\begin{bmatrix}0&0&-1\\0&-1&0\\1&0&0\end{bmatrix}$$

$$S_4^{(3)}\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&0&-1\\0&1&0\end{bmatrix}\quad S_4^{(3)3}\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&0&1\\0&-1&0\end{bmatrix}\quad \sigma_d^{(1)}\begin{bmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}\quad \sigma_d^{(2)}\begin{bmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{bmatrix}$$

$$\sigma_d^{(3)}\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}\quad \sigma_d^{(4)}\begin{bmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}\quad \sigma_d^{(5)}\begin{bmatrix}0&0&-1\\0&1&0\\-1&0&0\end{bmatrix}\quad \sigma_d^{(6)}\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&-1\\0&-1&0\end{bmatrix}$$



注：$1\xrightarrow{E}1$　$1\xrightarrow{C_3}4$　$1\xrightarrow{C_2^{(2)}}3$　$1\xrightarrow{S_4^{(2)3}}4$　$1\xrightarrow{\sigma_d^{(3)}}4$

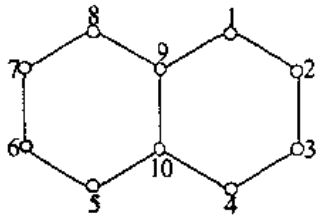
$1\xrightarrow{C_3}1$　$1\xrightarrow{C_3^2}2$　$1\xrightarrow{C_2^{(3)}}4$　$1\xrightarrow{S_4^{(3)}}3$　$1\xrightarrow{\sigma_d^{(4)}}2$

$1\xrightarrow{C_3^2}1$　$1\xrightarrow{C''_3}2$　$1\xrightarrow{S_4^{(1)}}3$　$1\xrightarrow{S_4^{(3)3}}2$　$1\xrightarrow{\sigma_d^{(5)}}1$

$1\xrightarrow{C''_3}3$　$1\xrightarrow{C''^2_3}3$　$1\xrightarrow{S_4^{(1)3}}4$　$1\xrightarrow{\sigma_d^{(1)}}1$　$1\xrightarrow{\sigma_d^{(6)}}1$

$1\xrightarrow{C''^2_3}4$　$1\xrightarrow{C_2^{(1)}}2$　$1\xrightarrow{S_4^{(2)}}2$　$1\xrightarrow{\sigma_d^{(2)}}3$

第四章



1.(1) 萘

其对称等价的轨道的子集合为

① $\phi_1,\phi_4,\phi_5,\phi_8$　② $\phi_2,\phi_3,\phi_6,\phi_7$　③ ϕ_9,ϕ_{10}

现求它们所包含的不可约表示。

① $\phi_1,\phi_4,\phi_5,\phi_8$

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
ϕ_1	1	0	0	0	0	-1	0	0
ϕ_4	1	0	0	0	0	-1	0	0
ϕ_5	1	0	0	0	0	-1	0	0
ϕ_8	1	0	0	0	0	-1	0	0
Γ	4	0	0	0	0	-4	0	0

$$\Gamma = A_u + B_{1u} + B_{2g} + B_{3g}$$

② $\phi_2,\phi_3,\phi_6,\phi_7$ 同①

$$\Gamma = A_u + B_{1u} + B_{2g} + B_{3g}$$

③ ϕ_9,ϕ_{10}

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
ϕ_9	1	0	-1	0	0	-1	0	1
ϕ_{10}	1	0	-1	0	0	-1	0	1
Γ	2		-2			-2		2

$$\Gamma = B_{1u} + B_{3g}$$

从而，由各原子轨道组成的 SALC 为

$$A_u:\ \psi_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$

$$B_{1u}:\ \psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_9 + \phi_{10})$$

$$B_{2g}:\ \psi_6 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8)$$

$$B_{3g}:\ \psi_8 = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 + \phi_8)$$

$$\psi_9 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7)$$

$$\psi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_9 - \phi_{10})$$

由这些 SALC 可得如下的久期方程

$$A_u:\ \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0 \qquad B_{1u}:\ \begin{vmatrix} x & 1 & \sqrt{2} \\ 1 & x+1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & x+1 \end{vmatrix} = 0$$

$$B_{2g}:\ \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0 \qquad B_{3g}:\ \begin{vmatrix} x & 1 & \sqrt{2} \\ 1 & x-1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & x-1 \end{vmatrix} = 0$$

由这些方程求出 10 个分子轨道和相应的能级。

能级按高低顺序排列(以 β 为单位,以 α 为零点)

$E(\beta)$		
	$B_{3g}^{(3)}$	-2.303
	$A_u^{(2)}$	-1.618
	$B_{1u}^{(3)}$	-1.303
	$B_{3g}^{(2)}$	-1.000
	$B_{2g}^{(2)}$	-0.618
0		
	$A_u^{(1)}$	0.618
	$B_{1u}^{(2)}$	1.000
	$B_{3g}^{(1)}$	1.303
	$B_{2g}^{(1)}$	1.618
	$B_{1u}^{(1)}$	2.303

相应的分子轨道为

$$\psi_{A_u}^{(1)} = 0.850\psi_1 + 0.526\psi_2 =$$

$$0.425(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) + 0.263(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$

$$\psi_{A_u}^{(2)} = 0.263(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) - 0.425(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$

$$\psi^{(1)}_{B_{1u}} = 0.301(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) + 0.231(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) + 0.461(\phi_9 + \phi_{10})$$

$$\psi^{(2)}_{B_{1u}} = 0.408(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) - 0.408(\phi_9 + \phi_{10})$$

$$\psi^{(3)}_{B_{1u}} = 0.400(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) - 0.174(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) - 0.347(\phi_9 + \phi_{10})$$

$$\psi^{(1)}_{B_{2g}} = 0.263(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8) + 0.425(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$$

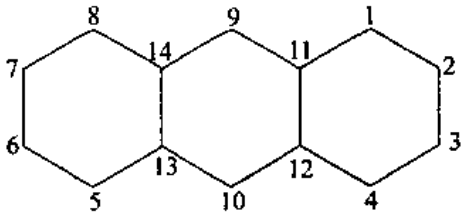
$$\psi^{(2)}_{B_{2g}} = 0.425(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8) - 0.263(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$$

$$\psi^{(1)}_{B_{3g}} = 0.400(\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8) + 0.174(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7) + 0.347(\phi_9 - \phi_{10})$$

$$\psi^{(2)}_{B_{3g}} = 0.408(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7) - 0.408(\phi_9 - \phi_{10})$$

$$\psi^{(3)}_{B_{3g}} = 0.301(\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8) - 0.231(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7) - 0.461(\phi_9 - \phi_{10})$$

(2) 蒽

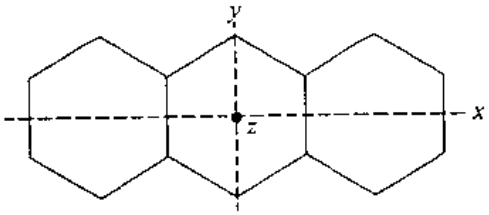


久期方程式

$$\begin{vmatrix}
x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x & 0 & 1 & 1 & 0 \\
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & x & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & x & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & x & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x
\end{vmatrix} = 0$$

蒽分子属 D_{2h} 群，14 个轨道集合作为群表示的基 Γ

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ	14	0	−2	0	0	−14	0	2



$$\Gamma = 3B_{2g} + 4B_{3g} + 3A_u + 4B_{1u}$$

$$B_{2g}: \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8)$$

$$\frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$$

$$\frac{1}{2}(\phi_{11} + \phi_{12} - \phi_{13} - \phi_{14})$$

$$B_{3g}: \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8)$$

$$\frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7)$$

$$\frac{1}{2}(\phi_{11} - \phi_{12} - \phi_{13} + \phi_{14})$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_9 - \phi_{10})$$

$$A_u: \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8)$$

$$\frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$

$$\frac{1}{2}(\phi_{11} - \phi_{12} + \phi_{13} - \phi_{14})$$

$$B_{1u}: \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8)$$

$$\frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$$

$$\frac{1}{2}(\phi_{11} + \phi_{12} + \phi_{13} + \phi_{14})$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_9 + \phi_{10})$$

由此组成下列久期方程

$$A_u: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - E & 0 \\ \beta & 0 & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

$$B_{1u}: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta & 0 \\ \beta & \alpha + \beta - E & 0 & 0 \\ \beta & 0 & \alpha + \beta - E & \sqrt{2}\beta \\ 0 & 0 & \sqrt{2}\beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$B_{2g}:\begin{vmatrix}\alpha-E & \beta & \beta\\ \beta & \alpha+\beta-E & 0\\ \beta & 0 & \alpha+\beta-E\end{vmatrix}=0$$

$$B_{3g}:\begin{vmatrix}\alpha-E & \beta & \beta & 0\\ \beta & \alpha-\beta-E & 0 & 0\\ \beta & 0 & \alpha-\beta-E & \sqrt{2}\beta\\ 0 & 0 & \sqrt{2}\beta & \alpha-E\end{vmatrix}=0$$

令 $x=\dfrac{\alpha-E}{\beta}$,化简以上方程式

$$A_u:\begin{vmatrix}x & 1 & 1\\ 1 & x-1 & 0\\ 1 & 0 & x-1\end{vmatrix}=0 \qquad B_{1u}:\begin{vmatrix}x & 1 & 1 & 0\\ 1 & x+1 & 0 & 0\\ 1 & 0 & x+1 & \sqrt{2}\\ 0 & 0 & \sqrt{2} & x\end{vmatrix}=0$$

$$B_{2g}:\begin{vmatrix}x & 1 & 1\\ 1 & x+1 & 0\\ 1 & 0 & x+1\end{vmatrix}=0 \qquad B_{3g}:\begin{vmatrix}x & 1 & 1 & 0\\ 1 & x-1 & 0 & 0\\ 1 & 0 & x-1 & \sqrt{2}\\ 0 & 0 & \sqrt{2} & x\end{vmatrix}=0$$

