

目 录

第一章	矩阵	1
第二章	量子力学基础	27
第三章	简单体系的精确解	49
第四章	氢原子和类氢离子	67
第五章	角动量和自旋	83
第六章	变分法和微扰理论	95
第七章	群论基础知识	110
第八章	群表示理论	135
第九章	量子化学积分 (一).....	215
第十章	量子化学积分 (二).....	229
第十一章	原子结构的多重态理论	237
第十二章	原子结构的自洽场计算	289
第十三章	分子的自洽场计算	329
第十四章	电子相关问题	398
附录	化学上重要对称群的特征标表	454

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

第一章 矩 阵

§ 1.1—§ 1.3 矩阵的运算方法

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

1. 如

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} -6 & -4 & -2 \\ -9 & -6 & -3 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & -2 \\ -1 & 0 & 3 \\ 2 & -3 & 0 \end{bmatrix}$$

试求 \mathbf{AB} 和 \mathbf{BA}

解：

$$\mathbf{AB} = \begin{bmatrix} -6 & -4 & -2 \\ -9 & -6 & -3 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & -2 \\ -1 & 0 & 3 \\ 2 & -3 & 0 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{BA} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & -2 \\ -1 & 0 & 3 \\ 2 & -3 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -6 & -4 & -2 \\ -9 & -6 & -3 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} -15 & -10 & -5 \\ 15 & 10 & 5 \\ 15 & 10 & 5 \end{bmatrix} = 5 \begin{bmatrix} -3 & -2 & -1 \\ 3 & 2 & 1 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix}$$

2. 如

$$\mathbf{R}(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$$

试证 $\mathbf{R}(\theta_1)\mathbf{R}(\theta_2) = \mathbf{R}(\theta_2)\mathbf{R}(\theta_1) = \mathbf{R}(\theta_1 + \theta_2)$

解：

$$\mathbf{R}(\theta_1)\mathbf{R}(\theta_2) = \begin{bmatrix} \cos \theta_1 & -\sin \theta_1 \\ \sin \theta_1 & \cos \theta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta_2 & -\sin \theta_2 \\ \sin \theta_2 & \cos \theta_2 \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned}
&= \begin{bmatrix} \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 & \\ \sin\theta_1 \cos\theta_2 + \cos\theta_1 \sin\theta_2 & \\ -\cos\theta_1 \sin\theta_2 - \sin\theta_1 \cos\theta_2 & \\ -\sin\theta_1 \sin\theta_2 + \cos\theta_1 \cos\theta_2 & \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} \cos(\theta_1 + \theta_2) & -\sin(\theta_1 + \theta_2) \\ \sin(\theta_1 + \theta_2) & \cos(\theta_1 + \theta_2) \end{bmatrix} \\
&= \mathbf{R}(\theta_1 + \theta_2)
\end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

同理

$$\mathbf{R}(\theta_2)\mathbf{R}(\theta_1) = \mathbf{R}(\theta_1 + \theta_2)$$

故

$$\mathbf{R}(\theta_1)\mathbf{R}(\theta_2) = \mathbf{R}(\theta_2)\mathbf{R}(\theta_1) = \mathbf{R}(\theta_1 + \theta_2)$$

3. 设 $\mathbf{S}_x, \mathbf{S}_y, \mathbf{S}_z$ 为表示电子自旋算符的三个矩阵, 即

$$\mathbf{S}_x = \frac{1}{2} \hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{S}_y = \frac{1}{2} \hbar \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{S}_z = \frac{1}{2} \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

上式中 $\hbar = h/2\pi$, h 为 Planck 常数, 试证

(a) $\mathbf{S}_x\mathbf{S}_y + \mathbf{S}_y\mathbf{S}_x = 0$

(b) $\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j + \mathbf{S}_j\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \hbar^2 \delta_{ij} \mathbf{I}$

上式中 \mathbf{I} 表示 (2×2) 单位矩阵, δ_{ij} 为 Kronecker δ , $i = x, y, z$; $j = x, y, z$.

(c) $[\mathbf{S}_x, \mathbf{S}_y] \equiv \frac{1}{i\hbar} (\mathbf{S}_x\mathbf{S}_y - \mathbf{S}_y\mathbf{S}_x) = \mathbf{S}_z$

$[\mathbf{S}_x, \mathbf{S}_y]$ 称为量子 Poisson 括号.

解:

$$\mathbf{S}_x\mathbf{S}_y = \left(\frac{1}{2} \hbar\right)^2 \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

$$= \left(\frac{1}{2}\hbar\right)^2 \begin{bmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix}$$

$$S_y S_x = -\left(\frac{1}{2}\hbar\right)^2 \begin{bmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix}$$

故

$$S_x S_y + S_y S_x = 0, \quad S_x S_x + S_x S_x = \frac{1}{2}\hbar^2 \mathbf{I}$$

同理

$$S_y S_x + S_x S_y = 0, \quad S_y S_y + S_y S_y = \frac{1}{2}\hbar^2 \mathbf{I}$$

$$S_z S_x + S_x S_z = 0, \quad S_z S_z + S_z S_z = \frac{1}{2}\hbar^2 \mathbf{I}$$

故

$$S_i S_j + S_j S_i = \frac{1}{2}\hbar^2 \delta_{ij} \mathbf{I}$$

$$[S_x, S_y] = \frac{1}{i\hbar} (S_x S_y - S_y S_x) = S_z$$

4. 如用方矩阵表示复数

$$a + bi \equiv \begin{bmatrix} a & b \\ -b & a \end{bmatrix}, \quad c + di \equiv \begin{bmatrix} c & d \\ -d & c \end{bmatrix}$$

试证复数相乘的规则与矩阵相乘的规则一致, 即

$$(a + bi)(c + di) = \begin{bmatrix} a & b \\ -b & a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & d \\ -d & c \end{bmatrix}$$

试求表示 $(a + bi)^{-1}$ 的矩阵.

解: (一) 按复数乘法规则, 有

$$\begin{aligned} (a + bi)(c + di) &= (ac - bd) + (bc + ad)i \\ &= \begin{bmatrix} ac - bd & bc + ad \\ -(bc + ad) & ac - bd \end{bmatrix} \end{aligned}$$

而用矩阵乘法, 有

$$\begin{bmatrix} a & b \\ -b & a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & d \\ -d & c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} ac - bd & bc + ad \\ -(bc + ad) & ac - bd \end{bmatrix}$$

故二者的乘法规则一致。

(二) 求 $(a + bi)^{-1}$ 。由复数算法得

$$\frac{1}{a + bi} = \frac{a - bi}{(a + bi)(a - bi)} = \frac{a}{a^2 + b^2} + \frac{b}{a^2 + b^2} i$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{a}{a^2 + b^2} & \frac{b}{a^2 + b^2} \\ -\frac{b}{a^2 + b^2} & \frac{a}{a^2 + b^2} \end{bmatrix}$$

5. 核自旋量子数 $l = 1$ 的自旋算符的矩阵表示为

$$I_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$I_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}$$

$$I_z = \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

(a) 试求

$$[I_i, I_j] = \frac{\hbar^2}{i} (I_i I_j - I_j I_i) \quad (i, j = x, y, z; i \neq j)$$

(b) 试证

$$I_x^2 + I_y^2 + I_z^2 = 2\hbar^2 I$$

此处 I 为 (3×3) 单位矩阵。

解: (a)

$$I_x I_y = \frac{\hbar^2}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2} \begin{bmatrix} i & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & -i \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{I}_y \mathbf{I}_x = \frac{\hbar^2}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} - \frac{\hbar^2}{2} \begin{bmatrix} -i & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & i \end{bmatrix}$$

故

$$[\mathbf{I}_x, \mathbf{I}_y] = \frac{1}{i\hbar} (\mathbf{I}_z \mathbf{I}_y - \mathbf{I}_y \mathbf{I}_z) = \mathbf{I}_z$$

同理, 可求得

$$[\mathbf{I}_y, \mathbf{I}_x] = \mathbf{I}_z, \quad [\mathbf{I}_x, \mathbf{I}_z] = \mathbf{I}_y$$

(b)

$$\mathbf{I}_z^2 = \frac{\hbar^2}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{I}_y^2 = \frac{\hbar^2}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{I}_x^2 = \hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \frac{\hbar^2}{2} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

故

$$\mathbf{I}_x^2 + \mathbf{I}_y^2 + \mathbf{I}_z^2 = 2\hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = 2\hbar^2 \mathbf{I}$$

6. 如 \mathbf{X}, \mathbf{Y} 为 n 维实向量空间中的两个列矢, 试证

(a) $\|\mathbf{X} \pm \mathbf{Y}\|^2 = \|\mathbf{X}\|^2 \pm 2\mathbf{X}^T \mathbf{Y} + \|\mathbf{Y}\|^2$

(b) Cauchy-Schwarz 不等式, 即

$$\mathbf{X}^T \mathbf{Y} \leq \|\mathbf{X}\| \|\mathbf{Y}\|$$

(c) 三角不等式, 即

$$\|\mathbf{X} + \mathbf{Y}\| \leq \|\mathbf{X}\| + \|\mathbf{Y}\|$$

如 \mathbf{X}, \mathbf{Y} 为三维实向量空间 V_3 中的两个列矢, 即 $\mathbf{X}, \mathbf{Y} \in V_3$, 试讨论三角不等式的几何意义.

解: (a) 由定义

$$\begin{aligned} \|\mathbf{X} \pm \mathbf{Y}\|^2 &= (\mathbf{X} \pm \mathbf{Y})^T (\mathbf{X} \pm \mathbf{Y}) = \|\mathbf{X}\|^2 \pm \mathbf{X}^T \mathbf{Y} \pm \mathbf{Y}^T \mathbf{X} + \|\mathbf{Y}\|^2 \\ &= \|\mathbf{X}\|^2 \pm 2\mathbf{X}^T \mathbf{Y} + \|\mathbf{Y}\|^2 \end{aligned}$$

其中最后的等式是因为

$$\mathbf{X}^T \mathbf{Y} = [x_1, x_2, \dots, x_n] \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = x_1 y_1 + x_2 y_2 + \dots + x_n y_n$$

$$\mathbf{Y}^T \mathbf{X} = [y_1, y_2, \dots, y_n] \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = x_1 y_1 + x_2 y_2 + \dots + x_n y_n$$

故

$$\mathbf{X}^T \mathbf{Y} = \mathbf{Y}^T \mathbf{X}$$

(b) 设

$$\mathbf{R} = \lambda \mathbf{X} - \mathbf{Y}$$

其中 λ 为实数, \mathbf{X} 和 \mathbf{Y} 为实矢量, 则

$$f(\lambda) \equiv \|\mathbf{R}\|^2 = \|\lambda \mathbf{X} - \mathbf{Y}\|^2 = \lambda^2 \|\mathbf{X}\|^2 - 2\mathbf{X}^T \mathbf{Y} \lambda + \|\mathbf{Y}\|^2 \geq 0$$

将 λ 看作未知数, 又令

$$a \equiv \|\mathbf{X}\|^2, \quad b \equiv -2\mathbf{X}^T \mathbf{Y}, \quad c \equiv \|\mathbf{Y}\|^2$$

因而有方程

$$f(\lambda) = a\lambda^2 + b\lambda + c \geq 0$$

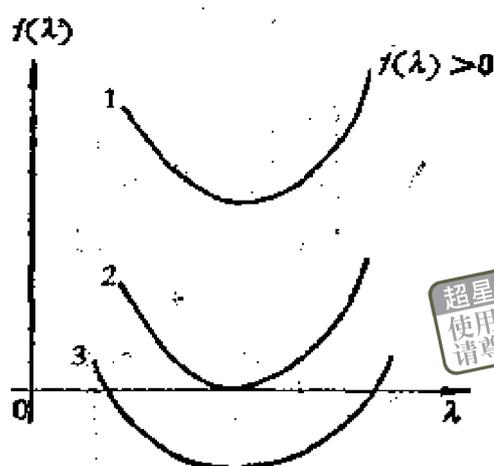
现在的问题是 λ 在什么条件下能保证 $f(\lambda) \geq 0$?

参看下页图, 对于曲线 2, $f(\lambda)$ 只有一个零点 $f(\lambda) = 0$, 对应的

$$\lambda = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

式中必有

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！



$$b^2 - 4ac = 0$$

对于曲线 3, $f(\lambda)$ 出现负值, 同时具有两个零点, 对应的

$$\lambda = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

其中必有

$$b^2 - 4ac > 0$$

这种情况是我们不要的, 因为前述 $f(\lambda) \geq 0$.

最后, 对于曲线 1, 没有实根, 只能有虚根, 故

$$b^2 - 4ac < 0$$

总之, $f(\lambda) \geq 0$, 必然有

$$b^2 - 4ac \leq 0$$

即

$$(-2\mathbf{X}^T\mathbf{Y})^2 - 4\|\mathbf{X}\|^2\|\mathbf{Y}\|^2 \leq 0$$

于是

$$\mathbf{X}^T\mathbf{Y} \leq \|\mathbf{X}\|\|\mathbf{Y}\|$$

$$(c) \|\mathbf{X} + \mathbf{Y}\|^2 = \|\mathbf{X}\|^2 + \|\mathbf{Y}\|^2 + 2\mathbf{X}^T\mathbf{Y} \leq \|\mathbf{X}\|^2 + \|\mathbf{Y}\|^2 + 2\|\mathbf{X}\|\|\mathbf{Y}\| = [\|\mathbf{X}\| + \|\mathbf{Y}\|]^2$$

故

$$\|\mathbf{X} + \mathbf{Y}\| \leq \|\mathbf{X}\| + \|\mathbf{Y}\|$$

这表明两个矢量和的长度小于或等于两个矢量长度的和; 并且只

有当两个矢量同向平行时,上式等号才成立.

7. 如

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix}$$

试证

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} a_2b_3 - a_3b_2 \\ a_3b_1 - a_1b_3 \\ a_1b_2 - a_2b_1 \end{bmatrix}$$

与 \mathbf{A} 及 \mathbf{B} 都正交.

解:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^T \mathbf{V} &= [a_1 a_2 a_3] \begin{bmatrix} a_2b_3 - a_3b_2 \\ a_3b_1 - a_1b_3 \\ a_1b_2 - a_2b_1 \end{bmatrix} \\ &= a_1(a_2b_3 - a_3b_2) + a_2(a_3b_1 - a_1b_3) \\ &\quad + a_3(a_1b_2 - a_2b_1) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}^T \mathbf{V} &= [b_1 b_2 b_3] \begin{bmatrix} a_2b_3 - a_3b_2 \\ a_3b_1 - a_1b_3 \\ a_1b_2 - a_2b_1 \end{bmatrix} \\ &= b_1(a_2b_3 - a_3b_2) + b_2(a_3b_1 - a_1b_3) \\ &\quad + b_3(a_1b_2 - a_2b_1) = 0 \end{aligned}$$

故 \mathbf{A} 及 \mathbf{B} 都与 \mathbf{V} 正交

8. 用数学归纳法求下列方阵的 n 次方:

$$(a) \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}^n \quad (b) \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}^n$$

$$(c) \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}^n$$

$$(d) \begin{bmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix}^n \quad (e) \begin{bmatrix} \lambda & 1 & 0 \\ 0 & \lambda & 1 \\ 0 & 0 & \lambda \end{bmatrix}^n$$

解: (a)

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}^2 = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}^3 = \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}^{n-1} = \begin{bmatrix} 1 & n-1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

故

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}^n = \begin{bmatrix} 1 & n \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\ (b) & \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}^2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ & \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}^3 = [0] \end{aligned}$$

故

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}^n = [0], \quad n \geq 3$$

(c)

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^2 &= \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}^2 \\ &= \begin{bmatrix} 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 \end{bmatrix} = 2^2 \mathbf{I} \end{aligned}$$

$$\mathbf{A}^3 = 2^2 \mathbf{I} \mathbf{A} = 2^2 \mathbf{A}$$

$$\mathbf{A}^4 = 2^2 \mathbf{A}^2 = 2^4 \mathbf{I}$$

$$\mathbf{A}^5 = 2^4 \mathbf{I} \mathbf{A} = 2^4 \mathbf{A}$$

$$\vdots$$

$$\mathbf{A}^n = \begin{cases} 2^n \mathbf{I} & n \text{ 为偶数} \\ 2^{n-1} \mathbf{A} & n \text{ 为奇数} \end{cases}$$

(d)

$$\mathbf{A}^2 = \begin{bmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix}^2 = \begin{bmatrix} \cos 2\phi & -\sin 2\phi \\ \sin 2\phi & \cos 2\phi \end{bmatrix}$$

$$\vdots$$

$$\mathbf{A}^n = \begin{bmatrix} \cos n\phi & -\sin n\phi \\ \sin n\phi & \cos n\phi \end{bmatrix}$$

(e)

$$\mathbf{A}^2 = \begin{bmatrix} \lambda & 1 & 0 \\ 0 & \lambda & 1 \\ 0 & 0 & \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda & 1 & 0 \\ 0 & \lambda & 1 \\ 0 & 0 & \lambda \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda^2 & 2\lambda & 1 \\ 0 & \lambda^2 & 2\lambda \\ 0 & 0 & \lambda^2 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A}^3 = \begin{bmatrix} \lambda^2 & 2\lambda & 1 \\ 0 & \lambda^2 & 2\lambda \\ 0 & 0 & \lambda^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda & 1 & 0 \\ 0 & \lambda & 1 \\ 0 & 0 & \lambda \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda^3 & 3\lambda^2 & 3\lambda \\ 0 & \lambda^3 & 3\lambda^2 \\ 0 & 0 & \lambda^3 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \lambda^3 & 3\lambda^2 & \frac{1}{2} \cdot 3 \cdot 2\lambda \\ 0 & \lambda^3 & 3\lambda^2 \\ 0 & 0 & \lambda^3 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A}^4 = \begin{bmatrix} \lambda^3 & 3\lambda^2 & 3\lambda \\ 0 & \lambda^3 & 3\lambda^2 \\ 0 & 0 & \lambda^3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda & 1 & 0 \\ 0 & \lambda & 1 \\ 0 & 0 & \lambda \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda^4 & 4\lambda^3 & 6\lambda^2 \\ 0 & \lambda^4 & 4\lambda^3 \\ 0 & 0 & \lambda^4 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \lambda^4 & 4\lambda^3 & \frac{1}{2} \cdot 4 \cdot 3 \cdot \lambda^2 \\ 0 & \lambda^4 & 4\lambda^3 \\ 0 & 0 & \lambda^4 \end{bmatrix}$$

$$\vdots$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$A^n = \begin{bmatrix} \lambda^n & n\lambda^{n-1} & \frac{1}{2}n(n-1)\lambda^{n-2} \\ 0 & \lambda^n & n\lambda^{n-1} \\ 0 & 0 & \lambda^n \end{bmatrix}$$

9. 如果 $AB = BA$, 矩阵 B 就称为与 A 可交换, 设

(a) $A = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$

(b) $A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 3 & 1 & 2 \end{bmatrix}$

(c) $A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

求所有与 A 可交换的矩阵.

解: (a) 设

$$B = \begin{bmatrix} x_1 & y_1 \\ x_2 & y_2 \end{bmatrix}$$

如果 $AB = BA$

则应有

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 & y_1 \\ x_2 & y_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 & y_1 \\ x_2 & y_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

即

$$\begin{bmatrix} x_1 + x_2 & y_1 + y_2 \\ x_2 & y_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 & x_1 + y_1 \\ x_2 & x_2 + y_2 \end{bmatrix}$$

比较左右矩阵的对应矩阵元, 得

$$\begin{cases} x_1 + x_2 = x_1 \\ y_1 + y_2 = x_1 + y_1 \\ x_2 = x_2 \\ y_2 = x_2 + y_2 \end{cases}$$

解之,得

$$x_1 = x_1, \quad y_1 = y_1, \quad x_2 = 0, \quad y_2 = x_1$$

于是

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} x_1 & y_1 \\ 0 & x_1 \end{bmatrix}$$

(b) 用上述步骤可求得

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} x_1 & 0 & 0 \\ x_2 & x_1 + \frac{1}{3}x_3 & \frac{2}{3}x_3 \\ x_3 & \frac{1}{3}x_3 & x_1 + \frac{1}{3}x_2 + \frac{1}{3}x_3 \end{bmatrix}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

(c)

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ 0 & a_1 & b_2 \\ 0 & 0 & a_1 \end{bmatrix}$$

10. 验证

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

是正交阵.

解:

$$\mathbf{A}^T \mathbf{A} =$$

$$\begin{aligned}
 & \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \\
 & = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

故 A 是正交阵.

§ 1.4 行列式求值和矩阵求逆

11. 求下列行列式之值

$$(a) \begin{vmatrix} 4 & 1 & 2 & 4 \\ 1 & 2 & 0 & 2 \\ 10 & 5 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 7 \end{vmatrix}$$

$$(b) \begin{vmatrix} a & 1 & 0 & 0 \\ -1 & b & 1 & 0 \\ 0 & -1 & c & 1 \\ 0 & 0 & -1 & d \end{vmatrix}$$

$$(c) \begin{vmatrix} a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ f & b & 0 & 0 & 0 \\ g & h & c & 0 & 0 \\ i & j & k & d & 0 \\ l & m & n & p & e \end{vmatrix}$$

解:

$$(a) \begin{vmatrix} 4 & 1 & 2 & 4 \\ 1 & 2 & 0 & 2 \\ 10 & 5 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 7 \end{vmatrix} = 4 \begin{vmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 5 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 7 \end{vmatrix}$$

$$-\begin{vmatrix} 1 & 2 & 4 \\ 5 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 7 \end{vmatrix} + 10 \begin{vmatrix} 1 & 2 & 4 \\ 2 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 7 \end{vmatrix} = 0$$

$$(b) \begin{vmatrix} a & 1 & 0 & 0 \\ -1 & b & 1 & 0 \\ 0 & -1 & c & 1 \\ 0 & 0 & -1 & d \end{vmatrix}$$

$$= a \begin{vmatrix} b & 1 & 0 \\ -1 & c & 1 \\ 0 & -1 & d \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & c & 1 \\ 0 & -1 & d \end{vmatrix}$$

$$= abcd + ab + ad + cd + 1$$

$$(c) \begin{vmatrix} a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ f & b & 0 & 0 & 0 \\ g & h & c & 0 & 0 \\ i & j & k & d & 0 \\ l & m & n & p & e \end{vmatrix} = abcde$$

12. 证明

$$(a) \begin{vmatrix} a^2 & (a+1)^2 & (a+2)^2 & (a+3)^2 \\ b^2 & (b+1)^2 & (b+2)^2 & (b+3)^2 \\ c^2 & (c+1)^2 & (c+2)^2 & (c+3)^2 \\ d^2 & (d+1)^2 & (d+2)^2 & (d+3)^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$(b) \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & a_5 \\ b_1 & b_2 & b_3 & b_4 & b_5 \\ c_1 & c_2 & 0 & 0 & 0 \\ d_1 & d_2 & 0 & 0 & 0 \\ e_1 & e_2 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = 0$$

解：(a) 依下列次序进行初等变换，即可证明为零：(A) 第二列减第一列，第三列减第二列，第四列减第三列。(B) 第三列减第二列，第四列减第三列。

$$D \stackrel{(A)}{=} \begin{vmatrix} a^2 & 2a+1 & 2a+3 & 2a+5 \\ b^2 & 2b+1 & 2b+3 & 2b+5 \\ c^2 & 2c+1 & 2c+3 & 2c+5 \\ d^2 & 2d+1 & 2d+3 & 2d+5 \end{vmatrix}$$

$$\stackrel{(B)}{=} \begin{vmatrix} a^2 & 2a+1 & 2 & 2 \\ b^2 & 2b+1 & 2 & 2 \\ c^2 & 2c+1 & 2 & 2 \\ d^2 & 2d+1 & 2 & 2 \end{vmatrix}$$

超星浏览器提醒您：
禁止复制或
请尊重相关知识产权！

(b) 利用 Laplace 展开定理, 得

$$D = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{vmatrix} |0| + \begin{vmatrix} a_1 & a_3 \\ b_1 & b_3 \end{vmatrix} |0| + \dots = 0$$

其中二阶余子式都有一列全为零, 故上式为零。

13. 计算

$$f(\lambda) = \begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 1 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 1 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix}$$

求 $f(\lambda) = 0$ 的根。

解:

$$\begin{aligned} f(\lambda) &= -\lambda \begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & -\lambda & 1 \\ 1 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} \\ &\quad - \begin{vmatrix} 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} \\ &= -\lambda(-\lambda^3 + 2\lambda) - (\lambda^2 - 1 + 1) - (1 + \lambda^2 - 1) \\ &= \lambda^4 - 4\lambda^2 = 0 \end{aligned}$$

解之, 得 $\lambda_1 = \lambda_2 = 0, \lambda_3 = 2, \lambda_4 = -2$

14. 求 A^{-1} , 设

$$(a) \mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (b) \mathbf{A} = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \quad ad - bc = 1$$

$$(c) \mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 2 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad (d) \mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$(e) \mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 3 & -5 & 7 \\ 0 & 1 & 2 & -3 \\ 0 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

解: (a) 设

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A}\mathbf{A}^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{21} & x_{22} \\ x_{11} & x_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

故

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

(b) 用与 (a) 相同的方法可求得

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{bmatrix} d & -b \\ -c & a \end{bmatrix}$$

(c)

$$\mathbf{A}^{-1} = \frac{\text{adj}\mathbf{A}}{|\mathbf{A}|}$$

其中

$$|\mathbf{A}| = 3$$

$$\mathbf{A}_{11} = 0, \quad \mathbf{A}_{12} = 0, \quad \mathbf{A}_{13} = -3$$

$$\mathbf{A}_{21} = 1, \quad \mathbf{A}_{22} = 1, \quad \mathbf{A}_{23} = 2$$

$$\mathbf{A}_{31} = 1, \quad \mathbf{A}_{32} = -2, \quad \mathbf{A}_{33} = -1$$

故

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ 0 & \frac{1}{3} & -\frac{2}{3} \\ 1 & \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \end{bmatrix}$$

浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

(d) 由观察知

$$\mathbf{A}^T = \mathbf{A}$$

而

$$\mathbf{A}^T \mathbf{A} = \begin{bmatrix} 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 \end{bmatrix}$$

故

$$\mathbf{A}^{-1} = \frac{\mathbf{A}^T}{4} = \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{bmatrix}$$

(c) \mathbf{A} 是上三角阵, \mathbf{A}^{-1} 也是上三角阵, 故设

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & x_{14} \\ 0 & x_{22} & x_{23} & x_{24} \\ 0 & 0 & x_{33} & x_{34} \\ 0 & 0 & 0 & x_{44} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A} \mathbf{A}^{-1} =$$

$$\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} + 3x_{22} & x_{13} + 3x_{23} - 5x_{33} & x_{14} + 3x_{24} - 5x_{34} + 7x_{44} \\ 0 & x_{22} & x_{23} + 2x_{33} & x_{24} + 2x_{34} - 3x_{44} \\ 0 & 0 & x_{33} & x_{34} + 2x_{44} \\ 0 & 0 & 0 & x_{44} \end{bmatrix} \\
 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

比较两边矩阵的对应矩阵元,解联立方程,得

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & -3 & 11 & -38 \\ 0 & 1 & -2 & 7 \\ 0 & 0 & 1 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

15. 求矩阵 \mathbf{X} , 设

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 0 & 2 & 2 \\ 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 2 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

解: 设

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{bmatrix}$$

由

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 0 & 2 & 2 \\ 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 2 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

得下列联立方程:

$$\begin{aligned}
 x_1 + x_2 - x_3 &= 1, & y_1 + y_2 - y_3 &= -1, & z_1 + z_2 - z_3 &= 1 \\
 2x_2 + 2x_3 &= 1, & 2y_2 + 2y_3 &= 1, & 2z_2 + 2z_3 &= 0 \\
 x_1 - x_2 &= 2, & y_1 - y_2 &= 1, & z_1 - z_2 &= 1
 \end{aligned}$$

解联立方程,得

$$X = \begin{bmatrix} \frac{11}{6} & \frac{1}{2} & 1 \\ -\frac{1}{6} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{2}{3} & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

§ 1.5 线性代数方程组求解

16. 解下列方程组:

$$\begin{cases} x_1 - 2x_2 + 3x_3 - 4x_4 = 4 \\ x_1 - x_3 + x_4 = -3 \\ x_1 + 3x_2 + x_4 = 1 \\ -7x_2 + x_3 + x_4 = -3 \end{cases}$$

解: 我们用 Gauss 消元法解.

$$[A^{(0)}b^{(0)}] = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 3 & -4 & 4 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -3 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & -7 & 1 & 1 & -3 \end{bmatrix}$$

$$[A^{(1)}b^{(1)}] = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 3 & -4 & 4 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -3 \\ 0 & 5 & -3 & 5 & -3 \\ 0 & -7 & 1 & 1 & -3 \end{bmatrix}$$

$$[A^{(2)}b^{(2)}] = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 3 & -4 & 4 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -3 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 12 \\ 0 & 0 & -6 & 8 & -24 \end{bmatrix}$$

$$[A^{(3)}b^{(3)}] = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 3 & -4 & 4 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -3 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 6 \\ 0 & 0 & 0 & 8 & 12 \end{bmatrix}$$

于是方程组化为

$$\begin{aligned}x_1 - 2x_2 + 3x_3 - 4x_4 &= 4 \\x_2 - x_3 + x_4 &= -3 \\x_3 &= 6 \\8x_4 &= 12\end{aligned}$$

解之,得

$$x_1 = -5, \quad x_2 = 3/2, \quad x_3 = 6, \quad x_4 = 3/2$$

超星阅读器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

§ 1.6 本征值和本征矢量的计算

17. 验证矢量

$$\mathbf{X}^{(1)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X}^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X}^{(3)} = \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

是对称方阵

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} \end{bmatrix}$$

的一组正交归一本征矢量。

解:

$$\mathbf{A}\mathbf{X}^{(1)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

故 $\mathbf{X}^{(1)}$ 是 \mathbf{A} 的本征矢量,本征值为 1.

$$AX^{(2)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 1 \end{bmatrix}$$

故 $X^{(2)}$ 是 A 的本征向量, 本征值为 1.

$$AX^{(3)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} = 2 \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

故 $X^{(3)}$ 是 A 的本征向量, 本征值为 2.

$$X^{(1)T}X^{(1)} = X^{(2)T}X^{(2)} = X^{(3)T}X^{(3)} = 1$$

故三者都是归一的.

$$X^{(1)T}X^{(2)} = X^{(1)T}X^{(3)} = X^{(2)T}X^{(3)} = 0$$

故三者彼此正交.

18. 试求对称方阵

$$A = \begin{bmatrix} 4 & 1 & 1 \\ 1 & 4 & 1 \\ 1 & 1 & 4 \end{bmatrix}$$

的本征值和相应的一组正交归一的本征向量.

解:

$$\begin{aligned} P(\lambda) &= |A - \lambda I| = \begin{vmatrix} 4-\lambda & 1 & 1 \\ 1 & 4-\lambda & 1 \\ 1 & 1 & 4-\lambda \end{vmatrix} \\ &= (4-\lambda)[(4-\lambda)^2 - 1] - 2[(4-\lambda) - 1] \\ &= (4-\lambda)(4-\lambda+1)(4-\lambda-1) + 2(4-\lambda-1) \\ &= (4-\lambda-1)[(4-\lambda)(4-\lambda+1) - 2] = 0 \end{aligned}$$

解之, 得

$$\lambda_1 = 3, \quad \lambda_2 = 3, \quad \lambda_3 = 6$$

以下求本征向量:

当 $\lambda_2 = 6$ 时,本征方程为

$$\begin{bmatrix} 4 & 1 & 1 \\ 1 & 4 & 1 \\ 1 & 1 & 4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = 6 \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}$$

即

$$4x_1 + x_2 + x_3 = 6x_1$$

$$x_1 + 4x_2 + x_3 = 6x_2$$

$$x_1 + x_2 + 4x_3 = 6x_3$$

解之,得 $x_1 = x_2 = x_3$, 再利用归一化条件

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1$$

得

$$3x_1^2 = 1, \quad x_1 = x_2 = x_3 = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}$$

故

$$\mathbf{X}_2 = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix}$$

当 $\lambda_1 = 3$ 时,本征方程只是一个方程

$$x_1 + x_2 + x_3 = 0$$

除归一化条件外,还需一个条件,设

$$x_1 = x_2$$

于是

$$x_3 = -2x_1$$

因而

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 6x_1^2 = 1$$

超星阅读器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

即

$$x_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{6}}$$

故

$$\mathbf{X}_1 = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} \end{bmatrix}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

现在求 \mathbf{X}_2 , 设

$$\mathbf{X}_2 = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ -x_1 - x_2 \end{bmatrix}$$

它应与 \mathbf{X}_1 正交, 即

$$\frac{1}{\sqrt{6}} x_1 + \frac{1}{\sqrt{6}} x_2 + \frac{1}{\sqrt{6}} (2x_1 + 2x_2) = 0$$

化简, 得

$$x_1 = -x_2, \quad x_3 = 0$$

再用归一化条件

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 2x_1^2 = 1, \quad x_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$$

故得

$$\mathbf{X}_2 = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{bmatrix}$$

容易验证

$$X_1^T X_2 = X_1^T X_3 = X_2^T X_3 = 0$$

故三个本征矢量彼此正交。

19. 展开

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix}$$

从而证明

$$\tan 2\theta = \frac{2a_{12}}{a_{22} - a_{11}}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

解：左边展开并与右边矩阵右上角的矩阵元比较，得

$$\begin{aligned} & a_{11} \sin \theta \cos \theta + a_{12} \cos^2 \theta - a_{12} \sin^2 \theta - a_{22} \sin \theta \cos \theta = 0 \\ \text{即} \quad & -a_{12}(1 - \cos^2 \theta) + a_{12} \cos^2 \theta = (a_{22} - a_{11}) \sin \theta \cos \theta \\ & (2\cos^2 \theta - 1)a_{12} = (a_{22} - a_{11}) \sin \theta \cos \theta \end{aligned}$$

两边乘以 2 再化简，得

$$\tan 2\theta = \frac{2a_{12}}{a_{22} - a_{11}}$$

§ 1.7 线性变换

20. 令

$$U = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}, \quad \phi_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \phi_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

试证 U 为酉阵，且验证 ϕ_1 和 ϕ_2 的标积在酉变换下，其值不变。

解：

$$UU^T = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \frac{1}{4} = I$$

故为酉阵.

$$\phi_1^T \phi_2 = [1 \ 1 \ 0 \ 0] \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = 3$$

$$[U\phi_1]^T [U\phi_2] = [1 \ 1 \ 0 \ 0] \begin{bmatrix} 3/2 \\ 3/2 \\ -1/2 \\ -1/2 \end{bmatrix} = -3 = -[\phi_1]^T [\phi_2]$$

(证毕)

21. 通过相合变换把对称方阵

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -3 \\ 1 & -3 & 0 \end{bmatrix}$$

化为对角阵,也就是把二次型

$$F(x_1, x_2, x_3) = 2x_1x_2 - 6x_2x_3 + 2x_1x_3$$

化为标准型.

解: 此题已在原书第 60 至 61 页上解出. 下面用矩阵形式写出.

变换与矩阵的对应关系如下:

$$\begin{cases} x_1 = y_1 + y_2 \\ x_2 = y_1 - y_2 \\ x_3 = y_3 \end{cases} \Rightarrow \mathbf{P}_1 = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{cases} y_1 = z_1 + z_3 \\ y_2 = z_2 \\ y_3 = z_3 \end{cases} \Rightarrow \mathbf{P}_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{bmatrix}$$

$$\begin{cases} x_1 = \omega_1 \\ x_2 = \omega_2 + 2\omega_3 \\ x_3 = \omega_3 \end{cases} \Rightarrow \mathbf{P}_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$P_1^T A P_1 = \begin{bmatrix} 2 & 0 & -2 \\ 0 & -2 & 4 \\ -2 & 4 & 0 \end{bmatrix} = B$$

$$P_2^T B P_2 = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 4 \\ 0 & 4 & -2 \end{bmatrix} = C$$

$$P_3^T C P_3 = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 6 \end{bmatrix}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

这就是最后的对角化矩阵。

第二章 量子力学基础

A. 物质结构复习题

1. Einstein 的相对论指出：任何形态的物质的质量 m 与能量 E 之间存在下列关系：

$$E = mc^2$$

上式中光速 $c = 3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ ， E 以 10^{-7} J 为单位， m 以 g 为单位。又物体的质量 m 和它的运动速度 v 之间有如下关系：

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

上式中 v 是物体相对于参考坐标系的运动速度， m_0 是当 $v = 0$ 时的质量，即所谓“静质量”。

(1) 试证物体的动能 T 与动量 p 之间的关系如下：

$$T = \frac{p^2}{m + m_0}$$

此处

$$T = E - E_0 = mc^2 - m_0c^2$$

(2) 证明：

$$T = \frac{1}{2} m_0 v^2 \quad (\text{当 } v \ll c \text{ 时})$$

$$T = \frac{1}{2} m c^2 \quad (\text{当 } v = c \text{ 时})$$

(3) 当 v 由低速增加到光速时，问动能与动量的比值 T/p 如何变化？

(4) 证明： $E = \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4}$

解：(1) 由

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

超星浏览器提醒您
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

$$m^2 = \frac{m_0^2}{1 - (v/c)^2} = \frac{m_0^2 c^2}{c^2 - v^2}$$

$$m^2 c^2 - m^2 v^2 = m_0^2 c^2$$

移项,得

$$(m^2 - m_0^2) c^2 = p^2$$

$$(m + m_0)(m - m_0) c^2 = p^2$$

$$T = (m - m_0) c^2 = \frac{p^2}{m + m_0}$$

浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

故

$$T = \frac{p^2}{m + m_0}$$

(2)

$$T = mc^2 - m_0 c^2 = \frac{m_0 c^2}{\left[1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} - m_0 c^2$$

$$= m_0 c^2 \left[1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}} - m_0 c^2$$

将 $\left[1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}}$ 作 Taylor 展开为

$$1 + \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} + \frac{3}{8} \frac{v^4}{c^4} + \dots$$

当 $v \ll c$ 时,上式近似为

$$1 + \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2}$$

故

$$T = m_0 c^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2}\right) - m_0 c^2 = \frac{1}{2} m_0 v^2 \quad (v \ll c)$$

当 $v = c$, $m \rightarrow \infty$ 时

$$T = \frac{1}{2} mc^2 \quad (v = c \text{ 时})$$

(3)

$$\frac{T}{p} = \frac{mc^2 - m_0c^2}{mv} = \frac{c^2}{v} \left(1 - \frac{m_0}{m}\right)$$

$$= \frac{c^2}{v} \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}\right)$$

故当 $v \rightarrow c$ 时

$$\lim_{v \rightarrow c} \frac{T}{p} = c$$

(4)

超星浏览器提醒您：
使用本复制品：
请尊重相关知识产权！

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

即

$$m^2 = \frac{m_0^2 c^2}{c^2 - v^2}$$

$$m^2 c^2 - m^2 v^2 = m_0^2 c^2$$

两边乘以 c^2 得

$$m^2 c^4 - m^2 v^2 c^2 = m_0^2 c^4$$

即

$$E^2 = m_0^2 c^4 - m^2 v^2 c^2 = m_0^2 c^4 - p^2 c^2$$

故

$$E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}$$

2. 写出光对自由电子的散射 (Compton 效应) 时的能量和动量守恒的相对论关系式, 从而推导 Compton 公式

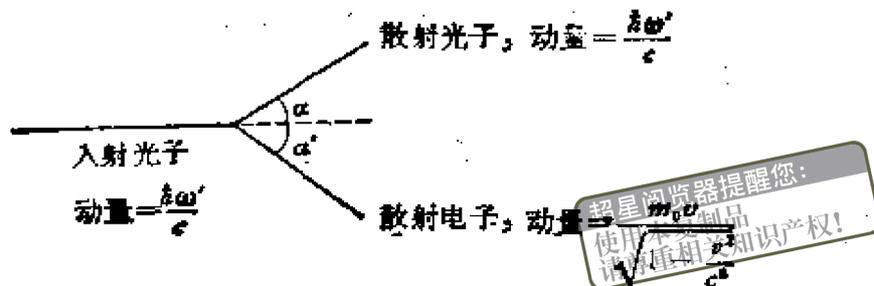
$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos\alpha)$$

式中 α 为光子的散射角, $\Delta\lambda$ 为光子波长的改变值, 称为 Compton 位移. 在散射物质中有电子飞出, 称为反冲电子. 试证反冲电子的动能等于

$$E_k = h\nu \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda + \Delta\lambda} \right) = h\nu \left[\frac{1 - \cos\alpha}{\frac{\lambda m_0 c}{h} + 1 - \cos\alpha} \right]$$

式中 ν 为 λ 射光子的频率。

解:



参照上图,由能量及动量守恒原理可得下列三式:

$$h\omega = h\omega' + m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right] \quad (1)$$

$$\frac{h\omega}{c} = \frac{h\omega'}{c} \cos \alpha + \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \cos \alpha' \quad (2)$$

$$0 = \frac{h\omega'}{c} \sin \alpha - \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \sin \alpha' \quad (3)$$

改写上述三式,得

$$m^2 c^2 = h\omega - h\omega' + m_0 c^2 \quad (1)'$$

$$\frac{h\omega}{c} = \frac{h\omega'}{c} \cos \alpha + m v \cos \alpha' \quad (2)'$$

$$0 = \frac{h\omega'}{c} \sin \alpha - m v \sin \alpha' \quad (3)'$$

(2)'平方加(3)'平方,得

$$m^2 v^2 c^2 = (h\omega)^2 + (h\omega')^2 - 2h^2 \omega \omega' \cos \alpha \quad (4)$$

(1)'平方减(4),得

$$\begin{aligned} m^2 c^4 - m^2 v^2 c^2 &= m_0^2 c^4 \\ &= -2h^2 \omega \omega' + 2h^2 \omega \omega' \cos \alpha - 2h(\omega - \omega') m_0 c^2 \end{aligned} \quad (5)$$

因为

$$m^2 c^4 = m^2 v^2 c^2 + m_0^2 c^4 \quad (6)$$

(6)代入(5),得

$$\omega - \omega' = \frac{1}{m_0 c^2} (1 - \cos \alpha) \omega \omega'$$

$$\because \omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \quad \omega' = \frac{2\pi c}{\lambda'} \quad \frac{1}{c} = \frac{h}{h c}$$

代入,得

$$\Delta \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \alpha)$$

关于反冲电子动能公式的证明,由能量守恒原理

$$h\omega = h\omega' + mc^2 - m_0 c^2$$

其中 $mc^2 - m_0 c^2$ 即为 Compton 电子的能量,亦即反冲电子的能量

$$E_{\text{反}} = E_{\text{反}} = h\omega - h\omega'$$

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \text{ 代入,得}$$

$$E_{\text{反}} = h2\pi c \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'} \right)$$

$$= h2\pi c \left(\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda \lambda'} \right)$$

$$\lambda' - \lambda = \Delta \lambda \text{ 代入,得}$$

$$E_{\text{反}} = h2\pi \frac{c}{\lambda} \left(\frac{\Delta \lambda}{\Delta \lambda + \lambda} \right)$$

$$= h\nu \left(\frac{\Delta \lambda}{\Delta \lambda + \lambda} \right)$$

其中

$$\frac{c}{\lambda} = \nu$$

$$\Delta \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \alpha) \text{ 代入,得}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$E_{\text{E}} = h\nu \left[\frac{1 - \cos\alpha}{\frac{\lambda m_0 c}{h} + (1 - \cos\alpha)} \right]$$

3. 计算当 $\alpha = 90^\circ$ 时对于可见光 ($\lambda = 5000 \text{ \AA}$) 和具有 $\lambda = 0.050 \text{ \AA}$ 的 γ 射线的 Compton 位移, 从而说明可见光的 Compton 效应很不显著.

解: 当 α 为 90° 时

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos 90^\circ) = \frac{h}{m_0 c}$$

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{h \frac{c}{\lambda}}{m_0 c^2} = \frac{h\nu}{m_0 c^2}$$

又

$$\lambda_1 = 5000 \text{ \AA} \cdots \text{可见光}$$

$$\lambda_2 = 0.05 \text{ \AA} \cdots \gamma \text{ 射线}$$

相应地

$$\nu_1 = \frac{c}{\lambda_1} = \frac{2.998 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}}{5 \times 10^{-3} \text{ cm}} = 5.996 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\nu_2 = \frac{c}{\lambda_2} = \frac{2.998 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}}{5 \times 10^{-10} \text{ cm}} = 5.996 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$$

故

$$\text{可见光: } \frac{\Delta\lambda}{\lambda_1} = \frac{h\nu_1}{m_0 c^2} = 4.84 \times 10^{-4} \%$$

$$\gamma \text{ 射线: } \frac{\Delta\lambda}{\lambda_2} = \frac{h\nu_2}{m_0 c^2} = 48.4 \%$$

由上述数据可见, 对可见光可以忽略其波长改变.

4. 当 $\lambda = 0.050 \text{ \AA}$ 的 γ 射线, 以 $\alpha = 90^\circ$ 的角度被自由质子散射时, 求它的波长改变.

解: $\alpha = 90^\circ$ 时

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos 90^\circ)$$

m_0 为质子的质量，将其代入，得

$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= \frac{h}{m_0c} = \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{erg s}}{1.673 \times 10^{-24} \text{g} \times 2.998 \times 10^{10} \text{cm s}^{-1}} \\ &= 1.32 \times 10^{-13} \text{cm}\end{aligned}$$

5. 当氢原子发射一个具有频率 ν 的光子的时候，求它的反冲能量，并求当反冲时由于把能量传递给原子而产生的发射光子波长的改变。

解：由能量守恒原理

$$h\nu - h\nu' = \frac{1}{2} m\nu^2 \quad (1)$$

其中 m 为氢原子的质量， ν' 为能量部分传递给氢原子后光子的频率。

由动量守恒原理

$$m\nu = \frac{h\nu'}{c} \quad (2)$$

其中 $m\nu$ 为氢原子的动量， $\frac{h\nu'}{c}$ 为光子的动量。

(2)平方代入(1)

$$h\nu - h\nu' = \frac{1}{2m} (m\nu)^2 = \frac{1}{2m} \left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2$$

因为 $\lambda\nu = c$ ， $\lambda'\nu' = c$ ，代入上式，得

$$h \left(\frac{c}{\lambda} - \frac{c}{\lambda'} \right) = \frac{h^2}{2mc^2} \cdot \frac{c^2}{\lambda'^2}$$

$$hc \left(\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda\lambda'} \right) = \frac{h^2 c^2}{2mc^2 \lambda'^2}$$

$$\frac{\Delta\lambda \lambda'^2}{\lambda\lambda'} = \frac{h}{2mc}$$

$$\Delta\lambda \cdot \frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{h}{2mc}$$

因为 $\frac{\lambda'}{\lambda} \approx 1$ ，故

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$\Delta\lambda = \frac{h}{2mc} = 6.6 \times 10^{-6} \text{ \AA}$$

B. 算符与量子力学

6. 求下列算符的本征函数

(1) $\hat{G} = -i \exp(ix) \frac{d}{dx}$

(2) $\hat{G} = \hat{P} + \hat{X} = -i\hbar \frac{d}{dx} + x$

超星浏览器提醒您：
 请勿复制
 侵权必究
 尊重知识产权！

解：

(1)

$$-i \exp(ix) \frac{d}{dx} \psi = E\psi$$

即

$$\frac{d\psi}{\psi} = iE \exp(-ix) dx$$

积分得

$$\begin{aligned} \ln \psi &= -E \exp(-ix) + C' \\ \psi &= C \exp[-E \exp(-ix)] \end{aligned}$$

其中 C' 和 C 是积分常数。

(2)

$$\left(-i\hbar \frac{d}{dx} + x\right) \psi = E\psi$$

即

$$\frac{d\psi}{\psi} = \frac{i}{\hbar} (E - x) dx$$

积分得

$$\ln \psi = \frac{i}{\hbar} \left(Ex - \frac{1}{2} x^2 \right) + C'$$

故

$$\phi \Rightarrow C \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(Ex - \frac{1}{2}x^2\right)\right]$$

7. 求下列一对算符的对易规则

$$\hat{P} = -i \exp(ix) \frac{d}{dx}, \quad \hat{Q} = \exp(ix)$$

解:

$$\hat{P}\hat{Q}\psi = -i \exp(2ix) \frac{d}{dx} \psi + \exp(2ix) \psi$$

$$\hat{Q}\hat{P}\psi = -i \exp(2ix) \frac{d}{dx} \psi$$

故对易关系为

$$\hat{P}\hat{Q} - \hat{Q}\hat{P} = \exp(2ix)$$

8. 若体系的状态波函数为

$$\psi(x, t) = \phi(x) \left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) + \exp\left(\frac{i}{\hbar} E t\right) \right]$$

求体系的几率密度 ρ [(2.4-4) 式]. 问这一体系是否处于定态?

解:

$$\rho = \psi^* \psi = \phi^2(x) \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} E t\right) + \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \right]$$

$$\times \left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) + \exp\left(\frac{i}{\hbar} E t\right) \right]$$

$$= \phi^2(x) \left[2 + 2 \cos\left(\frac{2}{\hbar} E t\right) \right]$$

几率密度 ρ 随时间变化, 所以该体系不是处于定态.

9. 证明量子 Poisson 括号的下列性质:

$$(1) [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$$

$$(2) [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$$

$$(3) [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$$

解:

$$(1) [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \frac{1}{i\hbar} (\hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A})$$

$$\begin{aligned}
 [\hat{A}, \hat{B}]C + \hat{B}[\hat{A}, C] &= \frac{1}{i\hbar} (\hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A}) \\
 &= \frac{1}{i\hbar} (\hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A})
 \end{aligned}$$

故

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$$

$$(2) [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \frac{1}{i\hbar} (\hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}\hat{B})$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$\begin{aligned}
 \hat{A}[\hat{B}, C] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} &= \frac{1}{i\hbar} (\hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{A}\hat{C}\hat{B} + \hat{A}\hat{C}\hat{B} - \hat{C}\hat{A}\hat{B}) \\
 &= \frac{1}{i\hbar} (\hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}\hat{B})
 \end{aligned}$$

故

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$$

$$\begin{aligned}
 (3) [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] &= \frac{1}{i\hbar} (\hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] - [\hat{B}, \hat{C}]\hat{A}) \\
 &= \frac{1}{(i\hbar)^2} (\hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{A}\hat{C}\hat{B} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} + \hat{C}\hat{B}\hat{A})
 \end{aligned}$$

$$[\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] = \frac{1}{(i\hbar)^2} (\hat{B}\hat{C}\hat{A} - \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}\hat{B} + \hat{A}\hat{C}\hat{B})$$

$$[\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = \frac{1}{(i\hbar)^2} (\hat{C}\hat{A}\hat{B} - \hat{C}\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B}\hat{C} + \hat{B}\hat{A}\hat{C})$$

三式相加得零。

10. 如果

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

试证

$$\frac{d\hat{K}}{dt} = \frac{d\hat{F}}{dt}\hat{G} + \hat{F}\frac{d\hat{G}}{dt}$$

解：

$$\frac{d\hat{K}}{dt} = \frac{\partial\hat{K}}{\partial t} + [\hat{K}, \hat{H}]$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial \hat{F} \hat{G}}{\partial t} + [\hat{F} \hat{G}, \hat{H}] \\
&= \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \hat{G} + \hat{F} \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} + \hat{F} [\hat{G}, \hat{H}] + [\hat{F}, \hat{H}] \hat{G} \\
&= \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \hat{G} + [\hat{F}, \hat{H}] \hat{G} + \hat{F} \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} + \hat{F} [\hat{G}, \hat{H}] \\
&= \left\{ \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + [\hat{F}, \hat{H}] \right\} \hat{G} + \hat{F} \left\{ \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} + [\hat{G}, \hat{H}] \right\} \\
&= \frac{d\hat{F}}{dt} \hat{G} + \hat{F} \frac{d\hat{G}}{dt}
\end{aligned}$$

超星阅读器提醒！
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

11. 如果

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

试证

$$\frac{d\hat{K}}{dt} = \frac{d\hat{F}}{dt} + \frac{d\hat{G}}{dt}$$

解:

$$\begin{aligned}
\frac{d\hat{K}}{dt} &= \frac{\partial \hat{K}}{\partial t} + [\hat{K}, \hat{H}] \\
&= \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} + [\hat{F}, \hat{H}] + [\hat{G}, \hat{H}] \\
&= \frac{d\hat{F}}{dt} + \frac{d\hat{G}}{dt}
\end{aligned}$$

12. 如果算符 \hat{a} , $\hat{\beta}$ 满足下列对易规则

$$\hat{a}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{a} = 1$$

求证

$$\hat{a}\hat{\beta}^2 - \hat{\beta}^2\hat{a} = 2\hat{\beta} \tag{1}$$

$$\hat{a}\hat{\beta}^3 - \hat{\beta}^3\hat{a} = 3\hat{\beta}^2 \tag{2}$$

$$\hat{a}\hat{\beta}^n - \hat{\beta}^n\hat{a} = n\hat{\beta}^{n-1} \tag{3}$$

解:

(1) 式的证明: 已知

$$a\hat{\beta} - \hat{\beta}a = 1 \quad (\text{A})$$

对(A)式右乘 $\hat{\beta}$,得

$$a\hat{\beta}^2 - \hat{\beta}a\hat{\beta} = \hat{\beta} \quad (\text{B})$$

对(A)式左乘 $\hat{\beta}$,得

$$\hat{\beta}a\hat{\beta} - \hat{\beta}^2a = \hat{\beta} \quad (\text{C})$$

将(B)和(C)两式相加,得

$$a\hat{\beta}^2 - \hat{\beta}^2a = 2\hat{\beta}$$

(2) 式的证明:

从(1)式出发,左乘 $\hat{\beta}$,得

$$\hat{\beta}a\hat{\beta}^2 - \hat{\beta}^3a = 2\hat{\beta}^2$$

将 $a\hat{\beta} - \hat{\beta}a = 1$ 代入上式,得

$$(a\hat{\beta} - 1)\hat{\beta}^2 - \hat{\beta}^3a = 2\hat{\beta}^2$$

移项,即得

$$a\hat{\beta}^2 - \hat{\beta}^3a = 3\hat{\beta}^2$$

利用数学归纳法可证明(3)式

$$a\hat{\beta}^n - \hat{\beta}^na = n\hat{\beta}^{n-1}$$

13. 证明一维运动的动量平均值可以表达为

$$\bar{p} = \frac{\hbar}{2i} \int \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) dx = m \int j dx$$

解:

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \int \psi^* \hat{P} \psi dx \\ &= \int \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx \\ &= \frac{1}{2} \int \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx + \frac{1}{2} \int \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx \end{aligned}$$

利用 $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ 的厄米性,上式又为

$$\bar{p} = \frac{1}{2} \int \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx - \frac{1}{2} \int \psi \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} dx$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

$$= \frac{1}{2} \frac{\hbar}{i} \int \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) dx = m \int \mathbf{j} dx$$

其中 \mathbf{j} 为几率流密度矢量.

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$$

14. 如果 \hat{F} , \hat{G} 都是 Hermite 算符, 但

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

问:

(1) $(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})$ 是否 Hermite 算符?

(2) $i(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})$ 是否 Hermite 算符?

解:

$$\begin{aligned} (1) \quad & \int u^*(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})v dx \\ &= \int u^*\hat{F}\hat{G}v dx - \int u^*\hat{G}\hat{F}v dx \\ &= \int \hat{G}v(\hat{F}u)^* dx - \int \hat{F}v(\hat{G}u)^* dx \\ &= \int v(\hat{G}\hat{F})^*u^* dx - \int v(\hat{F}\hat{G})^*u^* dx \\ &= \int v(\hat{G}\hat{F} - \hat{F}\hat{G})^*u^* dx \\ &= - \int v(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})u^* dx \\ &\neq \int v(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})u^* dx \end{aligned}$$

故 $(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})$ 不是 Hermite 算符.

$$\begin{aligned} (2) \quad & \int u^*i(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})v dx \\ &= i \int u^*\hat{F}\hat{G}v dx - i \int u^*\hat{G}\hat{F}v dx \\ &= i \int \hat{G}v(\hat{F}u)^* dx - i \int \hat{F}v(\hat{G}u)^* dx \\ &= i \int v(\hat{G}\hat{F})^*u^* dx - i \int v(\hat{F}\hat{G})^*u^* dx \end{aligned}$$

$$= -i \int v(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})^* u^* dx$$

故 $i(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})$ 是 Hermite 算符.

C. δ 函数与 Fourier 变换

15. 证明 δ 函数的下列性质:

(1) $\delta(ax) = |a|^{-1}\delta(x)$

(2) $x\delta(x) = 0$

(3) $x \frac{d}{dx} \delta(x) = -\delta(x)$

(4) $\int \delta(a-x) dx \delta(x-b) = \delta(a-b)$

(5) $f(x)\delta(x-a) = f(a)\delta(x-a)$

(6) $\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|a|} \{ \delta(x+a) + \delta(x-a) \}$

解:

(1) 设 $y = ax$, $dx = \frac{1}{a} dy$, 故

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(ax) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{|a|} \delta(y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{|a|} \delta(x) dx$$

故

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$$

(2) 由

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0)$$

得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) x dx = 0$$

故

$$x\delta(x) = 0$$

(3)

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{d}{dx} \delta(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} x d\delta(x) = x\delta(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} -\delta(x) dx$$

故

$$x \frac{d}{dx} \delta(x) = -\delta(x)$$

(4) 将 $\delta(x-b)$ 看作 $f(x)$, 利用

$$\int f(x)\delta(x-a) dx = f(a)$$

就得

$$\int \delta(x-a) dx \delta(x-b) = \delta(a-b)$$

(5)

$$\int f(x)\delta(x-a) dx = f(a)$$

而

$$\int f(a)\delta(x-a) dx = f(a) \int \delta(x-a) dx = f(a)$$

故

$$f(x)\delta(x-a) = f(a)\delta(x-a)$$

(6) 设 $y = x^2 - a^2$ 当 $x = (-\infty, 0)$ 时, $y = (\infty, -a^2)$
 当 $x = (0, \infty)$ 时, $y = (-a^2, \infty)$

对于左边, 有

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x^2 - a^2) dx$$

$$= \int_{\infty}^{-a^2} f(-\sqrt{y+a^2}) \delta(y) \frac{dy}{-2\sqrt{y+a^2}}$$

$$+ \int_{-a^2}^{\infty} f(\sqrt{y+a^2}) \delta(y) \frac{dy}{2\sqrt{y+a^2}}$$

$$= \int_{-a^2}^{\infty} f(-\sqrt{y+a^2}) \delta(y) \frac{dy}{2\sqrt{y+a^2}}$$

$$\begin{aligned}
 & + \int_{-a^2}^{\infty} f(\sqrt{y+a^2}) \delta(y) \frac{dy}{2\sqrt{y+a^2}} \\
 & = \frac{f(-a)}{2|a|} + \frac{f(a)}{2|a|}
 \end{aligned}$$

对于右边,有

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2|a|} \left[\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx + \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x+a) dx \right] \\
 & = \frac{1}{2|a|} (f(a) + f(-a))
 \end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

比较之,(6)式得证.

16. 研究函数

$$f(x, \Delta k) = \lim_{\Delta k \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \frac{x\Delta k}{2}}{\Delta k \left(\frac{x}{2}\right)^2} \equiv 2x\delta(x)$$

并证明上式定义的 $\delta(x)$ 具有以下性质:

$$(1) \quad \delta(x) = \begin{cases} 0, & x \neq 0 \\ \infty, & x = 0 \end{cases}$$

$$(2) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$$

$$(3) \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0)$$

解:

(1) $\sin^2 \frac{x\Delta k}{2} / \Delta k \left(\frac{x}{2}\right)^2$ 在 $x=0$ 时是 $0/0$ 不定式, 故用

L'Hospital 法则求

$$\begin{aligned}
 \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin^2 \frac{x\Delta k}{2}}{\Delta k \left(\frac{x}{2}\right)^2} &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin \frac{x\Delta k}{2} \cos \frac{x\Delta k}{2}}{\frac{x}{2}} \\
 &= \Delta k \lim_{x \rightarrow 0} \left(\cos^2 \frac{x\Delta k}{2} - \sin^2 \frac{x\Delta k}{2} \right) = \Delta k
 \end{aligned}$$

故当 $x=0$ 时

$$\lim_{\Delta k \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \frac{x \Delta k}{2}}{\Delta k \left(\frac{x}{2}\right)^2} = \infty$$

当 $x \neq 0$ 时

$$\lim_{\Delta k \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \frac{x \Delta k}{2}}{\Delta k \left(\frac{x}{2}\right)^2} = 0$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

(2) 计算积分

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \lim_{\Delta k \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \frac{x \Delta k}{2}}{\Delta k \left(\frac{x}{2}\right)^2} dx$$

令 $t = \frac{x}{2}$, $dx = 2 dt$, 代入上式积分, 得

$$\frac{2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \lim_{\Delta k \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 t \Delta k}{t^2 \Delta k} dt$$

再令 $t \Delta k = w$, $dt = dw / \Delta k$, 代入上式积分, 得

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 w}{w^2} dw = 1$$

这就证明

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

(3) 由(1)和(2)结果可知 $\delta(x)$ 确实是 Dirac δ 函数, 因而必有[(2.3—65)式]

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0)$$

17. 如果

$$g(y) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp\left(\frac{i}{h} xy\right) dx$$

则由 Fourier 定理

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} g(y) \exp\left(-\frac{i}{h} xy\right) dy$$

现在令

$$f(x) = \delta(x - a)$$

试证

$$\delta(x - a) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{i}{h} (a - x)y\right] dy$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

从而证明

$$\delta(x_1 - x_2) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{i}{h} (x_1 - x_2)p\right] dp$$

解：由题所给条件有

$$\begin{aligned} g(y) &= \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - a) \exp\left[\frac{i}{h} (x - a)y\right] d(x - a) \\ &= \frac{1}{\sqrt{h}} \exp\left[\frac{i}{h} (x - a)y\right] \Big|_{x=a} = \frac{1}{\sqrt{h}} \end{aligned}$$

则由 Fourier 定理得

$$\begin{aligned} \delta(x - a) &= \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{h}} \exp\left[\frac{i}{h} (a - x)y\right] dy \\ &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{i}{h} (a - x)y\right] dy \end{aligned}$$

坐标和动量波函数的 Fourier 变换关系为

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} C(p) \exp\left(\frac{i}{h} px\right) dp \\ C(p) &= \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) \exp\left(-\frac{i}{h} px\right) dx \end{aligned}$$

现设 $\Psi(x) = \delta(x_1 - x_2)$ ，代入上式，得

$$\begin{aligned} C(p) &= \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x_1 - x_2) \exp\left[-\frac{i}{h} p(x_1 - x_2)\right] d(x_1 - x_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{h}} \exp\left[-\frac{i}{h} (x_1 - x_2)p\right] \Big|_{x_1=x_2} = \frac{1}{\sqrt{h}} \end{aligned}$$

故

$$\delta(x_1 - x_2) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{i}{h}(x_1 - x_2)p\right] dp$$

18. 设动量波函数 $\phi(p)$ 与坐标波函数 $\phi(x)$ 之间存在着 Fourier 变换关系

$$\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) \exp\left(-\frac{i}{h} px\right) dx$$

又假定 $\phi(x)$ 是归一化的, 即

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

试证 $\phi(p)$ 也是归一化的, 即

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p)\phi(p) dp = 1$$

这一关系叫做归一化定理。

解:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p)\phi(p) dp \\ &= \frac{1}{h} \iiint \phi^*(x) \exp\left(\frac{i}{h} px\right) dx \\ & \quad \times \phi(x') \exp\left(-\frac{i}{h} px'\right) dx' dp \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\phi(x) dx = 1 \end{aligned}$$

第二等式的成立是因为

$$\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) \exp\left(\frac{i}{h} px\right) dp$$

再将 $\phi(p)$ 的表示式代入上式, 得

$$\begin{aligned} \phi(x) &= \frac{1}{h} \iint \phi(x') \exp\left(-\frac{i}{h} px'\right) dx \\ & \quad \times \exp\left(\frac{i}{h} px\right) dp \end{aligned}$$

19. 如果 $\phi(x)$ 为方形脉冲波, 即

$$\psi(x) = \begin{cases} A, & -\frac{d}{2} \leq x \leq \frac{d}{2} \\ 0, & |x| > \frac{d}{2} \end{cases}$$

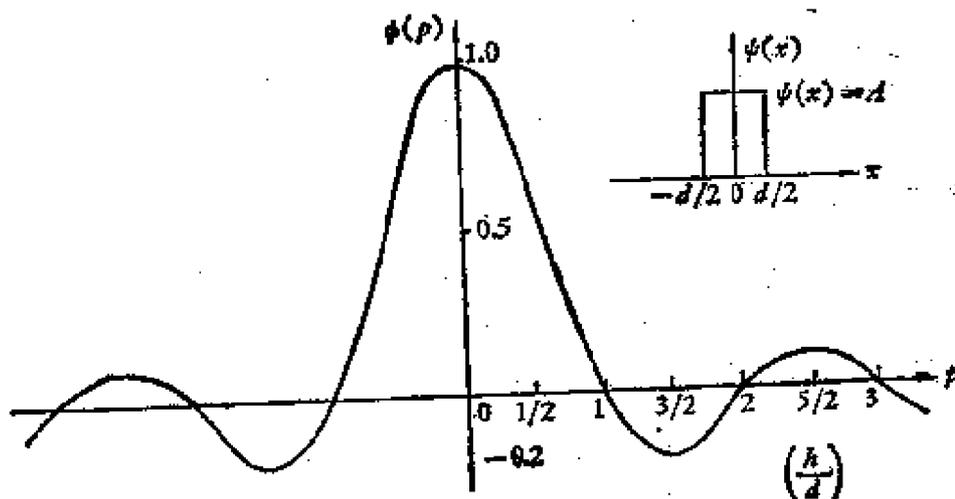
试求对应的动量波函数 $\phi(p)$ 。画出 $\psi(x)$ 对 x 以及 $\phi(p)$ 对 p 的图。

超星浏览器提醒您：
使用本浏览器请尊重相关知识产权

解：由 Fourier 变换关系

$$\begin{aligned} \phi(p) &= \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) \exp\left(-\frac{i}{h} px\right) dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-d/2}^{d/2} A \exp\left(-\frac{i}{h} px\right) dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{h}} \frac{h}{p} A \left[\frac{\exp\left(\frac{i}{h} p \frac{d}{2}\right) - \exp\left(-\frac{i}{h} p \frac{d}{2}\right)}{i} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{h}} \frac{h}{p} A 2 \sin\left(\frac{pd}{2h}\right) = \frac{\sqrt{h}}{p} \frac{A}{h} \sin\left(\frac{pd}{2h}\right) \end{aligned}$$

$\psi(x) \sim x$ 和 $\phi(p) \sim p$ 的图如下：



20. 请把下面的波函数归一化

$$\psi(x) = \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha x^2\right)$$

并求 x , x^2 , $(x - \bar{x})^2$, p , p^2 , $(p - \bar{p})^2$ 的平均值, 其中 \bar{x} , \bar{p} 分别表示 x 和 p 的平均值.

证明

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{1}{2} \hbar$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

其中

$$\Delta x = \sqrt{\overline{(x - \bar{x})^2}} \quad (b)$$

$$\Delta p = \sqrt{\overline{(p - \bar{p})^2}}$$

解: 设归一化常数为 C , 则

$$\begin{aligned} C^2 \int \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha x^2\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha x^2\right) dx \\ = C^2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1 \end{aligned}$$

故

$$C = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}$$

所以归一化波函数为

$$\psi(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha x^2\right)$$

以下求各物理量平均值:

$$(a) \bar{x} = C^2 \int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-\alpha x^2) dx = 0$$

$$\bar{x^2} = C^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = 2C^2 \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx$$

$$= 2C^2 \frac{1}{2^{\frac{3}{2}} \alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2\alpha}$$

$$(b) \overline{\Delta x^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} = \bar{x^2} - 2\bar{x}^2 + \bar{x}^2 = \bar{x^2} - \bar{x}^2$$

因 $\bar{x} = 0$, 故

$$\overline{\Delta x^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} = \bar{x^2} = \frac{1}{2\alpha}$$

$$\begin{aligned}
 \text{(c)} \quad \bar{p} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{p} \psi(x) dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} C e^{-\alpha x^2/2} \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} C e^{-\alpha x^2/2} dx \\
 &= -C^2 \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} x dx = 0
 \end{aligned}$$

浏览器提醒您：
 使用本复制品
 请尊重相关知识产权！

$$\begin{aligned}
 \text{(d)} \quad \overline{p^2} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) \hat{p}^2 \psi(x) dx \\
 &= C^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha x^2/2} dx \\
 &= -\alpha^2 C^2 \hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx + \alpha C^2 \hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \\
 &= -\alpha^2 C^2 \hbar^2 \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} + \alpha C^2 \hbar^2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \\
 &= \frac{\hbar^2}{2} \alpha
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{(e)} \quad \overline{(p - \bar{p})^2} &= \overline{(\Delta p)^2} = \overline{p^2} - \bar{p}^2 = \overline{p^2} \quad (\text{因 } \bar{p} = 0) \\
 &= \frac{\hbar^2}{2} \alpha
 \end{aligned}$$

这就证明

$$\Delta x \cdot \Delta p = \sqrt{\Delta x^2} \cdot \sqrt{\Delta p^2} = \sqrt{\frac{1}{2\alpha}} \cdot \sqrt{\frac{\hbar^2}{2} \alpha} = \frac{\hbar}{2}$$

第三章 简单体系的精确解

1. 试证

$$\psi = A' \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) + B' \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

和

$$\psi = N_x \sin\left[\frac{2\pi}{\lambda}(x - x_0)\right]$$

两式是等价的, 并求积分常数 A' , B' 与 N_x 及 x_0 之间的关系.

解:

$$\begin{aligned}\psi &= N_x \sin\left[\frac{2\pi}{\lambda}(x - x_0)\right] \\ &= N_x \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x_0\right) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right) - N_x \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x_0\right) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)\end{aligned}$$

令

$$N_x \cos\frac{2\pi}{\lambda}x_0 = B', \quad -N_x \sin\frac{2\pi}{\lambda}x_0 = A'$$

则就证明了两式等价.

2. 试由波函数的归一化条件

$$\int_0^L \psi_i^2 dx = \int_0^L A^2 \sin^2\left(\frac{j\pi x}{L}\right) dx = 1$$

求得常数

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

所以归一化的波函数 ψ_j 为

$$\psi_j = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{j\pi x}{L}\right)$$

解: 求积分

$$\int_0^L A^2 \sin^2 \left(\frac{j\pi x}{L} \right) dx$$

令 $\frac{j\pi x}{L} = y$, 则

$$\frac{j\pi}{L} dx = dy, \quad dx = \frac{L}{j\pi} dy$$

代入积分式, 得

$$\begin{aligned} & \int_0^L A^2 \sin^2 \left(\frac{j\pi x}{L} \right) dx \\ &= A^2 \frac{L}{j\pi} \int_0^{j\pi} \sin^2 y dy \\ &= A^2 \frac{L}{j\pi} \left[\frac{1}{2} y - \frac{1}{4} \sin 2y \right]_0^{j\pi} \\ &= A^2 \frac{L}{2} \end{aligned}$$

由归一化条件, 上式应等于 1, 即

$$A^2 \frac{L}{2} = 1$$

故得归一化常数

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

3. 证明 ϕ_i 和 $\phi_j (i \neq j)$ 是互相正交的, 即

$$\int_0^L \phi_i \phi_j dx = \frac{2}{L} \int_0^L \sin \left(\frac{i\pi x}{L} \right) \sin \left(\frac{j\pi x}{L} \right) dx = 0$$

解: 由积分表可查得

$$\begin{aligned} & \int_0^L \sin \left(\frac{i\pi}{L} x \right) \sin \left(\frac{j\pi x}{L} \right) dx \\ &= \left[\frac{\sin \left((i-j) \frac{\pi}{L} x \right)}{2(i-j) \frac{\pi}{L}} - \frac{\sin \left((i+j) \frac{\pi}{L} x \right)}{2(i+j) \frac{\pi}{L}} \right]_0^L = 0 \end{aligned}$$

故 ϕ_i 和 ϕ_j 正交 ($i \neq j$).

浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

4. 今有在一维无限深势阱中运动的粒子，试求此粒子在基态 ($j=1$) 和第一激发态 ($j=2$) 时动量 p 和 p^2 的平均值。

解：波函数为

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{j\pi}{L} x \quad 0 \leq x \leq L$$

$$\psi = 0 \quad 0 > x > L$$

$$\bar{p} = \int_0^L \psi \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi dx$$

$$= A^2 \alpha \frac{\hbar}{i} \int_0^L \sin \alpha x \cos \alpha x dx$$

$$= \frac{\hbar}{i} A^2 \int_0^L \sin \alpha x dx \sin \alpha x$$

$$= \frac{\hbar}{i} A^2 \left(\frac{1}{2} \sin^2 \alpha x \right) \Big|_0^L = 0$$

式中 $A \equiv \sqrt{\frac{2}{L}}$, $\alpha \equiv \frac{j\pi}{L}$.

$$\bar{p}^2 = \int_0^L \psi \frac{\hbar^2}{i^2} \frac{d^2}{dx^2} \psi dx$$

$$= \hbar^2 A^2 \int_0^L \alpha^2 \sin^2 \alpha x dx$$

$$= \hbar^2 A^2 \alpha^2 \int_0^L \sin^2 \alpha x dx$$

$$= \hbar^2 A^2 \alpha^2 \left(\frac{\alpha x}{2} - \frac{\sin \alpha x \cos \alpha x}{2} \right) \Big|_0^L$$

$$= \hbar^2 A^2 \alpha^2 \frac{L}{2} = \hbar^2 \alpha^2$$

对于基态, $j=1$, $\alpha = \pi/L$, 由上式得

$$\bar{p}^2 = \left(\hbar \frac{\pi}{L} \right)^2$$

对于第一激发态, $j=2$, $\alpha = \frac{2\pi}{L}$, 则

$$p^2 = \hbar^2 \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2$$

5. 试求一维无限深势阱中运动的粒子在基态时的 $\Delta x \cdot \Delta p$.
解:

$$\Delta p = \sqrt{p^2 - \bar{p}^2} = \hbar \frac{\pi}{L}$$

(由上题可知)

使用本复制品
请尊重相关知识产权!

下面求 $\Delta x = \sqrt{x^2 - \bar{x}^2}$, 设 $A \equiv \sqrt{\frac{2}{L}}$, $\alpha = \frac{\pi}{L}$, 则

$$\begin{aligned} \bar{x}^2 &= \int_0^L A \sin \alpha x \cdot x^2 \cdot A \sin \alpha x dx \\ &= \frac{1}{\alpha^3} A^2 \int_0^L (\alpha x)^2 \sin^2(\alpha x) d\alpha x \end{aligned}$$

设 $\alpha x = t = \frac{\pi x}{L}$, 代入上式积分, 得

$$\begin{aligned} \bar{x}^2 &= \frac{1}{\alpha^3} A^2 \int_0^\pi t^2 \sin^2 t dt \\ &= \frac{A^2}{\alpha^3} \left(\frac{\pi^3}{6} - \frac{\pi}{4} \right) = \frac{L^3}{3} - \frac{1}{2} \frac{L^3}{\pi^2} \end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{2}{L} \int_0^L x \sin^2 \frac{\pi x}{L} dx = \frac{2L}{\pi^2} \int_0^\pi t \sin^2 t dt \\ &= \frac{2L}{\pi^2} \left(\frac{1}{4} \right) \left[\sin t (\sin t - 2t \cos t) + 2 \int t dt \right]_0^\pi \\ &= \frac{L}{2} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta x &= \sqrt{x^2 - \bar{x}^2} = \left[\frac{L^3}{3} - \frac{1}{2} \frac{L^3}{\pi^2} - \frac{L^3}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2}} L \end{aligned}$$

现在可求得

$$\Delta x \cdot \Delta p = \sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2}} L \cdot \hbar \frac{\pi}{L}$$

$$\sim \sqrt{\frac{1}{4\pi^2}} \hbar \pi \sim \frac{\hbar}{2}$$

超星阅读器提醒您：
使用本复制品
须尊重相关知识产权！

与测不准关系相符,与第二章习题 20 也相符。

6. 粒子在宽度为 L 的一维无限势阱中运动, 试求粒子的坐标矩阵

$$X = [x_{ij}]$$

$$x_{ij} = \int_0^L \phi_i x \phi_j dx$$

解: 已知

$$\phi_i = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{i\pi}{L} x$$

故

$$x_{ij} = \frac{2}{L} \int_0^L \sin \frac{i\pi}{L} x \cdot x \cdot \sin \frac{j\pi}{L} x dx$$

将三角公式

$$\sin \frac{i\pi}{L} x \sin \frac{j\pi}{L} x$$

$$= \frac{1}{2} \left[\cos(i-j) \frac{\pi}{L} x - \cos(i+j) \frac{\pi}{L} x \right]$$

代入上式积分, 得

$$x_{ij} = \frac{1}{L} \int_0^L x \cos(i-j) \frac{\pi}{L} x dx$$

$$- \frac{1}{L} \int_0^L x \cos(i+j) \frac{\pi}{L} x dx$$

$$= \frac{L}{(i-j)^2 \pi^2} (\cos(i-j)\pi - 1)$$

$$- \frac{L}{(i+j)^2 \pi^2} [\cos(i+j)\pi - 1]$$

$$= \frac{L}{(i-j)^2 \pi^2} ((-1)^{i-j} - 1)$$

$$= \frac{L}{(i+j)^2 \pi^2} [(-1)^{i+j} - 1]$$

由于 $(-1)^{i-j} = (-1)^{i+j-2j} = (-1)^{i+j} (-1)^{-2j}$, 故上式可化为

$$x_{ij} = \frac{4Lij}{(i^2 - j^2)^2 \pi^2} [(-1)^{i+j} - 1]$$

故

$$x_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{当 } i+j = \text{偶数时} \\ \frac{4Lij}{(i^2 - j^2)^2 \pi^2} (-2) & \text{当 } i+j = \text{奇数时} \end{cases}$$

7. 设有粒子在半径为 a 长度为 d 的圆柱体内运动, 圆柱体内势能 $V = 0$,

$$\psi = \psi(r, z, \theta)$$

(r, z, θ) 为粒子在圆柱坐标系的坐标. 圆柱体外势能 $V = \infty$, $\psi = 0$. 边界条件为 $r = 0$ 或 $r = a$, $z = 0$ 或 $z = d$ 时, $\psi = 0$. 试求此粒子的定态 Schrödinger 方程之解及可能的能量.

解: 在圆柱体内的 Schrödinger 方程为

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E \psi = 0$$

采用分离变量法, 设

$$\psi = \psi(r, z, \theta) = R(r)Z(z)\Theta(\theta)$$

代入上述方程, 得

$$\frac{Z\Theta}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{RZ}{r^2} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + R\Theta \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E \psi = 0$$

以 $\psi = R\Theta Z$ 除以上式, 得

$$\frac{1}{rR} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{r^2\Theta} \frac{d^2\Theta}{d\theta^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E = 0 \quad (1)$$

于是 $\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2}$ 应等于常数, 设为 $-\frac{2\mu}{\hbar^2} E_x$, 则

$$\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E_x = 0$$

令 $\alpha^2 \equiv \frac{2\mu}{\hbar^2} E_x$, $\lambda \equiv \frac{2\mu E}{\hbar^2}$, 则上式和(1)式可写成

$$Z'' + \alpha^2 Z = 0 \quad (2)$$

$$\frac{1}{rR} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \Theta} \frac{d^2 \Theta}{d\varphi^2} + \lambda - \alpha^2 = 0$$

以 r^2 乘上式, 第二项应为常数, 设为 $-m^2$,

$$\frac{1}{\Theta} \frac{d^2 \Theta}{d\varphi^2} = -m^2$$

亦即

$$\Theta'' + m^2 \Theta = 0 \quad (3)$$

余下的就成为

$$\frac{1}{rR} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dR}{dr} \right) - \frac{m^2}{r^2} + (\lambda - \alpha^2) = 0 \quad (4)$$

现在可解常微分方程(2),(3)和(4).