解方程

A_u: $x(x-1)^2-2(x-1)=0$

$[x(x-1)-2](x-1)=0$

$x_1=1, x^2-x-2=0, (x+1)(x-2)=0$

$x_2=2, x_3=-1$

$x=1 \quad E=\alpha-\beta$

$x=-1 \quad E=\alpha+\beta$

$x=2 \quad E=\alpha-2\beta$

B_{2g}: $x(x+1)^2-2(x+1)=0$

$(x^2+x-2)(x+1)=0$

$(x-1)(x+2)(x+1)=0$

$x=1 \quad E=\alpha-\beta$

$x=-1 \quad E=\alpha+\beta$

$x=-2 \quad E=\alpha+2\beta$

$$B_{1u}: \quad x\begin{vmatrix}x+1 & 0 & 0\\ 0 & x+1 & \sqrt{2}\\ 0 & \sqrt{2} & x\end{vmatrix}-\begin{vmatrix}1 & 1 & 0\\ 0 & x+1 & \sqrt{2}\\ 0 & \sqrt{2} & x\end{vmatrix}+\begin{vmatrix}1 & 1 & 0\\ x+1 & 0 & 0\\ 0 & \sqrt{2} & x\end{vmatrix}=0$$

$$x^2(x+1)^2-2x(x+1)-x(x+1)+2-x(x+1)=0$$

$$x^2(x+1)^2-4x(x+1)+2=0$$

令 $y=x(x+1)$

$$y^2 - 4y + 2 = 0$$

$$y = \frac{1}{2}(4 \pm \sqrt{16 - 8}) = \frac{1}{2}(4 \pm \sqrt{8}) = 2 \pm \sqrt{2}$$

$$x(x + 1) = 2 \pm \sqrt{2} \qquad x^2 + x - (2 \pm \sqrt{2}) = 0$$

$$x = \frac{1}{2}(-1 \pm \sqrt{1 + 4(2 \pm \sqrt{2})}) =$$

$$\frac{1}{2}(-1 \pm \sqrt{1 + 8 \pm 4\sqrt{2}}) =$$

$$\frac{1}{2}(-1 \pm \sqrt{(1 \pm 2\sqrt{2})^2}) = \frac{1}{2}[-1 \pm (1 \pm 2\sqrt{2})]$$

$$x_1 = \frac{1}{2}(-1 + 1 + 2\sqrt{2}) = \sqrt{2} = 1.414\,2$$

$$x_2 = \frac{1}{2}(-1 + 1 - 2\sqrt{2}) = -\sqrt{2} = -1.414\,2$$

$$x_3 = \frac{1}{2}(-1 - 1 + 2\sqrt{2}) = \sqrt{2} - 1 = 0.414\,2$$

$$x_4 = \frac{1}{2}(-1 - 1 - 2\sqrt{2}) = -1 - \sqrt{2} = -2.414\,2$$

B_{3g} 用同样步骤解出

$$x_1 = \frac{1}{2}(1 + 1 + 2\sqrt{2}) = 1 + \sqrt{2} = 2.414\,2$$

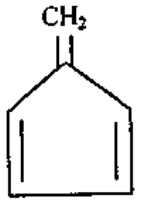
$$x_2 = \frac{1}{2}(1 + 1 - 2\sqrt{2}) = -0.414\,2$$

$$x_3 = \frac{1}{2}(1 - 1 + 2\sqrt{2}) = 1.414\,2$$

$$x_4 = \frac{1}{2}(1 - 1 - 2\sqrt{2}) = -1.414\,2$$

然后解出成键轨道的能级与波函数(略)。

(3)



久期方程

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

点群 C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
Γ	6	−2	2	−6

$$\Gamma = 2A_2 + 4B_1$$

SALC

A_2: $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 - \phi_6)$, $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_4 - \phi_5)$

B_1: $\psi_3 = \phi_1$ $\psi_4 = \phi_2$

$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 + \phi_6)$ $\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_4 + \phi_5)$

SALC 组成下列久期方程

$$A_2: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0 \qquad B_1: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \sqrt{2}\beta & 0 \\ 0 & \sqrt{2}\beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

简化后写成

$$A_2: \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x - 1 \end{vmatrix} = 0 \qquad B_1: \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x + 1 \end{vmatrix} = 0$$

解方程

A_2: $x(x-1) - 1 = 0$ $x^2 - x - 1 = 0$

$$x = \frac{1 \pm \sqrt{1+4}}{2} \qquad x = 1.618 \qquad x = -0.618$$

$$B_1: \quad x\begin{vmatrix} x & \sqrt{2} & 0 \\ \sqrt{2} & x & 1 \\ 0 & 1 & x+1 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & x & 1 \\ 0 & 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0$$

$$x[x^2(x+1) - 2(x+1) - x] - [x(x+1) - 1] = 0$$

$$x^4 + x^3 - 2x^2 - 2x - x^2 - x^2 - x + 1 = 0, x^4 + x^3 - 4x^2 - 3x + 1 = 0$$

$$(x+1)(x^3 - 4x + 1) = 0$$

解出 x 值 $x_1 = -1$, $x_2 = -2.115$, $x_3 = 0.254$, $x_4 = 1.861$

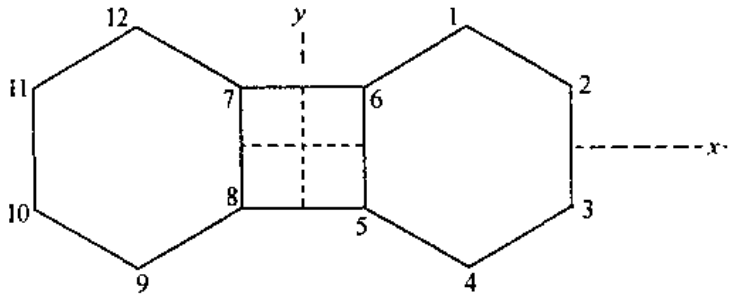
$E_1 = \alpha + 2.115$ $E_2 = \alpha + \beta$ $E_3 = \alpha + 0.618\beta$

$E_4 = \alpha - 0.254$ $E_5 = \alpha - 1.618$ $E_6 = \alpha - 1.861$

求分子轨道(成键轨道)

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	$\frac{E-\alpha}{\beta}$
ψ_1	0.245	0.523	0.429	0.385	0.385	0.429	2.115
ψ_2	0.500	0.500	0	-0.500	-0.500	0	1.000
ψ_3	0	0	0.602	0.372	-0.372	-0.602	0.618

(4)



属于点群 D_{2h}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ	12	0	0	0	0	-12	0	0

$$\Gamma = 3B_{2g} + 3B_{3g} + 3A_u + 3B_{1u}$$

SALC:

$$B_{2g}: \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_4 - \phi_9 - \phi_{12})$$

$$\frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_{10} - \phi_{11})$$

$$\frac{1}{2}(\phi_5 + \phi_6 - \phi_7 - \phi_8)$$

$$B_{3g}: \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_4 - \phi_9 + \phi_{12})$$

$$\frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 - \phi_{10} + \phi_{11})$$

$$\frac{1}{2}(\phi_6 - \phi_5 - \phi_8 + \phi_7)$$

$$A_u: \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_4 + \phi_9 - \phi_{12})$$

$$\frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_{10} - \phi_{11})$$

$$\frac{1}{2}(\phi_6 - \phi_5 + \phi_8 - \phi_7)$$

$$B_{1u}:\ \frac{1}{2}(\phi_1+\phi_4+\phi_9+\phi_{12})$$

$$\frac{1}{2}(\phi_2+\phi_3+\phi_{10}+\phi_{11})$$

$$\frac{1}{2}(\phi_5+\phi_6+\phi_7+\phi_8)$$

久期方程式

$$B_{2g}:\begin{vmatrix}\alpha-E & \beta & \beta\\ \beta & \alpha+\beta-E & 0\\ \beta & 0 & \alpha-E\end{vmatrix}=0 \qquad B_{3g}:\begin{vmatrix}\alpha-E & \beta & \beta\\ \beta & \alpha-\beta-E & 0\\ \beta & 0 & \alpha-E\end{vmatrix}=0$$

$$A_u:\begin{vmatrix}\alpha-E & \beta & \beta\\ \beta & \alpha-\beta-E & 0\\ \beta & 0 & \alpha-E-2\beta\end{vmatrix}=0 \quad B_{1u}:\begin{vmatrix}\alpha-E & \beta & \beta\\ \beta & \alpha+\beta-E & 0\\ \beta & 0 & \alpha+2\beta-E\end{vmatrix}=0$$

化简

$$B_{2g}:\begin{vmatrix}x & 1 & 1\\ 1 & x+1 & 0\\ 1 & 0 & x\end{vmatrix}=0$$

$$x^3+x^2-2x-1=0$$

解出 $x_1=-0.445,\quad x_2=-1.802,\quad x_3=+1.247$

$$B_{3g}:\begin{vmatrix}x & 1 & 1\\ 1 & x-1 & 0\\ 1 & 0 & x\end{vmatrix}=0$$

$$x^3-x^2-2x+1=0$$

解出 $x_1=+0.445,\quad x_2=1.802,\quad x_3=-1.247$

$$A_u:\begin{vmatrix}x & 1 & 1\\ 1 & x-1 & 0\\ 1 & 0 & x-2\end{vmatrix}=0$$

$$x^3-3x^2+3=0$$

$$x_1=1.347, x_2=2.532, x_3=-0.879$$

$$B_{1u}:\begin{vmatrix}x & 1 & 1\\ 1 & x+1 & 0\\ 1 & 0 & x+2\end{vmatrix}=0$$

$$x^3+3x^3-3=0$$

$$x_1=-1.347, x_2=-2.532, x_3=0.879$$

2.计算π电子分布、键级和每个原子的自由价

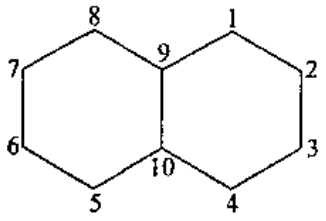
(1) 萘:

①π电子密度分布:按每个成键轨道中有2个电子计算

$$q_j=\sum_{\text{成键}}2a_{\nu}^2$$

每个原子附近都是 1.000。

② 键级：由



$$P_{jk} = \sum_{i} \nu_i a_{ij} a_{ik} = \sum_{\text{成键}} \nu 2 a_{ij} a_{ik}$$

$P_{12} = 2(0.300\,552 \times 0.230\,701) + 2(0.262\,866 \times 0.425\,325) + 2(0.399\,586 \times 0.173\,524) + 2(0) + 2(0.425\,325 \times 0.262\,866) =$

$2(0.069\,337\,6 + 0.111\,803\,4 + 0.069\,337\,7 + 0.111\,803\,4) =$

$2 \times 0.362\,282\,7 = 0.724\,564\,2$

$P_{23} = 2(0.230\,701)^2 + 2(0.425\,325)^2 - 2(0.173\,524)^2 + 2(0.408\,248)^2 - 2(0.262\,866)^2 = 2(0.053\,222\,9 + 0.180\,901\,3 - 0.030\,110\,5 + 0.166\,666\,4 - 0.069\,098\,5) = 2 \times 0.301\,581\,6 = 0.603\,163\,2$

$P_{19} = 2(0.300\,552 \times 0.461\,402) + 2(0) + 2(0.399\,586 \times 0.347\,047) + 0 + 0 =$

$2 \times 0.277\,350\,4 = 0.554\,700\,8$

$P_{9\,10} = 2(0.461\,402)^2 - 2(0.347\,047)^2 + 2(0.408\,248)^2 =$

$2(0.212\,891\,8 - 0.120\,441\,6 + 0.166\,666\,4) = 0.518\,233\,2$

自由价

$$F_1 = 4.732 - 3 - (P_{12} + P_{19}) = 4.732 - 3 - (0.725 + 0.555) = 4.732 - 4.280 = 0.452$$

$$F_2 = 4.732 - 3 - (P_{12} + P_{23}) = 4.732 - 3 - (0.725 + 0.603) = 4.732 - 4.328 = 0.404$$

$$F_9 = 4.732 - 3 - (2P_{19} + P_{9\,10}) = 4.732 - 3 - 1.628 = 0.104$$

(2) 蒽：

① π 电子密度

$$q_i = \sum_{\text{成键}} 2a_{ij}^2$$

每个原子附近都是 1.00。

② 键级

$P_{12} = 2(0.214\,883 \times 0.151\,945) + 2(0.288\,675)^2 + 2(0.168\,278 \times 0.406\,260) + 2(0.280\,758 \times 0.116\,294) + 0 + 2(0.408\,248 \times 0.204\,124) + 2(0.310\,938 \times 0.219\,866) =$

$2(0.032\,650\,3 + 0.083\,333\,2 + 0.068\,364\,6 + 0.032\,650\,4 + 0.083\,333\,2 + 0.068\,364\,6) = 2 \times 0.368\,696\,3 = 0.737\,392\,6$

$P_{23} = 2(0.151\,945)^2 + 2(0.288\,675)^2 + (0.406\,260)^2 - 2(0.116\,294)^2 + 2(0.353\,553)^2 - 2(0.204\,124)^2 - 2(0.219\,866)^2 =$

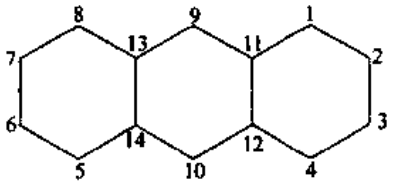
$2 \times 0.292\,935\,4 = 0.585\,870\,8$

$P_{1\,11} = 2(0.214\,883 \times 0.366\,828) + 2(0.288\,675)^2 - 2(0.168\,278)^2 + 2(0.280\,758)^2 + 0 + 2(0.408\,248 \times 0.204\,124) - 2(0.310\,938 \times 0.091\,072) =$

$2 \times 0.267\,681\,6 = 0.535\,3622$

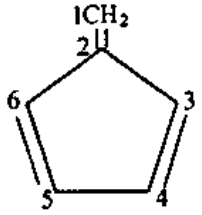
$$P_{9\,11} = 2(0.303\,891 \times 0.366\,828) + 0 + 2(0.237\,982 \times 0.168\,278)$$
$$+ 2(0.397\,052 \times 0.280\,758) + 0 + 0 + 2(0.439\,733 \times 0.091\,072) =$$
$$2 \times 0.303\,045\,7 = 0.606\,091\,5$$
$$P_{11\,12} = 2(0.366\,828)^2 + 2(0.288\,675)^2 + 2(0.168\,278)^2 -$$
$$2(0.280\,758)^2 + 2(0.353\,553)^2 - 2(0.204\,124)^2 -$$
$$2(0.091\,072)^2 = 2 \times 0.242\,427\,3 = 0.484\,854\,6$$

③ 自由价



$$F_1 = 4.732 - 3 - (0.737 + 0.535) =$$
$$4.732 - 4.272 = 0.460$$
$$F_2 = 4.732 - 3 - (0.737 + 0.586) =$$
$$4.732 - 3 - 1.323 = 0.409$$
$$F_{10} = 4.732 - 3 - 2 \times 0.606 = 4.732 - 4.212 = 0.520$$
$$F_{11} = 4.732 - 3 - (P_{111} + P_{1011} + P_{1112}) =$$
$$4.732 - 4.626 = 0.106$$

(3) 富烯：



① 电子密度

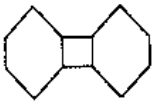
$$q_1 = 2[(0.245)^2 + (0.500)^2 + 0^2] = 0.620\,0$$
$$q_2 = 2[(0.523)^2 + (0.500)^2 + 0^2] = 1.047$$
$$q_3 = 2[(0.429)^2 + 0^2 + (0.602)^2] = 1.093$$
$$q_4 = 2[(0.385)^2 + (-0.5)^2 + (0.372)^2] = 1.073$$

② 键级

$$P_{12} = 2(0.245 \times 0.523 + 0.500 \times 0.500) =$$
$$2(0.128 + 0.25) = 0.756$$
$$P_{23} = 2(0.523 \times 0.429 + 0 + 0) = 0.449$$
$$P_{34} = 2(0.429 \times 0.385 + 0 + 0.602 \times 0.372) = 0.778$$
$$P_{45} = 2(0.385 \times 0.385 + 0.5 \times 0.5 - 0.372 \times 0.372) =$$
$$2(0.148 + 0.25 - 0.138) = 2 \times 0.26 = 0.52$$

(3) 自由价

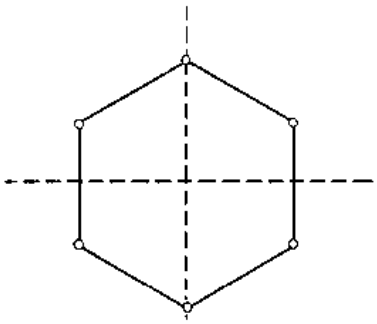
$$F_1 = 4.732 - 3 - 0.756 = 0.976$$
$$F_2 = 4.732 - 3 - (0.756 + 0.449) = 0.527$$
$$F_3 = 4.732 - 3 - (0.449 + 0.778) = 0.505$$
$$F_4 = 4.732 - 3 - (0.778 + 0.52) = 0.434$$

(4)  （略）

3.根据图形分解，写出久期行列式

$$P(x) = P_{S_1S_2}(x)P_{S_1A_2}(x)P_{A_1S_2}(x)P_{A_1A_2}(x)$$

$$\begin{vmatrix} x+1 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & x & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x+1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & x-1 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x-1 \end{vmatrix} = 0$$



或直接写出每个小行列式,并解出 x

$$P_{s_1s_2} = 0$$

$$\begin{vmatrix} x+1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & x \end{vmatrix} = 0$$

$$(x+1)x - 2 = 0$$

$$x^2 + x - 2 = 0$$

$$(x+2)(x-1) = 0$$

$$x = -2,\ x = 1$$

$$P_{s_1A_2} = 0$$

$$x + 1 = 0, x = -1$$

$$P_{A_1s_2} = 0$$

$$\begin{vmatrix} x-1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & x \end{vmatrix} = 0$$

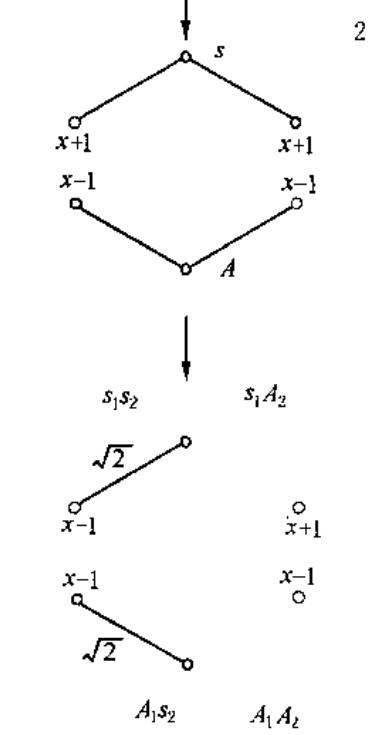
$$x(x-1) - 2 = 0$$

$$x^2 - x - 2 = 0$$

$$(x-2)(x+1) = 0 \qquad x = 2,\ x = -1$$

$$P_{A_1A_2} = 0$$

$$x - 1 = 0 \qquad x = 1$$

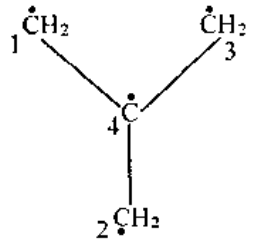


于是求出六个能级 $E = \alpha + 2\beta, \alpha + \beta, \alpha + \beta, \alpha - \beta, \alpha - \beta, \alpha - 2\beta$

以下处理略。

4. 久期方程式

$$\begin{vmatrix} x & 0 & 0 & 1 \\ 0 & x & 0 & 1 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$



$$\begin{cases} a_1x + a_4 = 0 \\ a_2x + a_4 = 0 \\ a_3x + a_4 = 0 \\ a_1 + a_2 + a_3 + a_4x = 0 \end{cases}$$

利用对称性

对称

$$a_1 = a_3$$

$$a_1x + a_4 = 0, \quad a_2x + a_4 = 0, \quad 2a_1 + a_2 + a_4x = 0$$

$$\begin{vmatrix} x & 0 & 1 \\ 0 & x & 1 \\ 2 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x^3 - 2x - x = 0, \quad x^3 - 3x = 0, \quad x(x^2 - 3) = 0$$

$$x = 0, \ x = \pm\sqrt{3}$$

反对称

$$a_1 = -a_3, \ a_2 = a_4 = 0$$

$$a_1x = 0, \ a_3x = 0, \ x = 0$$

$$E = \alpha + \sqrt{3}\beta, \ \alpha, \ \alpha, \ \alpha - \sqrt{3}\beta$$

求分子轨道

$$x = -\sqrt{3}: \ E = \alpha + \sqrt{3}\beta$$

$$\sqrt{3}a_1 = a_4, \sqrt{3}a_2 = a_4, \sqrt{3}a_3 = a_4$$

$$a_1 = a_2 = a_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}, \ a_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_3 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_4$$

$$x = 0, \ E = \alpha$$

按对称情况

$$a_4 = 0, \ a_1 + a_2 + a_3 = 0$$

$$a_1 = a_3 \quad a_2 = -2a_1 = -2a_3$$

所以

$$a_1 = a_3 = -\frac{1}{\sqrt{6}}, \ a_2 = \frac{2}{\sqrt{6}}$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_2 - \phi_1 - \phi_3)$$

按反对称情况

$$a_2 = a_4 = 0, \ a_1 = -a_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

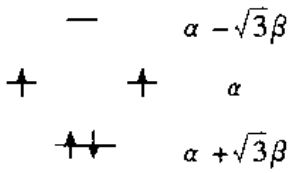
$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3)$$

$$x = \sqrt{3} \qquad E = \alpha - \sqrt{3}\beta$$

$$\sqrt{3}a_1 = -a_4 \qquad a_1 = a_3 \qquad \sqrt{3}a_2 = -a_4$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_3 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_4$$

由于有两个自旋相同的未成对电子，$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ 故是三重态$(2S + 1 = 3)$