对于方程(2)

$$Z'' + \alpha^2 Z = 0$$

它的通解为

$$Z = A \cos \alpha z + B \sin \alpha z$$

利用边界条件, $z = 0$ 时, $Z(0) = 0$, 故

$$Z = B \sin \alpha z$$

再利用边界条件, $z = d$ 时, $Z(d) = 0$, 则有

$$\alpha d = n_x \pi$$

即

$$\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} E_x} d = n_x \pi$$

故

$$Z = B \sin\left(\frac{n_x \pi}{d} z\right)$$

$$E_x = \frac{\pi^2 \hbar^2}{d^2 2\mu} n_x^2 \quad (n_x = 1, 2, 3, \dots)$$

对于方程(3)

$$\Theta'' + m^2 \Theta = 0$$

其解为

$$\Theta = N_0 e^{im\theta} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

对于方程(4), 可化为 m 阶 Bessel 方程. 令

$$k^2 \equiv \lambda - \alpha^2, \quad kr \equiv x$$

代入方程(4), 得

$$\frac{d^2 R}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dR}{dx} + \left(1 - \frac{m^2}{x^2}\right) R = 0$$

其解为

$$R(x) = N_r J_m(x) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{k! \Gamma(m+k+1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{m+2k}$$

将 $x = kr = \sqrt{\lambda - \alpha^2} r = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - E_x)} r \equiv \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} E_r} r$ 代

入上式, 得

$$\begin{aligned} R &= N_r J_m\left(\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} E_r} r\right) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{k! \Gamma(m+k+1)} \left(\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} E_r} \frac{r}{2}\right)^{2k+m} \end{aligned}$$

利用边界条件, $r = a$ 时, $R = 0$, 即

$$J_m\left(\sqrt{\frac{2\mu E_r}{\hbar^2}} a\right) = 0$$

若上式 Bessel 函数的第 n 个根为 p_n , 即

$$p_n = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} E_r} a$$

超星阅读器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

于是

$$E_r = \frac{\hbar^2 p_n^2}{a^2 2\mu} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$R = N_r J_m \left(\frac{p_n}{a} r \right)$$

最后,粒子的波函数和能量为

$$\psi = R\Theta Z = N e^{im\theta} \sin \left(\frac{n_z \pi}{d} z \right) J_m \left(\frac{p_n}{a} r \right)$$

$$E = E_r + E_z = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{n^2 \pi^2}{d^2} + \frac{p_n^2}{a^2} \right)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$n_z = 1, 2, 3, \dots$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

8. 电子在半径为 R 的球形势场中运动,它的势能 V 等于

$$V = 0 \quad (r < R)$$

$$V = \infty \quad (r \geq R)$$

试求该电子在 S 态的波函数。

解: S 态波函数 $\phi(r)$ 只与 r 有关,而与 θ, φ 无关,所以 Schrödinger 方程为

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\phi) + \frac{2\mu}{\hbar^2} E\phi = 0$$

即

$$\frac{d^2}{dr^2} (r\phi) + \frac{2\mu}{\hbar^2} E(r\phi) = 0$$

设 $f(r) \equiv r\phi$, 则上式可化为

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E f = 0$$

其解为

$$f = A \sin kr + B \cos kr, \quad k \equiv \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$$

故

$$\psi = A \frac{\sin kr}{r} + B \frac{\cos kr}{r}$$

为了保证当 $r = 0$ 处 ψ 有限, 则必需 $B = 0$, 故

$$\psi = A \frac{\sin kr}{r}$$

当 $r = R$ 时 $\psi(R) = 0$, 则得

$$\psi(R) = A \frac{\sin kR}{R} = 0$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

这就要求

$$kR = n\pi \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

所以能量

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2\mu R^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

最后求归一化常数 A

$$\int_0^R A^2 \frac{\sin^2 kr}{r^2} d\tau = 1$$

即

$$\int_0^R A^2 \frac{\sin^2 kr}{r^2} 4\pi r^2 dr = 4\pi A^2 \cdot \frac{R}{2}$$

故

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}}$$

所以归一化的波函数为

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{1}{r} \sin\left(\frac{n\pi}{R} r\right)$$

9. 设 ϕ_n, ϕ_m 是线性谐振子的波函数, 试计算下列积分:

$$(1) \quad (x^2)_{nm} = \langle n | x^2 | m \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n \phi_m x^2 dx$$

$$(2) \quad (x^3)_{nm} = \langle n | x^3 | m \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n \phi_m x^3 dx$$

$$(3) \quad (x^4)_{nm} = \langle n | x^4 | m \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n \phi_m x^4 dx$$

解: 已知波函数的正交性和递推关系如下:

$$s_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m \phi_n dx = \delta_{mn}$$

$$x\phi_m = \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \phi_{m+1} + \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \phi_{m-1}$$

(1) 由原书(3.5-60)和(3.5-61)式可知

$$(x)_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n \phi_m x dx = \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n \phi_{m+1} x dx + \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n \phi_{m-1} x dx$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

利用上式的结果,即可求得

$$(x^2)_{nm} = \begin{cases} \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \sqrt{\frac{m+2}{2\beta}} & \text{当 } n = m+2 \text{ 时} \\ \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \sqrt{\frac{m-1}{2\beta}} & \text{当 } n = m-2 \text{ 时} \\ \frac{m+1}{2\beta} + \frac{m}{2\beta} & \text{当 } n = m \text{ 时} \end{cases}$$

除此之外矩阵元 $(x^2)_{nm} = 0$

(2) 已知

$$x\phi_{m+2} = \sqrt{\frac{m+3}{2\beta}} \phi_{m+3} + \sqrt{\frac{m+2}{2\beta}} \phi_{m+1}$$

$$x\phi_m = \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \phi_{m+1} + \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \phi_{m-1}$$

$$x\phi_{m-2} = \sqrt{\frac{m-1}{2\beta}} \phi_{m-1} + \sqrt{\frac{m-2}{2\beta}} \phi_{m-3}$$

代入 $(x^2)_{nm} = \langle n | x^2 | m \rangle$ 并利用(1)的结果,得

$$\begin{aligned} \langle n | x^2 | m \rangle &= \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \sqrt{\frac{m+2}{2\beta}} \sqrt{\frac{m+3}{2\beta}} \langle \phi_n | \phi_{m+3} \rangle \\ &+ \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \sqrt{\frac{m+2}{2\beta}} \sqrt{\frac{m+2}{2\beta}} \langle \phi_n | \phi_{m+1} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left(\frac{m+1}{2\beta} + \frac{m}{2\beta} \right) \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \langle \phi_n | \phi_{m+1} \rangle \\
& + \left(\frac{m+1}{2\beta} + \frac{m}{2\beta} \right) \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \langle \phi_n | \phi_{m-1} \rangle \\
& + \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \sqrt{\frac{m-1}{2\beta}} \sqrt{\frac{m-1}{2\beta}} \langle \phi_n | \phi_{m-1} \rangle \\
& + \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \sqrt{\frac{m-1}{2\beta}} \sqrt{\frac{m-2}{2\beta}} \langle \phi_n | \phi_{m-3} \rangle
\end{aligned}$$

超星提醒：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

故

$$\langle n | x^3 | m \rangle$$

$$= \begin{cases} \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \sqrt{\frac{m+2}{2\beta}} \sqrt{\frac{m+3}{2\beta}} & \text{当 } n = m+3 \text{ 时} \\ \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \left(\frac{m+2}{2\beta} + \frac{m+1}{2\beta} + \frac{m}{2\beta} \right) & \text{当 } n = m+1 \text{ 时} \\ \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \left(\frac{m+1}{2\beta} + \frac{m}{2\beta} + \frac{m-1}{2\beta} \right) & \text{当 } n = m-1 \text{ 时} \\ \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \sqrt{\frac{m-1}{2\beta}} \sqrt{\frac{m-2}{2\beta}} & \text{当 } n = m-3 \text{ 时} \end{cases}$$

(3) 已知

$$x\phi_{m+3} = \sqrt{\frac{m+4}{2\beta}} \phi_{m+4} + \sqrt{\frac{m+3}{2\beta}} \phi_{m+2}$$

$$x\phi_{m+1} = \sqrt{\frac{m+2}{2\beta}} \phi_{m+2} + \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \phi_m$$

$$x\phi_{m-1} = \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \phi_m + \sqrt{\frac{m-1}{2\beta}} \phi_{m-2}$$

$$x\phi_{m-3} = \sqrt{\frac{m-2}{2\beta}} \phi_{m-2} + \sqrt{\frac{m-3}{2\beta}} \phi_{m-4}$$

代入 $\langle n | x^3 | m \rangle$ 并利用(2)的结果,得

$\langle n|x^4|m\rangle$

$$\begin{aligned}
 &= \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \sqrt{\frac{m+2}{2\beta}} \sqrt{\frac{m+3}{2\beta}} \sqrt{\frac{m+4}{2\beta}} \langle \phi_n | \phi_{m+4} \rangle \\
 &+ \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \sqrt{\frac{m+2}{2\beta}} \left(\frac{m+3}{2\beta} + \frac{m+2}{2\beta} \right) \langle \phi_n | \phi_{m+2} \rangle \\
 &+ \left(\frac{m+1}{2\beta} + \frac{m}{2\beta} \right) \langle \phi_n | \phi_m \rangle + \left[\frac{m+1}{2\beta} \left(\frac{m+2}{2\beta} \right) \right. \\
 &+ \left. \frac{m+1}{2\beta} + \frac{m}{2\beta} \right] + \frac{m}{2\beta} \left(\frac{m+1}{2\beta} + \frac{m}{2\beta} + \frac{m-1}{2\beta} \right) \\
 &\times \langle \phi_n | \phi_m \rangle + \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \sqrt{\frac{m-1}{2\beta}} \left(\frac{m+1}{2\beta} + \frac{m}{2\beta} \right) \\
 &+ \left(\frac{m-1}{2\beta} + \frac{m-2}{2\beta} \right) \langle \phi_n | \phi_{m-2} \rangle \\
 &+ \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \frac{m-1}{2\beta} \frac{m-2}{2\beta} \frac{m-3}{2\beta} \langle \phi_n | \phi_{m-4} \rangle
 \end{aligned}$$

故只当 $n = m + 4$, $n = m + 2$, $n = m$, $n = m - 2$, $n = m - 4$ 时 $\langle n|x^4|m\rangle$ 才不为零。

10. 设 $V(-x) = V(x)$, 而 V 是实数, 证明一维定态 Schrödinger 方程

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)]\psi = 0$$

的解 $\psi_n(x)$ 具有

$$\psi_n(-x) = \pm \psi_n(x)$$

的性质。

解: 已知 $V(-x) = V(x)$, 并可推算出 $x \rightarrow -x$ 时 ∇^2 也不变, 故 Schrödinger 方程在 $x \rightarrow -x$ 时不变, 因而 $\psi_n(-x)$ 也是其解, 这样 $\psi_n(-x)$ 与 $\psi_n(x)$ 只相差一个相因子, 设其为 c , 则得

$$\psi_n(x) = c\psi_n(-x) = c^2\psi_n(x)$$

故

$$\epsilon^2 = 1, \quad \epsilon = \pm 1$$

所以

$$\psi_n(-x) = \pm \psi_n(x)$$

11. 计算处在定态 $\psi_n(x)$ 的谐振子 x, x^2, x^3, x^4 的平均值。
 $\bar{x}^2 = (\bar{x})^2$ 是否正确? $\psi_n(x)$ 是不是算符 x 的本征状态?

解: 由原书(3.5-60)和(3.5-61)式以及本章第九题结果知

$$\bar{x} = 0$$

$$\bar{x}^2 = \frac{2m + 1}{2\beta}$$

$$\bar{x}^3 = 0$$

$$\bar{x}^4 = \frac{6m^2 + 6m + 3}{4\beta^2}$$

故

$$(\bar{x})^2 \neq \bar{x}^2$$

因

$$x\psi_n(x) = \sqrt{\frac{n+1}{2\beta}} \psi_{n+1} + \sqrt{\frac{n}{2\beta}} \psi_{n-1} \neq \lambda\psi_n$$

故 $\psi_n(x)$ 不是 x 的本征状态。

12. 计算处在定态 $\psi_n(x)$ 的谐振子的 p_x 和 p_x^2 的平均值, 并和同样总能量的经典值比较。从本题和上题的结果, 计算定态 ψ_n 的能量 $E = T + V$ 的平均值。

解: 已知

$$\psi_n(x) = N_n H_n(z) e^{-\frac{z^2}{2}} \quad (z = \sqrt{\beta} x)$$

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi_n dx$$

$$= \frac{\hbar}{i} \sqrt{\beta} N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} H_n(z)$$

$$\times [H_n'(z) - zH_n(z)] \frac{dz}{\sqrt{\beta}}$$

将递推关系

$$H'_n = 2nH_{n-1}$$

$$zH_n = \frac{1}{2}H_{n+1} + nH_{n-1}$$

代入上式并利用 Hermite 函数的正交性, 得

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \frac{\hbar}{i} N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n(x) \left(2nH_{n-1} - \frac{1}{2}H_{n+1} - nH_{n-1} \right) dx \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\bar{p^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \frac{d^2}{dx^2} \phi_n dx$$

$$= -\hbar^2 \beta \int_{-\infty}^{\infty} N_n^2 e^{-x^2} H_n (H'_n{}' - 2H'_n z - H_n + H_n x^2) dx$$

将递推关系

$$H'_n{}' = 4n(n-1)H_{n-2}$$

$$zH'_n = z2nH_{n-1} = 2n \left(\frac{1}{2}H_n + (n-1)H_{n-2} \right)$$

$$x^2 H_n = z \left(\frac{1}{2}H_{n+1} + nH_{n-1} \right)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}H_{n+1} + (n+1)H_n \right)$$

$$+ n \left(\frac{1}{2}H_n + (n-1)H_{n-2} \right)$$

$$= \frac{2n+1}{2}H_n + \frac{1}{4}H_{n+1} + n(n-1)H_{n-2}$$

代入 $\bar{p^2}$ 积分式, 得

$$\bar{p^2} = -\hbar^2 \beta \int_{-\infty}^{\infty} N_n^2 e^{-x^2} H_n \left[-(2n+1) + \frac{2n+1}{2} \right] H_n dx$$

$$= \frac{\hbar^2 \beta (2n+1)}{2}$$

$$= \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar^2 \beta$$

平均动能

$$\bar{T} = \frac{\bar{p}^2}{2m} = \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$$

平均势能

$$\bar{V} = \frac{1}{2} k \bar{x}^2 = \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$$

故总能量的平均值为

$$\bar{E} = \bar{T} + \bar{V}$$

$$= \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$= \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

与经典情况比较:

经典谐振子方程为

$$\ddot{x} + \omega x = 0$$

其中

$$\omega = \sqrt{k/m}$$

设初相位 $\delta = 0$, 周期 $T = \frac{2\pi}{\omega}$, 振幅为 A , 则其解为

$$x = A \cos \omega t$$

$$\bar{p} = \frac{1}{T} \int_0^T m \dot{x} dt$$

$$= \frac{1}{T} \int_0^T -m\omega A \sin \omega t dt$$

$$= 0$$

$$\bar{p}^2 = \frac{1}{T} \int_0^T m^2 \dot{x}^2 dt$$

$$= \frac{1}{T} \int_0^T m^2 A^2 \omega^2 \sin^2 \omega t dt$$

$$= \frac{1}{2} m k A^2$$

故动能的平均值为

超星阅...提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

$$\bar{T} = \frac{\bar{p}^2}{2m} = \frac{1}{4} kA^2$$

势能的平均值为

$$\bar{V} = \frac{1}{2} k\bar{x}^2 = \frac{1}{2} k \frac{1}{T} \int_0^T x^2 dt = \frac{1}{4} kA^2$$

故总能量为

$$E = \bar{T} + \bar{V} = \frac{1}{2} kA^2$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

由此可见,不论是量子情况还是经典情况,平均动能和平均势能都是总能量的一半。

13. (1) 一个质量为 1 克的质点被一弹簧联于一固定点, 这弹簧在 10,000 达因的拉力下被拉长了 1 厘米, 求这体系的零点能。这个质点只能在 x 方向运动。

(2) 当这一体系的能量大概等于 kT 时, 计算它的量子数, 其中 k 是 Boltzmann 常数, 而 $T = 298\text{K}$, 这相当于体系在室温下达到热动平衡。

解: (1) 由题意可知弹力常数

$$K' = 10000 \text{ g s}^{-2}$$

频率

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K'}{m}} = \frac{100}{2\pi} = \frac{50}{\pi} \text{ s}^{-1}$$

所以零点能为

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2} h\nu = \frac{1}{2} \times 6.62619 \times 10^{-27} \times \frac{50}{\pi} \\ &= 5.273 \times 10^{-33} \text{ J} \end{aligned}$$

$$(2) E = kT = 1.381 \times 10^{-16} \times 298 = 4.115 \times 10^{-14} \text{ J}$$

由下式可求出此能量所对应的量子数 n

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu = 4.113 \times 10^{-14}$$

$$n = \frac{4.115}{1.055} \times 10^{14} - \frac{h\nu}{2} \approx 10^{14}$$

14. 已知线性谐振子在第一激发态时的波函数为

$$\psi_1(x) = \frac{\sqrt{2}(\beta)^{3/4}}{(\pi)^{1/4}} x \exp\left(-\frac{1}{2}\beta x^2\right)$$

试求它的动能、势能和总能量的平均值。

解:

$$\begin{aligned} \bar{T} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1 \hat{T} \psi_1 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_1(x) \right] dx \\ &= -\left(\frac{\sqrt{2}\beta^{3/4}}{\pi^{1/4}}\right)^2 \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{1}{2}\beta x^2\right) \frac{d^2}{dx^2} \\ &\quad \times x \exp\left(-\frac{1}{2}\beta x^2\right) dx \\ &= -\left(\frac{\sqrt{2}\beta^{3/4}}{\pi^{1/4}}\right)^2 \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} (-3\beta x^2 e^{-\beta x^2} + \beta^2 x^4 e^{-\beta x^2}) dx \\ &= -\left(\frac{\sqrt{2}\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}}\right) \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\frac{3}{4} \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{3/2} \right] = \frac{3}{4} \beta \frac{\hbar^2}{m} \\ &= \frac{3}{4} \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) h\nu = \frac{3}{4} h\nu \end{aligned}$$

式中 $\sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi\nu$.

$$\begin{aligned} \bar{V} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1 \frac{1}{2} kx^2 \psi_1 dx \\ &= \frac{2\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2} k \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\beta x^2} dx \\ &= \frac{\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}} k \frac{3}{4\beta^2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\beta}} \\ &= \frac{3}{4} h\nu = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) h\nu \end{aligned}$$

总能量的平均值为

$$\bar{E} = \bar{T} + \bar{V} = \frac{3}{4} h\nu + \frac{3}{4} h\nu = \frac{3}{2} h\nu = \left(1 + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

第四章 氢原子和类氢离子

1. Laplace 算符在直角坐标中的表示式为

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

通过下列变换,换成球坐标系

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

试证在球坐标系

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

解: 请参阅 §9.2-2 (中册).

2. 写出动量径向分量 p_r 的算符. 计算氢原子在基态时的动量径向分量的平均值 \bar{p}_r .

解:

$$\hat{p}_r = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot)$$

故

$$p_r \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} (r \psi) = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\psi}{r} \right)$$

$$\bar{p}_r = \langle 1s | \hat{p}_r | 1s \rangle = \int \psi_{1s}^* \hat{p}_r \psi_{1s} d\tau$$

将 $\psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$ 代入上式,得

$$\bar{p}_r = \frac{1}{\pi a_0^3} \frac{\hbar}{i} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a_0} \right) r^2 dr$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3} \frac{h}{i} \left(\frac{a_0^2}{4} - \frac{2}{a_0} \frac{a_0^3}{8} \right) = 0$$

3. 证明 Legendre 多项式的微分式定义

$$\begin{cases} P_0(x) = 1 \\ P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (l = 1, 2, 3, \dots) \\ P_l(1) = 1 \end{cases}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重有关知识产权！

和母函数展开式定义

$$\sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) t^l = (1 - 2tx + t^2)^{-\frac{1}{2}}$$

是完全一致的。

解：

用二项式定理展开 $(x^2 - 1)^l$ ，得

$$(x^2 - 1)^l = \sum_{k=0}^l (-1)^k \frac{l!}{(l-k)!k!} x^{2(l-k)}$$

对 $(x^2 - 1)^l$ 微商 l 次，得

$$\begin{aligned} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l &= \frac{d^l}{dx^l} \sum_{k=0}^l (-1)^k \frac{l!}{(l-k)!k!} x^{2(l-k)} \\ &= \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{l}{2} \rfloor} (-1)^k \frac{l!}{(l-k)!k!} \frac{(2l-2k)!}{(l-2k)!} x^{l-2k} \end{aligned} \quad (1)$$

用 $2^l l!$ 除以上式，得

$$P_l(x) = \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{l}{2} \rfloor} (-1)^k \frac{(2l-2k)!}{(l-k)!k!(l-2k)!2^l} x^{l-2k} \quad (2)$$

现在由母函数出发来求 $P_l(x)$ ：

$$\begin{aligned} T &= [1 - t(2x - t)]^{-\frac{1}{2}} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n)!}{n!2^n} \frac{1}{2^n n!} t^n (2x - t)^n \end{aligned}$$

再将 $(2x - t)^n$ 展开并代入上式,得

$$T \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k (2n)!}{(n-k)! n! k! 2^{n+k}} t^{k+n} x^{n-k}$$

以 $n = l - k$ 代入上式,得

$$T \equiv \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{l}{2} \rfloor} \frac{(-1)^k (2l - 2k)!}{(l - 2k)! (l - k)! k! 2^l} t^l x^{l-2k} \quad (3)$$

将(3)式与(2)式比较,得

$$T \equiv (1 - 2tx + t^2)^{-\frac{1}{2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) t^l$$

故两种定义一致.

当 $l = 0$ 时,则

$$P_0(x) = \frac{1}{2^0 0!} (x^2 - 1)^0 = 1$$

当 $x = 1$ 时,由母函数定义,得

$$\begin{aligned} (1 - 2t + t^2)^{-\frac{1}{2}} &= [(1 - t)^2]^{-\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{1 - t} = 1 + t + t^2 + t^3 + \dots \end{aligned}$$

故 $P_l(1) = 1$

4. 证明 $P_l^{(m)}$ 的下列递推公式:

$$\begin{aligned} (2l + 1)(1 - x^2)^{1/2} P_l^{(m)} &= -(l - |m| + 1) \\ &\times (l - |m| + 2) P_{l+1}^{(m)-1} + (l + |m|) \\ &\times (l + |m| - 1) P_{l-1}^{(m)-1} \end{aligned}$$

解: 此题要用到下列已知的递推公式:

$$(1 - x^2) P_l' = l P_{l-1} - l x P_l \quad (1)$$

$$(2l + 1) x P_l^{(m)} = (l + |m|) P_{l+1}^{(m)} + (l - |m| + 1) P_{l-1}^{(m)} \quad (2)$$

$$(2l + 1)(1 - x^2)^{1/2} P_l^{(m)} = -P_{l-1}^{(m)+1} + P_{l+1}^{(m)+1} \quad (3)$$

令(2)式中 $|m| = 0$, 代入(1)式中第二项,得

$$(1 - x^2) P_l' = l P_{l-1} - \frac{l}{2l + 1} [l P_{l-1} + (l + 1) P_{l+1}]$$

即

$$(2l+1)(1-x^2)P_l' = l(l+1)P_{l-1} - l(l+1)P_{l+1}$$

两边微商 $|m|-1$ 次, 并乘以 $(1-x^2)^{\frac{|m|-1}{2}}$, 得

$$\begin{aligned} & (2l+1)(1-x^2)^{1/2}P_l'^m - 2(|m|-1)(2l+1)xP_l'^{|m|-1} \\ & - (|m|-1)(|m|-2)(2l+1)(1-x^2)^{1/2}P_l'^{|m|-2} \\ & = l(l+1)P_{l-1}'^{|m|-1} - l(l+1)P_{l+1}'^{|m|-1} \end{aligned}$$

将(2)和(3)式分别代入上式第二和第三项, 即得

$$\begin{aligned} & (2l+1)(1-x^2)^{1/2}P_l'^m \\ & = -(l-|m|+1)(l-|m|+2)P_{l+1}'^{|m|-1} + (l+|m|) \\ & \quad \times (l+|m|-1)P_{l-1}'^{|m|-1} \end{aligned}$$

5. 由 Laguerre 多项式的定义 (4.4-1) 式, 证明它的微分式定义 (4.4-9) 式.

解: 由母函数定义的 $L_r(\rho)$ 是

$$U(\rho, u) \equiv \sum_{r=0}^{\infty} \frac{L_r(\rho)}{r!} u^r \equiv (1-u)^{-1} \exp\left(-\frac{\rho u}{1-u}\right)$$

将上式对 u 微商 r 次并让 $u \rightarrow 0$, 得

$$\begin{aligned} L_r(\rho) &= \lim_{u \rightarrow 0} \frac{\partial^r}{\partial u^r} \left[(1-u)^{-1} \exp\left(-\frac{\rho u}{1-u}\right) \right] \\ &= e^{\rho} \lim_{u \rightarrow 0} \frac{\partial^r}{\partial u^r} \left[(1-u)^{-1} \exp\left(-\frac{\rho}{1-u}\right) \right] \\ &= \sum_{k=0}^r (-1)^k \frac{(r!)^2}{(r-k)! (k!)^2} \rho^k \end{aligned}$$

由微分式定义的 $L_r(\rho)$ 是

$$L_r(\rho) = e^{\rho} \frac{d^r}{d\rho^r} \rho^r e^{-\rho} \quad (2)$$

只要将上式微商展开, 得

$$L_r(\rho) = \sum_{k=0}^r (-1)^k \frac{(r!)^2}{(r-k)! (k!)^2} \rho^k$$

与(1)式一致. 所以由微分式定义的 $L_r(\rho)$ 与由母函数定义的

$L_r(\rho)$ 等价。

6. 已知类氢原子的波函数由(4.5-1)至(4.5-6)式表示, 试证明电子离原子核的平均距离 \bar{r} 可由下列公式计算:

$$\bar{r} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right\} \right]$$

计算类氢原子处于 $\psi_{1s}, \psi_{2s}, \psi_{2p}, \psi_{3s}, \psi_{3d}$ 时的 \bar{r} 。

解: 此题的解法要仿 § 4.4 第 8 项的积分方法。

$$\bar{r} = \langle nlm | r | nlm \rangle = \int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 r dr$$

式中

$$R_{nl}(r) = N e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n-l}^{2l+1}(\rho)$$

$$N = \left[(2\alpha)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\rho = 2\alpha r = \frac{2\mu Z e^2}{\hbar^2} r = \frac{2Z}{na_0} r$$

代入积分表示式中, 得

$$\bar{r}_{nlm} = N^2 \frac{1}{(2\alpha)^4} \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2l+3} [L_{n-l}^{2l+1}(\rho)]^2 d\rho \quad (1)$$

下面利用连带 Laguerre 函数的母函数来计算上式积分, 已知

$$U_l(\rho, u) \equiv \sum_{r=0}^{\infty} \frac{L_r^l(\rho)}{r!} u^r$$

$$\equiv (-1)^l (1-u)^{-(l+1)} \exp\left(-\frac{\rho u}{1-u}\right) u^l$$

$$V_l(\rho, v) \equiv \sum_{s=0}^{\infty} \frac{L_s^l(\rho)}{s!} v^s$$

$$\equiv (-1)^l (1-v)^{-(l+1)} \exp\left(-\frac{\rho v}{1-v}\right) v^l$$

取上两式乘积, 并引入因子 $e^{-\rho} \rho^{l+s+1}$, 再取积分, 得

$$\int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{l+s+1} U_l(\rho, u) V_l(\rho, v) d\rho$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{l=0}^s \frac{u^l v^l}{r+l+l!} \int_0^{\infty} \rho^{s+g-1} e^{-\rho} L_r^s(\rho) L_l^s(\rho) d\rho \\
&= \frac{(uv)^s}{(1-u)^{s+1} (1-v)^{s+1}} \\
&\quad \times \int_0^{\infty} \rho^{s+g-1} \exp\left[-\rho\left(1 + \frac{u}{1-u} + \frac{v}{1-v}\right)\right] d\rho \\
&= \frac{(uv)^s (s+g-1)! (1-u)^{s-1} (1-v)^{s-1}}{(1-uv)^{s+g}} \\
&= (1-u)^{g-1} (1-v)^{g-1} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{(s+g+\lambda-1)!}{\lambda!} (uv)^{\lambda+g}
\end{aligned} \tag{2}$$

最后一个等式是将 $(1-uv)^{s+g}$ 作二项式展开所得。

$$\text{令 } k = r = s = n + l, \quad s = 2l + 1, \quad g = 3,$$

$$I_{kk} \equiv \int_0^{\infty} \rho^{s+g-1} e^{-\rho} [L_k^s(\rho)]^2 d\rho$$

则(2)式为

$$\begin{aligned}
\sum_k \frac{(uv)^k}{(k!)^2} I_{kk} &= (1-u)^2 (1-v)^2 \sum_{\lambda} \frac{(s+\lambda+2)!}{\lambda!} (uv)^{\lambda+2} \\
&= \sum_{\lambda} \frac{(s+\lambda+2)!}{\lambda!} [(uv)^{s+\lambda} + 4(uv)^{s+\lambda+1} \\
&\quad + (uv)^{s+\lambda+2}]
\end{aligned}$$

比较此式两边等幂次项,得

$$\begin{aligned}
I_{kk} &= (k!)^2 \left[\frac{(k+2)!}{(k-s)!} + \frac{4(k+1)!}{(k-s-1)!} + \frac{k!}{(k-s-2)!} \right] \\
&= \frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} [6(n+l)^2 - 6(2l+1)(n+l) \\
&\quad + (2l+1)^2 + 6(n+l) - 3(2l+1) + 2] \\
&= \frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} (6n^2 - 2l^2 - 2l)
\end{aligned}$$

于是(1)式化为

$$\begin{aligned}\bar{r}_{nlm} &= \frac{N^2}{(2a)^4} l_{kl} \\ &= \frac{n^2 a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right\} \right]\end{aligned}$$

由这个公式可以计算各个状态的 \bar{r}_{nlm} 值: 当 $n=1, l=0$ 时,

$$\bar{r}_{1s} = \frac{a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} (1 - 0) \right] = \frac{3}{2} \frac{a_0}{Z}$$

当 $n=2, l=0$ 时,

$$\bar{r}_{2s} = \frac{4a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \right] = 6 \frac{a_0}{Z}$$

当 $n=2, l=1$ 时,

$$\bar{r}_{2p} = \frac{4a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2}{4} \right) \right] = 5 \frac{a_0}{Z}$$

当 $n=3, l=1$ 时,

$$\bar{r}_{3p} = \frac{9a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2}{9} \right) \right] = \frac{25}{2} \frac{a_0}{Z}$$

当 $n=3, l=2$ 时,

$$\bar{r}_{3d} = \frac{9a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{6}{9} \right) \right] = \frac{21}{2} \frac{a_0}{Z}$$

7. 设 r 为类氢原子离核的距离, 证明

$$(1) \overline{\frac{1}{r^2}} = \frac{a_0^2 n^4}{Z^2} \left[1 + \frac{3}{2} \left\{ 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} - \frac{1}{3} \right\} \right]$$

$$(2) \overline{\left(\frac{1}{r} \right)} = \frac{Z}{a_0 n^2}$$

$$(3) \overline{\left(\frac{1}{r^3} \right)} = \frac{Z^3}{a_0^2 n^3 \left(l + \frac{1}{2} \right)}$$

$$(4) \left(\frac{1}{r^3}\right) = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)}$$

解:

(1)

$$\overline{r^2} = \int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 r^4 dr = \frac{N^2}{(2\alpha)^3} \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2l+4} [L_{n+l}^{2l+1}]^2 d\rho$$

由上题结果, 令 $g = 4$, 则

$$I_{kk} = \frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} (20n^3 - 12nl^2 - 12nl + 4n)$$

故

$$\overline{r^2} = \frac{1}{(2\alpha)^3} \frac{(n-l-1)! (2\alpha)^3}{2n [(n+l)!]^3} \frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} \times (20n^3 - 12nl^2 - 12nl + 4n)$$

$$= \frac{1}{(2\alpha)^2} (10n^2 - 6l^2 - 6l + 2)$$

$$= \frac{a_0^2 n^4}{Z^2} \left[1 + \frac{3}{2} \left\{ 1 - \frac{l(l+1) - \frac{1}{3}}{n^2} \right\} \right]$$

(2) 令 $g = 1$, 则

$$I_{kk} = \frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!}$$

故

$$\left(\frac{1}{r}\right) = \frac{N^2}{(2\alpha)^2} I_{kk}$$

$$= \frac{1}{(2\alpha)^2} \frac{(n-l-1)! (2\alpha)^3}{2n [(n+l)!]^3} \frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!}$$

$$= \frac{2\alpha}{2n} = \frac{Z}{a_0 n^2}$$

按上述方法求 $\left(\frac{1}{r^2}\right)$ 和 $\left(\frac{1}{r^3}\right)$ 时遇到困难, 因为出现 $(1-u)^{-1}$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

和 $(1 - \rho)^{-1}$ 等项。现用分部积分法求归一化常数，按以下方法计算 r^{-1} *。

氢原子的径向波函数

$$R_{nl}(r) = N \exp(-\rho/2) \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} \left[e^\rho \frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}} (e^{-\rho} \rho^{n+l}) \right] \quad (1)$$

$$\rho = 2ar$$

(1)式的级数定义为

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n+l-1} (-1)^{k+1} \times \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-k-1)! (2l+k+1)! k!} \rho^k \quad (2)$$

为了积分方便，将连带 Laguerre 多项式写成微商式

$$L_n^\mu(\rho) = e^\rho \rho^{-\mu} \frac{d^n}{d\rho^n} (\rho^{n+\mu} e^{-\rho}) \quad (3)$$

(3)式的级数形式为

$$L_n^\mu(\rho) = \sum_{k=0}^n (-1)^k \rho^k \frac{n!}{k! (n-k)!} \frac{(n+\mu)!}{(k+\mu)!} \quad (4)$$

(4)式中 n 换成 $n-l-1$ ， μ 换成 $2l+1$ ，则(4)式为

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^k \rho^k \times \frac{(n-l-1)! (n+l)!}{k! (n-l-k-1)! (2l+k+1)!} \quad (4a)$$

比较(2)式与 (4a) 式，可得

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = (-1) \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \quad (5)$$

由(5)式可知，(1)，(2)定义的连带 Laguerre 多项式和(3)，(4)定义的连带 Laguerre 多项式差一常数

$$(-1) \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}$$

在以下的积分中,均采用(3),(4)定义的 $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$. $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$ 的归一化积分常数

$$N_{nl} = - \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{3/2} \left[\frac{(n-l-1)!}{2n [(n+l)!]} \right]^{1/2} \quad (6)$$

由(5)式可知,若以 $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$ 进行积分,归一化因子应为

$$C_{nl} = -N_{nl} \cdot \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} \quad (6)'$$

以下求 C_{nl} 归一化因子,证明(6)'成立,从而说明采用(3),(4)定义的 $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$ 的合理性.

(a) 证明一个积分公式(分部积分法)

$$G = \int_{-\infty}^{+\infty} uv^{(n)} dx \quad v^{(n)} = \frac{d^n v}{dx^n}$$

若

$$uv^{(n-1)} \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0$$

$$u'v^{(n-2)} \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0 \cdots u^{(n-1)}v \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0$$

则

$$\int_{-\infty}^{+\infty} uv^{(n)} dx = (-1)^n \int_{-\infty}^{+\infty} u^{(n)} v dx$$

证明:用多次分部积分法即可证明

(b) 求归一化因子 C_{nl}

$$C_{nl}^2 \int_0^{\infty} \rho^2 e^{-\rho} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \cdot L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) r^2 dr = 1 \quad (7)$$

$$\rho = \alpha \cdot r, \quad r = \frac{\rho}{\alpha}, \quad dr = \frac{d\rho}{\alpha}$$

故

$$r^2 dr = \rho^2 \alpha^{-3} d\rho, \quad \alpha = \frac{2Z}{na_0}$$

为了简化,设 $J = n - l - 1$, 并 $\alpha = \frac{2Z}{na_0}$, 则(7)式为

$$C_{nl}^2 \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^3 \int_0^{\infty} \rho^{2J+2} e^{-\rho} [L_J^{2l+1}(\rho)]^2 d\rho = 1 \quad (7)'$$

重写(3)和(4)式

$$L_n^u(\rho) = L_{\frac{n-l-1}{2}}^{2l+1}(\rho) = \rho^{-2l-1} e^{-\rho} \frac{d^J}{d\rho^J} (e^{-\rho} \rho^{J+2l+1}) \quad (8)$$

$$\begin{aligned} L_n^{2l+1}(\rho) &= \sum_{k=0}^J (-1)^k \rho^k \frac{J!}{k!(J-k)!} \frac{(J+2l+1)!}{(k+2l+1)!} \\ &= (-1)^J \rho^J + (-1)^{J-1} \rho^{J-1} J(J+2l+1) + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

将(8)和(9)式代入(7)'式,得

$$\begin{aligned} C_{nl}^2 \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^3 \int_0^\infty \rho (-1)^J \rho^J - J(J+2l+1) \rho^{J-1} + \dots \\ \times \frac{d^J}{d\rho^J} (e^{-\rho} \rho^{J+2l+1}) d\rho = 1 \end{aligned} \quad (7)''$$

由分部积分法(7)''式可化为

$$\begin{aligned} C_{nl}^2 \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^3 \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{J+2l+1} \frac{d^J}{d\rho^J} \\ \times \{ \rho (-1)^J \rho^J - J(J+2l+1) \rho^{J-1} + \dots \} d\rho \quad (7)''' \end{aligned}$$

(7)'''式中多项式里只有 ρ^{J+1} 和 ρ^J 项的 J 次微商不等于零。

用

$$\frac{d^J}{d\rho^J} \rho^{J+1} = (J+1)! \rho, \quad \frac{d^J}{d\rho^J} \rho^J = J!$$

代入(7)'''式,得

$$C_{nl}^2 \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^3 \int_0^\infty [(J+1)! \rho - J(J+2l+1)J!] e^{-\rho} \rho^{J+2l+1} d\rho = 1$$

又因

$$\int_0^\infty e^{-\rho} \rho^l d\rho = l!$$

故上式为

$$C_{nl}^2 \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^3 J!(J+2l+1)!2(J+l+1) = 1$$

将 $J = n - l - 1$ 代入上式,得

$$C_{nl} = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2} \left[\frac{1}{2n(n-l-1)!(n+l)!} \right]^{1/2} \quad (10)$$

将(10)式代入(6)'式,得

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

此式与(6)式一致,故选用(3)和(4)式定义的连带 Laguerre 多项式是合理的。

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

以下求 $\overline{r^{-1}}$ ：

$$\begin{aligned} \overline{r^{-1}} &= \langle nlm | r^{-1} | nlm \rangle = \int_0^\infty R_{nl}^2 r^{-1+2} dr \\ &= C_{nl}^2 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^3 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^{-1} \int_0^\infty (-1)^J \\ &\quad \times \left\{ \rho^J + (-1)J(J+2l+1)\rho^{J-1} \right. \\ &\quad \left. + \dots + (-1)^{J-2} \frac{J(J-1)(J+2l+1)!}{2!(2l+3)!} \rho^2 \right. \\ &\quad \left. + (-1)^{J-1} \frac{J(2l+J+1)!}{(2l+2)!} \rho \right. \\ &\quad \left. + (-1)^J \frac{(2l+J+1)!}{(2l+1)!} \right\} \frac{d^J}{d\rho^J} (e^{-\rho} \rho^{J+2l+1}) d\rho \end{aligned}$$

经分部积分后,上式为

$$\begin{aligned} \overline{r^{-1}} &= C_{nl}^2 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^3 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^{-1} \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{J+2l+1} \frac{d^J}{d\rho^J} \rho^{-1+1} \\ &\quad \times \left\{ \rho^J + (-1)J(J+2l+1)\rho^{J-1} + \dots \right. \\ &\quad \left. + (-1)^{J-2} \frac{J(J-1)(2l+J+1)}{2!(2l+3)!} \rho^2 \right. \\ &\quad \left. + (-1)^{J-1} \frac{J(2l+J+1)!}{(2l+2)!} \rho \right. \\ &\quad \left. + (-1)^J \frac{(2l+J+1)!}{(2l+1)!} \right\} d\rho \quad (11) \end{aligned}$$

(1) 求 $\overline{r^{-1}}$

因为 $\lambda = 1$, 故 $\rho^{-\lambda+1} = \rho^0 = 1$, 所以在多项式中只有 ρ^J 的 J 次微商才不等于零,

$$\frac{d^J}{d\rho^J} \rho^J = J!$$

代入(11)式, 得

$$\begin{aligned} \overline{r^{-1}} &= C_{nl}^2 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^3 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^{-1} \int_0^\infty J! e^{-\rho} \rho^{J+2l+1} d\rho \\ &= C_{nl}^2 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^2 J!(J+2l+1)! \end{aligned}$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

将 C_{nl} [(10)式] 及 $J = n - l - 1$ 代入上式, 得

$$\begin{aligned} \overline{r^{-1}} &= \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{1}{2n(n-l-1)!(n+l)!} \\ &\quad \times (n-l-1)!(n+l)! \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^2 \\ &= \frac{Z}{a_0 n^2} \end{aligned}$$

它与前面所得结果一致。

(2) 求 $\overline{r^{-2}}$

因为 $\lambda = 2$, 故 $\rho^{-\lambda+1} = \rho^{-1}$, 于是在多项式中只有最后一项微商不等于零, 即

$$\frac{d^J}{d\rho^J} \left(\frac{1}{\rho}\right) = (-1)^J J! \rho^{-J-1}$$

代入(11)式, 得

$$\begin{aligned} \overline{r^{-2}} &= C_{nl}^2 \left(\frac{na_0}{2Z}\right) \frac{J!(2l+J+1)!}{(2l+1)!} \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2l} d\rho \\ &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 \frac{1}{n^3 \left(l + \frac{1}{2}\right)} \end{aligned}$$

(3) 求 $\overline{r^{-3}}$

因为 $\lambda = 3$, 故 $\rho^{-\lambda+1} = \rho^{-2}$, 在多项式中剩下最后二项微商不等于零。

$$\frac{d^l}{d\rho^l} \left(\frac{1}{\rho} \right) = (-1)^l J! \rho^{-J-1}$$

$$\frac{d^l}{d\rho^l} \left(\frac{1}{\rho^2} \right) = (-1)^l (J+1)! \rho^{-J-2}$$

代入(11)式,得

$$\overline{r^{-3}} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \frac{1}{n^3 (l+1) \left(l + \frac{1}{2} \right)}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

[参阅 Л. Д. 朗道, E. M. 栗弗席次著, 严肃译, 《量子力学》(上册), 第五章第 36 节, 人民教育出版社, 1980].

8. 计算类氢原子的电子在原子核势场中的平均势能 \bar{V}_{nlm} 和平均动能 \bar{T}_{nlm} 及均方根速度 $\sqrt{\bar{v}^2}$.

解:

$$\bar{V}_{nlm} = - \int \psi_{nlm}^* \frac{Ze^2}{r} \psi_{nlm} d\tau$$

由上题已给出 $\frac{1}{r}$ 的平均值, 故平均势能为

$$\bar{V}_{nlm} = - \frac{Z^2 e^2}{a_0 n^2} = - \frac{\mu Z^2 e^4}{n^2 \hbar^2}$$

类氢原子的总能量为

$$E_{nlm} = - \frac{\mu Z^2 e^4}{2 \hbar^2 n^2} = \bar{V}_{nlm} + \bar{T}_{nlm}$$

故平均动能为

$$\bar{T}_{nlm} = E_{nlm} - \bar{V}_{nlm} = \frac{\mu Z^2 e^4}{2 \hbar^2 n^2}$$

由

$$\bar{T} = \frac{\bar{p}^2}{2\mu} = \frac{\mu \bar{v}^2}{2\mu}$$

故

$$\bar{v}^2 = \frac{2\bar{T}}{\mu}$$

$$\sqrt{v^2} = \frac{Zc^2}{\hbar n}$$

9. 定量绘出四种 f 状态 ($l = 3, m = 0, 1, 2, 3$) 的函数 $[\Theta_{lm}(\theta)]^2$ 的极坐标图。

解: 略。

10. 试证明 Unsöld 定理: 对于给定的 l 值, 所有 m 值的几率分布函数之和是一个常数, 即

$$\sum_{m=-l}^l \Theta_{lm}^*(\theta)\Phi_m^*(\phi)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) = \text{常数}$$

解:

$$\begin{aligned} & \sum_{m=-l}^l \Theta_{lm}^*(\theta)\Phi_m^*(\phi)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) \\ &= \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2\pi} \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \\ & \quad \times P_l^{|m|}(\cos\theta)P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{-im\phi}e^{im\phi} \end{aligned} \quad (1)$$

利用球面函数加法公式

$$P_l(\cos r) = \sum_{m=-l}^l \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} P_l^{|m|}(\cos\theta)P_l^{|m|}(\cos\theta')e^{im(\phi-\phi')}$$

式中

$$\cos r = \cos\theta \cos\theta' + \sin\theta \sin\theta' \cos(\phi - \phi')$$

当 $\theta = \theta', \phi = \phi'$ 时

$$\cos r = 1$$

$$P_l(\cos r) = P_l(1) = 1$$

于是(1)式化为

$$\begin{aligned} & \sum_{m=-l}^l \Theta_{lm}^*(\theta)\Phi_m^*(\phi)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) \\ &= \frac{(2l+1)}{4\pi} P_l(1) = \frac{2l+1}{4\pi} \end{aligned}$$

即当 l 给定后为常数。

11. 仿照 §4.5 办法, 定量绘出 $3p_z$ 电子云的空间分布的等密度面。

解: 略。

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

第五章 角动量和自旋

1. 试证(5.1-6)式的后二式和(5.1-7)式。

解:

$$\begin{aligned} \hat{M}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ &= -i\hbar \left[r \cos\theta \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial\phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial\phi} \right] - r \sin\theta \cos\phi \\ &\quad \times \left(\frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ &= -i\hbar \left[\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\phi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{M}_x &= -i\hbar \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right] \\ &= -i\hbar \left[r \sin\theta \cos\phi \left(\frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial\phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial\phi} \right] - r \sin\theta \sin\phi \\ &\quad \times \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{M}^2 &= \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \\ &= -\hbar^2 \left(\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right)^2 \\ &\quad - \hbar^2 \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right)^2 \end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$\begin{aligned}
 & -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\
 & = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]
 \end{aligned}$$

2. 验证

$$[\hat{H}, \hat{M}_x] = [\hat{H}, \hat{M}_y] = [\hat{H}, \hat{M}_z] = 0$$

解: 见原书 249 页.

3. 利用(5.1-28)式求 $Y_{2,\pm 2}$ 和 $Y_{3,0}$, 并与表 5.1-1 核对.

解:

$$\begin{aligned}
 Y_{2,\pm 2} &= (-1)^{\frac{\pm 2+2}{2}} \sqrt{\frac{(2 \cdot 2 + 1)(2 - 2)!}{2(2 + 2)!}} P_2^{\pm 2}(\cos \theta) \\
 &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm i2\phi)
 \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta \exp(\pm i2\phi)$$

$$Y_{3,0} = (-1)^0 \sqrt{\frac{(2 \cdot 3 + 1)(3 - 0)!}{2(3 + |0|)!}} P_3^{00}(\cos \theta)$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i3\phi)$$

$$= \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \left(\frac{5}{2} \cos^3 \theta - \frac{3}{2} \cos \theta \right)$$

4. 试证(5.2-1)式的三个对易规则可合并写为

$$\hat{M} \times \hat{M} = i\hbar \hat{M}$$

解: 因

$$\begin{aligned}
 i\hbar \hat{M} &= \hat{M} \times \hat{M} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \hat{M}_x & \hat{M}_y & \hat{M}_z \\ \hat{M}_x & \hat{M}_y & \hat{M}_z \end{vmatrix} \\
 &= \mathbf{i}(\hat{M}_y \hat{M}_z - \hat{M}_z \hat{M}_y) + \mathbf{j}(\hat{M}_z \hat{M}_x - \hat{M}_x \hat{M}_z) \\
 &\quad + \mathbf{k}(\hat{M}_x \hat{M}_y - \hat{M}_y \hat{M}_x) \\
 &= \mathbf{i}(i\hbar \hat{M}_x) + \mathbf{j}(i\hbar \hat{M}_y) + \mathbf{k}(i\hbar \hat{M}_z)
 \end{aligned}$$

故

$$i\hbar\hat{M}_x = (\hat{M}_y\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_y)$$

$$i\hbar\hat{M}_y = (\hat{M}_z\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{M}_z)$$

$$i\hbar\hat{M}_z = (\hat{M}_x\hat{M}_y - \hat{M}_y\hat{M}_x)$$

即

$$\hat{M}_x = [\hat{M}_y, \hat{M}_z]$$

$$\hat{M}_y = [\hat{M}_z, \hat{M}_x]$$

$$\hat{M}_z = [\hat{M}_x, \hat{M}_y]$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

5. 试证

$$(1) \hat{M}_+ \equiv \hat{M}_x + i\hat{M}_y = \hbar \exp(i\phi) \left[\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

$$(2) \hat{M}_- \equiv \hat{M}_x - i\hat{M}_y = \hbar \exp(-i\phi) \left[-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

$$(3) \hat{M}_+ \exp(im\phi) = -m\hbar \cot \theta \exp[i(m+1)\phi]$$

$$(4) \hat{M}_- \exp(im\phi) = -m\hbar \cot \theta \exp[i(m-1)\phi]$$

解：将球坐标系中的 \hat{M}_x 和 \hat{M}_y 代入 \hat{M}_\pm ，得

$$\begin{aligned} \hat{M}_+ &= \hbar \left[(\cos \phi + i \sin \phi) \frac{\partial}{\partial \theta} \right. \\ &\quad \left. + \cot \theta (i \cos \phi - \sin \phi) \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\ &= \hbar \exp(i\phi) \left[\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \end{aligned}$$

$$\hat{M}_- = \hbar \exp(-i\phi) \left[-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

将(1)和(2)的表示式代入(3)和(4)的，得

$$\hat{M}_+ \exp(im\phi) = \hbar \exp(i\phi) \left[\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \exp(im\phi)$$

$$= \hbar \exp(i\phi) [0 + i \cot \theta (im \exp(im\phi))]$$

$$= -m\hbar \cot \theta \exp[i(m+1)\phi]$$

$$\hat{M}_- \exp(im\phi) = -m\hbar \cot \theta \exp[i(m-1)\phi]$$

6. 用递降算符 \hat{M}_- 对函数 $Y_{1,1}$ 作用三次，验证所得函数依

次为与 $Y_{1,0}$, $Y_{1,-1}$ 及 0 成正比。

解：此题可利用本章 12 题的结果进行计算。

$$\begin{aligned}\hat{M}_- Y_{1,1} &= \sqrt{1(1+1) - 1(1-1)} \hbar Y_{1,0} \\ &= \sqrt{2} \hbar Y_{1,0}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{M}_- \hat{M}_- Y_{1,1} &= \hat{M}_- (\sqrt{2} \hbar Y_{1,0}) \\ &= \sqrt{2} \hbar \sqrt{1(1+1) - 0} \hbar Y_{1,-1} \\ &= 2\hbar^2 Y_{1,-1}\end{aligned}$$

$$\hat{M}_- \hat{M}_- \hat{M}_- Y_{1,1} = \hat{M}_- (2\hbar^2 Y_{1,-1}) = 0$$

7. 试证 \hat{M}_x , \hat{M}_y , \hat{M}_z 为 Hermite 算符。

解：已知

$$\hat{M}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y$$

只要证明右边两项各自 Hermite 即可。我们要注意 $\hat{y} = \hat{y}^*$, $\hat{z} = \hat{z}^*$, $\hat{y}\hat{p}_z = \hat{p}_z\hat{y}$ 以及 $\hat{z}\hat{p}_y = \hat{p}_y\hat{z}$ 等关系。

由 Hermite 算符定义可知

$$\begin{aligned}\int f^*(\hat{y}\hat{p}_z)g d\tau &= \int (\hat{p}_z g)(\hat{y}^* f^*) d\tau \\ &= \int (\hat{y}f)^* \hat{p}_z g d\tau \\ &= \int g(\hat{p}_z \hat{y}f)^* d\tau \\ &= \int g(\hat{y}\hat{p}_z f)^* d\tau\end{aligned}$$

故算符 $\hat{y}\hat{p}_z$ 为 Hermite。

同理,可证明 $\hat{z}\hat{p}_y$ 为 Hermite 算符。所以 \hat{M}_x 为 Hermite 算符。

同理,证明 \hat{M}_y , \hat{M}_z 为 Hermite 算符。

8. 利用一般的 Heisenberg 不等式 [(2.5-15) 式]和角动量的对易规则 [(5.1-11a) 式], 试证

$$(\overline{\Delta M_x})^2 (\overline{\Delta M_y})^2 \geq \frac{1}{4} m^2 \hbar^2$$

解：利用(2.5-15)式

$$(\overline{\Delta F})^2 (\overline{\Delta G})^2 \geq -\frac{1}{4} \left[\int \phi^* (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}) \phi d\tau \right]^2$$

将

$$\hat{M}_x \hat{M}_y - \hat{M}_y \hat{M}_x = i\hbar \hat{M}_z$$

代入上式,得

$$\begin{aligned} (\overline{\Delta M_x})^2 (\overline{\Delta M_y})^2 &\geq -\frac{1}{4} \left[\int \phi^* (i\hbar \hat{M}_z) \phi d\tau \right]^2 \\ &= -\frac{1}{4} (i\hbar)^2 (\overline{M_z})^2 \int \phi^* \phi d\tau \\ &= \frac{1}{4} m^2 \hbar^4 \end{aligned}$$

这里 ϕ 是 \hat{M}_z 的本征矢, 如果为任意函数 ψ , 上式也成立, 因为任意函数可用一系列本征矢展开

$$\psi = \sum_i \langle \phi_i | \psi \rangle | \phi_i \rangle$$

同样可证得上式。

9. 一维谐振子的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + 2\pi^2\nu^2 m \hat{X}^2$$

为了处理这一本征值问题

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

可引入两个算符如下:

$$\hat{A}_+ \equiv \frac{1}{\sqrt{2m}} (\hat{p}_x + 2\pi i\nu m \hat{X})$$

$$\hat{A}_- \equiv \frac{1}{\sqrt{2m}} (\hat{p}_x - 2\pi i\nu m \hat{X})$$

试证

$$\hat{A}_+ \hat{A}_- = \hat{H} - \frac{1}{2} h\nu, \quad \hat{A}_- \hat{A}_+ = \hat{H} + \frac{1}{2} h\nu$$

$$\hat{H} \hat{A}_+ - \hat{A}_+ \hat{H} = h\nu \hat{A}_+$$

$$\hat{H} \hat{A}_- - \hat{A}_- \hat{H} = -h\nu \hat{A}_-$$

试证 \hat{A}_+ 和 \hat{A}_- 是 ψ 的递升和递降算符, 能量本征值的间隔为 $h\nu$. 本题中动能和势能都是正值, 所以能量本征值也必须是正值, 因此一定存在相应于最低能量 E_{\min} 的本征态 ψ_{\min} . 令 \hat{A}_- 作用于 ψ_{\min} 得零, 然后再令 \hat{A}_+ 作用, 从而求得

$$E_{\min} = \frac{1}{2} h\nu$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

而

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

解: (1)

$$\begin{aligned} \hat{A}_+ \hat{A}_- &= \frac{1}{\sqrt{2m}} (\hat{P}_x + 2\pi i\nu m \hat{X}) \frac{1}{\sqrt{2m}} (\hat{P}_x - 2\pi i\nu m \hat{X}) \\ &= \frac{1}{2m} [\hat{P}_x^2 + 2\pi i\nu m (\hat{X}\hat{P}_x - \hat{P}_x\hat{X}) + 4\pi^2\nu^2 m^2 \hat{X}^2] \\ &= \frac{\hat{P}_x^2}{2m} + 2\pi^2\nu^2 m \hat{X}^2 - \frac{h\nu}{2} = \hat{H} - \frac{h\nu}{2} \end{aligned}$$

第三个等号是由于 $\hat{X}\hat{P}_x - \hat{P}_x\hat{X} = i\hbar$.

同理, 可证

$$\hat{A}_- \hat{A}_+ = \hat{H} + \frac{h\nu}{2}$$

(2)

$$\begin{aligned} \hat{H}\hat{A}_+ - \hat{A}_+\hat{H} &= \left(\frac{\hat{P}_x^2}{2m} + 2\pi^2\nu^2 m \hat{X}^2\right) \frac{1}{\sqrt{2m}} (\hat{P}_x + 2\pi i\nu m \hat{X}) \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{2m}} (\hat{P}_x + 2\pi i\nu m \hat{X}) \\ &\quad \times \left(\frac{\hat{P}_x^2}{2m} + 2\pi^2\nu^2 m \hat{X}^2\right) \\ &= \frac{1}{2m\sqrt{2m}} [2\pi i\nu m (\hat{P}_x^2 \hat{X} - \hat{X} \hat{P}_x^2) \\ &\quad + (2\pi m\nu)^2 (\hat{X}^2 \hat{P}_x - \hat{P}_x \hat{X}^2)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2m\sqrt{2m}} [2\pi i\nu m(-2i\hbar P_x) \\
&\quad + (2\pi m\nu)^2(2i\hbar X)] \\
&= \frac{1}{2m\sqrt{2m}} [2\pi\nu(2m)\hbar\hat{P}_x + (2\pi)^2(2m)i m\nu^2\hbar X] \\
&= \frac{\hbar\nu}{\sqrt{2m}} [\hat{P}_x + 2\pi m\nu i X] \\
&= \hbar\nu\hat{A}_+
\end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

同理, 可证

$$\hat{H}\hat{A}_- - \hat{A}_-\hat{H} = -\hbar\nu\hat{A}_-$$

(3) \hat{A}_+ 和 \hat{A}_- 分别是 ϕ 的递升和递降算符的证明

$$\hat{A}_+\hat{H}\phi = \hat{A}_+E\phi$$

将 $\hat{H}\hat{A}_+ - \hat{A}_+H = \hbar\nu\hat{A}_+$ 代入上式, 得

$$\hat{H}\hat{A}_+\phi = (E + \hbar\nu)\hat{A}_+\phi$$

作用 n 次, 得

$$\hat{H}\hat{A}_+^n\phi = (E + n\hbar\nu)\hat{A}_+^n\phi$$

所以 \hat{A}_+ 是 ϕ 的递升算符, 它使 ϕ 的本征能量递升一个 $\hbar\nu$, 而 $\hat{A}_+\phi$ 是相应的本征态, 本征能量的间隔为 $\hbar\nu$.

同理, 可证 \hat{A}_- 为递降算符.

(4) 令 \hat{A}_- 作用于 ϕ_{\min} 得零

$$\hat{A}_-\phi_{\min} = 0 \quad (\phi_{\min} \neq 0)$$

将 \hat{A}_+ 再作用于上式, 得

$$\hat{A}_+\hat{A}_-\phi_{\min} = 0$$

将 $\hat{A}_+\hat{A}_- = \hat{H} - \frac{1}{2}\hbar\nu$ 代入上式, 得

$$\begin{aligned}
\left(\hat{H} - \frac{1}{2}\hbar\nu\right)\phi_{\min} &= \hat{H}\phi_{\min} - \frac{1}{2}\hbar\nu\phi_{\min} \\
&= \left(E_{\min} - \frac{1}{2}\hbar\nu\right)\phi_{\min} = 0
\end{aligned}$$

故最小能量为

$$E_{\min} = \frac{1}{2} h\nu$$

由 \hat{A}_+ 的性质知道本征能量间隔为 $h\nu$, 故

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

10. 利用(5.3-1)式证明(5.3-6)式, 利用(5.3-2)式证明(5.3-7)式.

解: 将(5.3-1)式

$$\hat{M}_i = \sum_n \hat{M}_n = \sum_n \hat{M}_{xn} + \sum_n \hat{M}_{yn} + \sum_n \hat{M}_{zn}$$

代入(5.3-6a)式, 得

$$\hat{M}_{xi} \hat{M}_{yj} - \hat{M}_{yj} \hat{M}_{xi} = \sum_n \hat{M}_{xn} \sum_{n'} \hat{M}_{yn'} - \sum_{n'} \hat{M}_{yn'} \sum_n \hat{M}_{xn}$$

只有当 $n = n'$ 时, 上式才不等于零, 则

$$\begin{aligned} \hat{M}_{xi} \hat{M}_{yj} - \hat{M}_{yj} \hat{M}_{xi} &= \sum_n (\hat{M}_{xn} \hat{M}_{yn} - \hat{M}_{yn} \hat{M}_{xn}) \\ &= \sum_n i\hbar \hat{M}_{zn} = i\hbar \hat{M}_{zi} \end{aligned}$$

同理, 可证 (5.3-6b) 和 (5.3-6c) 两式.

下面证 $[\hat{M}_i^2, \hat{M}_{xi}] = [\hat{M}_i^2, \hat{M}_{yi}] = [\hat{M}_i^2, \hat{M}_{zi}] = 0$

$$\begin{aligned} [\hat{M}_i^2, \hat{M}_{xi}] &= [\hat{M}_{xi}^2 + \hat{M}_{yi}^2 + \hat{M}_{zi}^2, \hat{M}_{xi}] \\ &= [\hat{M}_{xi}^2, \hat{M}_{xi}] + [\hat{M}_{yi}^2, \hat{M}_{xi}] + [\hat{M}_{zi}^2, \hat{M}_{xi}] \\ &= \hat{M}_{yi} [\hat{M}_{yi}, \hat{M}_{xi}] + [\hat{M}_{yi}, \hat{M}_{xi}] \hat{M}_{yi} \\ &\quad + \hat{M}_{zi} [\hat{M}_{zi}, \hat{M}_{xi}] + [\hat{M}_{zi}, \hat{M}_{xi}] \hat{M}_{zi} \\ &= -\hat{M}_{yi} \hat{M}_{xi} - \hat{M}_{xi} \hat{M}_{yi} + \hat{M}_{zi} \hat{M}_{zi} \\ &\quad + \hat{M}_{yi} \hat{M}_{xi} = 0 \end{aligned}$$

同理, 可证明

$$[\hat{M}_i^2, \hat{M}_{yi}] = [\hat{M}_i^2, \hat{M}_{zi}] = 0$$

11. 试证明除了角动量全等于零的 s 态以外, M_x, M_y, M_z

超星阅读器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

不能同时具有确定值。

解：因为角动量算符 \hat{M}_x , \hat{M}_y 和 \hat{M}_z 彼此不对易[见(5.2-1)式], 故 M_x , M_y 和 M_z 三个物理量不能同时具有确定值。

12. 试证

$$(1) (\hat{M}_x + i\hat{M}_y)Y_{l,m} = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \hbar Y_{l,m+1}$$

$$(2) (\hat{M}_x - i\hat{M}_y)Y_{l,m} = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \hbar Y_{l,m-1}$$

$$(3) \hat{M}_x Y_{l,m} = \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \hbar Y_{l,m+1} \\ + \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \hbar Y_{l,m-1}$$

$$(4) \hat{M}_y Y_{l,m} = \frac{1}{2i} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \hbar Y_{l,m+1} \\ - \frac{1}{2i} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \hbar Y_{l,m-1}$$

解：由(5.2-9)式可知

$$\hat{M}_z \hat{M}_+ = \hat{M}_+ \hat{M}_z + \hbar \hat{M}_+$$

将它作用在 $Y_{l,m}$ 上, 得

$$\hat{M}_z \hat{M}_+ Y_{l,m} = \hat{M}_+ \hat{M}_z Y_{l,m} + \hbar \hat{M}_+ Y_{l,m} \\ = (m+1) \hbar \hat{M}_+ Y_{l,m}$$

令 $Y' = \hat{M}_+ Y_{l,m}$, 则上式成为

$$\hat{M}_z Y' = (m+1) \hbar Y'$$

又知道

$$\hat{M}_z Y_{l,m+1} = (m+1) \hbar Y_{l,m+1}$$

与上式比较, 得

$$Y' = \hat{M}_+ Y_{l,m} = A Y_{l,m+1}$$

其中 A 是未知系数, 下面由归一化条件来计算

$$1 = \langle Y' | Y' \rangle = \langle \hat{M}_+ Y_{l,m} | \hat{M}_+ Y_{l,m} \rangle \\ = A^2 \langle Y_{l,m+1} | Y_{l,m+1} \rangle = A^2 \cdot 1$$

故

$$A^2 = \langle \hat{M}_+ Y_{l,m} | \hat{M}_+ Y_{l,m} \rangle$$

将 $\hat{M}_- = \hat{M}_\pm$ 代入上式,得

$$A^2 = \langle Y_{l,m} | \hat{M}_- \hat{M}_+ Y_{l,m} \rangle$$

再将 $\hat{M}_- \hat{M}_+ = \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar \hat{M}_z$ 代入上式,得

$$\begin{aligned} A^2 &= \langle Y_{l,m} | (\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar \hat{M}_z) Y_{l,m} \rangle \\ &= \langle Y_{l,m} | (l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2) Y_{l,m} \rangle \\ &= [l(l+1) - m(m+1)]\hbar^2 \langle Y_{l,m} | Y_{l,m} \rangle \\ &= [l(l+1) - m(m+1)]\hbar^2 \end{aligned}$$

故

$$A = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \hbar$$

所以

$$\hat{M}_+ Y_{l,m} = (\hat{M}_x + i\hat{M}_y) Y_{l,m} = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \hbar Y_{l,m+1}$$

同理,可证

$$\hat{M}_- Y_{l,m} = (\hat{M}_x - i\hat{M}_y) Y_{l,m} = \sqrt{l(l-1) - m(m-1)} \hbar Y_{l,m-1}$$

将此两式相加和相减,得

$$\begin{aligned} \hat{M}_x Y_{l,m} &= \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \hbar Y_{l,m+1} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \hbar Y_{l,m-1} \\ \hat{M}_y Y_{l,m} &= \frac{1}{2i} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \hbar Y_{l,m+1} \\ &\quad + \frac{1}{2i} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \hbar Y_{l,m-1} \end{aligned}$$

13. 用自旋算符的矩阵表示 [(5.4-36) 式] 来验证 (5.4-1), (5.4-2), (5.4-3), (5.4-18) 等式成立.

解: (5.4-1) 式的证明:

$$\begin{aligned} \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 &= \frac{1}{4} \hbar^2 \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}^2 + \frac{1}{4} \hbar^2 \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}^2 \\ &\quad + \frac{1}{4} \hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \left(\frac{1}{2} \hbar\right)^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\ &\quad + \left(\frac{1}{2} \hbar\right)^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \left(\frac{1}{2} \hbar\right)^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$= \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \hat{S}_z$$

(5.4-2)式的证明:

$$\begin{aligned} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= \hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x \\ &= \left\{ \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \right\} \frac{1}{i\hbar} \\ &= \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \hat{S}_z \end{aligned}$$

同理, 可证 $[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = \hat{S}_x$, $[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = \hat{S}_y$.

(5.4-3)式的证明:

$$\begin{aligned} [\hat{S}^2, \hat{S}_z] &= \frac{1}{i\hbar} \{ \hat{S}^2 \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}^2 \} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left\{ \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right\} \\ &= 0 \end{aligned}$$

同理, 可证 $[\hat{S}^2, \hat{S}_y] = [\hat{S}^2, \hat{S}_x] = 0$

(5.4-18)式的证明:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 + \hbar \hat{S}_z &= \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} - \frac{\hbar^2}{4} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}^2 \\ &\quad + \hbar \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \\ &= \hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$\hat{S}_+ \hat{S}_- = (\hat{S}_x + i\hat{S}_y)(\hat{S}_x - i\hat{S}_y)$$

$$\begin{aligned}
& - \left(\frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} + i \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \right) \\
& \quad \times \left(\frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} - i \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \right) \\
& = \hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

故 $\hat{S}_+ \hat{S}_- = \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 + \hbar \hat{S}_z$

同理, 可证 $\hat{S}_- \hat{S}_+ = \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 - \hbar \hat{S}_z$

14. 试证 α 和 β 是算符 \hat{S}_z^2 的本征态.

解: 已知

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \hbar \beta, \quad \hat{S}_z \beta = \frac{1}{2} \hbar \alpha$$

将 \hat{S}_z 作用于上式, 得

$$\hat{S}_z^2 \alpha = \frac{1}{2} \hbar \hat{S}_z \beta = \frac{1}{2} \hbar \cdot \frac{1}{2} \hbar \alpha = \frac{\hbar^2}{4} \alpha$$

故 α 是 \hat{S}_z^2 的本征态, 其本征值为 $\frac{\hbar^2}{4}$.

同理, 可证 β 是 \hat{S}_z^2 的本征态, 本征值为 $\frac{\hbar^2}{4}$.

还可证 α 和 β 是 \hat{S}_x^2 的本征态, 本征值为 $\frac{\hbar^2}{4}$.

第六章 变分法和微扰理论

1. 线性谐振子的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

请用变分法求它的近似能量和近似波函数。提示：选择

$$\phi = \exp(-\lambda x^2)$$

为尝试变分函数，式中 λ 为待定变分参数。尝试函数的选择，首先要满足下列条件：当 $x \rightarrow \pm\infty$ 时， $\phi = 0$ 。

解：

$$W = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \phi^* \hat{H} \phi dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \phi^* \phi dx} \quad (1)$$

其中

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^* \hat{H} \phi dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\lambda x^2) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \exp(-\lambda x^2) dx \\ &\quad + \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\lambda x^2} \frac{1}{2} kx^2 dx \\ &= \left(\frac{\pi}{2\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\lambda \hbar^2}{2m} + \frac{k}{8\lambda} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi^* \phi dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\lambda x^2} dx = \left(\frac{\pi}{2\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

将(2)和(3)式代入(1)式，得

$$W = \frac{\lambda \hbar^2}{2m} + \frac{k}{8\lambda}$$

令

$$\frac{\partial W}{\partial \lambda} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{1}{\lambda^2} \frac{k}{8} = 0$$

解得

$$\lambda = \frac{\sqrt{mk}}{2\hbar} \quad (\lambda \text{ 取正值, 以保证 } x \rightarrow \pm\infty \text{ 时, } \phi = 0)$$

则最小近似能量为

$$W = \left[\frac{\lambda \hbar^2}{2m} + \frac{k}{8\lambda} \right] = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\sqrt{mk}}{2\hbar} + \frac{k}{8 \frac{\sqrt{mk}}{2\hbar}} \right]$$

$$= \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2} h\nu$$

归一化近似波函数为

$$\phi = \left(\frac{\sqrt{mk}}{\pi \hbar} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\sqrt{mk}}{2\hbar} x^2}$$

2. 采用下列 Gauss 函数作为尝试变分函数:

$$\phi = \exp(-\lambda r^2/a_0^2)$$

试用变分法求氢原子的基态的近似能级和近似波函数并与精确解比较, 式中 λ 为待定变分参数, a_0 为 Bohr 半径.

解: 氢原子的基态 $l=0$, 故

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{e^2}{r}$$

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int_0^\infty -\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi r^2 e^{-\lambda r^2/a_0^2} \left(\frac{4\lambda^2 r^2}{a_0^4} e^{-\lambda r^2/a_0^2} - \frac{2\lambda}{a_0^2} e^{-\lambda r^2/a_0^2} \right) dr$$

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty e^{-\lambda r^2/a_0^2} \frac{2}{r} \left(-\frac{2\lambda r}{a_0^2} \right) e^{-\lambda r^2/a_0^2} 4\pi r^2 dr$$

$$+ \int_0^\infty \frac{e^2}{r} e^{-\lambda r^2/a_0^2} e^{-\lambda r^2/a_0^2} 4\pi r^2 dr$$

$$= \left[\frac{\pi a_0^2}{2\lambda} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{3\pi}{2} + \frac{\pi a_0^2 e^2}{\lambda}$$

$$\int \phi^* \phi d\tau = \int_0^\infty e^{-2\lambda r^2/a_0^2} 4\pi r^2 dr = \frac{\pi a_0^2}{2\lambda} \left[\frac{\pi a_0^2}{2\lambda} \right]^{\frac{1}{2}}$$

于是

$$W = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{3\lambda}{a_0^2} + \frac{2e^2 \sqrt{2\lambda}}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

使

$$\frac{\partial W}{\partial \lambda} = \frac{3\hbar^2}{2ma_0^2} + \frac{\sqrt{2} e^2}{\sqrt{\pi a_0^3} \sqrt{\lambda}} = 0$$

解出

$$\lambda = \frac{8}{9\pi} \frac{e^4 m^2 a_0^2}{\hbar^4} = \frac{8}{9\pi} \quad \left(\text{因 } a_0^2 = \frac{\hbar^2}{m^2 e^4} \right)$$

故近似波函数为

$$\phi = N e^{-\lambda r/a_0} = N e^{-\frac{8}{9\pi} \frac{r}{a_0}}$$

其中归一化常数 $N = \left[\frac{2}{\pi a_0^2} \frac{8}{9\pi} \right]^{\frac{1}{2}}$.

基态近似能量为

$$\begin{aligned} W &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{3}{a_0^2} \frac{8}{9\pi} - \frac{2\sqrt{2} e^2}{\sqrt{\pi a_0^3}} \left(\frac{8}{9\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= -\frac{8}{6\pi} \frac{m e^2}{\hbar^2} = -\frac{4}{3\pi} \frac{1}{a_0} \end{aligned}$$

已知氢原子基态的精确能量为

$$E = -\frac{1}{2a_0}$$

误差为

$$\frac{|W - E|}{|E|} = \frac{\left| \frac{-4}{3\pi} + \frac{1}{2} \right|}{\frac{1}{2}} = 15.1\%$$

3. 处于宽度为 L 的一维势阱中的粒子, 若有一微扰势能

$$V'(x) = \begin{cases} -b & 0 \leq x \leq L/2 \\ +b & L/2 \leq x \leq L \end{cases}$$

求能量的一级微扰修正值 E_k' 和一级波函数 ϕ_k 。

解：无微扰波函数为

$$\phi_k^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{k\pi x}{L} \quad (k = 1, 2, 3, \dots)$$

无微扰时能量为

$$E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (k = 1, 2, 3, \dots)$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

能量一级修正为

$$\begin{aligned} E_k' &= \int_0^L \phi_k^{*(0)} V'(x) \phi_k^{(0)} dx \\ &= -\frac{2}{L} b \int_0^{L/2} \sin^2 \frac{k\pi x}{L} dx + \frac{2}{L} b \int_{L/2}^L \sin^2 \frac{k\pi x}{L} dx = 0 \end{aligned}$$

一级近似波函数为

$$\phi_k = \phi_k^{(0)} - \sum_{j \neq k} \frac{H_{jk}}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}} \phi_j^{(0)}$$

式中

$$\phi_j^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{j\pi x}{L}$$

$$H_{jk} = \int \phi_j^{*(0)} V'(x) \phi_k^{(0)} dx = -\frac{2b}{L} \int_0^{L/2} \sin \frac{j\pi x}{L} \sin \frac{k\pi x}{L} dx$$

$$+ \frac{2b}{L} \int_{L/2}^L \sin \frac{j\pi x}{L} \sin \frac{k\pi x}{L} dx$$

$$= -\frac{2b}{L} \frac{1}{2} \int_0^{L/2} \cos(j-k) \frac{\pi x}{L} dx$$

$$+ \frac{2b}{L} \frac{1}{2} \int_0^{L/2} \cos(j+k) \frac{\pi x}{L} dx + \frac{2b}{L} \frac{1}{2}$$

$$\times \int_{L/2}^L \cos(j-k) \frac{\pi x}{L} dx - \frac{2b}{L} \frac{1}{2} \int_{L/2}^L \cos(j+k) \frac{\pi x}{L} dx$$

$$= -\frac{b}{(j-k)\pi} \sin(j-k) \frac{\pi}{2}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{b}{(j+k)\pi} \sin(j+k) \frac{\pi}{2} \\
 & - \frac{b}{(j-k)\pi} \sin(j-k) \frac{\pi}{2} + \frac{b}{(j+k)\pi} \sin(j+k) \frac{\pi}{2} \\
 & \frac{1}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}} = \frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} \frac{1}{(j^2 - k^2)\pi}
 \end{aligned}$$

4. 设非线性谐振子的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 + \beta x^4$$

其中 βx^4 为微扰项, 试求能量一级微扰修正值。

解: 一级微扰能量修正为

$$E_k' = \beta \int \phi_k^{(0)*} x^4 \phi_k^{(0)} dx$$

只要将第三章习题 9(3) 的结果代入上式, 则得

$$\begin{aligned}
 E_k' &= \beta \frac{3}{4\beta^2} (2k^2 + 2k + 1) \\
 &= \frac{3}{4\beta} (2k^2 + 2k + 1)
 \end{aligned}$$

当 $k=0$ 时, 基态能量修正值为

$$E_0' = \frac{3}{4\beta}$$

5. 按照 Hückel 的简单分子轨道理论的假设求解下列分子或离子的各能级和相应的波函数。

(1) 丁二烯 (2) 苯 (3) 丙烯阴离子

解: (1) 设第 i 个 C 原子的原子轨道为 ϕ_i , 则分子轨道为

$$\Phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4$$

在 Hückel 近似下, 经过变分, 得系数 c_i 满足的方程为

$$\begin{cases}
 c_1(\alpha - E) + c_2\beta & = 0 \\
 c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta & = 0 \\
 c_2\beta + c_3(\alpha - E) + c_4\beta & = 0 \\
 c_3\beta + c_4(\alpha - E) & = 0
 \end{cases}$$

其久期方程为

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

式中

$$\alpha \equiv H_{ii} = \int \phi_i \hat{H} \phi_i d\tau$$

$$\beta \equiv H_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \phi_j d\tau \quad (i = j \pm 1)$$

解之,得

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta$$

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta$$

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta$$

$$E_4 = \alpha - 1.618\beta$$

相应的分子轨道为

$$\Phi_1 = 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4$$

$$\Phi_2 = 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4$$

$$\Phi_3 = 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4$$

$$\Phi_4 = 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4$$

(2) 苯分子. 与丁二烯分子相同做法, 设分子轨道为

$$\Phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 + c_5\phi_5 + c_6\phi_6$$

解得能量及相应的波函数为

$$E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$E_2 = E_3 = \alpha + \beta$$

$$E_4 = E_5 = \alpha - \beta$$

$$E_6 = \alpha - 2\beta$$

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$\phi_3 = \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_6)$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

$$\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\phi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重知识产权！

(3) 丙烯阳离子

$$E_1 = \alpha$$

$$E_2 = \alpha - \sqrt{2} \beta$$

$$E_3 = \alpha + \sqrt{2} \beta$$

$$\phi_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_3$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2} \psi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_2 + \frac{1}{2} \psi_3$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2} \psi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_2 + \frac{1}{2} \psi_3$$

6. 考虑各向同性介质在外电场作用下的极化现象。当没有外电场作用时，介质中的离子在其平衡位置附近作小振动。这样的小振动可以近似看作简谐运动。现在沿 x 方向加上一均匀外电场 ϵ ，对于带电 q 的离子，其 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 - q\epsilon x$$

因为外电场沿 x 方向，对 y, z 方向的振动不发生影响，故略去不加讨论。取

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

$$\hat{H}' = -q\epsilon x$$

试求一级近似能量 E_k 和一级近似波函数 ϕ_k 。试求微粒坐标的平均值

$$\bar{x} = \langle \phi_k | x | \phi_k \rangle$$

解：无微扰谐振子的波函数和能级以及矩阵元 x_{mn} 为

$$\phi_n^{(0)}(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x) \quad (1)$$

$$E_n^{(0)} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 \quad (2)$$

$$x_{mn} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{m,n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{m,n-1} \right) \quad (3)$$

式中 $\alpha \equiv \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}}$, $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$.

能量一级修正值为[由(3)式]

$$\begin{aligned} H'_{kk} &= \int \phi_k^{(0)}(-q\epsilon x) \phi_k^{(0)} dx \\ &= -q\epsilon x_{kk} = 0 \end{aligned}$$

一级修正后波函数为

$$\phi_k = \phi_k^{(0)} + \sum_n' \frac{H'_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \phi_n^{(0)} \quad (4)$$

其中

$$H'_{nk} = -\epsilon q x'_{nk} = \frac{-\epsilon q}{\alpha} \left(\sqrt{\frac{k+1}{2}} \delta_{n,k+1} + \sqrt{\frac{k}{2}} \delta_{n,k-1} \right)$$

将此式和(2)式代入(4)式,得

$$\begin{aligned} \phi_k &= \phi_k^{(0)} - \frac{q\epsilon}{\hbar\omega_0} \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\sqrt{k+1}}{k - (k+1)} \phi_{k+1}^{(0)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{k}}{k - (k-1)} \phi_{k-1}^{(0)} \right) \\ &= \phi_k^{(0)} + \frac{q\epsilon}{\hbar\omega_0} \frac{1}{\alpha} \left(\sqrt{\frac{k+1}{2}} \phi_{k+1}^{(0)} - \sqrt{\frac{k}{2}} \phi_{k-1}^{(0)} \right) \quad (5) \end{aligned}$$

由此可见,经过微扰后,对于一级修正,无微扰波函数就被混入上

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

($k+1$) 下 ($k-1$) 两个无微扰波函数 $\phi_{k+1}^{(0)}$ 和 $\phi_{k-1}^{(0)}$ 。现在求一级修正后的坐标平均值

$$\bar{x} = \int \psi_k^* x \psi_k dx$$

将(5)式代入上式,并令 $\frac{qE}{\hbar\omega_0} \equiv c$, 得

$$\bar{x} = \int \left(\phi_k^{(0)} + c \sqrt{\frac{k+1}{2}} \phi_{k+1}^{(0)} - c \sqrt{\frac{k}{2}} \phi_{k-1}^{(0)} \right) x dx$$

将此式展开并利用(3)式,则上式可算得

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{2qE}{\hbar\omega_0} \frac{1}{\alpha} \left(\sqrt{\frac{k+1}{2}} x_{k,k+1} - \sqrt{\frac{k}{2}} x_{k,k-1} \right) \\ &= \frac{2qE}{\hbar\omega_0} \frac{1}{\alpha} \left(\sqrt{\frac{k+1}{2}} \sqrt{\frac{k+1}{2}} \frac{1}{\alpha} - \sqrt{\frac{k}{2}} \sqrt{\frac{k}{2}} \frac{1}{\alpha} \right) \\ &= \frac{qE}{\hbar\omega_0} \frac{1}{\alpha^2} = \frac{qE}{m\omega_0^2} = \frac{qE}{k} \quad (\text{这里 } k \text{ 是弹力常数}) \end{aligned}$$

由此可见,经微扰一级修正后,坐标 x 的平均值不等于零,这是因为在 x 方向上附加了一个电场,使得离子有一个平均位移。

7. 用强度为 1Wcm^{-2} 的偏振 Na-D 光线 ($\lambda = 5900 \text{ \AA}$) 照射某一样品,问:(a) 辐射的能量密度 U 等于多少?(b) 辐射的电场强度的振幅等于多少?(c) 辐射的磁感应强度的振幅等于多少?(d) 每秒钟通过 1cm^2 截面的光子有多少?

解:

(a) 能量密度为

$$\begin{aligned} U_r &= (1\text{Wcm}^{-2}) \frac{1}{c} \\ &= \frac{1}{3} 10^{-10} \text{J cm}^{-3} \end{aligned}$$

(b) 电场强度为

$$E_r^0 = [8\pi U_r]^{1/2} = 0.092 \text{V cm}^{-1}$$

(c) 磁感强度为

$$B_y^0 = 0.092 \text{ G cm}^{-1}$$

(d) 每秒通过 1 cm^2 截面的光子数为

$$N = \frac{1 \text{ W cm}^{-2}}{h\nu} = 2.97 \times 10^{18} \text{ 个光子}$$

8. 试推导三维势阱中荷电粒子在各向同性辐射照射下的电偶极跃迁的选律。

解：三维势阱中粒子波函数为[(3.2-21)式]

$$\psi = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{j_x \pi x}{a} \sin \frac{j_y \pi y}{b} \sin \frac{j_z \pi z}{c}$$

由(6.4-9.8)式可知

$$\begin{aligned} X_{j_x, j'_x} &\neq 0, & j_x - j'_x &= \text{奇数} \\ Y_{j_y, j'_y} &\neq 0, & j_y - j'_y &= \text{奇数} \\ Z_{j_z, j'_z} &\neq 0, & j_z - j'_z &= \text{奇数} \end{aligned}$$

所以, 只有当量子数的改变为奇数时, 电偶极跃迁才是允许的。

9. 试推导三维谐振子在各向同性辐射的照射下的电偶极跃迁的选律。

解：三维谐振子的波函数为

$$\psi = \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z)$$

其中 $\psi_{n_x}(x)$, $\psi_{n_y}(y)$ 和 $\psi_{n_z}(z)$ 分别是 x , y 和 z 三个方向的谐振子波函数。

由(3.5-60)式可知矩阵元为

$$\begin{aligned} X_{n_x, n'_x} &\neq 0, & n_x &= n'_x \pm 1 \\ Y_{n_y, n'_y} &\neq 0, & n_y &= n'_y \pm 1 \\ Z_{n_z, n'_z} &\neq 0, & n_z &= n'_z \pm 1 \end{aligned}$$

只有当振动量子数的改变为 ± 1 时, 电偶极跃迁才是允许的。

10. 利用第三章习题 9 的结果推导一维谐振子的电四极跃迁选律。

解：由第三章习题 9 可知电四极矩阵元为

$$\begin{aligned}
 (Q)_{nm} = e(X^2)_{nm} &= \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \sqrt{\frac{m+2}{2\beta}} \langle \psi_n | \psi_{m+2} \rangle \\
 &+ \left(\frac{m+1}{2\beta} + \frac{m}{2\beta} \right) \langle \psi_n | \psi_m \rangle \\
 &+ \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \sqrt{\frac{m-1}{2\beta}} \langle \psi_n | \psi_{m-2} \rangle
 \end{aligned}$$

由此可得跃迁选律为

$$(Q)_{nm} \approx 0, \quad n = m \pm 2, m$$

11. 在(6.4-46)式中, 令 ω_{mn} 为 Na-D 线 ($\lambda = 5900 \text{ \AA}$) 的角频率, 照射时间为 $t_1 = 1\text{s}$. 试求 $\omega = \omega_{mn}$, $\omega = 1.001\omega_{mn}$ 时跃迁几率的比值

$$\frac{P_{mn}(\omega = 1.001\omega_{mn})}{P_{mn}(\omega = \omega_{mn})}$$

从而说明当 ω 偏离 ω_{mn} 时的跃迁几率是非常小的.

解: (6.4-46)式为

$$c_m(t_1) = \frac{\mathcal{E}_x^0}{2\hbar} X_{mn} \left[\frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t_1} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t_1} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right] \quad (1)$$

当 $\omega = \omega_{mn}$ 时, 上式中

$$\lim_{\omega \rightarrow \omega_{mn}} \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t_1} - 1}{\omega_{mn} - \omega} = it_1$$

$\frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega_{mn})t_1} - 1}{\omega_{mn} + \omega_{mn}}$ 在本题波长下很小, 可略去.