第五章

1. 设 $\hat{A}$ 的本征右矢为 $|a'\rangle, |a''\rangle \cdots$

相应的本征值：$a', a'' \cdots$

$\hat{B}$ 的本征右矢为 $|b'\rangle, |b''\rangle \cdots$

相应的本征值：$b', b'' \cdots$

于是 A 在其自身表象中的矩阵元为

$$\langle a' | A | a'' \rangle = a' \delta_{a'a''}$$

即

$$\begin{bmatrix} a' & & \\ & a'' & 0 \\ & 0 & \ddots \\ & & & \ddots \end{bmatrix}$$

从而 $$\langle a' | A^2 | a'' \rangle = a'^2 \delta_{a'a''}$$

又由 $$A^2 = 1$$

所以 $$\langle a' | A^2 | a'' \rangle = \langle a' | a'' \rangle = \delta_{a'a''}$$

所以 $a'^2 = 1$，$a' = \pm 1$(厄米算符的本征值为实数)。

于是，A 在其自身表象中的矩阵元为

$$\langle a' | A | a'' \rangle = a' \delta_{a'a''}, \text{ 而 } a' = \pm 1$$

A 的矩阵表示为(在自身表象中)

$$\hat{A} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

用同样的方法可以求得 $b' = \pm 1$，$\hat{B}$ 在其自身表象中的形式

$$\hat{B} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

现在求 $\hat{B}$ 在 A 表象中的形式。前面已经得出 $\hat{A}$ 有两个本征值：1 和 -1。现用 a_1, a_2 分别代表这两个本征值，即 $a_1 = 1, a_2 = -1$。它们相应的本征右矢为 $|a_1\rangle$ 和 $|a_2\rangle$。从而我们现在需要求得以下的四个矩阵元

$$\langle a_1 | B | a_1 \rangle \qquad \langle a_1 | B | a_2 \rangle$$

$$\langle a_2 | B | a_1 \rangle \qquad \langle a_2 | B | a_2 \rangle$$

根据题给条件

$$\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} = 0$$

$$0 = \langle a' \mid AB + BA \mid a'' \rangle = \langle a' \mid AB \mid a'' \rangle + \langle a' \mid BA \mid a'' \rangle =$$

$$\sum_{a'''} \langle a' \mid A \mid a''' \rangle \langle a''' \mid B \mid a'' \rangle + \sum_{a'''} \langle a' \mid B \mid a''' \rangle \langle a''' \mid A \mid a'' \rangle =$$

$$\sum_{a'''} a''' \delta_{a'a'''} \langle a''' \mid B \mid a'' \rangle + \sum_{a'''} a''' \delta_{a''a'''} \langle a' \mid B \mid a'' \rangle =$$

$$a' \langle a' \mid B \mid a'' \rangle + a'' \langle a' \mid B \mid a'' \rangle = (a' + a'') \langle a' \mid B \mid a'' \rangle = 0$$

由于当 $a' = a''$ 时，$a' + a'' = 2a' \neq 0$，所以

$$\langle a' \mid B \mid a' \rangle = 0, \langle a'' \mid B \mid a'' \rangle = 0$$

这表示在矩阵对角线上的元素全部为 0。

现在来求 B 矩阵的非对角元素。由于 $\hat{B}^2 = 1$，所以

$$\langle a' \mid B^2 \mid a' \rangle = 1$$

或

$$\langle a_1 \mid B^2 \mid a_1 \rangle = 1$$

$$1 = \sum_{a'} \langle a_1 \mid B \mid a' \rangle \langle a' \mid B \mid a_1 \rangle =$$

$$\langle a_1 \mid B \mid a_1 \rangle \langle a_1 \mid B \mid a_1 \rangle + \langle a_1 \mid B \mid a_2 \rangle \langle a_2 \mid B \mid a_1 \rangle$$

因为 $\langle a_1 \mid B \mid a_1 \rangle = 0$，

且 $\langle a_2 \mid B \mid a_1 \rangle = \overline{\langle a_1 \mid B \mid a_2 \rangle}$

所以

$$\mid \langle a_1 \mid B \mid a_2 \rangle \mid^2 = 1$$

$$\langle a_1 \mid B \mid a_2 \rangle = e^{\pm i\alpha}$$

由于 $\hat{B}$ 是厄米算符，它在任何表象中应为厄米矩阵。从而可以写出它在 A 表象中的形式为

$$\begin{bmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{bmatrix} \quad 或 \quad \begin{bmatrix} 0 & e^{-i\alpha} \\ e^{i\alpha} & 0 \end{bmatrix}$$

现在求本征矢 $\mid a_1 \rangle$，$\mid a_2 \rangle$ 在 A 表象中的形式

$$\mid a_1 \rangle = \begin{bmatrix} \langle a_1 \mid a_1 \rangle \\ \langle a_2 \mid a_1 \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\mid a_2 \rangle = \begin{bmatrix} \langle a_1 \mid a_2 \rangle \\ \langle a_2 \mid a_2 \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$\hat{B}$ 的本征矢 $\mid b_1 \rangle$ 和 $\mid b_2 \rangle$ 在 A 表象中的形式可由下面的方法求得：

将本征方程 $B \mid b' \rangle = b' \mid b' \rangle$ 写成在 A 表象中的形式：

$$\begin{bmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle a_1 \mid b' \rangle \\ \langle a_2 \mid b' \rangle \end{bmatrix} = (\pm 1) \begin{bmatrix} \langle a_1 \mid b' \rangle \\ \langle a_2 \mid b' \rangle \end{bmatrix}$$

$$e^{i\alpha} \langle a_2 \mid b' \rangle = \pm \langle a_1 \mid b' \rangle, \; e^{-i\alpha} \langle a_1 \mid b' \rangle = \pm \langle a_2 \mid b' \rangle$$

令

$$\langle a_2 \mid b' \rangle = C, \langle a_1 \mid b' \rangle = \pm C e^{i\alpha}$$

由归一化条件

$$\langle b' \mid b' \rangle = 1$$

$$\sum_{a'} \langle b' \mid a' \rangle \langle a' \mid b' \rangle = 1$$

$$\langle b' \mid a_1 \rangle \langle a_1 \mid b' \rangle + \langle b' \mid a_2 \rangle \langle a_2 \mid b' \rangle = 1$$

$$C^2 + C^2 = 1,\ C = \pm\sqrt{\frac{1}{2}}$$

设 $b_1 = -1, b_2 = +1$,则

$$\mid b_1 \rangle = \begin{bmatrix} \langle a_1 \mid b_1 \rangle \\ \langle a_2 \mid b_1 \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sqrt{\frac{1}{2}} e^{i\alpha} \\ \sqrt{\frac{1}{2}} \end{bmatrix}$$

$$\mid b_2 \rangle = \begin{bmatrix} \langle a_1 \mid b_2 \rangle \\ \langle a_2 \mid b_2 \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\frac{1}{2}} e^{-i\alpha} \end{bmatrix}$$

在 B 表象中 $\hat{A}, \hat{B}$ 和 $\mid a_1 \rangle, \mid a_2 \rangle, \mid b_1 \rangle, \mid b_2 \rangle$ 的形式可以用同样方法求出

$$\hat{A} = \begin{bmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{bmatrix} \qquad \hat{B} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mid a_1 \rangle = \begin{bmatrix} -\sqrt{\frac{1}{2}} e^{i\alpha} \\ \sqrt{\frac{1}{2}} \end{bmatrix} \qquad \mid a_2 \rangle = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\frac{1}{2}} e^{-i\alpha} \end{bmatrix}$$

$$\mid b_1 \rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \mid b_2 \rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

变换矩阵 S

$$S = \begin{bmatrix} \langle a_1 \mid b_1 \rangle \langle a_1 \mid b_2 \rangle \\ \langle a_2 \mid b_1 \rangle \langle a_2 \mid b_2 \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sqrt{\frac{1}{2}} e^{i\alpha} & \sqrt{\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\frac{1}{2}} & \sqrt{\frac{1}{2}} e^{-i\alpha} \end{bmatrix}$$

2. 由于 $\hat{H}$ 的本征函数系为

$$R_{10}Y_{00}, R_{20}Y_{00}, R_{21}Y_{11}, R_{21}Y_{10}, R_{21}Y_{1-1} \cdots$$

它们是 $\hat{H}, \hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数,因而这三个算符在能量表象中都是对角矩阵,其矩阵元就是它们的本征值。

$$\hat{H}=\begin{bmatrix}-\frac{me^4}{2\hbar^2} & & & \\ & -\frac{me^4}{8\hbar^2} & 0 & \\ & & -\frac{me^4}{8\hbar^2} & \\ & 0 & & -\frac{me^4}{8\hbar^2} \\ & & & & -\frac{me^4}{8\hbar^2}\end{bmatrix}$$

$$\hat{L}^2=\begin{bmatrix}0 & & & \\ & 0 & 0 & \\ & & 2\hbar^2 & \\ & 0 & & 2\hbar^2 \\ & & & & 2\hbar^2\end{bmatrix} \qquad \hat{L}_z=\begin{bmatrix}0 & & & \\ & 0 & 0 & \\ & & \hbar & \\ & 0 & & 0 \\ & & & & \hbar\end{bmatrix}$$

3.