当 $\omega = 1.001\omega_{mn}$ 时, (1)式中方括号内第一项

$$\frac{e^{i(\omega_{mn} + 1.001\omega_{mn})t_1} - 1}{\omega_{mn} + 1.001\omega_{mn}}$$

很小, 可略去. 因此, 将上述结果代入(1)式, 得

$$c_m(t_1)_{\omega = \omega_{mn}} = Kit_1 \quad \left(K \equiv \frac{\mathcal{E}_x^0}{2\hbar} \right)$$

$$P_{mn}(\omega = \omega_{mn}) = |c_m(t_1)_{\omega = \omega_{mn}}|^2 = K^2 t_1^2 = K^2 \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
 c_m(t_1)_{\omega=1.001\omega_{mn}} &= K \frac{e^{-i0.001\left(2\pi\frac{c}{\lambda}\right)t_1} - 1}{-0.001\left(2\pi\frac{c}{\lambda}\right)} \\
 &= K \frac{e^{-i3.2 \times 10^{12}t_1} - 1}{-3.2 \times 10^{12}} \\
 P_{mn}(\omega = 1.001\omega_{mn}) &= |c_m(t_1)_{\omega=1.001\omega_{mn}}|^2 \\
 &= K^2 \frac{(e^{-i3.2 \times 10^{12}t_1} - 1)(e^{i3.2 \times 10^{12}t_1} - 1)}{(3.2)^2 \times 10^{24}} \\
 &= K^2 \frac{2 - 2\cos(3.2 \times 10^{12}t_1)}{(3.2)^2 \times 10^{24}}
 \end{aligned}$$

因 $\cos(3.2 \times 10^{12}t_1)$ 在 $+1 \rightarrow -1$ 之间, 故上式最大值为

$$P_{mn}(\omega = 1.001\omega_{mn}) = \frac{K^2 \cdot 4}{(3.2)^2 \times 10^{24}} \quad (3)$$

(2)式与(3)式之比, 即得1秒内 $\omega = \omega_{mn}$ 与 $\omega = 1.001\omega_{mn}$ 跃迁几率的比值

$$\frac{P_{mn}(\omega = \omega_{mn})}{P_{mn}(\omega = 1.001\omega_{mn})} = \frac{1}{\frac{4}{(3.2)^2 \times 10^{24}}} = 2.56 \times 10^{24}$$

由此可见, ω 偏离 ω_{mn} 只有千分之一, 跃迁几率就会下降 10^{24} 倍。

12. 利用维里定理 (§ 2.7-4) 计算氢原子和类氢离子的各状态的平均动能 \bar{T} 和均方根速度与光速的比值 $\sqrt{\bar{v}^2}/c$, 并与第四章习题 8 的结果核对。

解: 由维里定理 [(2.7-17)式] 和第四章习题 8 可知

$$\bar{T} = -\frac{\bar{V}}{2} = \frac{e^2 Z^2}{2a_0 n^2} = \frac{m e^4 Z^2}{2 \hbar^2 n^2}$$

由均方根速度与平均动能关系可知

$$\begin{aligned}
 \sqrt{\bar{v}^2} &= \sqrt{\frac{2T}{m}} = \sqrt{\frac{e^2 Z^2}{\hbar^2 n^2}} = \frac{e^2 Z}{\hbar n} = \frac{\hbar Z}{a_0 m n} \\
 &= \frac{1.055 \times 10^{-27}}{0.529 \times 10^{-8} \times 9.1 \times 10^{28} n} Z
 \end{aligned}$$

$$= 2.19 \times 10^8 \frac{Z}{n} \text{cm s}^{-1}$$

当 $n = 1, Z = 1$ 时即为氢原子 $1s$ 态

$$\sqrt{\bar{v}^2} = 2.19 \times 10^8 \text{cm s}^{-1}$$

$$\frac{\sqrt{\bar{v}^2}}{c} = \frac{2.19 \times 10^8}{3 \times 10^{10}} = \frac{1}{137}$$

超星浏览器提醒您：
禁止复制
137重相关知识产权!

对于类氢离子, 则 $n = n, Z = Z$, 故

$$\frac{\sqrt{\bar{v}^2}}{c} = \frac{1}{137} \frac{Z}{n}$$

13. 计算类氢离子的 $2p$ 状态到 $1s$ 状态的自发辐射系数 $A_{2p_x \rightarrow 1s}$, $A_{2p_y \rightarrow 1s}$, $A_{2p_z \rightarrow 1s}$ 和 $2p$ 状态的平均寿命 τ . 证明氦离子 He^+ 的 $2p$ 状态的平均寿命只有氢原子的十六分之一.

解: 自发辐射公式为

$$A_{m \rightarrow n} = \left(\frac{64\pi^4 \nu_{mn}^3}{3hc^3} \right) R_{mn}^2 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \nu_{2p,1s} &= (E_{2p} - E_{1s})/h = \frac{Z^2 e^2}{a_0 h} \left[-\frac{1}{8} - \left(-\frac{1}{2} \right) \right] \\ &= \frac{3e^2 Z^2}{8ha_0} \end{aligned} \quad (2)$$

$$R_{mn}^2 = R_{2p,1s}^2 \quad (3)$$

下面求 R_{mn}^2 , 而

$$R_{2p_x,1s} = iX_{2p_x,1s} + jY_{2p_x,1s} + kZ_{2p_x,1s}$$

式中矩阵元

$$\begin{aligned} X_{2p_x,1s} &= (ex)_{2p_x,1s} \\ &= (er \sin \theta \cos \phi)_{2p_x,1s} \\ &= e \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \cos \phi \\ &\quad \times r \sin \theta \cos \phi \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}} r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{e}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^4 \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{3Zr}{2a_0}} dr \int_0^\pi \sin^3\theta d\theta \\
&\quad \times \int_0^{2\pi} \cos^2\phi d\phi \\
&= \frac{e}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^4 \frac{2^8 a_0^5}{3^4 Z^5} \frac{4}{3} \pi \\
&= \frac{2^8}{3^5 \sqrt{2}} \frac{a_0 e}{Z}
\end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

故

$$[X_{2p_x,1s}]^2 = \frac{2^{15} a_0^3 e^2}{3^{10} Z^2} \quad (4)$$

用上述步骤可求得

$$[Y_{2p_y,1s}]^2 = [Z_{2p_z,1s}]^2 = \frac{2^{15} a_0^3 e^2}{3^{10} Z^2} \quad (5)$$

$$\begin{aligned}
X_{2p_x,1s} &= X_{2p_x,1s} = Y_{2p_x,1s} = Y_{2p_x,1s} = Z_{2p_x,1s} \\
&= Z_{2p_y,1s} = 0
\end{aligned}$$

将(3),(4)和(5)式代入(1)式,得

$$\begin{aligned}
A_{2p_x,1s} &= A_{2p_y,1s} = A_{2p_z,1s} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \left(\frac{3e^2 Z^2}{8ha_0}\right)^3 \left(\frac{2^{15} a_0^3 e^2}{3^{10} Z^2}\right) \\
&= \frac{2^8 e^8 Z^4}{3^8 \hbar^4 c^3 a_0} \\
&= \frac{2^8 (4.803 \times 10^{-10})^8 Z^4}{3^8 (1.055 \times 10^{-27})^4 (3 \times 10^{10})^3 0.529 \times 10^{-8}} \\
&= 6.26 \times 10^8 Z^4 / s \quad (6)
\end{aligned}$$

2p 态的平均寿命为

$$\tau = \frac{1}{A_{2p \rightarrow 1s}} \quad (7)$$

其中

$$A_{2p,1s} = \frac{1}{3} (A_{2p_x,1s} + A_{2p_y,1s} + A_{2p_z,1s})$$

由(6)式可知

$$A_{2p,1s} = A_{2p,2s}$$

代人(7)式,得

$$\tau = (6.26 \times 10^8 Z^4)^{-1} \text{s}$$

氦离子, $Z = 2$, 氢原子, $Z = 1$, 故二者的 $2p$ 平均寿命之比为

$$\frac{\tau_{\text{He}^+}}{\tau_{\text{H}}} = \frac{1}{2^4} = \frac{1}{16}$$

14. 某化合物的可见吸收光谱在 $\tilde{\nu} = 20000 \text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 5000 \text{\AA}$) 处有一吸收峰, 其摩尔消光系数为 $\epsilon_{\text{max}} = 10$, 半宽度 $\Delta\tilde{\nu} = 100 \text{cm}^{-1}$. 假设始态和终态都是非简并的, 试计算 D_{mn} , f_{mn} , $B_{n \rightarrow m}$, $B_{m \rightarrow n}$, $A_{m \rightarrow n}$ 和 τ .

解:

$$\int_0^{\infty} \epsilon_{\nu} d\tilde{\nu} = 1.0645 \epsilon_{\text{max}} \Delta\tilde{\nu}$$

$$= 1.0645 \times 10 \times 100 = 1.0645 \times 10^3 \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$D_{mn} = 3.98 \times 10^{-20} \frac{1}{\tilde{\nu}} \int_0^{\infty} \epsilon_{\nu} d\tilde{\nu}$$

$$= 3.98 \times 10^{-20} \times 5000 \times 1.0645 \times 10^3 \times 10^{-9}$$

$$= 2.12 \times 10^{-5} \text{\AA}^2$$

$$f_{mn} = 4.32 \times 10^{-9} \int_0^{\infty} \epsilon_{\nu} d\tilde{\nu}$$

$$= 4.32 \times 10^{-9} \times 1.0645 \times 10^3$$

$$= 4.59 \times 10^{-6}$$

$$B_{n \rightarrow m} = 4.35 \times 10^{35} D_{mn} = 4.35 \times 10^{35} \times 2.12 \times 10^{-21}$$

$$= 9.22 \times 10^{14} \text{cm gm}^{-1} \text{molecule}^{-1}$$

$$B_{m \rightarrow n} = B_{n \rightarrow m}$$

$$A_{m \rightarrow n} = 7.24 \times 10^{10} \tilde{\nu}_{mn}^3 D_{mn}$$

$$= 7.24 \times 10^{10} (20000)^3 2.12 \times 10^{-21}$$

$$= 1.23 \times 10^3 \text{s}^{-1}$$

$$\tau = \frac{1}{A_{mn}} = \frac{1}{1.23 \times 10^3 \text{s}} = 8.3 \times 10^{-4} \text{s}$$

第七章 群论基础知识

1. 讨论以下集合是否构成群:

- (1) 除零以外的全体偶数集合对于数的乘法;
- (2) 1的任何次根的全体复数集合对于乘法;
- (3) 绝对值等于1的全体复数集合对于乘法;
- (4) n 阶酉阵的全体集合对于矩阵乘法;
- (5) $m \times n$ 矩阵的集合对于矩阵加法 ($m \neq n$);
- (6) 三维空间中全体矢量的集合对于矢量加法;
- (7) 三维空间中全体矢量的集合对于矢量的矢乘.

解:

- (1) 没有单位元素,故不是群.
- (2) 是群. 因

$$\sqrt[n]{1} = e^{i \frac{2\pi}{n} k}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

单位元素为 $e^{i \frac{2\pi}{n} \cdot 0} = 1$; 互逆元素为 $e^{i \frac{2\pi}{n} k}$ 和 $e^{i \frac{2\pi}{n} (n-k)}$; 满足封闭性和结合律.

(3) 是群. 绝对值为1的全体复数为

$$e^{i\theta} \quad 0 \leq \theta \leq 2\pi$$

互逆元素为 $e^{i\theta}$ 和 $e^{-i\theta}$;

单位元素为 $e^{i \cdot 0} = 1$;

满足结合律和封闭性.

(4) 是群. 单位酉阵为单位元素; 互逆酉阵为互逆元素; 满足封闭性和结合律.

(5) 是群. 零矩阵为单位元素; 对应矩阵元素只差负号的两个矩阵为互逆元素; 满足封闭性和结合律.

(6) 是群. 零矢量为单位元素; 大小相等方向相反的两个矢量为互逆元素; 满足封闭性和结合律.

(7) 不是群, 因为不满足结合律; 没有单位元素.

2. 设 N 是群 G 的阶, a 是 G 中任意元素, 证明 $a^N = e$.

解: 对任意元素 a , 存在一个最小的正整数 m , 使得

$$a^m = e$$

(1) 若 $m = N$, 得证. 此时即为循环群.

(2) 若 $m < N$, 则

$$\{e, a, a^2, \dots, a^{m-1}\}$$

构成 G 的 m 阶子群 G' . 根据 Lagrange 定理, 可知

$$\frac{N}{m} = t \quad (\text{正整数})$$

故

$$a^N = (a^m)^t = e^t = e$$

3. 证明: 最低价的非互换群是六阶群.

解: (1) 一到五阶群只存在互换群

证: 一、二、三、五阶群没有约数, 不存在子群, 只有循环群, 而循环群是互换群. 对于四阶群, 可以有二阶子群. 设生成元为 A 和 B , 则

$$A^2 = B^2 = E$$

剩下一个元素必为 $AB = BA$. 显然这是互换群.

(2) 六阶群存在非互换群

证: 设生成元为 A 和 B , 则有元素

$$A, A^2, A^3 = E; B, B^2 = E$$

由于 A 已是三级元素, 其它元素只可能是二级, 例如

$$(AB)^2 = (BA)^2 = E$$

利用上述结果, 可以证明

$$AB \neq BA$$

因

$$AB = B^2ABA^3 = B(BA)(BA)A^2 = B(BA^2)A^2 = BA^2$$

$$BA = A^3BAB^2 = A^2(AB)(AB)B = A^2(AB)^2B = A^2B$$

故此六阶群只能由下列六个元素组成

$$A, A^2, B, B^2 = A^3 = E, AB = BA^2, BA = A^2B$$

当然

$$AB \cong BA \quad \text{或} \quad BA^2 \cong A^2B$$

所以最低的非互换群为六阶群。

4. 证明: 偶数阶循环群一定有一个二阶同态像。

解: 设 G 是 n 阶循环群

$$G\{A^1, A^2, \dots, A^n = E\} \quad (n = \text{偶数})$$

将 G 分成两个子集合

$$V \equiv \{A^i\} \quad (i = 1, 3, 5, \dots, n-1)$$

$$G' \equiv \{A^i\} \quad (i = 2, 4, 6, \dots, n)$$

显然, G' 是 G 的一个正规子群。 G 的正则分解为

$$G = G' + A^i G'$$

$$\frac{G}{G'} \cong \bar{G}$$

\bar{G} 是二阶商群。 根据同态定理, G 的商群 \bar{G} 是 G 的一个同态映像。 所以偶数阶循环群总有一个二阶同态像。

5. 证明: 对称元素不相交的两个点对称操作的乘积是空间对称操作。

解: 除恒等对称操作以外, 点对称操作只保持其对称元素所在点的空间位置不变。 两个点对称操作, 若其对称元素不相交, 则经过它们的相继作用以后, 物体的任何一点空间位置都要改变, 所以不再是点对称操作。 但两个对称操作的乘积必仍为对称操作, 所以一定是空间对称操作。

6. 群的两个元素 a, b 属于同一个子群 G' 的右陪集的充分必要条件是 $ab^{-1} \in G'$ 或 $ba^{-1} \in G'$ 。

解: (1) 上述两个条件是等价的。 若

$$ab^{-1} \in G'$$

则 $(ab^{-1})^{-1}$ 的逆也一定在 G' 中, 即

$$(ab^{-1})^{-1} = ba^{-1} \in G'$$

(2) 必要性. 若

$$a \in G'b, \quad b \in G'b \quad (G'b \text{ 本身就包含 } b)$$

则

$$ab^{-1} \in G'bb^{-1} = G'$$

(3) 充分性. 若

$$ab^{-1} \in G'$$

则

$$ab^{-1}b \in G'b$$

即

$$a \in G'b, \quad b \in G'b$$

7. 论证: 任何只包含第一类对称操作的点群都是完全旋转群的子群.

解: 完全旋转群是三维空间中绕相交于一点的所有旋转轴旋转的集合. 显然, 第一类对称操作点群中的所有对称操作都包含在完全旋转群内, 它们属于一个封闭子集合, 构成完全旋转群的一个子群.

8. 找出置换群 S_6 中与六阶循环群同构的子群和与六阶非循环群同构的子群.

解:

(1) 与六阶循环群 C_6 同构的子群

设六阶循环群的生成元为 A , 则六阶循环群 C_6 为

$$\{A, A^2, A^3, A^4, A^5, A^6 = E\}$$

与 C_6 同构的 S_6 子群必为以 $[6]$ 这种循环结构中的一个置换为生成元的子群. 如

$$\{(123456), (123456)^2, (123456)^3,$$

$$(123456)^4, (123456)^5, (123456)^6 = E\}$$

利用公式(原书 348 页)

$$S_{(v_1, v_2, \dots, v_r)} = \frac{n!}{1^{v_1} v_1! \cdots r^{v_r} v_r! \cdots 2^{v_2} v_2! v_1!}$$

就可以求出上述共轭类(循环长度为6)中元素的个数为

$$S = \frac{6!}{6!1!} = 120$$

其中60个元素是其余60个元素的逆,而元素*A*与其逆元素作为生成元构成的群是一样的.所以只有60个与*C*₆同构的子群.

以其它长度循环结构为生成元的子群不可能与*C*₆同构,因为以长度为2,3,4或5的循环为生成元只能形成2,3,4或5阶循环子群,与*C*₆无法同构.

(2) 与六阶非循环群同构的子群

*G*₆与*S*₃同构,所以只要找出*S*₆中与*S*₃同构的子群就行了.它就是*S*₆中保持三个数字不动的子群.而六个数字中保持三个不动的组合方式为 $\frac{6!}{3!3!} = 20$ 种.所以有20个与*G*₆同构的子群.

*S*₆中长度为3的两个循环构成的元素,如(123)(456),共有40个,这种元素与适当的(2³)类元素配合,加上单位元素,可以构成20个子群,它们也与*G*₆群同构.

9. 置换群*S*₆中的元素分为几类? 各类中包含几个置换?

解: 六个字母置换的可能的分割要满足下式

$$1\nu_1 + 2\nu_2 + \dots + l\nu_l = 6$$

故可能的分割方式为

分割方式	ν_i
6	$\nu_6 = 1$
5, 1	$\nu_5 = 1, \nu_1 = 1$
4, 2	$\nu_4 = 1, \nu_2 = 1$
4, 1, 1	$\nu_4 = 1, \nu_1 = 2$
3, 3	$\nu_3 = 2$
3, 2, 1	$\nu_3 = 1, \nu_2 = 1, \nu_1 = 1$
3, 1, 1, 1	$\nu_3 = 1, \nu_1 = 3$
2, 2, 2	$\nu_2 = 3$

$$2, 2, 1, 1 \quad \nu_2 = 2, \nu_1 = 2$$

$$2, 1, 1, 1, 1 \quad \nu_2 = 1, \nu_1 = 4$$

$$1, 1, 1, 1, 1, 1 \quad \nu_1 = 6$$

由此可见,只有 11 种分割方式,故就有 11 个类。各类中置换的个数依次为(见上题公式)

(1) $\nu_6 = 1$, 即(6'), 如(1 2 3 4 5 6)

$$S_1 = \frac{6!}{6} = 120$$

(2) $\nu_5 = 1, \nu_1 = 1$, 即(5 1), 如(1 2 3 4 5)(6)

$$S_2 = \frac{6!}{5} = 144$$

(3) $\nu_4 = 1, \nu_2 = 1$, 即(4 2), 如(1 2 3 4)(5 6)

$$S_3 = \frac{6!}{4 \cdot 2} = 90$$

(4) $\nu_4 = 1, \nu_1 = 2$, 即(4 1^2), 如(1 2 3 4)(5)(6)

(5) $\nu_3 = 2$, 即(3^2), 如(1 2 3)(4 5 6)

$$S_5 = \frac{6!}{3^2 \cdot 2!} = 40$$

(6) $\nu_3 = 1, \nu_2 = 1, \nu_1 = 1$, 即(3 2 1), 如(1 2 3)(4 5)(6)

$$S_6 = \frac{6!}{3 \cdot 2 \cdot 1} = 120$$

(7) $\nu_3 = 1, \nu_1 = 3$, 即(3 1^3), 如(1 2 3)(4)(5)(6)

$$S_7 = \frac{6!}{3 \cdot 1^3 \cdot 3!} = 40$$

(8) $\nu_2 = 3$, 即(2^3), 如(1 2)(3 4)(5 6)

$$S_8 = \frac{6!}{2^3 \cdot 3!} = 15$$

(9) $\nu_2 = 2, \nu_1 = 2$, 即(2^2 1^2), 如(1 2)(3 4)(5)(6)

$$S_9 = \frac{6!}{2^2 \cdot 2! \cdot 1^2 \cdot 2!} = 45$$

(10) $\nu_2 = 1, \nu_1 = 4$, 即(2 1^4), 如(1 2)(3)(4)(5)(6)

$$S_{10} = \frac{6!}{2! \cdot 1! \cdot 4!} = 15$$

(11) $v_1 = 6$, 即(1⁶), 如(1)(2)(3)(4)(5)(6)

$$S_{11} = \frac{6!}{1^6 6!} = 1$$

10. 八阶群 K 的生成元是 (a, b) , 生成关系是 $a^4 = b^4 = e$, $a^2 = b^2$, $aba = b$. 作出它的乘法表, 证明它与以置换 $(1\ 2\ 3\ 4)(5\ 6\ 7\ 8), (1\ 5\ 3\ 7)(2\ 8\ 4\ 6)$ 为生成元得出的置换子群同构.

解:

(1) 乘法表如下:

K	e	a	b	$a^2 = b^2$	a^3	b^3	ab	ba
e	e	a	b	$a^2 = b^2$	a^3	b^3	ab	ba
a	a	a^2	ab	a^3	e	ba	b^3	b
b	b	ba	$b^2 = a^2$	b^3	ab	e	a	a^3
$a^2 = b^2$	$a^2 = b^2$	a^3	b^3	e	a	b	ba	ab
a^3	a^3	e	ba	a	$a^2 = b^2$	ab	b	b^3
b^3	b^3	ab	e	b	ba	$b^2 = a^2$	a^3	a
ab	ab	b	a^3	ba	b^3	a	$b^2 = a^2$	e
ba	ba	b^3	a	ab	b	a^3	e	$b^2 = a^2$

证明:

(a) 八阶 K 群的元素是 $e, a, b, a^2 = b^2, a^3, b^3, ab$ 和 ba . 由 a 和 b , 利用生成关系, 可得下列元素:

两两相乘: ab, ba

各自平方: $a^2 = b^2$

各自三次方: a^3, b^3

各自四次方: $a^4 = b^4 = e$

各自五次方: $a^5 = a, b^5 = b$, 与 a, b 重复

又 $abba = ab^2a = a^4 = e$

$baab = ba^2b = b^4 = e$

由等式 $aba = b$, 两边右乘 a , 得

$$aba^2 = ba$$

由于 $a^2 \cong e$, 故

$$ab \cong ba$$

由不等式 $a^2 \cong ab$, 两边左乘 a , 得

$$a^3 \cong a^2b = b^3$$

即

$$a^3 \cong b^3$$

综上所述, K 群的元素为 $e, a, b, a^2, b^2, a^3, b^3, ab$ 和 ba 共八个.

(b) 几个派生的关系式; 利用 $a^2 \cong b^2$, 得

$$a^2b = ba^2 = b^3$$

$$ab^2 = b^2a = a^3$$

利用 $aba = b, a^4 = e$ 以及上二式, 得

$$ab^3 = a^3b = a^4ba = ba$$

$$b^3a = ba^3 = aba^4 = ab$$

有了生成元, 生成关系以及上述几个派生的关系式, 就可排出八阶群 K 的乘法表.

(2) 证明 K 群与 S_8 中以 $(1\ 2\ 3\ 4)(5\ 6\ 7\ 8), (1\ 5\ 3\ 7)(2\ 8\ 4\ 6)$ 为生成元得出的置换子群同构.

设

$$a \equiv (1\ 2\ 3\ 4)(5\ 6\ 7\ 8) = (5\ 6\ 7\ 8)(1\ 2\ 3\ 4)$$

$$b \equiv (1\ 5\ 3\ 7)(2\ 8\ 4\ 6) = (2\ 8\ 4\ 6)(1\ 5\ 3\ 7)$$

则

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad a^4 &= b^4 = [(1\ 2\ 3\ 4)(5\ 6\ 7\ 8)]^4 \\ &= [(1\ 5\ 3\ 7)(2\ 8\ 4\ 6)]^4 \\ &= (1\ 2\ 3\ 4)^4(5\ 6\ 7\ 8)^4 = (1\ 5\ 3\ 7)^4(2\ 8\ 4\ 6)^4 \\ &= e \end{aligned}$$

因为 $(1\ 2 \cdots n)^n = e$ (本题中 $n = 4$)

$$\text{(b)} \quad a^2 = [(1\ 2\ 3\ 4)(5\ 6\ 7\ 8)]^2 = (1\ 3)(2\ 4)(5\ 7)(6\ 8)$$

$$b^2 = [(1537)(2846)]^2 = (13)(24)(57)(68)$$

故

$$a^2 = b^2$$

$$\begin{aligned} (c) \quad aba &= [(1234)(5678)][(1537)(2846)] \\ &\quad \times [(1234)(5678)] \\ &= [(1537)(2846)] = b \end{aligned}$$

由(a), (b)和(c)可以看出与 K 群有相同的生成元与生成关系, 故两者同构.

例 11. 利用 Lagrange 定理, 找出九阶和十阶群所有可能的结构.

解:

(1) 九阶群

群元素的级必为 9, 3, 1 三种.

(a) 若有一个 9 级元素, 则为 C_9 循环群.

(b) 若无 9 级元素, 只有 3 级和 1 级元素. 设生成元为 a, b ,

则有

$$\begin{aligned} a^3 &= e, & a^2 &= a^{-1} \\ b^3 &= e, & b^2 &= b^{-1} \end{aligned}$$

根据封闭性, 至少还有元素

$$ab, ba, a^2b, b^2a, ab^2, b^2a, a^2b, ba^2$$

其中必有重复的, 因为这里八个再加上 a, b, a^2, b^2, e 共十三个, 超过九个了.

若假定 $ab = ba$, 则

$$\begin{aligned} a^2b^2 &= aabb = abab = baab = baba \\ &= bbba = b^2a^2 \\ \Leftrightarrow ab^2 &= b^2a \end{aligned}$$

$$(3) \quad a^2b = ba^2, \quad ab^2 = b^2a$$

于是现在的九阶群 G_9 为

$$\begin{aligned} G_9 &= \{e = a^3 = b^3, a, a^2, b, b^2, ab = ba, a^2b^2 = b^2a^2, \\ &\quad (8) \quad a^2b = ba^2, ab^2 = b^2a\} \end{aligned}$$

这 G_9 群有两个子群

$$C_3 = \{e = a^3, a, a^2\}$$

$$C'_3 = \{e = b^3, b, b^2\}$$

群 G_9 与子群 C_3 和 C'_3 之间满足下列关系:

(a) C_3 与 C'_3 之间任何元素可对易.

(b) G_9 群中任何元素都可表示为子群 C_3 和 C'_3 中两个元素之积, 即

$$G_9 = C_3 \otimes C'_3$$

若再假定另一种生成关系 $ab = ba^2$, 则

$$(ab)^2 = abab = ba^2b = b^2$$

$$(ab)^3 = abb^2 = ab^3 = a$$

$$(ab)^9 = a^3 = e$$

最后一个等式表明 (ab) 是 9 级元素, 这与假设矛盾. 同理, 可证明, 若假定有其它生成关系, 也会导致与假设矛盾. 故九阶群只有如上所述的两种结构 C_3 和 $G_9 = C_3 \otimes C'_3$.

(2) 十阶群

(a) 设有一个 10 级元素 a , 则构成 C_{10} 循环群.

(b) 没有 10 级元素, 只有 5, 2, 1 级元素. 设生成元为 a 和 b , 则有子群

$$C_5 = \{e = a^5, a, a^2, a^3, a^4\}$$

$$C_2 = \{e = b^2, b\}$$

此外, 还至少有

$ab, ba, a^2b, ba^2, a^3b, ba^3, a^4b, ba^4$. 假定 $ab = ba^4$, 则

$$a^2b = ba^3, a^3b = ba^2, a^4b = ba$$

$$(ab)^2 = abab = ba^4ba^4 = b^2a^2 = e$$

$$(ba)^2 = (ba^2)^2 = (ba^3)^2 = (ba^4)^2 = e$$

由此可构成群

$$D_{10} = \{a^5 = b^2 = e, a, a^2, a^3, a^4, b, ab = ba^4,$$

$$a^2b = ba^3, a^3b = ba^2, a^4b = ba\}$$

若再假定其它的生成关系, 都会出现与假设矛盾, 如设 $ab =$

ba , 就会出现 $(ab)^{10} = e$, 即 10 级元素 (ab) , 与假设矛盾.

故十阶群只有 C_{10} 和 D_5 两种结构.

12. 给定群 G 的一个子群, 如何找出与它共轭的子群? 如何找出包含它的正规子群? 为什么共轭子群类不一定构成子群? 如果它构成子群就一定是正规子群? 举置换群 S_4 为例加以说明.

解: (1) 给定群的一个子群 G' , 与 G' 中各元素共轭的元素构成的子群为共轭子群 G''

$$G'' = gG'g^{-1}$$

例如 S_4 中 $\{e, (12)(34)\}$ 构成子群 G_1 , 与 $(12)(34)$ 共轭的元素为 $(13)(24)$ 和 $(14)(23)$. 所以 $G_2 = \{e, (13)(24)\}$ 和 $G_3 = \{e, (14)(23)\}$ 是 G_1 的共轭子群. 对于置换群比较好找, 相同循环结构的元素是共轭元素.

(2) 若所有共轭元素包含在一个子群内, 换句话说, 子群 G 与它的所有共轭子群重合, 即 $gG'g^{-1} = G'$, 则 G' 为正规子群. 例如 S_4 中 $\{e, (12)(34), (13)(24), (14)(23)\}$ 构成一个四阶子群, 它是正规子群. 正规子群的一个特点是, 或者包含某一类全部元素, 或者完全不包含某一类元素. 所以, 用包含给定子群 G' 的生成元的共轭元素类为生成元系作出的子群即为包含 G' 的正规子群.

(3) 共轭子群全体组成共轭子群类. 共轭子群类不一定构成一个子群, 因为可能不满足封闭性条件. 如 S_4 中的 $\{e, (12)(34)\}$ 是一个子群 G' , 与它共轭的子群有

$$\{e, (13)(24)\}, \{e, (14)(23)\}, \{e, (23)(14)\}, \\ \{e, (24)(13)\}, \{e, (34)(12)\}$$

其全体集合不构成子群, 因没有封闭性, 如

$$[(12)(34)][(13)(24)] = (132)(4)$$

但是也有可以构成子群的例子, 如 $\{(12)(34), e\}$, $\{(13)(24), e\}$, $\{(14)(23), e\}$ 全体构成子群 $\{(12)(34), (13)(24), (14)(23), e\}$. 并且是正规子群. 实际上, 如果共轭子群类构成一个子群, 那一定是正规子群, 因为其中任何一个元素的共轭元素

E A B C D F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X

E	A	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X
E	A	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X
A	B	E	A	F	C	D	X	P	L	O	N	J	K	I	H	U	S	Q	T	S	P	H	M
B	C	F	A	E	B	A	O	U	R	G	P	T	X	G	U	V	W	J	K	M	V	Q	S
C	D	C	F	A	E	J	I	H	X	R	H	S	Q	R	P	M	N	O	V	L	A	T	Q
D	F	G	A	E	I	E	J	F	G	H	C	P	Q	R	O	M	N	O	W	L	A	S	J
F	G	H	T	X	V	L	J	F	G	H	S	D	R	P	Q	M	N	O	L	A	W	T	K
G	H	I	W	K	S	U	G	H	F	J	V	A	N	O	M	R	Q	X	D	F	C	U	B
H	I	J	L	V	X	T	H	F	E	I	B	W	O	M	N	Q	P	H	D	F	C	U	B
I	J	K	I	W	G	S	U	C	R	A	E	M	L	V	J	T	X	C	U	D	F	C	U
J	K	L	V	J	T	H	X	P	D	N	V	K	E	A	W	U	S	H	D	F	C	U	B
K	L	M	O	M	R	Q	P	D	S	X	B	K	E	I	W	K	V	L	U	S	H	D	F
L	M	N	O	M	R	Q	P	D	S	X	B	K	E	I	W	K	V	L	U	S	H	D	F
M	N	O	M	R	Q	P	D	S	X	B	K	E	I	W	K	V	L	U	S	H	D	F	C
N	O	M	R	Q	P	D	S	X	B	K	E	I	W	K	V	L	U	S	H	D	F	C	U
O	P	Q	R	P	Q	M	O	N	M	A	V	B	K	E	I	W	K	V	L	U	S	H	D
P	Q	R	P	Q	M	O	N	M	A	V	B	K	E	I	W	K	V	L	U	S	H	D	F
Q	R	R	P	Q	M	O	N	M	A	V	B	K	E	I	W	K	V	L	U	S	H	D	F
R	S	T	X	H	L	J	V	M	A	V	M	W	C	F	D	E	A	B	V	L	U	S	H
S	T	U	S	G	U	I	K	O	A	V	M	W	C	F	D	E	A	B	V	L	U	S	H
T	U	V	J	L	H	X	T	S	Q	T	M	V	O	J	B	E	A	B	V	L	U	S	H
U	V	W	K	I	U	G	S	Q	T	M	V	O	J	B	E	A	B	V	L	U	S	H	M
V	W	X	H	T	J	V	L	R	N	D	P	F	Q	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
W	X	H	T	J	V	L	R	N	D	P	F	Q	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V
X	E	A	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W



都包含在这个子群内。

13. 作出置换群 S_4 的乘法表, 找出它的全部子群、共轭元素类、共轭子群类、正规子群和它的陪集以及商群。

解: S_4 的乘法表如上页表: 其中各字母的含义如下:

$E: (1)(2)(3)(4)$ $A: (2\ 4\ 3)(1)$ $B: (2\ 3\ 4)(1)$ $C: (3\ 4)(1)(2)$
 $D: (2\ 4)(1)(3)$ $F: (2\ 3)(1)(4)$ $G: (1\ 2)(3)(4)$ $H: (1\ 3)(2)(4)$
 $I: (1\ 2\ 3)(4)$ $J: (1\ 3\ 2)(4)$ $K: (1\ 2)(3\ 4)$ $L: (1\ 3)(2\ 4)$
 $M: (1\ 4)(2\ 3)$ $N: (1\ 4\ 2)(3)$ $O: (1\ 4\ 3)(2)$ $P: (1\ 4\ 2\ 3)$
 $Q: (1\ 4)(2)(3)$ $R: (1\ 4\ 3\ 2)$ $S: (1\ 2\ 3\ 4)$ $T: (1\ 3\ 2\ 4)$
 $U: (1\ 2\ 4\ 3)$ $V: (1\ 3\ 4)(2)$ $W: (1\ 2\ 4)(3)$ $X: (1\ 3\ 4\ 2)$

根据循环的结构, 可知 S_4 群各元素分类如下:

$K_1: (E); (1^4); g_1 = 1$

$K_2: (C, D, F, G, H, Q); (1^2\ 2); g_2 = 6$

$K_3: (K, L, M); (2^2); g_3 = 3$

$K_4: (A, B, I, J, N, O, V, W); (3\ 1); g_4 = 8$

$K_5: (P, R, S, T, U, X); (4); g_5 = 6$

根据 Lagrange 定理, S_4 群有 2, 3, 4, 6, 8, 12 阶真子群。为了找出它的所有子群, 先找出其中所有的循环子群。根据乘法表, 很容易做到这点, 然后, 以任意两个循环子群的生成元为生成元系造出新的子群, 其中部分是真子群, 部份是群 S_4 本身。因为 S_4 只有两个生成元, 这样就可以穷尽 S_4 的子群了。具体来说, S_4 包含以下真子群:

$G_1: (1) (E, K); (E, L); (E, M)$

(2) $(E, C); (E, D); (E, F); (E, G); (E, H);$
 (E, Q)

$G_2: (E, A, B); (E, I, J); (E, N, W); (E, O, V)$

$G_3: (1) (E, S, L, R); (E, P, K, T); (E, U, M, X)$

(2) $(E, K, C, G); (E, L, D, H); (E, M, F, Q)$

(3) (E, K, L, M)

$G_4: (E, A, B, C, D, F); (E, I, J, G, H, F)$

$G_5: (E, S, L, R, K, H, M, D)$

(E, P, K, T, L, C, M, G)

(E, U, M, X, K, L, F, Q)

$G_{12}: (E, A, B, I, J, N, W, O, V, K, L, M)$

上式中已将共轭子群类分项列出。根据子群元素循环结构的特点，容易看出只有 $G_4(3)$ 和 G_{12} 是正规子群。不难找出它们的陪集。显然 $G_4(3)$ 有一个六阶商群， G_{12} 有一个二阶商群。

注意到 S_4 与 T_8 或 O 群同构，这个题就比较容易做（参看 15 和 16 题）。

14. 根据 D_4 群的生成元和生成关系，作出它的乘法表，找出共轭子群类和正规子群。

解： D_4 群为 $\{E, C_4, C_4^2 = C_2, C_4^3, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_2^{(4)}\}$ 生成元为 C_4, C_2 。生成关系为 $C_4^4 = C_2^2 = E, (C_4 C_2)^2 = E$ 。 C_2 指 $C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}$ 或 $C_2^{(4)}$ 。由此可得 $C_2^{(1)} C_4 = C_4^3, C_2^{(1)} C_2 = C_2^{(3)}, C_2^{(1)} C_4^3 = C_2^{(2)}$ 。故可得乘法表如下：

	E	C_4	C_2	C_4^3	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(4)}$
E	E	C_4	C_2	C_4^3	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(4)}$
C_4	C_4	C_2	C_4^3	E	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(4)}$	$C_2^{(1)}$
C_2	C_2	C_4^3	E	C_4	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(4)}$	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$
C_4^3	C_4^3	E	C_4	C_2	$C_2^{(4)}$	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$
$C_2^{(1)}$	$C_2^{(1)}$	C_4^3	$C_2^{(3)}$	C_4^2	E	C_4	C_2	C_4
$C_2^{(2)}$	$C_2^{(2)}$	C_4^2	C_4	C_4^3	C_4	E	C_4^3	C_2
$C_2^{(3)}$	$C_2^{(3)}$	C_4^2	C_4^3	C_4	C_2	C_4	E	C_4^3
$C_2^{(4)}$	$C_2^{(4)}$	C_4^2	C_4	C_4^3	C_4^3	C_2	C_4	E

共轭子群类为

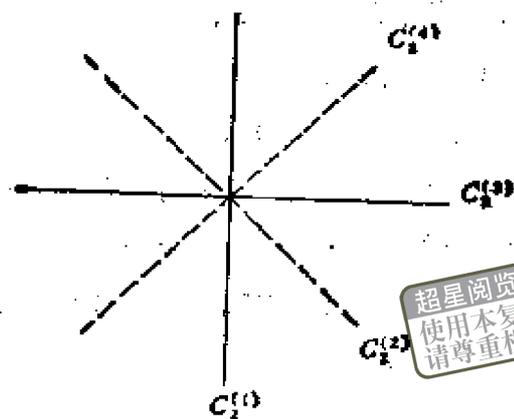
(1) $\{E, C_2^{(1)}\}, \{E, C_2^{(3)}\}$

(2) $\{E, C_2^{(2)}\}, \{E, C_2^{(4)}\}$

(3) $\{E, C_2\}$

(4) $\{E, C_4, C_4^3, C_2\}$

正规子群为



超星浏览器提醒您：
使用本复制品，
请尊重相关知识产权！

- (1) $\{E, C_2\}$
- (2) $\{E, C_4, C_2, C_2^3\}$

15. 根据 T_d 群的生成元和生成关系，证明它与置换群 S_4 同构。

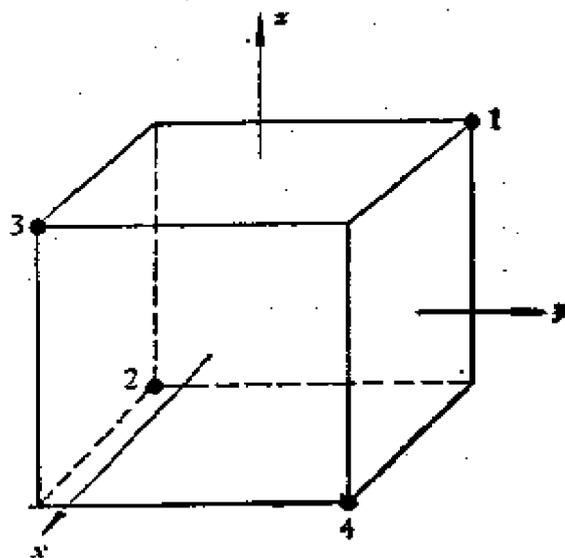
解： T_d 群的生成元为

$$C_3^{xyz}, \bar{S}_4 = \bar{S}_4^3$$

生成关系为

$$C_3^3 = \bar{S}_4^4 = E$$

$$(C_3 \bar{S}_4)^2 = E$$



T_d 群总共有 24 个元素，分成五类：

$$E, 3C_2, 8C_3, 6\sigma, 6S_4$$

S_4 置换群总共也有 $4! = 24$ 个元素,按循环结构也可分成五类,与上行依次对应:

$$E, 3(2^2), 8(3,1), 6(2,1), 6(4)$$

两者并有相同的生成元和生成关系,由图可知

$$C_3^{xyz} \sim (134)(2), \quad \bar{S}_4 \sim (1432)$$

下表列出 T_d 群各元素与 S_4 群各元素的对应关系及部分乘法关系

	$E \sim (1)(2)(3)(4)$	$C_2^x \sim (12)(34)$	$C_2^y \sim (14)(23)$
\bar{S}_4 ⋮	$\bar{S}_4 \sim (1432)$	$\sigma^{xy} \sim (24)(1)(3)$	$\sigma^{yz} \sim (13)(2)(4)$
	$C_3^x \sim (13)(24)$	$C_3^{\bar{y}z} \sim (123)(4)$	$\bar{C}_3^{\bar{y}z} \sim (132)(4)$
\bar{S}_4 ⋮	$\bar{S}_4 \sim (1234)$	$\sigma^{yz} \sim (34)(1)(2)$	$\bar{S}_4 \sim (1243)$
	$\bar{C}_3^{\bar{y}z} \sim (124)(3)$	$C_3^{\bar{y}z} \sim (142)(3)$	$C_3^{\bar{y}z} \sim (134)(2)$
\bar{S}_4 ⋮	$\sigma^{zx} \sim (23)(1)(4)$	$\bar{S}_4 \sim (1324)$	$\sigma^{yz} \sim (12)(3)(4)$
	$\bar{C}_3^{\bar{y}z} \sim (143)(2)$	$\bar{C}_3^{\bar{y}z} \sim (234)(1)$	$C_3^{\bar{y}z} \sim (243)(1)$
\bar{S}_4 ⋮	$\bar{S}_4 \sim (1342)$	$\sigma^{zx} \sim (14)(2)(3)$	$\bar{S}_4 \sim (1423)$

16. 找出 D_{2d} , O_h 群的全部子群并指出哪些子群相互共轭, 哪些子群自轭。

解: 对称操作群有以下特点:

- (1) 与每个对称元素对应, 有一个循环子群。
- (2) 与每组生成对称元素对应, 有一个子群。
- (3) 与共轭对称元素类对应的子群为共轭子群类。
- (4) 包括完整的共轭对称元素系的子群为正规子群。

(5) 点对称操作群最多只有三个生成元。注意以上各点, 就容易根据对称元素找出相应群的子群来。对于 D_{2d} 和 O_h , 具体

结果如下:

(a) D_{3d} 群的子群

对称元素	对应的子群
一个 C_3 轴 三个 C_2 轴 三个 σ_d 镜面 一个对称中心 一个 S_6 轴 一个 C_3 轴 3 个 C_2 轴 一个 C_2 轴 3 个 σ_d 镜面	一个 C_3 群 三个 C_2 群 三个 C_2 群 一个 C_1 群 一个 S_6 群 一个 D_3 群 一个 C_{3v} 群

上表中共轭子群写在同一行。显然 $C_3, C_1, S_6, D_3, C_{3v}$ 为正规子群(自轭子群)。

(b) O_h 群的子群

对称元素	对应的子群
三个 C_4 轴	三个 C_4 群
三个 C_2 轴	三个 C_2 群
六个 C_2' 轴	六个 C_2 群
四个 C_3 轴	四个 C_3 群
三个 σ_h 镜面	三个 C_i 群
六个 σ_v 镜面	六个 C_i 群
一个对称中心 I	一个 C_i 群
三组 ($C_4, 2C_2, 2C_2'$)	三个 D_2 群
四组 ($C_3, 3C_2'$)	四个 D_3 群
三组 ($C_2, 2C_2'$)	三个 D_2 群
一组 ($3C_2$)	一个 D_2 群
一组 ($4C_3, 3C_2$)	一个 T 群
一组 ($4C_3, 3C_2, 6C_2'$)	一个 O 群
三组 ($C_4, 2\sigma_v, 2\sigma_h$)	三个 C_{2v} 群
四组 ($C_3, 3\sigma_v$)	四个 C_{3v} 群
三组 ($C_2, 2\sigma_h$)	三个 C_{2h} 群
三组 ($C_2, 2\sigma_v$)	三个 C_{2v} 群
六组 (C_2, σ_v, σ_h)	六个 C_{2v} 群

(续表)

对称元素	对应的子群
三组 (C_4, σ_h)	三个 C_{4h} 群
三组 (C_2, σ_h)	三个 C_{2h} 群
六组 (C_2, σ_v)	六个 C_{2v} 群
三组 ($C_4, 2C_2, 2C_2', \sigma_h$)	三个 D_{4h} 群
三组 ($C_2, 2C_2', \sigma_h$)	三个 D_{2h} 群
一组 ($C_2, 2C_2', \sigma_h$)	一个 D_{2h} 群
三组 (C_4, I)	三个 S_8 群
四组 (C_2, I)	四个 S_6 群
三组 ($S_4, 2C_2$)	三个 D_{2d} 群
三组 ($S_6, 2C_2$)	三个 D_{3d} 群
四组 ($S_6, 3C_2$)	四个 D_{3d} 群
一组 ($3S_4, 4C_3$)	一个 T_d 群
一组 ($4C_3, 3C_2, I$)	一个 T_h 群

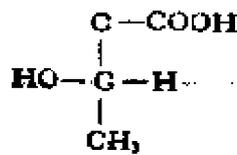
σ_h 指通过两个四重轴的镜面, σ_v 指只通过一个四重轴的镜面, C_2 指 C_2' , 而 C_2' 指其余六个二重轴, 列出的对称元素不一定是对应于群的全部对称元素或生成对称元素系。

上表中每行为一共轭子群类, 显然 C_1, T, O, T_d, T_h 和一个 D_2 , 一个 D_{2h} 为不变子群(正规子群)。

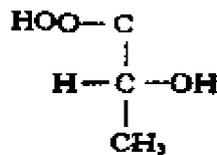
17. 一个分子具有旋光性能的条件是它不能与自身的镜像重合(例如人的左手或右手)。试证明: 分子具有旋光性的必要条件是它所属的点群中不包含第二类操作。根据酒石酸和乳糖的分子结构判断, 它们有无旋光性能?

解: 若分子存在对称镜面, 显然它能与自身的镜像重合。分子不存在对称镜面但存在其它第二类对称操作表明, 通过某个镜面产生的分子的镜像, 虽不能直接与该分子重合, 但旋转一定角度后就能重合。这种分子不具有旋光性。分子具有旋光性, 表明它所属的点群中不包含第二类操作。

乳酸有两种空间结构不同的分子:



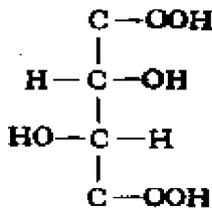
(右旋乳酸)



(左旋乳酸)

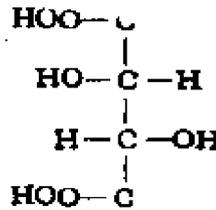
它们都不具有对称面,有旋光性。

酒石酸有三种空间结构不同的分子:



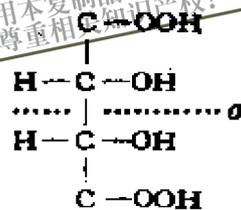
(右旋)

I



(左旋)

II



(内消旋)

III

I 和 II 没有对称镜面为旋光体, III 有一个对称镜面, 没有旋光性。

18. 从下列点群中补充或减少指定的对称元素将得到什么点群? (1) C_3 加 I , (2) C_3 加 S_6 , (3) C_{3v} 加 σ_h , (4) C_{3v} 加 I , (5) S_6 加 I , (6) D_{3d} 减 S_6 , (7) S_6 减 I , (8) T_d 加 I 。

解:

(1) C_3 加 I , $I = S_2 = C_2\sigma$, C_3 与 I 组合得 S_6 , 故 C_3 群中添
加 I 后有 C_3, I 两个对称元素, 得到 S_6 群。

(2) C_3 加 S_6 , C_3 是 S_6 的子群, 故得 S_6 群。

(3) C_{3v} 加 σ_h 得 D_{3h} 群。

C_{3v}	E	C_3	C_2	C_2	C_2	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(4)}$	$\sigma^{(5)}$
$C_{3v}\sigma_h$	σ_h	S_6	S_6^5	S_6^5	S_6^5	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(4)}$	$C_2^{(5)}$

(4) C_{3v} 加 I 得 D_{3d} 群。

C_{3v}	E	C_3	C_2	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$
$C_{3v}I$	I	S_6^5	S_6	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$

(5) S_6 加 I 得 C_{6h} 群。

S_6	E	S_6	C_2	S_6^5
S_6^5	I	C_2^5	σ_h	C_6

(6) D_{3d} 减 S_6 , 由下表可知 C_{3v} 加 S_6 得 D_{3d} 群, 故 D_{3d} 减 S_6 得 C_{3v} 群。

提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

C_{3v}	E	C_2	C_3	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$
$C_{3v}S_6$	S_6	I	S_6^5	$C_3^{(1)}$	$C_3^{(2)}$	$C_3^{(3)}$

还可以从下表知 C_3 加 S_6 得 D_{3d} 群, 故 D_{3d} 减 S_6 还可得 D_3 群。

D_3	E	C_2	C_3	$C_3^{(1)}$	$C_3^{(2)}$	$C_3^{(3)}$
D_3S_6	S_6	I	S_6^5	$\sigma_1^{(1)}$	$\sigma_1^{(2)}$	$\sigma_1^{(3)}$

(7) S_6 减 I , 从本题(1)已知 C_3 加 I 得 S_6 群, 故 S_6 减 I 得 C_3 群。

(8) T_d 加 I , T_d 群为正四面体群, 正四面体加 I , 则得立方体, 立方体与正八面体同属 O_h 群。

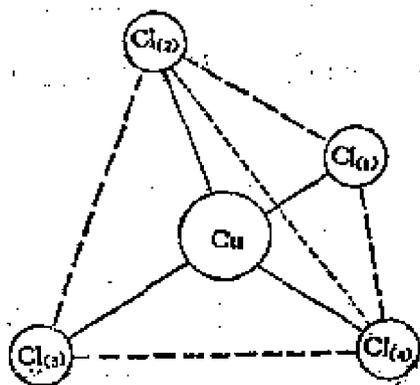
19. 假定 CuCl_4^{2-} 原来属 T_d 点群, 四个 Cl 原子的标号见 20 题图 (a), 当出现以下情况时, 它所属的点群如何变化: (1) $\text{Cu}-\text{Cl}_{(1)}$ 键长缩短, (2) 键长 $\text{Cu}-\text{Cl}_{(1)}$ 和键长 $\text{Cu}-\text{Cl}_{(2)}$ 缩短同样长度, (3) 键长 $\text{Cu}-\text{Cl}_{(1)}$ 和键长 $\text{Cu}-\text{Cl}_{(2)}$ 缩短不同长度, (4) $\text{Cl}_{(1)}-\text{Cl}_{(2)}$ 距离缩短, (5) $\text{Cl}_{(1)}-\text{Cl}_{(2)}$ 和 $\text{Cl}_{(3)}-\text{Cl}_{(4)}$ 间距离缩短相同长度。

解: 可能存在的最高对称性点群为:

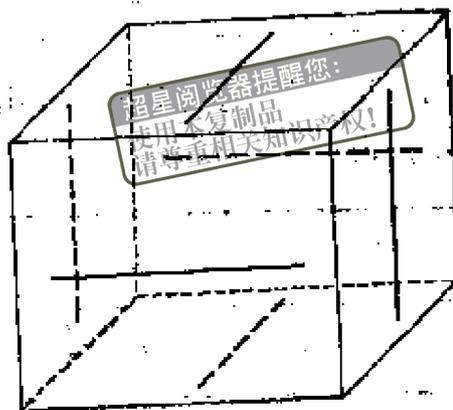
(1) C_{3v} ; (2) C_{2v} ; (3) C_s ; (4) C_{2v} ; (5) D_{2d} 。

20. 一个立方体, 如果把互相错开的顶角都锯掉同样的一个小

三棱锥体，得到的多面体属哪个点群？如果在它的每个面上如图(b)所示刻上沟槽，它将属于哪个点群？如果这些沟槽都以表面的外向法线为轴旋转 θ 角 ($0 < \theta < \pi/4$)，将得到哪个点群？如果 $\theta = 45^\circ$ 呢？



(a) CuCl_4



(b) 立方体

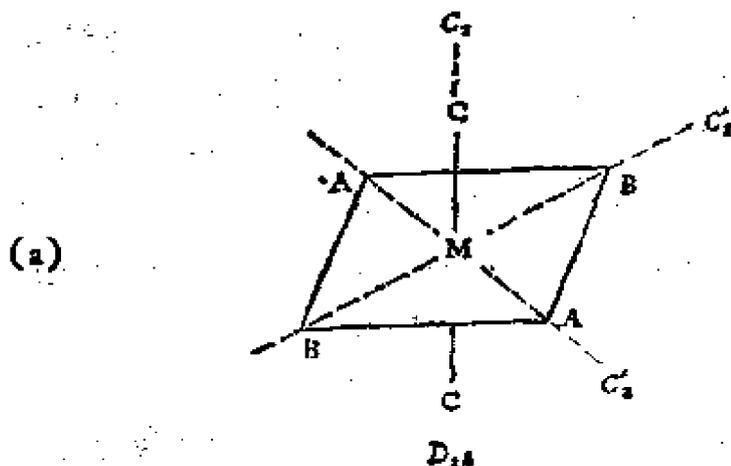
解：(1) 立方体为 O_h 群，去掉错开的顶角就少了 I 对称性，故为 T_d 群。这可参考上面 18 题中的(8)小题。

(2) 每边开一槽就少了 C_4 对称性，故为 T_h 群。

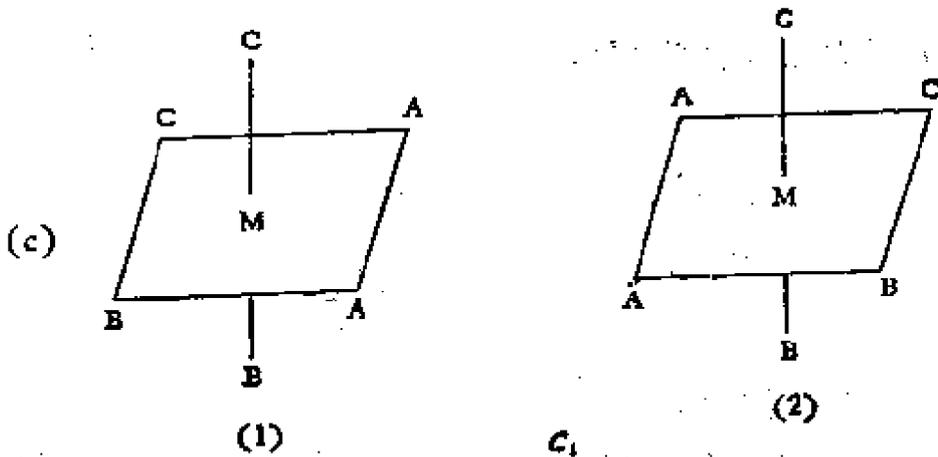
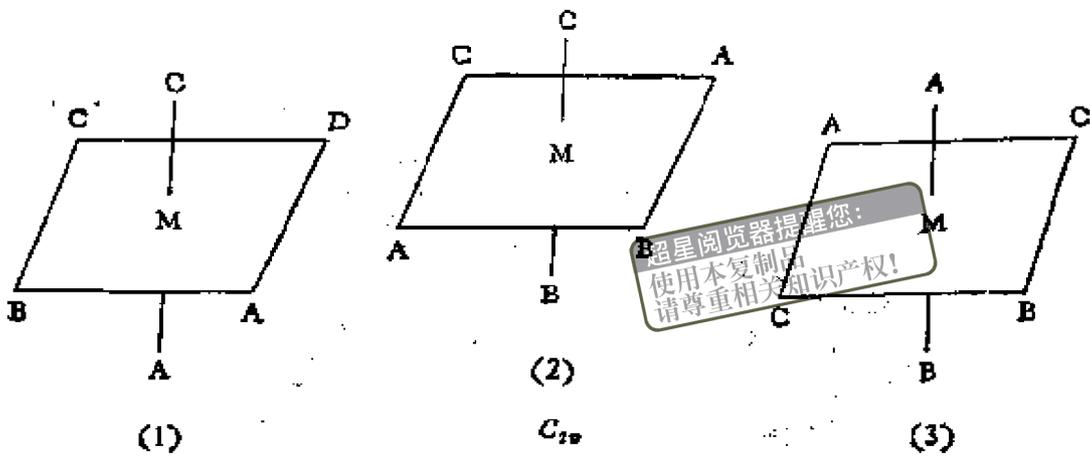
(3) $0 < \theta < 45^\circ$ ，在 T_h 群中去掉了 I 对称性，故为 T 群。

(4) $\theta = 45^\circ$ ， T 群中增加了通过一个二重轴、平分另两个二重轴的夹角的镜面，故为 T_d 群。

21. 画出 $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$ 型八面体络合物的所有几何异构体构型，并指出各种构型所属点群，如果将两个 A 原子换成一个对称的双螯配位体，情况将如何变化？



(b)



若将两个A原子换成一个对称双螯配位体, 结果将是 D_{2h} 以及 C_{2v} 中的(2)不存在.

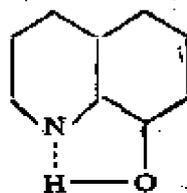
22. 确定以下分子所属点群.

解: 各分子平衡构型所属对称性点群如下:

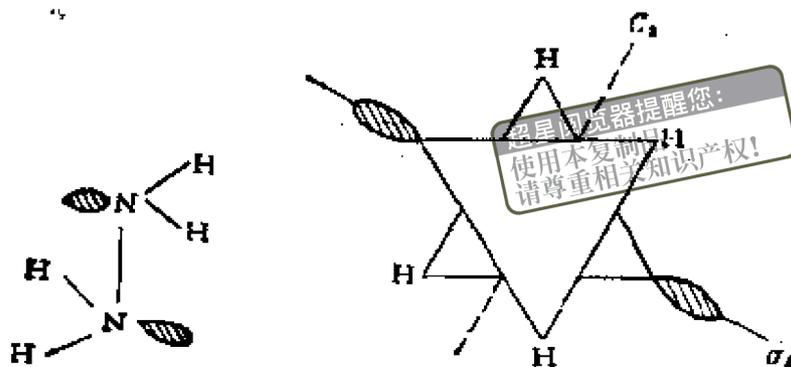
(1) 1,3-二氯代丙二烯 $\text{HClC}=\text{C}=\text{CClH}$, C_2 群

(2) 乙二醇 $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, C_{2h} 群

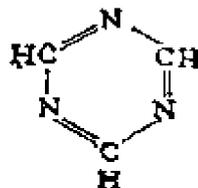
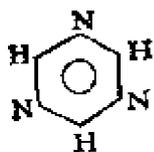
(3) β -羟基喹啉 $C_{1h} = C_s$ 群



(4) 胼 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, C_{2h} 群



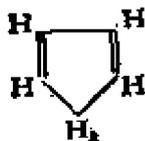
(5) 对称三氮杂苯, D_{3h}



(6) 对称三氯代苯: D_{3h}

(7) 六氯代苯 (相邻的 C-Cl 键上下交错地偏离苯环平面 12°); D_{3d}

(8) 环戊二烯: C_{2v}

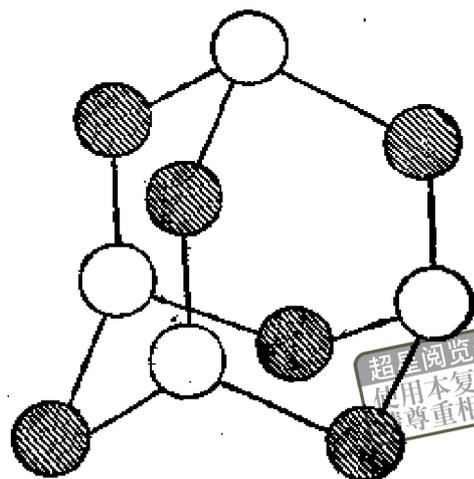


(9) 环丁烷 C_4H_8 , D_{2d} (四个碳原子不在同一平面内).

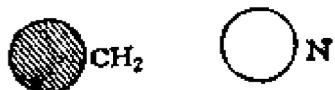
(10) 六氯乙烷 C_2Cl_6 , D_{3d}

(11) $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ (共用一个表面的两个正八面体), D_{3h} .

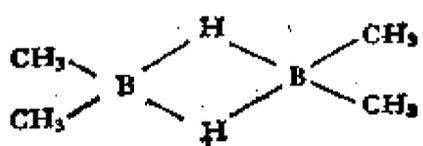
(12) 六次甲基四胺, T_d



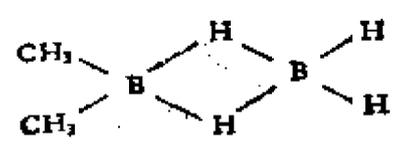
超星阅读器提醒您：
 使用本复制品
 请尊重相关知识产权！



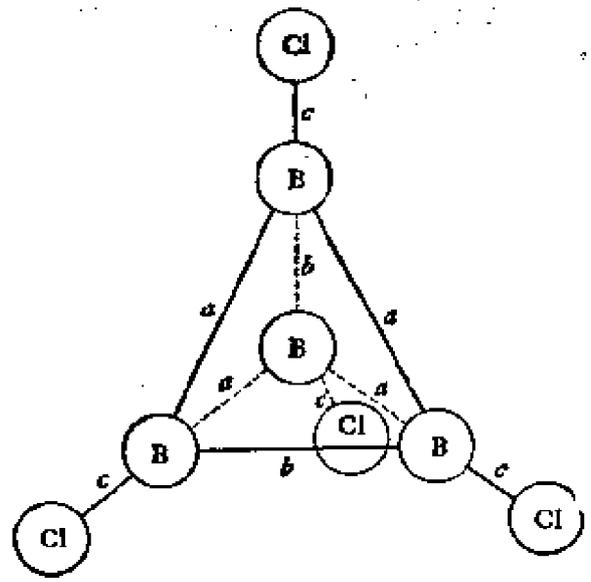
(13) 四甲基二硼烷, D_{2d}



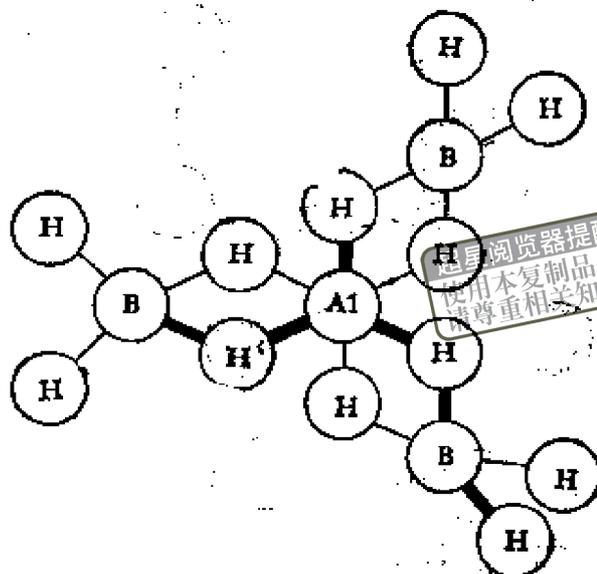
(14) 1,1-二甲基硼烷, C_{2v}



(15) B_4Cl_4 , D_{2d} [比较 19 题(5)]



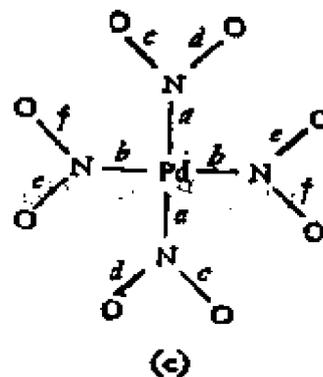
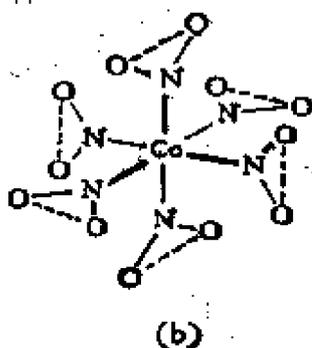
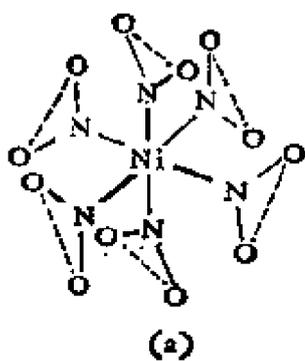
(16) $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, D_3 或 D_{3h}



(17) $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$ [图 (a)], S_6

(18) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ [图 (b)], T_h (比较 20 题)

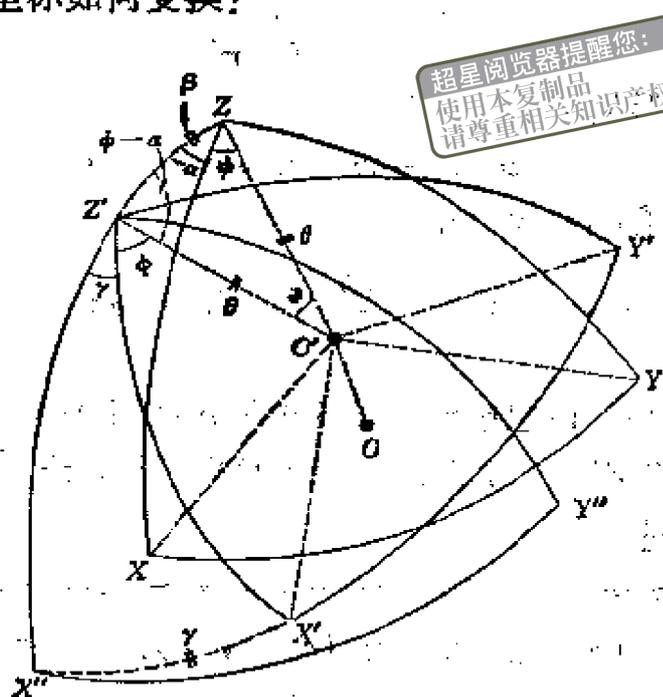
(19) $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$ [图 (c)], C_i



第八章 群表示理论

1. 设物体通过绕原点与 (x_0, y_0, z_0) 的直线旋转 α 角, 物体上任意一点的坐标如何变换?

解:



设物体旋转轴 $\overline{OO'}$ 通过原点和 (x_0, y_0, z_0) 的连线, 转过 ω 角. 结果使固定在物体上的坐标系从 $OXYZ$ 转到 $OX'Y'Z'$. 先考虑 $x_0 > 0, y_0 > 0, z_0 > 0$ 的情况. 找出这个转动的 Euler 角 (α, β, γ) , 即知道物体上任意一点的坐标如何变换.

以 O 为球心作单位球面, 与 $\overline{OO'}$, $OXYZ$ 和 $OX'Y'Z'$ 交于 O', X, Y, Z 和 X', Y', Z' 各点, 各点用大圆 (通过球心的平面在球面上切出的圆弧) 连接起来, 如图所示. 因为是直角坐标系, 球面三角形 $\triangle XYZ$ 和 $\triangle X'Y'Z'$ 各边长都是 $\frac{\pi}{2}$, 内角也都是 $\frac{\pi}{2}$. 由于坐标系绕 $\overline{OO'}$ 刚性旋转, O' 与 X, Y, Z 的关系恒

等于 O' 与 X', Y', Z' 的关系.

因 $\theta = \widehat{O'Z}$ 是对着 OZ 和 $\overline{OO'}$ 的夹角的圆弧, 故

$$\cos \theta = \frac{z_0}{\sqrt{x_0^2 + y_0^2 + z_0^2}} \quad \left(\theta < \frac{\pi}{2} \right) \quad (1)$$

角 ϕ 是 $\overline{OO'}$ 的水平角, 故

$$\cos \phi = \frac{x_0}{\sqrt{x_0^2 + y_0^2}} \quad (2)$$

由球面三角形的余弦定理得

$$\cos \beta = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos \omega \quad (3)$$

由球面三角形的正弦定理得

$$\sin(\phi - \alpha) = \frac{\sin \theta \sin \omega}{\sin \beta} \quad (\phi - \alpha) < \frac{\pi}{2} \quad (4)$$

为了求得 γ 角, 设想按已求出的 α 和 β 旋转 $OXYZ$, 则 $OXYZ$ 移到 $OX''Y''Z''$. 为了使它转到 $OX'Y'Z'$, 还要绕 OZ' 旋转 γ . 由图可见

$$\gamma = \pi - (\phi - \alpha) - \phi = \pi - (2\phi - \alpha) \quad (5)$$

由 (1)–(5) 式即可求得 (α, β, γ) . 当 z_0 为负时, 可按 $[(-x_0, -y_0, -z_0), -\omega]$ 处理.

2. 上题中, 当 $x_0 = -y_0 = z_0 = 1, \omega = \frac{2\pi}{3}$ 时, 旋转的表示

矩阵是什么? 当坐标作这种变换时, 以下函数如何变换? 作出在各函数空间中的变换矩阵.

(a) $x^2 + y^2 + z^2$

(b) $xf(r), yf(r), zf(r)$

(c) xy, xz, yz

(d) $\sqrt{3}(x^2 - y^2), 2z^2 - x^2 - y^2$

解: $(x, y, z) = (1, -1, 1), \omega = \frac{2\pi}{3}$, 代入上题 (1)–

(5) 式, 得

$$\cos \theta = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad \cos \phi = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \phi = \frac{7}{4}\pi$$

$$\cos \beta = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos \omega = \frac{1}{3} - \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} = 0, \quad \beta = \frac{\pi}{2}$$

$$\sin(\phi - \alpha) = \frac{\sin \theta \sin \omega}{\sin \beta} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{\sqrt{2}}{2},$$

$$\phi - \alpha = \frac{\pi}{4}, \quad \alpha = \frac{3}{2}\pi$$

$$\gamma = \pi - \left(\frac{14}{4}\pi - \frac{3}{2}\pi \right)$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

故

$$D(\alpha) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$D(\beta) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$D(\gamma) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

得

$$M = D(\alpha)D(\beta)D(\gamma) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

当坐标作以上变换时，各函数空间中的变换矩阵容易求得如

下：

(a) $\hat{R}[x^2 + y^2 + z^2] = [x^2 + y^2 + z^2][1]$

(b) $\hat{R}[xf(r), yf(r), zf(r)]$

$$= [xf(r), yf(r), zf(r)] \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$(c) \hat{R}[xy, xz, yz] = [xy, xz, yz] \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$(d) \hat{R}[\sqrt{3}(x^2 - y^2), (2z^2 - x^2 - y^2)]$$

$$= [\sqrt{3}(x^2 - y^2), (2z^2 - x^2 - y^2)] \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

3. 可以用以下方式的旋转定义 Euler 角 (α, β, γ) : 坐标系 $OXYZ$ 在空间中固定, 物体先绕 Z 轴旋转 γ , 其次绕 Y 轴旋转 β , 最后绕 Z 轴旋转 α , 证明这一定义与 §8.1-2 中的定义一致。

解: (1) §8.1-2 中的定义为

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \hat{R}''(\gamma)\hat{R}'(\beta)\hat{R}(\alpha) \quad (1)$$

上式表示物体绕任意轴的旋转, 可看成三个按一定方式旋转的乘积。 $\hat{R}(\alpha)$ 是原来坐标系中绕 Z 轴旋转 α 角, $\hat{R}'(\beta)$ 表示在新坐标系中绕 Y 轴旋转 β 角, $\hat{R}''(\gamma)$ 表示在经过二次旋转后的新坐标系中, 绕 Z 轴旋转 γ 角。

(2) 不同旋转之间的变换关系为

$$\hat{R}'(\beta) = \hat{R}(\alpha)\hat{R}(\beta)\hat{R}^{-1}(\alpha) \quad (2)$$

$$\hat{R}'(\gamma) = \hat{R}(\alpha)\hat{R}(\gamma)\hat{R}^{-1}(\alpha) \quad (3)$$

$$\hat{R}''(\gamma) = \hat{R}'(\beta)\hat{R}'(\gamma)\hat{R}'^{-1}(\beta) \quad (4)$$

上面三式表示旋转操作在新老坐标系中的变换关系。将 (4), (3) 和 (2) 式代入 (1) 式, 得

$$\begin{aligned} \hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) &= \hat{R}''(\gamma)\hat{R}'(\beta)\hat{R}(\alpha) \\ &= \hat{R}'(\beta)\hat{R}'(\gamma)\hat{R}'^{-1}(\beta)\hat{R}'(\beta)\hat{R}(\alpha) \\ &= \hat{R}'(\beta)\hat{R}'(\gamma)\hat{R}(\alpha) \end{aligned}$$

$$= \hat{R}(\alpha)\hat{R}(\beta)\hat{R}^{-1}(\alpha)\hat{R}(\alpha)\hat{R}(\gamma)\hat{R}^{-1}(\alpha)\hat{R}(\alpha) \\ = \hat{R}(\alpha)\hat{R}(\beta)\hat{R}(\gamma)$$

4. 试说明: (x, y, z) 作为空间点的坐标和作为函数空间的基矢 (p 轨道), 在对称操作下按不同方式变换.

解: 在讨论变换时, 我们作以下规定, 坐标用列向量, 基矢用

行向量, 若 $\hat{R} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = D(R) \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$, 则

$$\hat{R}[p_x, p_y, p_z] = [p_x, p_y, p_z]D(R)$$

$D(R)$ 的形式虽然一样, 但代表不同的变换关系, 以 \hat{C}_2 为例, (x, y, z) 作为空间一点 P 的坐标, 它的变换矩阵为

$$P(x, y, z) \xrightarrow{\hat{C}_2} P'(x', y', z') \\ \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

x, y, z 作为基矢 (p 轨道) 的变换为

$$[p_x, p_y, p_z] \xrightarrow{\hat{C}_2} [p'_x, p'_y, p'_z] \\ [p'_x, p'_y, p'_z] = [p_x, p_y, p_z] \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

5. 证明算符 ∇^2 对于点对称操作不变.

解: 证明 ∇^2 对于点对称操作不变, 就是证明对称操作 \hat{R} 和 ∇^2 对易, 即满足关系式

$$\hat{R}(\nabla^2 f) = \hat{R}\nabla^2\hat{R}^{-1}\hat{R}f = \nabla^2\hat{R}f, \quad \hat{R}\nabla^2 = \nabla^2\hat{R} \quad (1)$$

设坐标 x_1, x_2, x_3 在 \hat{R} 操作下变为 x'_1, x'_2, x'_3

$$(x_1, x_2, x_3) \xrightarrow{\hat{R}} (x'_1, x'_2, x'_3)$$

$$x'_i = \sum_{j=1}^3 D_{ij}(R)x_j \quad (i=1, 2, 3) \quad (2)$$

$$\sum_{k=1}^3 D_{ik}(R) D_{ik}(R) = \delta_{ii} \quad (i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3) \quad (3)$$

设函数 $f(x_1, x_2, x_3)$ 及 ∇^2 在 \hat{R} 操作下变为

$$\hat{R}[f(x_1, x_2, x_3)] = (\hat{R}f)(x', y', z') = f'(x'_1, x'_2, x'_3) \quad (4)$$

$$\hat{R}\left(\frac{\partial f}{\partial x_k}\right) = \frac{\partial x_1}{\partial x'_k} \frac{\partial f}{\partial x_1} + \frac{\partial x_2}{\partial x'_k} \frac{\partial f}{\partial x_2} + \frac{\partial x_3}{\partial x'_k} \frac{\partial f}{\partial x_3}$$

由(2)式

$$\frac{\partial x_i}{\partial x'_k} = D_{ki}(R)$$

$$\hat{R}\left(\frac{\partial f}{\partial x_k}\right) = \sum_{i=1}^3 D_{ki}(R) \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

同理

$$\hat{R}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_k^2}\right) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 D_{ki}(R) D_{kj}(R) \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right)$$

故

$$\begin{aligned} \hat{R}(\nabla^2 f) &= \hat{R}\left(\sum_{k=1}^3 \frac{\partial^2 f}{\partial x_k^2}\right) \\ &= \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 D_{ki}(R) D_{kj}(R) \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right) \\ &= \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^3 \delta_{ij} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right) \\ &= \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) \\ &= \nabla^2 f \end{aligned}$$

将(4)式代入上式, 得

$$\nabla^2 f' = \nabla^2 \hat{R}f$$

故

$$\hat{R}[\nabla^2 f(x_1, x_2, x_3)] = \nabla^2 \hat{R}f(x_1, x_2, x_3)$$

即

$$\hat{R}\nabla^2 = \nabla^2 \hat{R}$$

6. 角动量算符的三个分量 L_x, L_y, L_z 在 D_3 或 C_{3v} 群的

$$\partial'_s [R_x, R_y, R_z] = [R_x, R_y, R_z] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$\partial'_s z$:

$$\partial''_s x = \frac{1}{2} x - \frac{\sqrt{3}}{2} y$$

$$\partial''_s y = -\frac{\sqrt{3}}{2} x - \frac{1}{2} y$$

$$\partial''_s z = z$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$\partial''_s R_x = \partial'_s (a_x b_x - a_y b_y)$$

$$= \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} a_x - \frac{1}{2} a_y \right) b_x - a_x \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} b_x - \frac{1}{2} b_y \right)$$

$$= -\frac{\sqrt{3}}{2} a_x b_x - \frac{1}{2} a_y b_x + \frac{\sqrt{3}}{2} a_x b_x + \frac{1}{2} a_x b_y$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{2} (a_x b_x - a_x b_x) + \frac{1}{2} (a_x b_y - a_y b_x)$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{2} R_y - \frac{1}{2} R_z$$

$$\partial''_s R_y = \partial'_s (a_x b_x - a_x b_x)$$

$$= a_x \left(\frac{1}{2} b_x - \frac{\sqrt{3}}{2} b_y \right) - b_x \left(\frac{1}{2} a_x - \frac{\sqrt{3}}{2} a_y \right)$$

$$= \frac{1}{2} a_x b_x - \frac{\sqrt{3}}{2} a_x b_y - \frac{1}{2} a_x b_x + \frac{\sqrt{3}}{2} a_y b_x$$

$$= \frac{1}{2} (a_x b_x - a_x b_x) - \frac{\sqrt{3}}{2} (a_x b_y - a_y b_x)$$

$$= \frac{1}{2} R_y + \frac{\sqrt{3}}{2} R_z$$

$$\partial''_s R_z = \partial'_s (a_x b_y - a_y b_x)$$

$$= \left(\frac{1}{2} a_x - \frac{\sqrt{3}}{2} a_y \right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} b_x - \frac{1}{2} b_y \right)$$

$$\begin{aligned}
 & - \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} a_x - \frac{1}{2} a_y \right) \left(\frac{1}{2} b_x - \frac{\sqrt{3}}{2} b_y \right) \\
 & = -a_x b_y + a_y b_x = -R_z
 \end{aligned}$$

$$\hat{\theta}_v''[R_x, R_y, R_z] = [R_x, R_y, R_z] \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

同理, 可得

$$\hat{\theta}_v''[R_x, R_y, R_z] = [R_x, R_y, R_z]$$

$$\times \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{E}[R_x, R_y, R_z] = [R_x, R_y, R_z] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_1[R_x, R_y, R_z] = [R_x, R_y, R_z]$$

$$\times \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_2[R_x, R_y, R_z] = [R_x, R_y, R_z]$$

$$\times \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

得到 C_{3v} 群的六个表示矩阵。

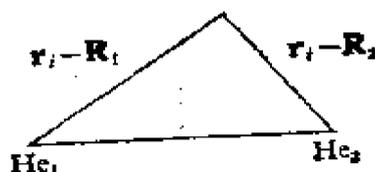
于是得到以 $R_z(L_z)$ 为基的一维不可约表示 A_1 及以 $R_x, R_y(L_x, L_y)$ 为基的二维不可约表示 E , 其特征标如下:

	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
$R_z(L_z)$	1	1	1	1	1	1
$R_x, R_y(L_x, L_y)$	2	-1	-1	0	0	0

7. (a) 证明 He_2^+ 离子的 Hamilton 量对于 $D_{\infty h}$ 的对称操作不变, 如果沿键轴方向存在一个外磁场, 情况有无变化?

(b) 证明水分子处于平衡几何构型时, 其 Hamilton 量与 C_{2v} 点群的对称操作对易。

解: (a)



He_2^+ 属于 $D_{\infty h}$ 群, 具有 $E, C_{\infty}, S_{\infty}, I, C_2, \sigma_h, \sigma_v$ 等对称操作。

He_2^+ 的 Hamilton 为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^3 \left[\frac{2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_1|} + \frac{2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_2|} \right] + \frac{4}{|\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

\hat{H} 在上述对称操作下,

(i) ∇_i^2 不变(见第 5 题)

(ii) 势能函数不变, 因为对称操作不改变粒子间的距离, 只是由 1 位置换成 2 位置而已。所以

$$\hat{R}\hat{H} = \hat{H}\hat{R}$$

当沿键轴方向有一外磁场时,

$$\hat{H}' = \hat{H} + \epsilon_z$$

ϵ_z 为沿键轴方向的外磁场, 由于 ϵ_z 不具有 σ_h 和 C_2 对称性,

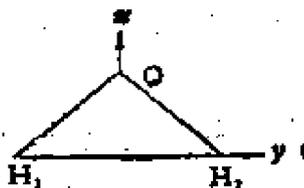
故不具有 $D_{\infty h}$ 对称性, 故对 $D_{\infty h}$ 群

$$\hat{H}\hat{R} \neq \hat{R}\hat{H}$$

但仍保留有 E, C_{∞}, σ_v 对称性, 属于 $C_{\infty v}$ 群, 所以对 $C_{\infty v}$ 群, 在外磁场下

$$\hat{H}\hat{R} = \hat{R}\hat{H}$$

(b) H_2O 具有 C_{2v} 对称性



$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{10} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{10} \left[\frac{1}{|r_i - R_{H_1}|} + \frac{1}{|r_i - R_{H_2}|} + \frac{8}{|r_i - R_O|} \right] + \sum_{i < j}^{10} \frac{1}{r_{ij}} + 2 \frac{8}{|R_O - R_H|} + \frac{1}{|R_H - R_{H_2}|}$$

C_{2v} 有 $C_2, \sigma_v^x, \sigma_v^y$ 等对称操作, 显然, 在这些操作下, \hat{H} 保持不变, 因 ∇_i^2 不变(已证明), 势能部分在对称操作下, 指标或者由 1 换成 2, 2 换成 1; 或者指标不变, 总的结果不变

$$\hat{R}\hat{H} = \hat{H}\hat{R}$$

8. 证明: 如果核电荷分布对于群 G 的对称操作是不变的, 则由这些电荷产生的势场也同样不变; 反过来, 如果核势场具有某种对称性, 由此确定的分子电子电荷分布是否有同样的对称性?

解: (1) 若电荷在空间的分布为 $\rho(\mathbf{r})$, 则它在 \mathbf{r}_0 点产生的静电势场为(原子单位)

$$V(\mathbf{r}_0) = \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}|} d\tau$$

因为 $|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}|$ 对于任意的旋转和反映是不变的, 所以若 $\rho(\mathbf{r})$ 对于某个操作不变, 则 $V(\mathbf{r}_0)$ 也不变

$$\hat{R}V(\mathbf{r}_0)\hat{R}^{-1} = \int \frac{\hat{R}\rho(\mathbf{r})\hat{R}^{-1}}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}|} d\tau = \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}|} d\tau = V(\mathbf{r}_0)$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

(2) 体系的 Hamilton 量的对称性完全由其势能函数决定, 若其势能函数对于某个对称操作群是不变的, 则其波函数必为该对称操作群的不可约表示基. 若该波函数为(空间)非简并态, 则显然电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 属于该群的全对称表示

$$\begin{aligned}\hat{R}\rho(\mathbf{r}) &= N \int \hat{R}[\psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N)] d\tau_1 \cdots d\tau_N \\ &= N \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N)(e^{-i\alpha})\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N)(e^{i\alpha}) d\tau_1 \cdots d\tau_N \\ &= N \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N) d\tau_1 \cdots d\tau_N \\ &= \rho(\mathbf{r})\end{aligned}$$

若波函数属于空间简并态, 则电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 不具有该物体的完全对称性, 但其平均值仍然具有完全对称性. 例如, 氢原子的势场具有球形对称性, 其 2P 态的电荷密度分布 $|\psi_{P_x}(\mathbf{r})|^2$, $|\psi_{P_y}(\mathbf{r})|^2$, $|\psi_{P_z}(\mathbf{r})|^2$ 不具备球形对称性, 但其平均值

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{3} [|\psi_{P_x}(\mathbf{r})|^2 + |\psi_{P_y}(\mathbf{r})|^2 + |\psi_{P_z}(\mathbf{r})|^2]$$

具有球形对称性.