(1) $$\hat{H}=\begin{bmatrix}\frac{1}{2}\hbar\omega & & & & \\ & \frac{3}{2}\hbar\omega & & 0 & \\ & & \frac{5}{2}\hbar\omega & & \\ & 0 & & \frac{7}{2}\hbar\omega & \\ & & & & \frac{9}{2}\hbar\omega\end{bmatrix}=\frac{\hbar\omega}{2}\begin{bmatrix}1 & & & \\ & 3 & 0 & \\ & & 5 & \\ & 0 & & 7 \\ & & & & 9\end{bmatrix}$$

(2) 现用 $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \cdots, |m\rangle, |n\rangle, \cdots$ 表示 $\hat{H}$ 的一系列的本征矢。

$$\hat{H}|0\rangle=\frac{1}{2}\hbar\omega|0\rangle$$

$$\hat{H}|n\rangle=\left[\frac{1}{2}+n\right]\hbar\omega|n\rangle$$

由式(5.3.28)不难推出

$$[\hat{H},\xi^+]=\hbar\omega\xi^+$$

$$\hat{H}\xi^+=\xi^+\hat{H}+\hbar\omega\xi^+$$

$$\langle n|\hat{H}\xi^+|m\rangle=\langle n|\xi^+\hat{H}+\hbar\omega\xi^+|m\rangle=\left[\frac{2m+1}{2}+1\right]\hbar\omega\langle n|\xi^+|m\rangle$$

又由

$$\langle n|\hat{H}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\langle n|$$

$$\langle n \mid \hat{H}\xi^{+} \mid m\rangle = \left[\frac{2n+1}{2}\hbar\omega\right]\langle n \mid \xi^{+} \mid m\rangle$$

比较以上两个结果,得

$$\left[\frac{2m+1}{2} + 1 - \frac{2n+1}{2}\right]\hbar\omega\langle n \mid \xi^{+} \mid m\rangle = 0$$

$$(m - n + 1)\hbar\omega\langle n \mid \xi^{-} \mid m\rangle = 0$$

由此式可知,只有当 $m = n - 1$ 时,$\langle n \mid \xi^{+} \mid m\rangle$ 才可能不为0,同理可证只有当 $m = n + 1$ 时,$\langle n \mid \xi \mid m\rangle$ 才可能不为0。(以上结果也可通过 ξ^{+} 和 ξ 的升、降算符的特性、厄米算符属于不同本征值的本征函数相互正交的性质来说明)

ξ 在能量表象中的形式

$$\begin{bmatrix} \langle 0 \mid \xi \mid 0\rangle & \langle 0 \mid \xi \mid 1\rangle & \langle 0 \mid \xi \mid 2\rangle & \cdots \\ \langle 1 \mid \xi \mid 0\rangle & \langle 1 \mid \xi \mid 1\rangle & \langle 1 \mid \xi \mid 2\rangle & \cdots \\ \langle 2 \mid \xi \mid 0\rangle & \langle 2 \mid \xi \mid 1\rangle & \langle 2 \mid \xi \mid 2\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}$$

根据前面的讨论可知,只有下列矩阵元可能不为0

$$\langle 0 \mid \xi \mid 1\rangle, \langle 1 \mid \xi \mid 2\rangle, \cdots, \langle n \mid \xi \mid n+1\rangle$$

ξ^{+} 在能量表象中的形式

$$\begin{bmatrix} \langle 0 \mid \xi^{+} \mid 0\rangle & \langle 0 \mid \xi^{+} \mid 1\rangle & \langle 0 \mid \xi^{+} \mid 2\rangle & \cdots \\ \langle 1 \mid \xi^{+} \mid 0\rangle & \langle 1 \mid \xi^{+} \mid 1\rangle & \langle 1 \mid \xi^{+} \mid 2\rangle & \cdots \\ \langle 2 \mid \xi^{+} \mid 0\rangle & \langle 2 \mid \xi^{+} \mid 1\rangle & \langle 2 \mid \xi^{+} \mid 2\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}$$

其中可能不为0的矩阵元有

$$\langle 1 \mid \xi^{+} \mid 0\rangle, \langle 2 \mid \xi^{+} \mid 1\rangle \cdots \langle n+1 \mid \xi^{+} \mid n\rangle \cdots$$

现在进一步具体计算不为0的矩阵元 $\langle n \mid \xi^{+} \mid n-1\rangle$ 及 $\langle n \mid \xi \mid n+1\rangle$。由式(5.3.37)可知

$$\langle 0 \mid \xi\xi^{+} - \xi^{+}\xi \mid 0\rangle = 1$$

所以

$$\langle 0 \mid \xi\xi^{+} \mid 0\rangle - \langle 0 \mid \xi^{+}\xi \mid 0\rangle = 1$$

$$\sum_{n}\langle 0 \mid \xi \mid n\rangle\langle n \mid \xi^{+} \mid 0\rangle - \sum_{n}\langle 0 \mid \xi^{+} \mid n\rangle\langle n \mid \xi \mid 0\rangle = 1$$

根据前面的结论可以断定,上式左端不为0的只有一项,即

$$\langle 0 \mid \xi \mid 1\rangle\langle 1 \mid \xi^{+} \mid 0\rangle = 1$$

所以

$$|\langle 0 \mid \xi \mid 1\rangle|^{2} = |\langle 1 \mid \xi^{+} \mid 0\rangle|^{2} = 1$$

又由

$$\langle n \mid \xi\xi^{+} - \xi^{+}\xi \mid n\rangle = 1$$

$$\langle n \mid \xi\xi^{+} \mid n\rangle - \langle n \mid \xi^{+}\xi \mid n\rangle = 1$$

$$\sum_{m}\langle n \mid \xi \mid m\rangle\langle m \mid \xi^{+} \mid n\rangle - \sum_{m}\langle n \mid \xi^{+} \mid m\rangle\langle m \mid \xi \mid n\rangle = 1$$

取其中不为0的项

$$\langle n \mid \xi \mid n+1\rangle\langle n+1 \mid \xi^{+} \mid n\rangle - \langle n \mid \xi^{+} \mid n-1\rangle\langle n-1 \mid \xi \mid n\rangle = 1$$

即
$$|\langle n \mid \xi \mid n+1\rangle|^2 = |\langle n+1 \mid \xi^{+} \mid n\rangle|^2 =$$
$$1 + |\langle n \mid \xi^{+} \mid n-1\rangle|^2 = 1 + |\langle n-1 \mid \xi \mid n\rangle|^2$$

用逐次递推法继续推下去,即得

$$|\langle n \mid \xi \mid n+1\rangle|^2 = |\langle n+1 \mid \xi^{+} \mid n\rangle|^2 = n+1$$

由此结果即可得到在能量表象中 ξ 和 ξ^{+} 的矩阵表示式

$$\xi^{+} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{4} & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix} \qquad \xi = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{4} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix}$$

将上面两式代入 $\hat{x}$ 及 $\hat{p}$ 的表达式,得

$$\hat{x} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}(\xi + \xi^{+}) = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \sqrt{4} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{4} & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix}$$

以及
$$\hat{p} = \frac{1}{\mathrm{i}}\left(\frac{\hbar m\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(\xi - \xi^{+}) =$$
$$\frac{1}{\mathrm{i}}\left(\frac{\hbar m\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ -\sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ & -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 & \sqrt{4} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{4} & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix}$$

4. $H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$

$$|\phi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n \mid \phi\rangle$$

$$\overline{E} = \langle\phi \mid H \mid \phi\rangle = \sum_n\sum_m \langle\phi \mid \psi_n\rangle\langle\psi_n \mid H \mid \psi_m\rangle\langle\psi_m \mid \phi\rangle =$$
$$\sum_n\sum_m \langle\phi \mid \psi_n\rangle\langle\psi_m \mid \phi\rangle E_m\delta_{mn} = \sum_n |\langle\phi \mid \psi_n\rangle|^2 E_n$$

$$\overline{E} \geqslant E_0\sum_n |\langle\phi \mid \psi_n\rangle|^2$$

$$\overline{E} \geqslant E_0$$

$$\langle\phi \mid H \mid \phi\rangle \geqslant E_0$$

$$\overline{E} = \frac{\langle \phi \mid H \mid \phi \rangle}{\langle \phi \mid \phi \rangle} \geqslant E_0$$

$$\phi = \sum_n a_n \phi_n$$

$$\overline{E} = \frac{\langle \sum_m a_m \phi_m \mid H \mid \sum_n a_n \phi_n \rangle}{\langle \sum_m a_m \phi_m \mid \sum_n a_n \phi_n \rangle} = \frac{\sum_m \sum_n a_m a_n \langle \phi_m \mid H \mid \phi_n \rangle}{\sum_m \sum_n a_m a_n \langle \phi_m \mid \phi_n \rangle}$$

第六章

1. 由 $\hat{\sigma}_y^2 = 1$,所以它与任何线性算符对易

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_y^2\hat{\sigma}_x \qquad \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y^2 - \hat{\sigma}_y^2\hat{\sigma}_x = 0$$

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y^2 - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y^2\hat{\sigma}_x = 0$$

$$(\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x)\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y(\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x) = 0$$

$$-2\mathrm{i}\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - 2\mathrm{i}\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 0 \qquad (\text{因为}[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = -2\mathrm{i}\hat{\sigma}_z)$$

$$-2\mathrm{i}(\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x) = 0$$

所以

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 0$$

2. 由

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 2\mathrm{i}\hat{\sigma}_z$$

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 0$$

两式相加

$$2\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y = 2\mathrm{i}\hat{\sigma}_z \qquad \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y = \mathrm{i}\hat{\sigma}_z$$

两边右乘 $\hat{\sigma}_z$

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z = \mathrm{i}\hat{\sigma}_z^2 = \mathrm{i}$$

3. 我们已经知道在 σ_z 表象中

$$\hat{\sigma}_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{bmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

相应的本征矢为

$$\mid x_1\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad \mid x_2\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

$$\mid y_1\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}, \quad \mid y_2\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$$

$$\mid z_1\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \mid z_2\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

现在取"σ_x"表象,也就是用

$$\mid x_1\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad \mid x_2\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

为基矢来求 $\hat{\sigma}_z$,$\hat{\sigma}_y$ 矩阵及其本征矢的表示(注意:本征值不随表象的选择而变化)。为此目的先求出从"σ_z"表象到"σ_x"表象的变换矩阵 S

$$S=\begin{bmatrix}\langle x_1\mid z_1\rangle & \langle x_1\mid z_2\rangle\\ \langle x_2\mid z_1\rangle & \langle x_2\mid z_2\rangle\end{bmatrix}$$

计算各矩阵元

$$\langle x_1\mid z_1\rangle=\sqrt{\frac{1}{2}}(1,1)\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}=\sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$\langle x_1\mid z_2\rangle=\sqrt{\frac{1}{2}}(1,1)\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix}=\sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$\langle x_2\mid z_1\rangle=\sqrt{\frac{1}{2}}(1,-1)\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}=\sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$\langle x_2\mid z_2\rangle=\sqrt{\frac{1}{2}}(1,-1)\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix}=-\sqrt{\frac{1}{2}}$$

所以

$$S=\sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix}1 & 1\\1 & -1\end{bmatrix}$$

在 σ_z 表象中

$$\mid y_1\rangle=\sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix}1\\i\end{bmatrix},\ \mid y_2\rangle=\sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix}1\\-i\end{bmatrix}\cdots$$

在 σ_z 表象中

$$\mid y_1\rangle=S\cdot\sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix}1\\i\end{bmatrix}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & 1\\1 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1\\i\end{bmatrix}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1+i\\1-i\end{bmatrix}$$

$$\mid y_2\rangle=S\cdot\sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix}1\\-i\end{bmatrix}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & 1\\1 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1\\-i\end{bmatrix}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1-i\\1+i\end{bmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_y=S\begin{bmatrix}0 & -i\\i & 0\end{bmatrix}S^{-1}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & 1\\1 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0 & -i\\i & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1 & 1\\1 & -1\end{bmatrix}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}0 & 2i\\-2i & 0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0 & i\\-i & 0\end{bmatrix}$$

$$\mid z_1\rangle=S\cdot\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}=\sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix}1 & 1\\1 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}=\sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix}1\\1\end{bmatrix}$$

$$\mid z_2\rangle=S\cdot\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix}=\sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix}1 & 1\\1 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix}=\sqrt{\frac{1}{2}}\begin{bmatrix}1\\-1\end{bmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_x=S\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}S^{-1}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}0 & 2\\2 & 0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{bmatrix}$$