9. 证明: 任何函数都可以表示为群的不可约表示基的线性组合.

解: 给定一个任何函数 ϕ , 将群 G 的全部元素 $\{E, A, B, \cdots\}$ 作用于 ϕ , 得 $\{\phi, A\phi, B\phi, \cdots\}$, 它是群 G 的一组正规表示的基, 而有限群的正规表示是可约的, 它可以约化为不可约表示.

设不可约表示基为 $\{\phi_i^{[\lambda_1]}\}$, λ 为不可约表示, T_i 为 λ 不可约表示出现次数, $i = 1, 2, \cdots, n_\lambda$, n_λ 是 λ 不可约表示的维数.

设这两组基之间的变换矩阵为 \mathbf{M} , 则

$$\{\phi_i^{[\lambda_1]}\} = \{\phi, A\phi, B\phi, \cdots\} \mathbf{M}$$

\mathbf{M} 为非奇异矩阵, 必有逆矩阵 \mathbf{M}^{-1}

$$\{\phi, A\phi, B\phi, \cdots\} = \{\phi_i^{[\lambda_1]}\} \mathbf{M}^{-1}$$

因此任何函数 ϕ 都可以表示为群的不可约表示基的线性组合.

10. 以五个 d 轨道为基作出 D_{2d} 的表示矩阵, 这一表示是否

可约?

解: 设五个 d 轨道为

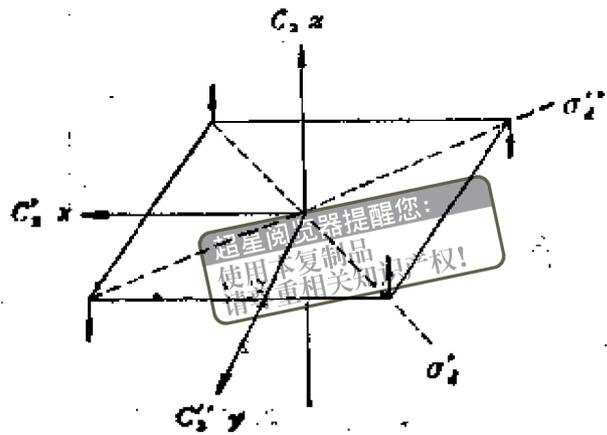
$$d_1 = x^2 - y^2$$

$$d_2 = xy$$

$$d_3 = xz$$

$$d_4 = yz$$

$$d_5 = z^2$$



D_{2d} 群的对称操作有: \hat{E} ,
 \hat{S}_4 , \hat{S}_4^3 , \hat{C}_2 , \hat{C}_2' , \hat{C}_2'' , $\hat{\sigma}_v$,

$\hat{\sigma}_v'$, 先作出 x, y, z 在该操作下的变换矩阵

$$D(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$D(S_4) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$D(S_4^3) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$D(C_2) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$D(C_2') = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$D(C_2'') = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$D(\sigma_v) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$D(\sigma_v') = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

由函数的变换关系

$$\hat{R}\phi(r) = \phi(\hat{R}^{-1}r)$$

\hat{E}

$$\hat{E}d_1 = d_1, \hat{E}d_2 = d_2, \hat{E}d_3 = d_3, \hat{E}d_4 = d_4, \hat{E}d_5 = d_5$$

$$\hat{E}[d_1, d_2, d_3, d_4, d_5] = [d_1, d_2, d_3, d_4, d_5]$$

$$\times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

超星浏览器提醒您
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

\hat{S}_1

$$\begin{aligned} \hat{S}_1 d_1 &= \hat{S}_1(x^2 - y^2) = x^2 - y^2 \\ &= y^2 - (-x)^2 = y^2 - x^2 = -d_1 \end{aligned}$$

$$\hat{S}_1 d_2 = \hat{S}_1 xy = y(-x) = -xy = -d_2$$

$$\hat{S}_1 d_3 = \hat{S}_1 xz = y(-z) = -yz = -d_4$$

$$\hat{S}_1 d_4 = \hat{S}_1 yz = (-x)(-z) = xz = d_3$$

$$\hat{S}_1 d_5 = \hat{S}_1 z^2 = (-z)^2 = z^2 = d_5$$

故

$$\hat{S}_1[d_1, d_2, d_3, d_4, d_5] = [d_1, d_2, d_3, d_4, d_5]$$

$$\times \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

\hat{S}_2

$$\hat{S}_2 d_1 = -d_1$$

$$\hat{S}_2 d_2 = -d_2$$

$$\hat{S}_2 d_3 = d_4$$

$$\hat{S}_2 d_4 = -d_3$$

$$\hat{S}_2 d_5 = d_5$$

$$\hat{S}_2[d_1, d_2, d_3, d_4, d_5] = [d_1, d_2, d_3, d_4, d_5]$$

$$\times \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

同理,可推出

$$\begin{aligned} \hat{C}_1[d_1, d_2, d_3, d_4, d_5] &= [d_1, d_2, d_3, d_4, d_5] \\ &\times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{C}_2[d_1, d_2, d_3, d_4, d_5] &= [d_1, d_2, d_3, d_4, d_5] \\ &\times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{C}_3[d_1, d_2, d_3, d_4, d_5] &= [d_1, d_2, d_3, d_4, d_5] \\ &\times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{D}_4[d_1, d_2, d_3, d_4, d_5] &= [d_1, d_2, d_3, d_4, d_5] \\ &\times \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$\hat{D}'_4[d_1, d_2, d_3, d_4, d_5] = [d_1, d_2, d_3, d_4, d_5]$$

$$\times \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

得到的这一组五维矩阵表示已经约化,其特征标列表如下:

	E	S_1	S_2	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	$d_3(x^2)$
B_1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$d_1(x^2 - y^2)$
B_2	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	$d_2(xy)$
E	2	0	0	-2	0	0	0	0	$(d_3, d_3)(xz, yx)$

11. 证明: 一维表示与不可约表示的乘积仍为不可约表示.

解: 一个不可约表示应满足下列正交关系

$$\sum_{i=1}^k g_i \chi^\mu(C_i) \chi^\mu(C_i)^* = g$$

$\chi^\mu(C_i)$ 是 Γ_μ 不可约表示 C_i 类的特征标, g_i 是 C_i 类中包含的群元素.

设有一个一维不可约表示 Γ^σ , 其特征标为

$$|\chi^\sigma(C_i)| = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

由群表示的直积知道

$$\Gamma^\sigma \otimes \Gamma^\mu = \Gamma^\nu$$

$$\chi^\sigma(C_i) \chi^\mu(C_i) = \chi^\nu(C_i)$$

将 $\chi^\nu(C_i)$ 乘其复共轭 $\chi^\nu(C_i)^*$ 并对所有群元素求和, 得

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^k g_i \chi^\nu(C_i) \chi^\nu(C_i)^* \\ &= \sum_{i=1}^k g_i \chi^\sigma(C_i) \chi^\sigma(C_i)^* \chi^\mu(C_i) \chi^\mu(C_i)^* \end{aligned}$$

因为 $|\chi^\sigma(C_i)| = 1$, 所以

$$\sum_{i=1}^k g_i \chi^\sigma(C_i) \chi^\sigma(C_i)^* = \sum_{i=1}^k g_i \chi^\mu(C_i) \chi^\mu(C_i)^* = g$$

可见 Γ^n 满足正交定理, 故为不可约表示.

12. 证明: 群 G_1 的不可约表示与群 G_2 的不可约表示的直积是直积群 $G_1 \otimes G_2$ 的不可约表示, 并证明用这种方法能得到 $G_1 \otimes G_2$ 的全部不可约表示.

解: 设群 G_1 有 A_1, A_2, \dots, A_n n 类元素
 $\Gamma_1^{\alpha_1}, \Gamma_1^{\alpha_2}, \dots, \Gamma_1^{\alpha_n}$ n 个不可约表示
 群 G_2 有 B_1, B_2, \dots, B_m m 类元素
 $\Gamma_2^{\beta_1}, \Gamma_2^{\beta_2}, \dots, \Gamma_2^{\beta_m}$ m 个不可约表示

由直积群的定义

$$G = G_1 \otimes G_2, \quad \{g = AB, A' \in G_1, B' \in G_2\}$$

且满足

$$A_i B_j = B_j A_i$$

$$A_i A_j = A_k$$

$$B_i B_j = B_k$$

A_i, A_j, A_k, \dots 是群 G_1 中任一元素, B_i, B_j, B_k, \dots 是群 G_2 中任一元素(为了区别属于某一类元素, 加一撇号).

(a) 证明直积群 G 中类的数目为 $m \times n$

$$A_1 B_1, A_1 B_2, \dots, A_1 B_m$$

$$A_2 B_1, A_2 B_2, \dots, A_2 B_m$$

.....

$$A_n B_1, A_n B_2, \dots, A_n B_m$$

证:

若 $A_i B_j$ 与 $A_k B_l$ 为同一类, 则 G 中必有元素 $g = A' B'$, 使

$$g A_i B_j g^{-1} = A_k B_l$$

$$g A_i B_j g^{-1} = g A_i g^{-1} g B_j g^{-1}$$

$$= A' B' A_i B_j^{-1} A_i^{-1} A'^{-1} A' B' B_j B_j^{-1} A'^{-1}$$

$$= A' A_i B' B_j^{-1} A_i^{-1} A' B' B_j B_j^{-1} A'^{-1}$$

$$= A' A_i B' B_j B_j^{-1} A'^{-1}$$

$$= A' A_i A_i^{-1} B' B_j B_j^{-1} = A_k B_l$$

于是

$$A' A_i A_i^{-1} = A'_k$$

$$B' B_j B_j^{-1} = B'_l$$

由此作出结论, 若直积群元素 $A_i B_j$ 和 $A'_k B'_l$ 属于同一类, 则 A_i 必定和 A'_k 属于同一类, B_j 必定和 B'_l 属于同一类, 所以直积群元素共分为 $m \times n$ 类.

(b) 证明 $\Gamma_A^i \otimes \Gamma_B^j = \Gamma_{AB}^{ij \otimes \mu}$, $\Gamma_{AB}^{ij \otimes \mu}$ 为不可约表示.

证:

直积群有 $m \times n$ 类, 所以共有 $m \times n$ 个不可约表示, 而

$$\Gamma_A^i \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

$$\Gamma_B^j \quad (j = 1, 2, \dots, m)$$

所以 $\Gamma_{AB}^{ij \otimes \mu}$ 共有 $n \times m$ 个, 用题 11 的方法可以证明这些表示必为不可约表示, 并且显然概括了全部群 G 的不可约表示.

13. 作出 C_{2v} 群的一套不可约表示矩阵.

解: C_{2v} 群有 10 个元素 $E, 2C_2, 2C_2^2, 5\sigma_v$, 分为四类, 故有四个不可约表示. 根据 (8.2-67) 式, 得

$$1^2 + 1^2 + 2^2 + 2^2 = 10$$

即有两个一维不可约表示和两个二维不可约表示.

(a) 恒等表示 A_1 ,

(b) 另一个一维表示为 A_2 , 旋转操作是 +1, 反映操作为 -1.

(c) 对于二维不可约表示, 可以选用

$$\{\cos p\phi, \sin p\phi\} \quad (p = 1, 2)$$

为基函数, 作出矩阵表示(见原书 447 页); 也可以选用复函数

$$\{Y_{1m}(\theta, \phi), Y_{1-m}(\theta, \phi)\} \quad (m = 1, 2)$$

为基函数, 作出矩阵表示. 由于

$$\hat{C}_2 \left(\frac{2\pi}{5} \right) Y_{1m}(\theta, \phi) = e^{-i2\pi/5} Y_{1m}(\theta, \phi)$$

$$\hat{\sigma}_v^{(1)} Y_{1m}(\theta, \phi) = Y_{1m}(\theta, -\phi) = Y_{1-m}(\theta, \phi)$$

故矩阵表示为

$$\hat{C}_s \left(\frac{2\pi}{5} \right) [Y_{lm}, Y_{l-m}] = [Y_{lm}, Y_{l-m}] \begin{bmatrix} e^{-i2\pi/5} & 0 \\ 0 & e^{i2\pi/5} \end{bmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_v^{(1)} [Y_{lm}, Y_{l-m}] = [Y_{lm}, Y_{l-m}] \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$m = 1, 2$, 分别与 E_1 和 E_2 不可约表示相对应。

最后得 C_{5v} 的矩阵表示为

提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

C_{5v}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	1
	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} e^{\pi} & 0 \\ 0 & e^{\pi} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} e^2 & 0 \\ 0 & e^{*2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} e^{*2} & 0 \\ 0 & e^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} e^4 & 0 \\ 0 & e^{*4} \end{bmatrix}$
E_1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} e^{\pi} & 0 \\ 0 & e^{*2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} e^2 & 0 \\ 0 & e^{*2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} e^3 & 0 \\ 0 & e^{\pi} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} e^4 & 0 \\ 0 & e^{\pi} \end{bmatrix}$

C_{5v}	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(4)}$	$\sigma_v^{(5)}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	-1	-1	-1	-1	-1
E_1	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & e^{\pi} \\ e^{\pi} & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & e^2 \\ e^2 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & e^3 \\ e^3 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & e^4 \\ e^4 & 0 \end{bmatrix}$
E_2	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & e^{*2} \\ e^{*2} & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & e^{\pi} \\ e^{\pi} & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & e^2 \\ e^2 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & e^3 \\ e^3 & 0 \end{bmatrix}$

$$e = e^{i2\pi/5}$$

$$e^* = e^{-i2\pi/5}$$

$$e + e^* = 2\cos \frac{2\pi}{5}$$

$$e^2 + e^{*2} = 2\cos \frac{4\pi}{5}$$

14. 作出 O 群的一套不可约表示矩阵。

解: O 群是 T 群加上生成元素 C_2^x , 即

T	E	C_2^x	C_2^y	C_2^z	$C_3^{x^2}$	$C_3^{y^2}$	$C_3^{z^2}$	C_3^{xy}	C_3^{yz}	C_3^{zx}	C_3^{zy}	C_3^{xz}
$C_2^x T$	C_2^x	$C_2^{y^2}$	$C_2^{z^2}$	C_2^z	C_2^{xy}	C_2^y	C_2^x	C_2^{yz}	C_2^z	C_2^{xz}	C_2^{xy}	C_2^x

共有 24 个元素, 分为五类

$$1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 = 24$$

有两个一维不可约表示, 一个二维不可约表示和两个三维不可约表示.

(a) 恒等表示 A_1 , 特征标值为 $\chi(T) = +1$.

(b) 一维表示 A_2 , 特征标值为 $\chi(T) = -1$.

因为 T 群是 O 群的正规子群, 二阶商群的忠实表示为 $[1, -1]$.

(c) 二维表示 E , 以 $X_1 = 2x^2 - x^2 - y^2, X_2 = \sqrt{3}(x^2 - y^2)$ 为基. 对于 O 群, 选 \hat{C}_2 和 $\hat{C}_3^{1/2}$ 为生成元素, 先作出它们以 X_1 和 X_2 为基的变换矩阵, 由此得到所有其它元素的表示矩阵.

因为

$$\hat{C}_2 x = y, \quad \hat{C}_2 y = -x, \quad \hat{C}_2 z = z$$

故

$$\hat{C}_2 [X_1, X_2] = [X_1, X_2] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

因为

$$\hat{C}_3^{1/2} x = y, \quad \hat{C}_3^{1/2} y = z, \quad \hat{C}_3^{1/2} z = x$$

故

$$\hat{C}_3^{1/2} [X_1, X_2] = [X_1, X_2] \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

由此得到的 O 群全部元素的矩阵表示为

$$\begin{array}{cccc} E & C_2 & C_2 & C_2 \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} C_3^{1/2} & C_3^{1/2} \\ \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \end{array}$$

C_3^{xy}

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

 C_3^{yx}

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

超2浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

 \bar{C}_3^{xy}

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

 C_3^{yx}

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

 \bar{C}_3^{yx}

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

 \bar{C}_3^{xy}

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

 C_1^x

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

 C_1^y

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

 C_1^{xy}

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

 \bar{C}_1^x

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

 C_1^{yx}

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

 C_1^x

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

 C_1^y

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

 C_1^{yx}

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_4^y = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_2^{xz} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_2^{yz} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_2^{zx} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

由此得到 E 表示的特征标

	E	$3C_2$	$8C_3$	$6C_4$	$6C_2'$
E	2	2	-1	0	0

(d) 三维表示 T_1 , 以 (x, y, z) 三个基的变换. 根据变换矩阵, 作生成元的表示矩阵

$$\hat{C}_3^y [x, y, z] = [x, y, z] \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_2^z [x, y, z] = [x, y, z] \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_2^x [x, y, z] = [x, y, z] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

由此可以得到全部群元素的变换矩阵(略), 进而可得 T_1 的特征标为

	E	$3C_2$	$8C_3$	$6C_4$	$6C_2'$
T_1	3	-1	0	1	-1

(c) 三维表示 T_2 , $T_2 = A_2 \otimes T_1$, 作生成元的表示矩阵, 由此得到 T_2 的表示矩阵(略)及特征标

	E	$3C_2$	$8C_3$	$6C_4$	$6C_2'$
T_2	3	-1	0	1	1

若用 (yz, xz, xy) 为基得到同样结果。最后归纳如下:

O	E	$3C_2$	$8C_3$	$6C_4$	$6C_2'$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	2	-1	0	0	$\{2x^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2)\}$
T_1	3	-1	0	1	-1	(x, y, z)
T_2	3	-1	0	-1	1	(xy, xz, yz)

15. 造出 T_2^* 和 D_2^* 群的特征标表并将它们的表示分类。

解: (1) D_2^* 群, D_2 群有 10 个元素, 分成四类:

$$E; C_2, C_2'; C_2'', C_2'''; 5C_2'$$

扩充成双值群后有 20 个元素, 分成八类, $E; RE; (C_2', RC_2')$; (C_2'', RC_2'') ; (C_2''', RC_2''') ; $5C_2''; 5RC_2''$ 由正交定理可知, $4 \times 2^2 + 4 \times 1^2 = 20$, 即有四个二维不可约表示和四个一维不可约表示, 以下求各类的特征标。

(a) 一维表示

由 $\chi(RS) = \chi(S)$, $\lambda = +1$, 得 A_1, A_2, E_1, E_2 四个不可约表示的特征标, 即 D_2 群的特征标。

由 $\chi(RS) = -\chi(S)$, $\lambda = -1$, 得

$$\chi(RC_2') = -\chi(C_2')$$

$$\chi(RC_2'') = -\chi(C_2'') = -\chi(C_2''') = -1$$

故

$$\chi(C_2') = 1, \chi(RC_2') = -1$$

$$\chi(C_2'') = 1, \chi(RC_2'') = -1$$

由 $\chi(RE) = \chi(C_2'')$, 得

$$\chi(C_2^2)\chi(C_2^2) = \chi(C_2^2) = -1$$

故

$$\chi(C_2) = -1, \chi(RC_2) = 1$$

$$\chi(C_2^3) = -1, \chi(RC_2^3) = 1$$

由 $\chi(C_2^2)^2 = \chi(RE) = -1$

故

$$\chi(C_2^2) = \pm i, \chi(RC_2^2) = \mp i$$

(b) 二维表示

对于二维表示,由正交关系确定.

最后得 D_2^* 群的特征标表如下:

D_2^*	E	RE	(C_2, RC_2)	(C_2^2, RC_2^2)	(C_2^3, RC_2^3)	(C_2^4, RC_2^4)	$5C_2$	$5RC_2$
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	1	i	-1	-1
E_1	2	2	$2\cos\alpha$	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	0
E_2	2	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	$2\cos\alpha$	0	0
A_1'	1	-1	-1	1	1	-1	i	-i
A_2'	1	-1	-1	1	1	-1	-i	i
E_1'	2	-2	$-2\cos\alpha$	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	$-2\cos 2\alpha$	0	0
E_2'	2	-2	$-2\cos 2\alpha$	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	$-2\cos\alpha$	0	0

(2) T_d^* 群, T_d 群有 $E; 8C_3; 3C_2; 6S_4; 6\sigma_d$ 24 个元素,分成五类. 双值群 T_d^* 为 $E; RE; (4C_3, 4RC_3^2); (4C_3^2, 4RC_3); (3C_2, 3RC_2); (6\sigma_d, 6R\sigma_d); (3S_4, 3RS_4^3); (3S_4^3, 3RS_4)$ 共 48 个元素,分成八类. 除了原来 T_d 群中各表示外,新增加的表示为

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 24$$

$n_1 = 2, n_2 = 2, n_3 = 4$, 即两个二维表示和一个四维表示.

由前面阐明的原则以及

(1) 在 $\lambda = -1$ 的双值表示中,由 $\chi(RS) = -\chi(R)$ 可知,若 RS 和 S 同属于一类,其特征标必为零.

(2) 根据正交定理及不可约表示维数平方和等于群的阶,从而确定二维表示的 $\chi(S_4)$:

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

$$12\chi(S_4)^2 + (-2)^2 + 2^2 + 8(-1)^2 + 8(1)^2 = 48$$

$$\chi(S_4) = \pm \sqrt{2}$$

最后得到 T_8^* 的特征标如下:

T_8^*	E	RB	$4C_2, 4RC_2^2$	$4C_3, 4RC_3$	$3C_2, 3RC_2$	$6\sigma_d, 6RC_d$	$3S_4, 3RS_4^2$	$3S_4^2, 3RS_4$
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
E	2	2	-1	-1	2	0	0	0
T_1	3	3	0	0	-1	-1	1	1
T_2	3	3	0	0	-1	1	-1	-1
E'	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
E''	2	-2	1	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
U'	4	-4	-1	1	0	0	0	0

16. 利用类算符的性质造八阶群 K 的特征标表.

解: 八阶群有八个元素分为五类

$$e; (a, a^3); (b, b^3); (a^2 = b^2); (ab, ba)$$

所以有五个不可约表示, 由

$$1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 2^2 = 8$$

可知有四个一维表示和一个二维表示.

它有三个不变子群

$$G_1\{e, a^2 = b^2, a^3, e\}$$

$$G_2\{e, a^2 = b^2, b^3, e\}$$

$$G_3\{e, a^2 = b^2, ba, e\}$$

相应有三个二阶商群, 由三个商群的如实表示得到三个一维表示, 另一个一维表示为恒等表示. 二维表示的特征标由正交关系确定.

K	e	$a^2 = b^2$	(a, a^3)	(b, b^3)	(ab, ba)
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_3	1	1	-1	1	-1
Γ_4	1	1	-1	-1	1
Γ_5	2	-2	0	0	0

以上为求八阶 K 群特征标表的一种方法。

下面介绍用类算符性质的方法,即求特征标的一般方法(群代数方法,详细可参考 J. S. Lomont, "Applications of Finite Groups", p. 61, Academic Press, New York, 1959)。

在 G 阶算符群 G 中,第 C_k 类的类算符定义为

$$\hat{Q}_k = \frac{1}{g_k} \sum_{R_k \in C_k} \hat{R}_k$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

式中对 \hat{R}_k 的求和遍及 C_k 类的所有元素, g_k 表示 C_k 类中元素的数目。记 \hat{Q}_k 在 n_μ 维不可约表示空间中的表示矩阵为 $D^{(\mu)}(Q_k)$, 因为 \hat{Q}_k 与群 G 的所有元素对易, 根据 Schur 引理, $D^{(\mu)}(Q_k)$ 必为纯量矩阵, 即

$$D^{(\mu)}(Q_k) = \frac{1}{g_k} \sum_{R_k} D^{(\mu)}(R_k) = \lambda_k^{(\mu)} D(E) \quad (1)$$

两边取对角元素之和, 得

$$\chi_k^{(\mu)} = \lambda_k^{(\mu)} n_\mu \quad (2)$$

两个共轭元素类的乘积一定可以分解为若干个完整的共轭元素类之和, 即

$$C_i C_j = \sum_{k=1}^r c_{ijk} C_k$$

其中 r 为群 G 中类的数目, c_{ijk} 称为类的乘法系数 (class multiplication coefficients), 由群的乘法关系确定。与此相应, 由 (1) 和 (2) 式, 我们得到

$$\begin{aligned} g_i g_j D^{(\mu)}(Q_i) D^{(\mu)}(Q_j) &= \sum c_{ijk} g_k D^{(\mu)}(Q_k) \\ g_i g_j \chi_i^{(\mu)} \chi_j^{(\mu)} &= n_\mu \sum_{k=1}^r c_{ijk} \chi_k^{(\mu)} \end{aligned} \quad (3)$$

利用 (3) 式, 可以列出一系列关于 $\chi_k^{(\mu)}$ 的方程。解此方程组, 结合特征标的正交关系, 即可求得 $\chi_k^{(\mu)}$ 。

对于 K 群, 由第七章习题 10 可知, 它的八个元素分为五类

$$C_1 \equiv \{e\}; \quad C_2 \equiv \{a^2 = b^2\}; \quad C_3 \equiv \{b, b^3\};$$

$$C_1 \equiv \{a, a^3\}; C_2 \equiv \{ab, ba\}$$

有五个不等价的不可约表示。由

$$1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 2^2 = 8$$

可知,它们的维数分别为 1, 1, 1, 1, 2。由第七章习题 10 提供的乘法表及 (3) 式,我们得到(略去 $\chi_k^{(\mu)}$ 中的标记 μ)

$$\chi_1^2 = n_\mu \chi_1, \chi_1 \chi_2 = n_\mu \chi_2, \dots, \chi_1 \chi_5 = n_\mu \chi_5$$

$$\chi_2^2 = n_\mu \chi_1, \chi_2 \chi_3 = n_\mu \chi_3, \dots, \chi_2 \chi_5 = n_\mu \chi_5$$

$$2\chi_3^2 = n_\mu(\chi_1 + \chi_2), \chi_3 \chi_4 = n_\mu \chi_5, \chi_3 \chi_5 = n_\mu \chi_4$$

$$2\chi_4^2 = n_\mu(\chi_1 + \chi_2), \chi_4 \chi_5 = n_\mu \chi_3$$

$$2\chi_5^2 = n_\mu(\chi_1 + \chi_2)$$

第一行的五个式子 $\chi_i^{(\mu)} \equiv n_\mu$ 是熟知的结果,将 n_μ 的数值代入,即可求得其它 $\chi_j^{(\mu)}$ 值,以二维不可约表示为例,有

$$\chi_2^2 = 4, \chi_2 \chi_3 = 2\chi_3, \dots, \chi_2 \chi_5 = 2\chi_5,$$

$$\chi_3^2 = 2 + \chi_2, \chi_3 \chi_4 = 2\chi_5, \chi_3 \chi_5 = 2\chi_4,$$

$$\chi_4^2 = 2 + \chi_2, \chi_4 \chi_5 = 2\chi_3,$$

$$\chi_5^2 = 2 + \chi_2$$

由第一行第一个式子,可得 $\chi_2^{(5)} = \pm 2$,代入其它各式,可得几组解,但

$$1 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^5 g_i |\chi_i|^2 = \frac{1}{8}$$

$$\times (2^2 + 2^2 + 2|\chi_3^{(5)}|^2 + 2|\chi_4^{(5)}|^2 + 2|\chi_5^{(5)}|^2)$$

由此可知 $\chi_3^{(5)} = \chi_4^{(5)} = \chi_5^{(5)} = 0$,又由正交关系可知 $\chi_2^{(5)} = -2$,

经过详细计算,结果可得到 K 群的特征表(如上所列)。

17. 证明两个酉表示的直积仍是一个酉表示。

解: 让 $D^{(\nu)}(G)$ 和 $D^{(\mu)}(G)$ 是两个酉表示,则有

$$D^{(\nu)}(R)D^{(\nu)H}(R) = E$$

$$D^{(\mu)}(R)D^{(\mu)H}(R) = E$$

即

$$\sum_i D_{ij}^{(\nu)}(R)D_{ik}^{(\mu)H}(R) = \delta_{ik}$$

$$\sum_{\mu} D_{pq}^{(\mu)}(R) D_{q'r}^{(\mu)H}(R) = \delta_{pr}$$

两式相乘

$$\begin{aligned} & \sum_i \sum_q D_{ij}^{(\nu)}(R) D_{ik}^{(\nu)H}(R) D_{pq}^{(\mu)}(R) D_{q'r}^{(\mu)H}(R) \\ &= \sum_{i,q} D_{ip, iq}^{(\nu \times \mu)}(R) D_{iq, kr}^{(\nu \times \mu)H}(R) \\ &= \delta_{ik} \delta_{pr} = \delta_{ip, kr} \end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

所以

$$D^{(\nu \times \mu)}(R) D^{(\nu \times \mu)H}(R) = E$$

即 $D^{(\nu \times \mu)}(R)$ 为酉表示。

18. 证明两个互为复共轭表示的约化性质相同。

解：设 $D(G)$ 中包含 $D^{(\nu)}(G)$ 的次数为

$$a_{\nu} = \frac{1}{g} \sum_i \chi_i \chi_i^{(\nu)*} g_i$$

χ_i 是第 i 类 $D(G)$ 的特征标， $\chi_i^{(\nu)}$ 是第 i 类 ν 不可约表示的特征标， g_i 是第 i 类中的元素数目。则其复共轭表示中第 ν^* 不可约表示的维数为

$$a_{\nu^*} = \frac{1}{g} \sum_{\nu} \chi_i^* \chi_i^{(\nu)} g_i$$

对上式两边取复共轭，得

$$a_{\nu^*} = \frac{1}{g} \sum_i \chi_i \chi_i^{(\nu)*} g_i$$

因为 a_{ν^*} , g , g_i 均为实数，所以

$$a_{\nu^*} = a_{\nu}$$

即两个互为复共轭表示，它们的约化性质相同。

19. 如果不限于酉表示，正交关系式应作何修改？

解：正交关系式的一般表示式为

$$\sum_R D_{ij}^{(\mu)}(R) D_{lm}^{(\nu)}(R^{-1}) = \frac{g}{n_{\nu}} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \delta_{lm}$$

当限于酉表示时，因为

$$D_{mi}^{(\nu)}(R^{-1}) = D_{im}^{(\nu)*}(R)$$

正交关系式为

$$\sum_R D_{ii}^{(\mu)}(R) D_{jm}^{(\nu)*}(R) = \frac{g}{n_g} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \delta_{lm}$$

当不限于酉表示时, 定义逆步表示 $D^\#(R)$

$$D^\#(R) \equiv D^T(R^{-1})$$

$$D^\#(RS) = D^T[(RS)^{-1}] = D^T(S^{-1}R^{-1})$$

$$= [D(S^{-1})D(R^{-1})]^T$$

$$= D^T(R^{-1})D^T(S^{-1})$$

$$= D^\#(R)D^\#(S)$$

故逆步表示满足矩阵表示的定义, 可将正交关系式改写为

$$\sum_R D_{ii}^{(\mu)}(R) D_{jm}^{(\nu)*}(R) = \frac{g}{n_g} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \delta_{lm}$$

20. 作出 T_d 群所有两个不可约表示的直积的 CG 级数.

解: T_d 群有五个不可约表示

$$A_1, A_2, E, T_1, T_2$$

T_d 群的特征标如下:

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_6$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	-1	1
T_2	3	0	-1	1	-1

(1) 一维表示与任何不可约表示的直积仍为不可约表示, 由表可以看出

$$A_1 \otimes A_1 = A_1, A_1 \otimes A_2 = A_2, A_1 \otimes E = E,$$

$$A_1 \otimes T_1 = T_1, A_1 \otimes T_2 = T_2,$$

$$A_2 \otimes A_2 = A_1, A_2 \otimes E = E, A_2 \otimes T_1 = T_2,$$

$$A_2 \otimes T_2 = T_1,$$

(2) $E \otimes E$ 的复合特征标是 4, 1, 4, 0, 0; $E \otimes E = A_1 \oplus$

$A_1 \oplus E$.

(3) $E \otimes T_1$ 和 $E \otimes T_2$ 的复合特征标是 6, 0, 2, 0, 0; 而 $E \otimes T_1 = E \otimes T_2 = T_1 \oplus T_2$.

(4) $T_1 \otimes T_2$ 的复合特征标为 9, 0, 1, -1, -1; 由

$$a_p = \frac{1}{g} \sum_i \chi_i(c_i) \chi_i^*(c_i) g_i$$

求出各个不可约表示在直积表示中出现的次数.

$$a_{A_1} = \frac{1}{24} (9 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 8 + 1 \times 1 \times 3 - 1 \times 1 \times 6 - 1 \times 1 \times 6) = 0$$

$$a_{A_2} = 1$$

$$a_E = 1$$

$$a_{T_1} = 1$$

$$a_{T_2} = \frac{1}{24} (9 \times 3 \times 1 - 1 \times 0 \times 8 - 1 \times 1 \times 3 - 1 \times 1 \times 6 + 1 \times 1 \times 6) = 1$$

所以

$$T_1 \otimes T_2 = A_2 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$$

(5) 用同样方法, 求得

$$T_1 \otimes T_1 = T_2 \otimes T_2 = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$$

将上述各种直积列表如下:

T_i	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_1	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_2	A_2	A_1	E	T_2	T_1
E	E	E	$A_1 \oplus A_2 \oplus E$	$T_1 \oplus T_2$	$T_1 \oplus T_2$
T_1	T_1	T_2	$T_1 \oplus T_2$	$A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$	$A_2 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$
T_2	T_2	T_1	$T_1 \oplus T_2$	$A_2 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$	$A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$

21. 作出 D_{6h} 群所有两个不可约表示直积的 CG 级数.

解: (1) 根据特征标的正交定理, 一维不可约表示与任何不可约表示的乘积仍为不可约表示(见习题 11).

(2) 根据 $D_{6h} = D_6 \otimes C_i$, D_{6h} 中所有特征标分成二类, g (中心对称) 和 u (中心反对称), 由

$$g \otimes g = g, \quad g \otimes u = u \otimes g = u, \quad u \otimes u = g$$

可以确定直积表示的反演对称性质.

(3) 只要求 D_6 群的 $E_1 \otimes E_1$, $E_1 \otimes E_2$ 和 $E_2 \otimes E_2$ 的 CG 级数, 即可得 D_{6h} 群全部 CG 级数. 对于 D_6 群

$$E_1 \otimes E_1 = E_2 \otimes E_1 = A_1 \oplus A_2 \oplus E_1,$$

$$E_1 \otimes E_2 = B_1 \oplus B_2 \oplus E_1,$$

全部 D_{6h} 群的 CG 级数列于下表:

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

D_{6h}	A_1	A_2	E_1	B_1	E_2	E_2
A_1	A_1	A_2	E_1	B_2	E_1	E_2
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1	E_1	E_2
E_1	B_1	B_2	A_1	A_2	E_2	E_1
E_2	B_2	B_1	A_2	A_1	E_2	E_1
E_1	E_1	E_1	E_2	E_2	$A_1 \oplus A_2 \oplus E_2$	$B_1 \oplus B_2 \oplus E_1$
E_2	E_2	E_2	E_1	E_1	$B_1 \oplus B_2 \oplus E_1$	$A_1 \oplus A_2 \oplus E_1$

表中各表示符号 $A_1, A_2, B_1, B_2, E_1, E_2$ 都有对称的和反对称的二类, 如 $A_{1g}, A_{1u}, A_{2g}, A_{2u}, A_{2u}$ 等, 其直积表示的反演对称性质由第二条规则确定.

22. 证明: $D^{*(\sigma)}$ 包含在 $D^{(\mu)} \otimes D^{(\nu)}$

$D^{*(\mu)}$ 包含在 $D^{(\sigma)} \otimes D^{(\nu)}$

$D^{*(\nu)}$ 包含在 $D^{(\sigma)} \otimes D^{(\mu)}$

中的次数相同.

解: 设出现次数分别为 $a_\sigma^*, a_\mu^*, a_\nu^*$, 则

$$\begin{aligned} a_\sigma^* &= \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\mu \times \nu)}(R) \chi^{(\sigma)}(R) \\ &= \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R) \chi^{(\sigma)}(R) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_\mu^* &= \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\sigma \times \nu)}(R) \chi^{(\mu)}(R) \\ &= \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\sigma)}(R) \chi^{(\nu)}(R) \chi^{(\mu)}(R) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 a_{\nu}^* &= \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\sigma \times \mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R) \\
 &= \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\sigma)}(R) \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R)
 \end{aligned}$$

都等于直积表示 $D^{(\mu)}(R) \otimes D^{(\nu)}(R) \otimes D^{(\sigma)}(R)$ 中恒等表示 $D^{(\lambda)}(R)$ 出现的次数, 因 $\chi^{(\lambda)}(R) = 1$, 故

$$a_{\lambda} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R) \chi^{(\sigma)}(R)$$

23. 如果 $D^{(\mu)}$ 和 $D^{(\nu)}$ 的特征标是实数, $D^{(\lambda)}$ 的是复数, 则 $D^{(\mu)} \otimes D^{(\nu)}$ 中包含 $D^{(\lambda)}$ 和 $D^{*(\lambda)}$ 的次数一样.

解: 设以 a_{λ} 和 a'_{λ} 分别表示 $D^{(\lambda)}$ 和 $D^{*(\lambda)}$ 的次数, 则

$$a_{\lambda} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R) \chi^{(\lambda)}(R)$$

$$a'_{\lambda} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R) \chi^{(\lambda)*}(R)$$

对第二式取复共轭; 因 a'_{λ} , g , $\chi^{(\mu)}$, $\chi^{(\nu)}$ 均为实数, 故

$$(a'_{\lambda})^* = a_{\lambda} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R) \chi^{(\lambda)}(R) = a_{\lambda}$$

24. 证明: 如果 $D^{(\nu)}(G)$ 是酉表示, 则用由它规定的投影算符得到的不同行基是正交的.

解: 设 $D^{(\nu)}(G)$ 是酉表示, 则

$$\hat{P}_{ii}^{(\nu)} = \frac{n_{\nu}}{g} \sum_R D_{ii}^{*(\nu)}(R) \hat{R}$$

是第 i 行基的投影算符. 由原书 (8.2-85) 式可以证明, 若

$$\phi_i^{(\nu)} = \hat{P}_{ii}^{(\nu)} \phi$$

ϕ 为任意函数, 则 $\phi_i^{(\nu)}$ 为 $D^{(\nu)}(R)$ 的第 i 行基:

$$\begin{aligned}
 \hat{R} \phi_i^{(\nu)} &= \hat{R} (\hat{P}_{ii}^{(\nu)} \phi) \\
 &= \sum_i (\hat{P}_{ii}^{(\nu)} \phi) D_{ii}^{(\nu)}(R) \\
 &= \sum_i \phi_i^{(\nu)} D_{ii}^{(\nu)}(R)
 \end{aligned}$$

矢量经酉变换后,其标积不变,故

$$\begin{aligned}\langle \phi_i^{(p)} | \phi_j^{(p)} \rangle &= \langle \hat{R} \phi_i^{(p)} | \hat{R} \phi_j^{(p)} \rangle \\ &= \left\langle \sum_l \phi_l^{(p)} D_{li}^{(p)}(R) \middle| \sum_k \phi_k^{(p)} D_{kj}^{(p)}(R) \right\rangle \\ &= \sum_{lk} \langle \phi_l^{(p)} | \phi_k^{(p)} \rangle D_{li}^{*(p)}(R) D_{kj}^{(p)}(R)\end{aligned}$$

两边对 R 求和,得

$$\begin{aligned}\langle \phi_i^{(p)} | \phi_j^{(p)} \rangle &= \frac{1}{g} \sum_{lk} \langle \phi_l^{(p)} | \phi_k^{(p)} \rangle \sum_R D_{li}^{*(p)}(R) D_{kj}^{(p)}(R) \\ &= \sum_{lk} \langle \phi_l^{(p)} | \phi_k^{(p)} \rangle \frac{1}{n_p} \delta_{lk} \delta_{ij} \\ &= \frac{1}{n_p} \sum_l \langle \phi_l^{(p)} | \phi_l^{(p)} \rangle \delta_{ij}\end{aligned}$$

当 $i \neq j$ 时,则

$$\langle \phi_i^{(p)} | \phi_j^{(p)} \rangle = 0$$

即不同行的基正交。

25. 讨论原子的 p , d 轨道在 C_3 和 S_6 势场下的分裂情况。

解: 先求出 p , d 轨道在 C_3 和 S_6 群中的复合特征标, 再按 C_3 和 S_6 群的不可约表示分解。由

$$\chi^{(l)}(\phi) = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi}{\sin\frac{\phi}{2}} \quad (1)$$

和

$$\chi^{(l)}(I\phi) = (-1)^l \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi}{\sin\frac{\phi}{2}} \quad (2)$$

得到以下结果。式 (2) 中 I 为反演操作。

C_3	E	C_3	C_3^2	$D^{(l)}$ 在 C_3 群中分解
$p(l=1)$	3	0	0	$A_1 \oplus E$
$d(l=2)$	5	-1	-1	$A_1 \oplus 2E$
A	1	1	1	$\theta = e^{i\frac{2\pi}{3}}$
E {	1	θ	θ^2	
	1	θ^2	θ	

S_6	E	S_6	C_2	S_6^5	$D^{(l)}$ 在 S_6 群中的分解
$p(l=1)$	3	-1	-1	-1	$B \oplus E$ $A \oplus 2B \oplus E$
$d(l=2)$	5	-1	1	-1	
A	1	1	1	1	超星阅片器提醒您： 使用超星阅片器请尊重知识产权！
B	1	-1	1	-1	
E {	1	i	-1	$-i$	
	1	$-i$	-1	i	

26. 讨论原子的 p, d 轨道在 O_h, T_d, D_{3d}, D_{2h} 势场下的分裂情况。

解：(1) O_h 群

p, d 轨道在 O_h 群中分裂。只要讨论 p, d 在 O 群中分裂，再根据 p, d 轨道的奇偶性，就可以知道在 O_h 群中的分裂。由

$$\chi^{(l)}(\phi) = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi}{\sin\frac{1}{2}\phi}$$

计算出 p, d 轨道在 O 群的特征标如下：

O	E	$6C_4$	$3C_2$	$8C_3$	$6C_2'$	$D^{(l)}$ 在 O 群中分裂
$p(l=1)$	3	1	-1	0	-1	T_1
$d(l=2)$	5	-1	1	-1	1	$E \oplus T_2$
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	-1	1	1	-1	
E	2	0	2	-1	0	
T_1	3	1	-1	0	-1	
T_2	3	-1	-1	0	1	

由于 p 轨道 ($l=1$) 属于奇表示, 所以在 O_h 群中为 T_{1u} ; d 轨道 ($l=2$) 属于偶表示, 所以在 O_h 群中为 $E_g \oplus T_{2g}$.