$\hat{\sigma}_x$ 在其自身表象中应是对角化的，对角元素为其本征值

$$\hat{\sigma}_x=\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}$$

4. (1) $J_z\psi_1=(L_z+S_z)\psi_1=(L_z+S_z)\cdot\frac{1}{\sqrt{3}}[\sqrt{2}\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)Y_{10}(\theta,\phi)+$

$$\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z)Y_{11}(\theta,\phi)]=\frac{1}{\sqrt{3}}[\sqrt{2}(0+\frac{1}{2})\hbar\chi_{\frac{1}{2}}Y_{10}+$$

$$(1-\frac{1}{2})\hbar\chi_{-\frac{1}{2}}Y_{11}]=\frac{1}{2}\hbar\psi_1$$

所以 J_z 的本征值为 $\frac{1}{2}\hbar$。

(2) $J_z\psi_2 = (L_z + S_z)\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}[\sqrt{2}(0 - \frac{1}{2})\hbar\chi_{-\frac{1}{2}}Y_{10} +$

$(-1 + \frac{1}{2})\chi_{\frac{1}{2}}Y_{1-1}] = -\frac{1}{2}\hbar\psi_2$

所以 J_z 的本征值为 $-\frac{1}{2}\hbar$。

5. $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$, $J^2 = L^2 + S^2 + \boldsymbol{LS} + \boldsymbol{SL} = L^2 + S^2 + 2\boldsymbol{LS}$

$$2\boldsymbol{LS} = J^2 - L^2 - S^2$$

$|j, m_j\rangle$ 是 J^2, L^2 和 S^2 的共同本征矢,它们的本征值分别为:$j(j+1)\hbar^2$, $l(l+1)\hbar^2$ 和 $\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)\hbar^2$。所以

$$\langle j, m_j | 2\boldsymbol{LS} | j, m_j\rangle = \langle j, m_j | J^2 - L^2 - S^2 | j, m_j\rangle = [j(j+1) - l(l+1) - \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}]\hbar^2 = [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]\hbar^2$$

若 $j = l + \frac{1}{2}$,则上式等于

$$[(l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2}) - l(l+1) - \frac{3}{4}]\hbar^2 = l\hbar^2$$

若 $j = l - \frac{1}{2}$,则上式等于 $-(l+1)\hbar^2$。

6. 由公式(以 $\hbar$ 为单位)

$$|\beta', l'-k\rangle = \prod_{m'_z=l'-k+1}^{l'}[l'(l'+1) - m_z(m'_z-1)]^{-\frac{1}{2}}M_-^k|\beta', l'\rangle =$$

$$\prod[l'^2 - m'^2_z + (l+m'_z)]^{-\frac{1}{2}}M_-^k|\beta', l'\rangle =$$

$$\prod[(l'+m'_z)(l'-m'_z) + (l'+m'_z)]^{-\frac{1}{2}}M_-^k|\beta', l'\rangle =$$

$$\prod[(l'+m'_z)(l'-m'_z+1)]^{-\frac{1}{2}}M_-^k|\beta', l'\rangle =$$

$$[2l'\cdot(2l'-1)\cdot 2\cdot(2l'-2)\cdot 3\cdots(2l'-k+1)\cdot k]^{-\frac{1}{2}}M_-^k|\beta', l'\rangle =$$

$$\sqrt{\frac{(2l'-k)!}{(2l')!\,k!}}M_-^k|\beta', l'\rangle$$

这里实际上 $M = l' - k$, $l' = J$, $\beta' = J$

从而得

$$|J, M\rangle = \sqrt{\frac{(J+M)!}{(2J)!(J-M)!}}M_-^{J-M}|J, J\rangle$$

7. Solution

The necessary matrix elements are

$$\langle l', m'|\hat{L}^2|l, m\rangle = l(l+1)\delta_{l'l}\delta_{m'm}\hbar^2$$

$$\langle l', m'|\hat{L}_z|l, m\rangle = m\delta_{l'l}\delta_{m'm}\hbar$$

$$\langle l', m' \mid \hat{L}_{\pm} \mid l, m \rangle = [(l \mp m)(l \pm m + 1)]^{\frac{1}{2}} \delta_{ll'} \delta_{m', m \pm 1} \hbar$$

Therefore

$$\hat{L}^2 = \begin{bmatrix} 0 & & & & & & & \\ & 2 & & & & & 0 & \\ & & 2 & & & & & \\ & & & 2 & & & & \\ & & & & 6 & & & \\ & & & & & 6 & & \\ & & & & & & 6 & \\ & 0 & & & & & & 6 \end{bmatrix} \hbar^2 \qquad \hat{L}_z = \begin{bmatrix} 0 & & & & & & & \\ & 1 & & & & & 0 & \\ & & 0 & & & & & \\ & & & -1 & & & & \\ & & & & 2 & & & \\ & & & & & 1 & & \\ & & & & & & 0 & \\ & 0 & & & & & & -1 \end{bmatrix} \hbar$$

$$\hat{L}_+ = \begin{bmatrix} 0 & 0 & & & & & & \\ 0 & \sqrt{2} & & & & & 0 & \\ & 0 & \sqrt{2} & & & & & \\ & & 0 & 0 & & & & \\ & & & 0 & 2 & & & \\ & & & & 0 & \sqrt{6} & & \\ & & & & & 0 & \sqrt{6} & \\ 0 & & & & & & 0 & 2 \end{bmatrix} \hbar \qquad \hat{L}_- = \begin{bmatrix} 0 & & & & & & & \\ 0 & & & & & & 0 & \\ \sqrt{2} & 0 & & & & & & \\ & \sqrt{2} & 0 & & & & & \\ & & 0 & 0 & & & & \\ & & & 2 & 0 & & & \\ & & & & \sqrt{6} & 0 & & \\ 0 & & & & & \sqrt{6} & 0 & \\ & & & & & & 2 & 0 \end{bmatrix} \hbar$$

The matrices for $\hat{L}_x$ and $\hat{L}_y$ are obtaintd using the equations

$$\hat{L}_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-), \qquad \hat{L}_y = -\frac{\mathrm{i}}{2}(\hat{L}_+ - \hat{L}_-)$$

$$\hat{L}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & & & & & & & \\ & 0 & \sqrt{2} & & & & 0 & \\ & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} & & & & \\ & & \sqrt{2} & 0 & 0 & & & \\ & & & 0 & 0 & 2 & & \\ & & & & 2 & 0 & \sqrt{6} & \\ & 0 & & & & \sqrt{6} & 0 & \sqrt{6} \\ & & & & & & \sqrt{6} & 0 & 2 \\ & & & & & & & 2 & 0 \end{bmatrix} \hbar$$

$$\hat{L}_y = \frac{\mathrm{i}}{2}\begin{bmatrix} 0 & & & & & & & & \\ & 0 & -\sqrt{2} & & & & & 0 & \\ & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} & & & & & \\ & & \sqrt{2} & 0 & 0 & & & & \\ & & & 0 & 0 & -2 & & & \\ & & & & 2 & 0 & -\sqrt{6} & & \\ & & & & & \sqrt{6} & 0 & -\sqrt{6} & \\ & 0 & & & & & \sqrt{6} & 0 & -2 \\ & & & & & & & 2 & 0 \end{bmatrix}\hbar$$

8. Solution

From the definition above we can write

$$\hat{J}_z u_{jm} = \sum_{m_1 m_2} C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)(\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) u_{j_1 m_1} u_{j_2 m_2}$$

$$m u_{jm} = \sum_{m_1 m_2} (m_1 + m_2) C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) u_{j_1 m_1} u_{j_2 m_2}$$

Then expanding u_{jm} by use of E_q.(1)

$$\sum_{m_1 m_2} (m - m_1 - m_2) C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) u_{j_1 m_1} u_{j_2 m_2} = 0$$

Since the functions $u_{j_1 m_1} u_{j_2 m_2}$ are linearly independent, each of the coefficients must vanish

$$(m - m_1 - m_2) C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) = 0$$

We conclude that $C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) = 0$ unless $m = m_1 + m_2$. The expansion can therefore be simplified by replacing m_2 with $m - m_1$

$$u_{jm} = \sum_{m_1} C(j_1 j_2 j; m_1, m - m_1) u_{j_1 m_1} u_{j_2 m - m_1}$$

In Dirac notation the expansion of the ket $| j_1 j_2; j_m \rangle$ is given by

$$| j_1 j_2; jm \rangle = \sum_{m_1 m_2} | j_1 m_1 \rangle | j_2 m_2 \rangle \langle j_2 m_2 | \langle j_1 m_1 | j_1 j_2; jm \rangle =$$

$$\sum_{m_1 m_2} \langle j_1 j_2 j; m_1 m_2 | j_1 j_2 jm \rangle | j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$$

where $$| j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle = | j_1 m_1 \rangle | j_2 m_2 \rangle$$

and $$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 jm \rangle = C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)$$

第七章

1. (1) 对于这个体系 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2},\ \hat{H}_1 = e\varepsilon x$$

由第二章可知 $\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$ 的解为

$$E_n^{(0)} = \frac{n^2h^2}{8ma^2} \qquad \psi_n^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

按照一级微扰理论 $$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$$

$$E_n^{(1)} = \int_0^a \psi_n^{(0)*}\hat{H}_1\psi_n^{(0)}\mathrm{d}x = \mathrm{e}\varepsilon\int_0^a \psi_n^{(0)*}x\psi_n^{(0)}\mathrm{d}x =$$

$$\mathrm{e}\varepsilon\bar{x} = \frac{1}{2}\mathrm{e}\varepsilon a \qquad \text{(参看第二章习题1答案)}$$

从而

$$E_1 = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = \frac{h^2}{8ma^2} + \frac{1}{2}\mathrm{e}\varepsilon a$$

(2) 由一级微扰理论,我们有

$$\psi_1 \approx \psi_1^{(0)} + \sum_{k\neq 1}\frac{\langle k \mid \hat{H}_1 \mid 1\rangle}{E_1^{(0)} - E_k^{(0)}}\psi_k^{(0)} \tag{1}$$

校正项中的第一项为

$$\frac{\langle 2 \mid \hat{H}_1 \mid 1\rangle}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} = \frac{\int_0^a \psi_2^{(0)*}\mathrm{e}\varepsilon x\psi_1^{(0)}\mathrm{d}x}{-3h^2/8ma^2} \tag{2}$$

这里

$$\int_0^a \psi_2^{(0)*}(\mathrm{e}\varepsilon x)\psi_1^{(0)}\mathrm{d}x = \frac{2\mathrm{e}\varepsilon}{a}\int_0^a \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)x\mathrm{d}x$$

令 $y = \pi x/a$,这个积分变为

$$\left(\frac{a}{\pi}\right)^2\int_0^\pi \sin y\sin 2y(y\mathrm{d}y) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^2\int_0^\pi y\sin y(2\sin y\cos y)\mathrm{d}y =$$

$$\left(\frac{a}{\pi}\right)^2\int_0^\pi 2y(1-\cos^2 y)\cos y\,\mathrm{d}y =$$

$$2\left(\frac{a}{\pi}\right)^2\left[\int_0^\pi y\cos y\mathrm{d}\,y - \int_0^\pi y\cos^3 y\mathrm{d}y\right] \tag{3}$$

由查表得

$$\int y\cos y\,\mathrm{d}y = \cos y + y\sin y$$

$$\int y\cos^3 y\mathrm{d}y = \frac{y\sin 3y}{12} + \frac{\cos 3y}{36} + \frac{3}{4}y\sin y + \frac{3}{4}\cos y$$

将这些式子代入式(3),即得

$$\int_0^a \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)x\mathrm{d}x = -0.888\,9\left(\frac{a}{\pi}\right)^2$$

再代入式(2),即得

$$\frac{\langle 2 \mid \hat{H}_1 \mid 1\rangle}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} = 0.889\left(\frac{2\mathrm{e}\varepsilon a}{3\pi^2}\right)\left(\frac{8ma^2}{h^2}\right)$$

最后得到

$$\psi_1 \approx \psi_1^{(0)} + 0.480\mathrm{e}\varepsilon a\left(\frac{ma^2}{h^2}\right)\psi_2^{(0)} + \cdots$$

2. (1) 用微扰法求能量至二级修正值。

$$\begin{pmatrix} E_1^{(0)}+a & b \\ b & E_2^{(0)}+a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 \\ 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & b \\ b & a \end{pmatrix}$$

因为 a、b 是小量,故可把后一项看做是微扰项,而把上式写为

$$H = E + V$$

注意到在能量表象中 E 为对角化的,可以设对应于 $E_1^{(0)}$ 的基矢为 $|\alpha^1\rangle$,对应于 $E_2^{(0)}$ 的基矢为 $|\alpha^2\rangle$。

(由于 H 和 E 不同,$|\alpha^1\rangle$,$|\alpha^2\rangle$ 是 E 的两个本征矢,相应的本征值为 $E_1^{(0)}$ 和 $E_2^{(0)}$,但它们不是 H 的本征矢),则

$$V_{11} = \langle\alpha^1|V|\alpha^1\rangle = a \qquad V_{12} = \langle\alpha^1|V|\alpha^2\rangle = b$$
$$V_{21} = \langle\alpha^2|V|\alpha^1\rangle = b \qquad V_{22} = \langle\alpha^2|V|\alpha^2\rangle = a$$

现求能量值,设

$$E_1 = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} + E_1^{(2)} + \cdots$$
$$E_2 = E_2^{(0)} + E_2^{(1)} + E_2^{(2)} + \cdots$$

根据微扰理论公式

$$E_1 = E_1^{(0)} + \langle\alpha^1|V|\alpha^1\rangle + \sum_{n\neq 1}\frac{|\langle\alpha^n|V|\alpha^1\rangle|^2}{E_1^{(0)}-E_n^{(0)}} =$$
$$E_1^{(0)} + a + \frac{|\langle\alpha^2|V|\alpha^1\rangle|^2}{E_1^{(0)}-E_2^{(0)}} = E_1^{(0)} + a + \frac{b^2}{E_1^{(0)}-E_2^{(0)}}$$
$$E_2 = E_2^{(0)} + \langle\alpha^2|V|\alpha^2\rangle + \sum_{n\neq 2}\frac{|\langle\alpha^n|V|\alpha^2\rangle|^2}{E_2^{(0)}-E_n^{(0)}} =$$
$$E_2^{(0)} + a + \frac{b^2}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}$$

(2) 直接求法

$\hat{H}\psi = E\psi$ 在能量表象中为

$$\begin{pmatrix} E_1^{(0)}+a & b \\ b & E_2^{(0)}+a \end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix} = E\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}$$

有非零解的条件是

$$\begin{vmatrix} E_1^{(0)}+a-E & b \\ b & E_2^{(0)}+a-E \end{vmatrix} = 0$$
$$(E_1^{(0)}+a-E)(E_2^{(0)}+a-E) - b^2 = 0$$

令 $E_1^{(0)}+a = A$, $E_2^{(0)}+a = B$

$$(A-E)(B-E) - b^2 = 0$$
$$E^2 - (A+B)E + AB - b^2 = 0$$
$$E = \frac{A+B\pm\sqrt{(A+B)^2-4(AB-b^2)}}{2} =$$
$$\frac{1}{2}(A+B\pm\sqrt{(A-B)^2+4b^2}) =$$
$$\frac{1}{2}(E_1^{(0)}+E_2^{(0)}+2a\pm\sqrt{(E_1^{(0)}-E_2^{(0)})^2+4b^2})$$

利用公式$\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2}$(当 x 很小时),并注意 $4b^2 \ll (A-B)^2$

$$E = \frac{1}{2}\left[A + B \pm (A-B)\sqrt{1 + \frac{4b^2}{(A-B)^2}}\right] \approx$$

$$\frac{1}{2}\left[A + B \pm (A-B)\left(1 + \frac{2b^2}{(A-B)^2}\right)\right]$$

$$E_1 = E_1^{(0)} + a + \frac{b^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}$$

$$E_2 = E_2^{(0)} + a + \frac{b^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}}$$

与微扰法得到的结果相同。

3. Solution

(1) For the unperturbed particle-in-box problem we have found

$$E_n^{(0)} = \frac{n^2h^2}{8ma^2} \qquad \text{and} \qquad \psi_n^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

Here $\hat{H}_1 = h^2/80ma^2$ is added in the region $a/2 \leqslant x \leqslant a$ and the first order perturbation correction to the energy $E_n^{(0)}$ is

$$E_n^{(1)} = \langle n \mid \hat{H}_1 \mid n\rangle = 0.1E_1^{(0)}\int_{a/2}^{a}\psi_n^{(0)*}\psi_n^{(0)}\mathrm{d}x =$$

$$0.1E_1^{(0)}\,\frac{1}{2}\int_0^a \psi_n^{(0)*}\psi_n^{(0)}\mathrm{d}x = \frac{1}{2}\cdot 0.1E_1^0 = \frac{1}{2}\left(\frac{h^2}{80ma^2}\right)$$

Therefore

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \frac{h^2}{8ma^2}(n^2 + 0.05)$$

(2) The ground state wave function correct to first order is given by

$$\psi_1 = \psi_1^{(0)} + \sum_{k\neq 1}\frac{\langle k \mid \hat{H}_1 \mid 1\rangle}{E_1^{(0)} - E_k^{(0)}}\psi_k^{(0)} =$$

$$\psi_1^{(0)} + \frac{\langle 2 \mid \hat{H}_1 \mid 1\rangle}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}\psi_2^{(0)} + \frac{\langle 3 \mid \hat{H}_1 \mid 1\rangle}{E_1^{(0)} - E_3^{(0)}}\psi_3^{(0)} + \frac{\langle 4 \mid \hat{H}_1 \mid 1\rangle}{E_1^{(0)} - E_4^{(0)}}\psi_4^{(0)} + \cdots$$

The required integrals are of the form

$$\langle n \mid \hat{H}_1 \mid k\rangle = \frac{2}{a}\int_{a/2}^{a}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{k\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x =$$

$$\left(\frac{2}{a}\right)\left(\frac{a}{\pi}\right)\int_{\pi/2}^{\pi}\sin(ny)\sin(ky)\mathrm{d}y =$$

$$\frac{1}{\pi}\left\{\frac{\sin(n-k)y}{(n-k)} - \frac{\sin(n+k)y}{(n+k)}\right\}\Bigg|_{\pi/2}^{\pi} \qquad n^2 \neq k^2$$

where integral tables have been used in the last step. This equation gives

$$\langle 2 \mid \hat{H}_1 \mid 1\rangle = 0.1E_1^{(0)}\left(-\frac{4}{3\pi}\right)$$

$$\langle 3 \mid \hat{H}_1 \mid 1\rangle = 0, \langle 4 \mid \hat{H}_1 \mid 1\rangle = 0.1E_1^{(0)}\left(\frac{8}{15\pi}\right)$$

The approximate ground state wave function then becomes

$$\psi_1 = \psi_1^{(0)} + \frac{0.1E_1^{(0)}}{-3E_1^{(0)}}\left(-\frac{4}{3\pi}\right)\psi_2^{(0)} + \frac{0.1E_1^{(0)}}{-15E_1^{(0)}}\left(\frac{8}{15\pi}\right) + \cdots =$$

$$\psi_1^{(0)} + \frac{2}{45\pi}\psi_2^{(0)} - \frac{4}{1\,125\pi}\psi_4^{(0)} + \cdots$$

(3) The seaond order correction to $E_1^{(0)}$ is given by

$$E_1^{(2)} = \sum_{k\neq 1}\frac{|\langle 1|\hat{H}_1|k\rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_k^{(0)}} = \frac{|\langle 1|\hat{H}_1|2\rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} + \frac{|\langle 1|\hat{H}_1|3\rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_3^{(0)}} + \frac{|\langle 1|\hat{H}_1|4\rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_4^{(0)}} + \cdots$$

Using the integrals from part (b) we find

$$E_1^{(2)} = -\frac{10^{-2}(E_1^{(0)})^2}{3E_1^{(0)}}\left(\frac{4}{3\pi}\right)^2 - \frac{10^{-2}(E_1^{(0)})^2}{15E_1^{(0)}}\left(\frac{8}{15\pi}\right)^2 - \cdots \approx$$

$$-6.196\times 10^{-4}\left(\frac{h^2}{8ma^2}\right)$$

and the eigenvalue to second order is

$$E_1 = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} + E_1^{(2)} \approx \frac{h^2}{8ma^2}(n^2 + 0.05 - 6.196\times 10^{-4})$$

第八章

1. 由 $\hat{S}^2 = \hat{S}_z^2 + \frac{1}{2}\sum_{jk}(\hat{\sigma}_j^+\hat{\sigma}_k^- + \hat{\sigma}_j^-\hat{\sigma}_k^+)$，而

$$\hat{\sigma}_j^+\psi_j = 0 \qquad \hat{\sigma}_j^+\bar{\psi}_j = \psi_j$$

$$\hat{\sigma}_j^-\psi_j = \bar{\psi}_j \qquad \hat{\sigma}_j^-\bar{\psi}_j = 0$$

(1) 闭壳层

$$\Psi^{(0)} = |\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\psi_2(3)\bar{\psi}_2(4)\cdots\psi_{\frac{N}{2}}(N-1)\bar{\psi}_{\frac{N}{2}}(N)|$$

由于斯雷特行列式的每一项中，有 ψ_j 必有 $\bar{\psi}_j$，有 ψ_k 必有 $\bar{\psi}_k$，所以无论是 $\hat{\sigma}_k^+$ 还是 $\hat{\sigma}_k^-$ 作用于任何一项都得 0，而 $\hat{S}_z^2$ 作用上去也得 0，故 $\hat{S}^2$ 作用的结果为 0。

(2) 开壳层中的单重态

$$\Psi_{00}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\cdots\psi_{\frac{N}{2}}(N-1)\bar{\psi}_{\frac{N}{2}+1}(N)| - |\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\cdots\bar{\psi}_{\frac{N}{2}}(N-1)\psi_{\frac{N}{2}+1}(N)|\}$$

只有当 $k = \frac{N}{2}$ 或 $k = \frac{N}{2}+1$ 时，得到不为 0 的结果，但括号内正负两项恰恰相消。

(3) 只有一个孤电子的开壳层

$$\Psi^{(0)} = |\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\cdots\psi_{\frac{N}{2}-1}(N-2)\bar{\psi}_{\frac{N}{2}-1}(N-1)\psi_{\frac{N}{2}}(N)|$$

只有当 $k = \frac{N}{2}, j = \frac{N}{2}$ 时，$\hat{\sigma}_j^+\hat{\sigma}_k^-$ 作用于 $\Psi^{(0)}$ 时不为 0，仍得 $\Psi^{(0)}$，而 $\hat{S}_z^2$ 作用上去得 $\frac{1}{4}\Psi^{(0)}$，

故

$$\hat{S}^2\Psi^{(0)} = \hat{S}^2{}_z\Psi^{(0)} + \frac{1}{2}\hat{\sigma}^+_{\frac{N}{2}}\hat{\sigma}^-_{\frac{N}{2}}\Psi^{(0)} = \frac{1}{4}\Psi^{(0)} + \frac{1}{2}\Psi^{(0)} = \frac{3}{4}\Psi^{(0)}$$

其他情况与此类似。

(4) 有两个孤电子的三重态波函数

$$\Psi^{(0)}_{11} = |\,\psi_1(1)\overline{\psi}_1(2)\cdots\psi_{\frac{N}{2}}(N-1)\psi_{\frac{N}{2}+1}(N)\,|$$

$$\hat{S}^2_z\Psi^{(0)}_{11} = \Psi^{(0)}_{11}$$

$(\hat{\sigma}^-_j\hat{\sigma}^+_k + \hat{\sigma}^+_j\hat{\sigma}^-_k)$ 作用于 $\Psi^{(0)}_{11}$，有以下情况：

当 $k = \frac{N}{2}+1 = j$ 时，$\hat{\sigma}^+_j\hat{\sigma}^-_k$ 作用上去得 $\Psi^{(0)}_{11}$；

当 $k = \frac{N}{2} = j$ 时，$\hat{\sigma}^+_j\hat{\sigma}^-_k$ 作用上去得 $\Psi^{(0)}_{11}$。

其他项皆为 0，所以

$$\hat{S}^2\Psi^{(0)}_{11} = \hat{S}^2{}_z\Psi^{(0)}_{11} + \frac{1}{2}(\hat{\sigma}^+_{\frac{N}{2}+1}\hat{\sigma}^-_{\frac{N}{2}+1}\Psi^{(0)}_{11} + \hat{\sigma}^+_{\frac{N}{2}}\hat{\sigma}^-_{\frac{N}{2}}\Psi^{(0)}_{11}) = 2\Psi^{(0)}_{11}$$

$\Psi^{(0)}_{1-1}$ 依次类推。

$$\Psi^{(0)}_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\,\psi_1(1)\overline{\psi}_1(2)\cdots\psi_{\frac{N}{2}}(N-1)\overline{\psi}_{\frac{N}{2}+1}(N)\,| + |\,\psi_1(1)\overline{\psi}_1(2)\cdots\overline{\psi}_{\frac{N}{2}}(N-1)\psi_{\frac{N}{2}+1}(N)\,|\}$$

当 $k = \frac{N}{2}+1 = j$ 时，$(\hat{\sigma}^-_j\hat{\sigma}^+_k + \hat{\sigma}^+_j\hat{\sigma}^-_k)\Psi^{(0)}_{10} = \Psi^{(0)}_{10}$；

当 $k = \frac{N}{2} = j$ 时，$(\hat{\sigma}^-_j\hat{\sigma}^+_k + \hat{\sigma}^+_j\hat{\sigma}^-_k)\Psi^{(0)}_{10} = \Psi^{(0)}_{10}$；

当 $k = \frac{N}{2}+1, j = \frac{N}{2}$ 时 $(\hat{\sigma}^-_j\hat{\sigma}^+_k + \hat{\sigma}^+_j\hat{\sigma}^-_k)\Psi^{(0)}_{10} = \Psi^{(0)}_{10}$；

当 $k = \frac{N}{2}, j = \frac{N}{2}+1$ 时 $(\hat{\sigma}^-_j\hat{\sigma}^+_k + \hat{\sigma}^+_j\hat{\sigma}^-_k)\Psi^{(0)}_{10} = \Psi^{(0)}_{10}$。

(注意后面两种情况，作用的结果是使括号内两项互变)

又

$$\hat{S}^2_z\Psi^{(0)}_{10} = 0$$

所以

$$\hat{S}^2\Psi^{(0)}_{10} = 0 + \frac{1}{2}(4\Psi^{(0)}_{10}) = 2\Psi^{(0)}_{10}$$

2.(1) 写斯雷特行列式　　$N = 2$

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_1(q_1) & \psi_1(q_2)\\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2)\end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)]$$

(2) 总能量表示式　　$N = 2$

$$\overline{E}_0 = \int\Psi_0^*\hat{H}\Psi_0 dq_1 dq_2 = \int\Psi_0^*\left(\sum_i^2\hat{h}(r_i) + \sum_{i\neq j}^2\frac{1}{r_{ij}}\right)\Psi_0 dq_1 dq_2$$

令

$$E_1 = \int\Psi_0^*[h(r_1) + \hat{h}(r_2)]\Psi_0 dq_1 dq_2$$

$$E_2 = \int\Psi_0^*\frac{1}{r_{12}}\Psi_0 dq_1 dq_2$$

$$\overline{E}_0 = E_1 + E_2$$

$$E_1 = \frac{1}{2!}\int[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_2(q_1)\psi_1(q_2)]^* \hat{h}_1[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_2(q_1)\psi_1(q_2)]\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 +$$

$$\frac{1}{2!}\int[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_2(q_1)\psi_1(q_2)]^* \hat{h}_2[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_2(q_1)\psi_1(q_2)]\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 =$$

$$\frac{1}{2!}\Big\{\int\psi_1(q_1)^*\hat{h}_1\psi_1(q_1)\mathrm{d}q_1\int\psi_2(q_2)^*\psi_2(q_2)\mathrm{d}q_2 +$$

$$\int\psi_2(q_1)^*\hat{h}_1\psi_2(q_1)\mathrm{d}q_1\int\psi_1(q_2)^*\psi_1(q_2)\mathrm{d}q_2 +$$

$$\int\psi_2(q_2)^*\hat{h}_2\psi_2(q_2)\mathrm{d}q_2\int\psi_1(q_1)^*\psi_1(q_1)\mathrm{d}q_1 +$$

$$\int\psi_1(q_2)^*\hat{h}_2\psi_1(q_2)\mathrm{d}q_2\int\psi_2(q_1)^*\psi_2(q_1)\mathrm{d}q_1 -$$

$$\int\psi_1(q_1)^*\hat{h}_1\psi_2(q_1)\mathrm{d}q_1\int\psi_2(q_2)^*\psi_1(q_2)\mathrm{d}q_2 -$$

$$\int\psi_2(q_1)^*\hat{h}_1\psi_1(q_1)\mathrm{d}q_1\int\psi_1(q_2)^*\psi_2(q_2)\mathrm{d}q_2 -$$

$$\int\psi_2(q_2)^*\hat{h}_2\psi_1(q_2)\mathrm{d}q_2\int\psi_1(q_1)^*\psi_2(q_1)\mathrm{d}q_1 -$$

$$\int\psi_1(q_2)^*\hat{h}_2\psi_2(q_2)\mathrm{d}q_2\int\psi_2(q_1)^*\psi_1(q_1)\mathrm{d}q_1\Big\} =$$

$$\frac{1}{2!}\Big\{\int\psi_1(q_1)^*\hat{h}_1\psi_1(q_1)\mathrm{d}q_1 + \int\psi_2(q_1)^*\hat{h}_1\psi_2(q_1)\mathrm{d}q_1 +$$

$$\int\psi_2(q_2)^*\hat{h}_2\psi_2(q_2)\mathrm{d}q_2 + \int\psi_1(q_2)\hat{h}_2\psi_1(q_2)\mathrm{d}q_2\Big\} =$$

$$\sum_{k=1}^{2}\int\psi_k^*(q_1)\hat{h}(\boldsymbol{r}_1)\psi_k(q_1)\mathrm{d}q_1$$

$$E_2 = \frac{1}{2!}\int[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_2(q_1)\psi_1(q_2)]^* \frac{1}{r_{12}}[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_2(q_1)\psi_1(q_2)]\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 =$$

$$\frac{1}{2!}\Big\{\int\psi_1^*(q_1)\psi_2{}^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 +$$

$$\int\psi_2^*(q_1)\psi_1^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_2(q_1)\psi_1(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 -$$

$$\int\psi_1^*(q_1)\psi_2^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_2(q_1)\psi_1(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 -$$

$$\int\psi_2^*(q_1)\psi_1^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\Big\} +$$

$$\frac{1}{2!}\Big\{\int\psi_1^*(q_1)\psi_2{}^*(q_2)\frac{1}{r_{21}}\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 +$$

$$\int\psi_2^*(q_1)\psi_1^*(q_2)\frac{1}{r_{21}}\psi_2(q_1)\psi_1(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 -$$

$$\int\psi_1^*(q_1)\psi_2^*(q_2)\frac{1}{r_{21}}\psi_2(q_1)\psi_1(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 -$$

$$\int\psi_2^*(q_1)\psi_1^*(q_2)\frac{1}{r_{21}}\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\Big\} =$$

$$\sum_{k\neq k'=1}^{2}\left\{\int\psi_k^*(q_1)\psi_{k'}^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_k(q_1)\psi_{k'}(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2-\right.$$
$$\left.\int\psi_k^*(q_1)\psi_{k'}^*(q_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{k'}(q_1)\psi_k(q_2)\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\right\}$$