(2) T_d 群

T_d 群是 O_h 群的子群, 由它们的特征标关系可以看出

O_h	A_{1g}	A_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	E_g, E_u	T_{1g}, T_{2g}	T_{1u}, T_{2u}
T_d	A_1	A_2	A_2	A_1	E	T_1	T_2

所以 p 轨道在 T_d 群中属于 T_2 表示, d 轨道在 T_d 群中分裂为 $E \oplus T_2$ 表示.

(3) D_{3d} 群

由

$$\chi^{(l)}(\phi) = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi}{\sin\frac{1}{2}\phi}$$

和

$$\chi^{(l)}(I\phi) = (-1)^l \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi}{\sin\frac{1}{2}\phi}$$

得到复合特征标, 并按不可约表示分解, 列表如下.

D_{3d}	E	C_3	C_2	I	S_6	σ_d	$D^{(l)}$ 在 D_{3d} 中分解
$p(l=1)$	3	0	-1	-3	0	1	$A_{1u} \oplus E_u$
$d(l=2)$	5	-1	1	5	-1	1	$A_{1g} \oplus 2E_g$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	

p 轨道在 D_{3d} 群中分裂为 $A_{2u} \oplus E_u$, d 轨道在 D_{3d} 群中分裂为 $A_{1g} \oplus E_g \oplus E_g$.

如果简便一些,也可以先观察 p 和 d 轨道在 D_3 群中分裂,再根据 l 的奇偶性,确定所属表示.

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

(4) D_{3h} 群

D_{3h} 群是 D_3 和 C_i 群的直积,先考虑 p 和 d 轨道在 D_3 群中分裂,再根据 l 的奇偶性确定它们的不可约表示.

D_3	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	$D^{(l)}$ 在 D_3 中的分解
$p(l=1)$	3	-1	-1	-1	$B_1 \oplus B_2 \oplus B_3$
$d(l=2)$	5	1	1	1	$2A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus B_3$
A	1	1	1	1	
B_1	1	1	-1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	
B_3	1	-1	-1	1	

所以在 D_{3h} 群中

p 轨道分裂为 $B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$

d 轨道分裂为 $2A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$

27. 讨论原子的 f 轨道在 $O_h, T_d, D_{4h}, D_3, C_3$ 势场下的分裂情况.

解: (1) O_h 群

先讨论 f 轨道在 O 群中的分裂情况,当 $l=3$, $\chi^{(l)}(\phi)$ 的列表如下:

O	E	C_4	C_2	C_3	C_2
$f(l=3)$	7	-1	-1	1	-1

由 O 群的特征标可知, f 轨道在 O 群中分裂为 $A_2 \oplus T_1 \oplus T_2$; 因 $l=3$, 为奇表示,相应地在 O_h 群中分裂为 $A_{2u} \oplus T_{1u} \oplus T_{2u}$.

(2) T_d 群

同理,可得

T_d	E	C_3	C_2	S_4	σ_d
$f(l=3)$	7	1	-1	1	1

f 轨道在 T_d 群中分裂为 $A_1 \oplus T_1 \oplus T_2$.

(3) D_{4h} 群

f 轨道在 D_4 群中

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

D_4	E	C_4	C_2	C_2'	C_2''
$f(l=3)$	7	-1	-1	-1	-1

故 f 轨道在 D_4 群中分裂为 $A_2 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus 2E$ 。对应地在 D_{4h} 群中分裂为 $A_{2g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus 2E_g$ 。

(4) D_3 群

f 轨道在 D_3 群中

D_3	E	C_3	C_2
$f(l=3)$	7	1	-1

故 f 轨道在 D_3 群中分裂为 $A_1 \oplus 2A_2 \oplus 2E$ 。

(5) C_3 群

C_3	E	C_3	C_3'
$f(l=3)$	7	1	1
A	1	1	1
E {	1	ε	ε^*
	1	ε^*	ε

$$\varepsilon = e^{i\frac{2\pi}{3}}$$

$$\varepsilon^* = e^{-i\frac{2\pi}{3}}$$

$$\varepsilon + \varepsilon^* = -1$$

故 f 轨道在 C_3 群中分裂为 $3A \oplus 2E$

28. 四角双锥分子中的中心原子的 d 轨道如何分裂?

解: 四角双锥为 D_{4h} 群, d 轨道在 D 群中的特征标为

D_4	E	C_4	C_2	C_2'	C_2''
$d(l=2)$	5	-1	1	1	1

故 d 轨道在 D_4 中分裂为 $A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus E$, 在 D_{4h} 群中相应为 $A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus E_g$.

29. 设 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p$, \hat{H}_0 有 O_h 群对称性, 当微扰 \hat{H}_p 为 O , T , D_3 , D_2 , C_4 群的对称性时, \hat{H}_0 的本征能量将如何分裂?

解: \hat{H}_0 具有较高的对称性, \hat{H}_p 具有较低的对称性, 因此保持 \hat{H} 不变的对称群是相应于 \hat{H}_p 的对称群.

原来属于 \hat{H}_0 的不可约表示(对应于各能级)到了低对称群, 可能成为可约表示, 按 \hat{H}_p 的对称群约化, 原来的能级相应地发生分裂. 它们的关系见下表.

O_h	O	T	D_3	D_2	C_4
A_{1g}	A_1	A	A_1	A	A
A_{2g}	A_2	A	A_2	A	B
E_g	E	E	E	$2A$	$A \oplus B$
T_{1g}	T_1	T	$A_2 \oplus E$	$B_1 \oplus B_2 \oplus B_3$	$A \oplus E$
T_{2g}	T_2	T	$A_1 \oplus E$	$B_1 \oplus B_2 \oplus B_3$	$B \oplus E$
A_{1u}	A_1	A	A_1	A	A
A_{2u}	A_2	A	A_2	A	B
E_u	E	E	E	$2A$	$A \oplus B$
T_{1u}	T_1	T	$A_2 \oplus E$	$B_1 \oplus B_2 \oplus B_3$	$A \oplus E$
T_{2u}	T_2	T	$A_1 \oplus E$	$B_1 \oplus B_2 \oplus B_3$	$B \oplus E$

30. 说明: 完全旋转群的 $D^{(l)}$ 表示 ($l = 0, 1, 2, 3$) 在 D_3 和 C_3 势场下分裂的情况.

解: 由

$$\chi^{(l)}(\phi) = \frac{\sin\left(\frac{1}{2} + l\right)\phi}{\sin\frac{1}{2}\phi}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

计算出下表中的 $\chi^{(l)}(R)$.

D_3	E	C_3	C_2	$D^{(l)}$ 在 D_3 群中约化	
$l=0$	1	1	1	A_1	
$l=1$	3	0	-1	$A_2 \oplus E$	
$l=2$	5	-1	1	$A_1 \oplus 2E$	
$l=3$	7	1	-1	$A_1 \oplus 2A_2 \oplus 2E$	

C_3	C_2	C_2^2	C_2^3	C_2^4	E	$D^{(l)}$ 在 C_3 中约化
$l=0$	1	1	1	1	1	A
$l=1$	$1 + 2\cos\frac{2\pi}{3}$	$1 + 2\cos\frac{4\pi}{3}$	$1 + 2\cos\frac{8\pi}{3}$	$1 + 2\cos\frac{10\pi}{3}$	3	$A \oplus E_1$
$l=2$	0	0	0	0	5	$A \oplus E_1 \oplus E_2$
$l=3$	$2\cos\frac{4\pi}{3}$	$2\cos\frac{8\pi}{3}$	$2\cos\frac{12\pi}{3}$	$2\cos\frac{16\pi}{3}$	7	$A \oplus E_1 \oplus 2E_2$

A_1	1	1	1	1	1	
E_1 {	e	e^2	e^{2*}	e^*	1	
	e^*	e^{2*}	e^2	e	1	
E_2 {	e^{2*}	e^*	e	e^{2*}	1	
	e^2	e	e^*	e^2	1	

$$e = e^{i\frac{2\pi}{3}}, \quad e^* = e^{-i\frac{2\pi}{3}}, \quad e + e^* = 2\cos\frac{2\pi}{3}$$

$$e^2 = e^{i\frac{4\pi}{3}}, \quad e^{2*} = e^{-i\frac{4\pi}{3}}, \quad e^{2*} + e^2 = 2\cos\frac{4\pi}{3}$$

$$e + e^* + e^2 + e^{2*} = -1$$

31. 讨论旋转群 $D^{(l)}$ 表示 $\left(l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right)$ 在 D_3 和 T 势

场中分裂的情况

解: l 为半整数, $D^{(l)}$ 应采用双值表示.

(1) D_3^* 群

它的双值表示特征标如下:

D_3^*	E	R	(C_3, RC_3)	(C_3^2, RC_3)	$3C_2$	$3RC_2$
E'	2	-2	1	-1	0	0
E''	1	-1	-1	1	i	$-i$
	1	-1	-1	1	$-i$	i
$\chi^{(1/2)}$	2	-2	1	-1	0	0
$\chi^{(3/2)}$	4	-4	-1	1	0	0
$\chi^{(5/2)}$	6	-6	0	0	0	0

$l = \frac{1}{2}$, 能级不分裂, 为 E' 表示.

$l = \frac{3}{2}$, 能级分裂为 $E' \oplus E''$.

$l = \frac{5}{2}$, 能级分裂为 $2E' + E''$.

(2) T^* 群

T^* 群的双值表示特征标为

T^*	E	R	$4C_3$	$4C_3R$	$4C_3^2$	$4C_3^2R$	$(3C_2, 3C_2R)$
E'	2	-2	1	-1	-1	1	0
G'	G'_1	2	ε	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	ε^2	0
	G'_2	2	ε^2	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$	ε	0
$\chi^{(1/2)}$	2	-2	1	-1	-1	1	0
$\chi^{(3/2)}$	4	-4	-1	1	1	-1	0
$\chi^{(5/2)}$	6	-6	0	0	0	0	0

$$\varepsilon = e^{i\frac{2\pi}{3}}$$

$l = \frac{1}{2}$, 能级不分裂, 为 E' .

$l = \frac{3}{2}$, 能级分裂为 $G'_1 \oplus G'_2$.

$l = \frac{5}{2}$, 能级分裂为 $G'_1 \oplus G'_2 \oplus E'$.

由于是奇数电子，Hamilton 对时间反演的对称性， E'' 和 $G'(G_1$ 和 $G_2)$ 实际上是不分裂的。

32. 证明：属于旋转群的 $D^{(l)}$ 表示的原子光谱项当受到非球形微扰势时能级一般将发生分裂，如果微扰势中不包含球对称部分，则作为一级近似分裂时能级重心不变。

解：设 $H = H_0 + V$

H_0 为体系无微扰时的 Hamilton 量， V 为微扰势（例如，八面体场、四面体场等）。原子光谱项受到微扰作用，能级发生分裂，微扰能 E' 由下列久期方程解出

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E' & H'_{12} & \cdots & H'_{1n} \\ H'_{21} & H'_{22} - E' & \cdots & H'_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{n1} & \cdots & \cdots & H'_{nn} - E' \end{vmatrix} = 0$$

由代数理论知道， n 次多项式有 n 个根，设根为 E'_1, E'_2, \dots, E'_n ，则

$$c(E' - E'_1)(E' - E'_2) \cdots (E' - E'_n) = 0 \quad (1)$$

c 为一系数，将 (1) 式化成

$$cE'^n - cE'^{n-1} \sum_i E'_i + \cdots = 0 \quad (2)$$

将久期方程展开，得

$$(-E')^n + (H'_{11} + H'_{22} + \cdots + H'_{nn})(-E')^{n-1} + \cdots = 0 \quad (3)$$

比较 (2) 和 (3) 式，得

$$\sum_i H'_{ii} = \sum_i E'_i = \sum_i (E_i - E_0) \quad (4)$$

(4) 式即为对角和规则， E_0 和 E_i 分别为微扰前后体系的总能量。因为

$$\begin{aligned} \sum_i H'_{ii} &= \int \sum_{m=L}^L (\varphi_L^m V \varphi_L^m) d\tau \\ &= \int \left(\sum_{m=-L}^L \varphi_L^m \varphi_L^m \right) V d\tau \end{aligned} \quad (5)$$

而 $\left(\sum_{m=-L}^L \psi_L^m \psi_L^m\right)$ 是属于旋转群的全对称表示的, 故若 V 中不包含球形对称成分, 则 (5) 式的被积函数中不包含旋转群的恒等表示成分, 积分必为零, 即

$$\sum_i H_{ii} = 0$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

故

$$\sum_{i=-L}^L E_i = (2L+1)E_0, \quad \bar{E}_i = \frac{1}{2L+1} \sum_{i=-L}^L E_i = E_0$$

即微扰后体系的能级平均值与无微扰前的相同。

33. 找出 C_{3v} 群分子中磁偶极跃迁的选律

解: 磁偶极矩跃迁的矩阵元为

$$\langle \phi_A | \hat{L} + 2\hat{S} | \phi_B \rangle$$

对于 C_{3v} 群, $(L_x + 2S_x, L_y + 2S_y)$ 属于 E 表示, $(L_z + 2S_z)$ 属于 A_2 表示。

设 ϕ_A 和 ϕ_B 分别属于 $D^{(A)}$ 和 $D^{(B)}$ 表示, 只有当 $D^{(A)} \otimes D^{(B)}$ 中包含 A_2 或 E 表示时, ϕ_A 和 ϕ_B 之间的跃迁才允许。

以下给出 C_{3v} 的直积关系。

C_{3v}	A_1	A_2	E
A_1	A_1	A_2	E
A_2	A_2	A_1	E
E	E	E	$A_1 \oplus A_2 \oplus E$

故

$$A_1 \longleftrightarrow A_2, A_1 \longleftrightarrow E, A_2 \longleftrightarrow E, E \longleftrightarrow E$$

态之间的跃迁都是允许的。

34. 在 D_{3d} 和 O 群分子中能否存在电偶极矩或磁偶极矩?

解: (1) D_{3d} 群分子

电偶极矩为 $\langle \psi^A | e\hat{r} | \psi^A \rangle$, 磁偶极矩为 $\langle \psi^A | \hat{M} | \psi^A \rangle$, ψ^A 为分子所处的任一状态, A 为该状态所属的不可约表示。

$$e\mathbf{r} = iex + jey + kez$$

e_z 属于 A_{1g} 表示, (e_x, e_y) 属于 E_g 表示.

$$\mathbf{M} = \mathbf{L} + 2\mathbf{S} = iM_x + jM_y + kM_z$$

M_z 属于 A_{1g} 表示, (M_x, M_y) 属于 E_g 表示. 上述矩阵元不为零的条件分别是 $D^A \otimes D^A$ 的对称积和反对称积表示中包含有关的不可约表示. 因为 $g \times g = u \times u = g$, $u \times g = u$, 所以 D_{3d} 群分子电偶极矩不可能存在, 而在 ψ^B 状态下可以有磁偶极矩. 因为 $\{E \times E\}$ (E 可以是 E_g 或 E_u) 中包含 A_{1g} 表示.

(2) O 群分子

对于 O 群, $e\mathbf{r}$ 属于 T_1 不可约表示, $\mathbf{M} = \mathbf{L} + 2\mathbf{S}$ 也属 T_1 不可约表示, 电偶极矩为 $\langle \psi^A | e\mathbf{r} | \psi^A \rangle$, 磁偶极矩为 $\langle \psi^A | \mathbf{M} | \psi^A \rangle$, ψ^A 为任一分子的状态.

$D^A \otimes D^A$ 的对称积或反对称积中包含 T_1 时, 分子才可能有电偶极矩或磁偶极矩. 由 O 群表示的直积可以知道

$$A_1 \otimes A_1 = A_1, A_2 \otimes A_2 = A_1$$

$$E \otimes E = A_1 \oplus \{A_2\} + E, T_1 \otimes T_1 = A_1 + E \oplus \{T_1\} \oplus T_2$$

$$T_2 \otimes T_2 = A_1 \oplus E \oplus \{T_1\} \oplus T_2$$

从以上的直积关系可以看到, 在 O 群分子中不可能存在电偶极矩, 但 ψ^{T_1} 和 ψ^{T_2} 状态下可以有磁矩, 因为它们的反对称积中包含 T_1 表示.

35. 找出异核双原子分子中电偶极跃迁和磁偶极跃迁的选律.

解: 异核双原子分子属于 $C_{\infty v}$ 群.

(1) 电偶极跃迁

$$\langle \psi^A | e\hat{x} + e\hat{y} + e\hat{z} | \psi^B \rangle$$

设 ψ^A 和 ψ^B 为分子的两个态, 分别属于 A 和 B 不可约表示. z 属于 Σ^+ , (x, y) 属于 Π . 所以只有当 $D^A \otimes D^B$ 中包含 Σ^+ 或 Π 时为允许跃迁. 下面列出 $C_{\infty v}$ 群的直积:

Λ	Σ^+	Σ^-	Π	Δ	Φ	Γ
0	Σ^+	Σ^-	Π	Δ	Φ	Γ
0	Σ^-	Σ^+	Π	Δ	Φ	Γ
1	Π		$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Delta$	$\Pi \oplus \Phi$	$\Delta \oplus \Gamma$	$\Phi \oplus H$
2	Δ			$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Gamma$	$\Pi \oplus H$	$\Delta \oplus I$
3	Φ				$\Delta^+ \oplus \Sigma^- + \Gamma$	$\Pi \oplus \Theta$
4	Γ					$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus K$
⋮	⋮					

由上表可以看出,电偶极跃迁选律为 $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ 及 $\Sigma^\pm \leftrightarrow \Sigma^\mp$.

(2) 磁偶极跃迁

磁偶极跃迁的矩阵元为

$$\langle \psi^A | \mathbf{M} | \psi^B \rangle \equiv \langle \psi^A | \hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}} | \psi^B \rangle$$

M_x, M_y 属于 Π 表示, (M_x, M_y) 属于 Π 表示,由直积表可以看出,磁偶极选律为 $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ 以及 $\Sigma^\pm \leftrightarrow \Sigma^\pm$

36. 在 O_h 对称场中,当 V^{3+} 离子的两个 d 电子不激发时,可能存在哪些谱项?

解: d 轨道在 O_h 对称场中分裂为 e_g 和 t_{2g} , 两个电子的可能分布为

$$(e_g)^2, (e_g)(t_{2g}), (t_{2g})^2$$

三种组态,由这三种组态给出的谱项有

$$(e_g)^2 \text{ 组态} \quad E_g \otimes E_g = A_{1g} \oplus \{A_{2g}\} \oplus E_g$$

$$(e_g)(t_{2g}) \text{ 组态} \quad E_g \otimes T_{2g} = T_{1g} \oplus T_{2g}$$

$$(t_{2g})^2 \text{ 组态} \quad T_{2g} \otimes T_{2g} = A_{1g} \oplus E_g \oplus \{T_{1g}\} \oplus T_{2g}$$

两个电子自旋的分布有平行和反平行两种可能,根据 Pauli 不相容原理,电子波函数应是反对称波函数,故空间为反对称函数,自旋必为对称函数;反之,若空间为对称函数,自旋必为反对称函数。

(1) 对于 $(e_g)(t_{2g})$ 组态,两个电子分别占据两个亚层,电子自旋 α 和 β 任意组合,有 $4 \times 6 = 24$ 个微观态,所属的谱项为

$${}^1T_{1g}, {}^3T_{1g}, {}^1T_{2g}, {}^3T_{2g}$$

(2) 对于 $(e_g)^2$ 组态, 4 个单电子态中只取 2 个, 只有 $4 \times 3/2 = 6$ 个微观态; A_{2g} 为空间反对称态, 自旋为对称的, 所以是三重态 ${}^3A_{2g}$, A_{1g} 和 E_g 为单重态. 谱项为

$${}^3A_{2g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g$$

(3) $(t_{2g})^2$ 组态共有 $6 \times 5/2 = 15$ 个微观态, ${}^3T_{1g}$ 为三重态, 其余为单重态 ${}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{2g}$.

结论: V^{3+} 离子中两个 d 电子可能产生的谱项有

$${}^3A_{2g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{1g}, {}^3T_{1g}, {}^1T_{2g}, {}^3T_{2g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{2g}, {}^3T_{1g}$$

37. 在 D_{2d} 势场中, 当 C^{3+} 离子的三个 d 电子不激发时, 可能存在哪些谱项? 作出各谱项的一级近似波函数.

解: 在 D_{2d} 势场中, d 轨道分裂成下列能级:

$$a_1, b_1, b_2, e$$

令

$$\begin{aligned} \phi_1 = d_{x^2}, \quad \phi_2 = d_{x^2-y^2}, \quad \phi_3 = d_{xy} \\ a_1 \qquad \qquad b_1 \qquad \qquad b_2 \\ \phi_4 = \underbrace{d_{yz}}_c, \quad \phi_5 = d_{xy} \end{aligned}$$

三个 d 电子的可能组态有

$$\begin{aligned} a_1^2 b_1, a_1^2 b_2, a_1^2 e, a_1 b_1^2, a_1 b_2^2, \\ a_1 e^2, b_1^2 b_2, b_1^2 e, b_1 b_2^2, b_1 e^2, b_2^2 e, \\ b_2 e^2, e^3 \text{ 等} \end{aligned}$$

下面我们选几个典型的组态为例, 求出其可能的谱项及一级近似波函数.

首先列出 D_{2d} 群的特征标及 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4, \phi_5$ 在 D_{2d} 群对称操作下的变换关系

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$
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	0	-2	0	0

	\hat{E}	\hat{S}_z	\hat{C}_z	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_d$
ϕ_1	ϕ_1	ϕ_1	ϕ_1	ϕ_1	ϕ_1
ϕ_2	ϕ_2	$-\phi_2$	ϕ_2	ϕ_2	$-\phi_2$
ϕ_3	ϕ_3	$-\phi_3$	ϕ_3	$-\phi_3$	ϕ_3
ϕ_4	ϕ_4	ϕ_4	$-\phi_4$	ϕ_4	ϕ_4
ϕ_5	ϕ_5	$-\phi_4$	$-\phi_5$	$-\phi_5$	ϕ_5

超星阅读器提醒您
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

(1) a^1b^1 组态

谱项: $A_1 \otimes A_1 \otimes B_1 = B_1$, 自旋为 $\frac{1}{2}$, 必为 1B_1 . 单电子波

函数为

$$|\phi_1^+\rangle, |\phi_1^-\rangle, |\phi_2^+\rangle, |\phi_2^-\rangle$$

按照 a^1b^1 组态构成的行列式波函数为

$$\chi_1 = |\phi_1^+\phi_1^-\phi_2^+\rangle \quad \left(S = \frac{1}{2}, M_S = \frac{1}{2} \right)$$

$$\chi_2 = |\phi_1^+\phi_1^-\phi_2^-\rangle \quad \left(S = \frac{1}{2}, M_S = -\frac{1}{2} \right)$$

下面考察 χ_1 和 χ_2 在对称操作下的变换关系

$$\begin{aligned} \hat{E}\chi_1 &= \chi_1 \\ \hat{C}_2\chi_1 &= \hat{C}_2|\phi_1^+\phi_1^-\phi_2^+\rangle = \chi_1 \\ \hat{S}_z\chi_1 &= \hat{S}_z|\phi_1^+\phi_1^-\phi_2^+\rangle = -\chi_1 \\ \hat{\sigma}_d\chi_1 &= \hat{\sigma}_d|\phi_1^+\phi_1^-\phi_2^+\rangle = -\chi_1 \\ \hat{C}_2'\chi_1 &= \hat{C}_2'|\phi_1^+\phi_1^-\phi_2^+\rangle = \chi_1 \end{aligned}$$

变换的特征标为

	E	S_z	C_2	C_2'	σ_d
Γ	1	-1	1	1	-1

所以 χ_1 的变换属于 D_{2d} 群的 B_1 表示.

同理, χ_2 得同样的结果.

所以 χ_1, χ_2 是谱项 1B_1 (二重态)的二个波函数.

(2) a^2e^1 组态

$A_1 \otimes A_1 \otimes E = E$, 由于自旋为 $\frac{1}{2}$, 必为 2E . 单电子波函数为 $|\phi_1^+\rangle, |\phi_1^-\rangle, |\phi_2^+\rangle, |\phi_2^-\rangle, |\phi_3^+\rangle, |\phi_3^-\rangle$.

a^2e^1 组态的可能行列式波函数有

$$\begin{aligned} x_1 &= |\phi_1^+ \phi_1^- \phi_2^+\rangle \quad \left(S = \frac{1}{2}, M_S = \frac{1}{2} \right) \\ x_2 &= |\phi_1^+ \phi_1^- \phi_2^-\rangle \quad \left(S = \frac{1}{2}, M_S = -\frac{1}{2} \right) \\ x_3 &= |\phi_1^+ \phi_1^- \phi_3^+\rangle \quad \left(S = \frac{1}{2}, M_S = \frac{1}{2} \right) \\ x_4 &= |\phi_1^+ \phi_1^- \phi_3^-\rangle \quad \left(S = \frac{1}{2}, M_S = -\frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

由 x_1, x_2, x_3, x_4 的变换关系得到

$$\begin{aligned} \hat{E}x_1 &= x_1 & \hat{E}x_3 &= x_3 \\ \hat{S}_z x_1 &= x_2 & \hat{S}_z x_3 &= -x_1 \\ \hat{C}_2 x_1 &= -x_1 & \hat{C}_2 x_3 &= -x_3 \\ \hat{C}_2 x_2 &= x_2 & \hat{C}_2 x_4 &= -x_4 \\ \hat{\sigma}_d x_1 &= x_3 & \hat{\sigma}_d x_3 &= x_1 \end{aligned}$$

$$\hat{E}[x_1, x_3] = [x_1, x_3] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{S}_z[x_1, x_3] = [x_1, x_3] \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_2[x_1, x_3] = [x_1, x_3] \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_2[x_2, x_4] = [x_2, x_4] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_d[x_1, x_3] = [x_1, x_3] \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

下面列出以 x_1, x_3 为基的变换特征标

	E	S_4	C_2	C_2'	σ_d
Γ	2	0	-2	0	0

所以 Γ 是 E 表示, χ_1, χ_3 是 E 的一组基。即谱项波函数 $(S = -\frac{1}{2}, M_S = \frac{1}{2})$ 。

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

同理, 可以证明 χ_2, χ_4 也是 E 的一组基 $(S = \frac{1}{2}, M_S = -\frac{1}{2})$ 。

结论: d^2e 组态的谱项为二重态 2E , 谱项波函数为 $(\chi_1, \chi_3), (\chi_2, \chi_4)$ 。

(3) e^3 组态

e^3 组态的谱项与 e^1 组态的相同, 故为 2E 。设单电子波函数为 $|\phi_1^+\rangle, |\phi_1^-\rangle, |\phi_2^+\rangle, |\phi_2^-\rangle$ 。

e^3 组态的可能行列式波函数为

$$\chi_1 = |\phi_1^+ \phi_1^- \phi_2^+\rangle \quad (S = \frac{1}{2}, M_S = \frac{1}{2})$$

$$\chi_2 = |\phi_1^+ \phi_1^- \phi_2^-\rangle \quad (S = \frac{1}{2}, M_S = -\frac{1}{2})$$

$$\chi_3 = |\phi_1^+ \phi_2^+ \phi_2^-\rangle \quad (S = \frac{1}{2}, M_S = \frac{1}{2})$$

$$\chi_4 = |\phi_1^- \phi_2^+ \phi_2^-\rangle \quad (S = \frac{1}{2}, M_S = -\frac{1}{2})$$

作出 $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$ 在 D_{2d} 群操作下的变换关系

$$\begin{aligned} \hat{E}\chi_1 &= \chi_1 & \hat{E}\chi_3 &= \chi_3 \\ \hat{S}_4\chi_1 &= -\chi_3 & \hat{S}_4\chi_3 &= \chi_1 \\ \hat{C}_2\chi_1 &= -\chi_1 & \hat{C}_2\chi_3 &= -\chi_3 \\ \hat{C}_2'\chi_1 &= -\chi_1 & \hat{C}_2'\chi_3 &= \chi_3 \end{aligned}$$

$$\hat{\sigma}_d \chi_1 = \chi_3 \quad \hat{\sigma}_d \chi_3 = \chi_1$$

故

$$\hat{E}[\chi_1, \chi_3] = [\chi_1, \chi_3] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{S}_d[\chi_1, \chi_3] = [\chi_1, \chi_3] \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_2[\chi_1, \chi_3] = [\chi_1, \chi_3] \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_2[\chi_1, \chi_3] = [\chi_1, \chi_3] \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_d[\chi_1, \chi_3] = [\chi_1, \chi_3] \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

	E	S_d	C_1	C_2	σ_d
Γ	2	0	-2	0	0

同理,对 χ_2, χ_4 作变换得同样结果。

所以 $(\chi_1, \chi_3), (\chi_2, \chi_4)$ 是 2E 谱项的近似波函数。

(4) a_1e^2 组态

$$A_1 \otimes E \otimes E = A_1 \oplus \{A_2\} \oplus B_1 \oplus B_2$$

由电子自旋可确定为二重态和四重态,由对称和反对称关系可确定 ${}^2A_1, {}^2B_1, {}^2B_2$ 为二重态, A_2 有二重态和四重态,即 2A_2 和 4A_2 。

单电子波函数为 $|\phi_1^+\rangle, |\phi_1^-\rangle, |\phi_2^+\rangle, |\phi_2^-\rangle, |\phi_3^+\rangle, |\phi_3^-\rangle$ 。

a_1e^2 组态的可能行列式波函数有

$$\chi_1 = |\phi_1^+ \phi_2^+ \phi_3^+\rangle \quad M_s = \frac{3}{2}$$

$$\chi_2 = |\phi_1^+ \phi_2^+ \phi_3^-\rangle \quad M_s = \frac{1}{2}$$

$$\chi_3 = |\phi_1^+ \phi_2^+ \phi_3^-\rangle \quad M_s = \frac{1}{2}$$

$$\chi_4 = |\phi_1^+ \phi_2^- \phi_3^+\rangle \quad M_s = \frac{1}{2}$$

$$\chi_1 = |\phi_1^+ \phi_4^- \phi_5^- \rangle \quad M_s = -\frac{1}{2}$$

$$\chi_2 = |\phi_1^+ \phi_4^+ \phi_5^- \rangle \quad M_s = \frac{1}{2}$$

$$\chi_3 = |\phi_1^- \phi_4^+ \phi_5^+ \rangle \quad M_s = \frac{1}{2}$$

$$\chi_4 = |\phi_1^- \phi_4^+ \phi_5^- \rangle \quad M_s = -\frac{1}{2}$$

$$\chi_5 = |\phi_1^- \phi_4^+ \phi_4^- \rangle \quad M_s = \frac{1}{2}$$

$$\chi_{10} = |\phi_1^- \phi_4^- \phi_5^+ \rangle \quad M_s = -\frac{1}{2}$$

$$\chi_{11} = |\phi_1^- \phi_5^- \phi_5^+ \rangle \quad M_s = -\frac{1}{2}$$

$$\chi_{12} = |\phi_1^- \phi_4^- \phi_5^- \rangle \quad M_s = -\frac{3}{2}$$

(a) 其中 $\chi_1 = |\phi_1^+ \phi_4^+ \phi_5^+ \rangle$ 可确定其 S, M_s 为 $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$. 将

$\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$ 作用于等式两边

$$\hat{S}_- \chi_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right) = \sqrt{3} \chi_2 \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

$$\hat{S}_- |\phi_1^+ \phi_4^+ \phi_5^+ \rangle = |\phi_1^- \phi_4^+ \phi_5^+ \rangle + |\phi_1^+ \phi_4^- \phi_5^+ \rangle + |\phi_1^+ \phi_4^+ \phi_5^- \rangle$$

所以

$$\begin{aligned} \chi_2 \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right) &= \frac{1}{\sqrt{3}} [|\phi_1^- \phi_4^+ \phi_5^+ \rangle + |\phi_1^+ \phi_4^- \phi_5^+ \rangle + |\phi_1^+ \phi_4^+ \phi_5^- \rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} [\chi_3 + \chi_4 + \chi_5] \end{aligned}$$

再用 \hat{S}_- 作用于 $\chi_2 \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right)$

$$\hat{S}_- \chi_2 \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right) = 2 \chi_3 \left(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right)$$

超星浏览器提醒您：
使用本产品
请尊重相关知识产权！

$$\hat{S}_- \left[\frac{1}{\sqrt{3}} (\chi_7 + \chi_8 + \chi_9) \right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}} [|\phi_1^- \phi_4^- \phi_5^+ \rangle + |\phi_1^- \phi_4^+ \phi_5^- \rangle + |\phi_1^- \phi_4^- \phi_5^+ \rangle + |\phi_1^+ \phi_4^- \phi_5^- \rangle + |\phi_1^- \phi_4^+ \phi_5^- \rangle + |\phi_1^+ \phi_4^- \phi_5^- \rangle]$$

$$\chi'_3 \left(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\chi_{10} + \chi_9 + \chi_5)$$

$$\chi'_4 \left(\frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right) = \chi_{12} = |\phi_1^- \phi_4^- \phi_5^+ \rangle$$

可以验证, $\chi'_1, \chi'_2, \chi'_3, \chi'_4$ 按 D_{2d} 的 A_2 表示变换, 属于 1A_2 的谱项波函数.

(b) 由 $\chi_3 = |\phi_1^+ \phi_4^+ \phi_5^- \rangle$ 和 $\chi_6 = |\phi_1^+ \phi_4^+ \phi_5^- \rangle$ 可以确定其 $S = \frac{1}{2}, M_S = +\frac{1}{2}$, $\chi_9 = |\phi_1^- \phi_4^+ \phi_5^- \rangle$ 和 $\chi_{11} = |\phi_1^- \phi_4^+ \phi_5^- \rangle$ 可以确定其 $S = \frac{1}{2}, M_S = -\frac{1}{2}$. 将它们线性组合成

$$\chi'_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_3 + \chi_6) \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

$$\chi'_6 = \frac{1}{2} (\chi_9 + \chi_{11}) \quad \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right)$$

作出 χ'_5, χ'_6 的变换

$$\hat{E}\chi'_5 = \chi'_5 \quad \hat{E}\chi'_6 = \chi'_6$$

$$\hat{S}_4\chi'_5 = \chi'_5 \quad \hat{S}_4\chi'_6 = \chi'_6$$

$$\hat{C}_2\chi'_5 = \chi'_5 \quad \hat{C}_2\chi'_6 = \chi'_6$$

$$\hat{C}_2'\chi'_5 = \chi'_5 \quad \hat{C}_2'\chi'_6 = \chi'_6$$

$$\hat{\sigma}_d\chi'_5 = \chi'_5 \quad \hat{\sigma}_d\chi'_6 = \chi'_6$$

	E	S ₄	C ₂	C ₂ '	σ _d
Γ	1	1	1	1	1

所以 χ'_5, χ'_6 为 2A_1 的谱项波函数.

(c) 令

$$x'_7 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_3 - x_4)$$

$$x'_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_9 - x_{11})$$

$$\hat{E}x'_7 = x'_7$$

$$\hat{S}_4x'_7 = -x'_7$$

$$\hat{C}_2x'_7 = x'_7$$

$$\hat{C}'_2x'_7 = x'_7$$

$$\hat{\sigma}_d x'_7 = -x'_7$$

$$\hat{E}x'_8 = x'_8$$

$$\hat{S}_4x'_8 = -x'_8$$

$$\hat{C}_2x'_8 = x'_8$$

$$\hat{C}'_2x'_8 = x'_8$$

$$\hat{\sigma}_d x'_8 = -x'_8$$

可得 x'_7 和 x'_8 变换的特征标表

	E	S ₄	C ₂	C' ₂	σ _d
Γ	1	-1	1	1	-1

所以 x'_7, x'_8 为 2B_1 的谱项波函数。

(d) 设

$$x'_9 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_2 - x_4) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1^+ \phi_4^+ \phi_5^- \rangle - |\phi_1^+ \phi_4^- \phi_5^+ \rangle)$$

$$x'_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_8 - x_{10}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1^- \phi_4^+ \phi_5^- \rangle - |\phi_1^- \phi_4^- \phi_5^+ \rangle)$$

$$\hat{E}x'_9 = x'_9$$

$$\hat{S}_4x'_9 = -x'_9$$

$$\hat{C}_2x'_9 = x'_9$$

$$\hat{C}'_2x'_9 = -x'_9$$

$$\hat{\sigma}_d x'_9 = x'_9$$

$$\hat{E}x'_{10} = x'_{10}$$

$$\hat{S}_4x'_{10} = -x'_{10}$$

$$\hat{C}_2x'_{10} = x'_{10}$$

$$\hat{C}'_2x'_{10} = -x'_{10}$$

$$\hat{\sigma}_d x'_{10} = x'_{10}$$

可得 x'_9, x'_{10} 变换的特征标表

	E	S ₄	C ₂	C' ₂	σ _d
Γ	1	-1	1	-1	1

所以 χ'_9, χ'_{10} 按 B_2 表示变换, 是 2B_2 的谱项波函数。

(c) 设

$$\chi'_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2 + \chi_4)$$

$$\chi'_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_8 + \chi_{10})$$

同理, 可知 χ'_{11}, χ'_{12} 是 2A_2 的谱项波函数。

综合 (a), (b), (c), (d) 和 (e) 的结果可知, a_1e^2 组态有 ${}^2A_1, {}^2A_2, {}^2B_1, {}^2B_2, {}^4A_2$ 五个谱项, 十二个谱项波函数。

注: 用行列式波函数作为基, 进行对称变换, 当不同列的单粒子波函数调换位置时, 应差一符号, 如, $|\phi_1^+ \phi_2^+ \phi_3^-\rangle = -|\phi_2^+ \phi_1^+ \phi_3^-\rangle$ 。

38. 用投影算符作出萘的 10 个对称性匹配的线性组合(用各碳原子的 p_z 轨道)。

解:

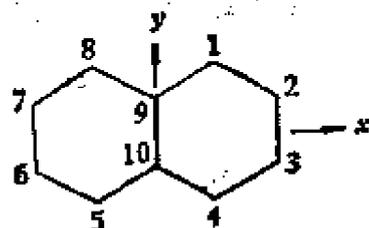
(1) 确定萘分子坐标和原子编号

(2) 将原子轨道分成三个子集合

(a) $\phi_1, \phi_4, \phi_5, \phi_8$

(b) $\phi_2, \phi_3, \phi_6, \phi_7$

(c) ϕ_9, ϕ_{10}



每个子集合在对称操作下各自构成一个不变子空间。

(3) 萘分子属 D_{2h} 群, 将每一个子集合的原子轨道作为 D_{2h} 的一组基函数, 得到一个可约表示, 再按照不可约表示分解。

(a) 以 $\phi_1, \phi_4, \phi_5, \phi_8$ 为基

$$\Gamma = A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$$

(b) 以 $\phi_2, \phi_3, \phi_6, \phi_7$ 为基

$$\Gamma = A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$$

(c) 以 ϕ_9, ϕ_{10} 为基

$$\Gamma = B_{3g} + B_{1g}$$

(4) 用投影算符造出对称性匹配函数

$$\begin{aligned}
 A_2: \hat{P}_{A_2} \phi_1 &= E \phi_1 + \hat{C}_2^{(z)} \phi_1 + C_2^{(y)} \phi_1 + C_2^{(x)} \phi_1 \\
 &\quad + \hat{1} \phi_1 + \hat{\sigma}^{(xy)} \phi_1 + \hat{\sigma}^{(xz)} \phi_1 + \hat{\sigma}^{(yz)} \phi_1 \\
 &= \phi_1 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_4 + \phi_5 + \phi_1 - \phi_4 - \phi_4 \\
 &\cong \phi_1 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_4
 \end{aligned}$$

经归一化后,得

$$\phi_1 = \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_4 + \phi_3 - \phi_4)$$

类似地,用 \hat{P}_{A_2} 作用于 ϕ_2 ,得

$$\phi_2 = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$

B_{1z} :

将 $\hat{P}_{B_{1z}}$ 作用于 ϕ_1 , 经归一化后,得

$$\phi_3 = \frac{1}{2} (\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

将 $\hat{P}_{B_{1z}}$ 作用于 ϕ_2 , 经归一化后,得

$$\phi_4 = \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$$

将 $\hat{P}_{B_{1z}}$ 作用于 ϕ_9 , 经归一化后,得

$$\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_9 + \phi_{10})$$

B_{1x} :

将 $\hat{P}_{B_{1x}}$ 作用于 ϕ_1 , 经归一化后,得

$$\phi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

将 $\hat{P}_{B_{1x}}$ 作用于 ϕ_2 , 经归一化后,得

$$\phi_7 = \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$$

B_{1y} :

将 $\hat{P}_{B_{1y}}$ 作用于 ϕ_1 , 经归一化后,得

$$\phi_8 = \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

将 $\hat{P}_{B_{2g}}$ 作用于 ϕ_2 , 经归一化后, 得

$$\phi_9 = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7)$$

将 $\hat{P}_{B_{2g}}$ 作用于 ϕ_9 , 经归一化后, 得

$$\phi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_9 - \phi_{10})$$

综合如下:

A_{1g} : $\phi_1 = \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8)$

$$\phi_2 = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$

B_{1g} : $\phi_3 = \frac{1}{2} (\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8)$

$$\phi_4 = \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$$

$$\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_9 + \phi_{10})$$

B_{2g} : $\phi_6 = \frac{1}{2} (\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8)$

$$\phi_7 = \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$$

B_{2g} : $\phi_8 = \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8)$

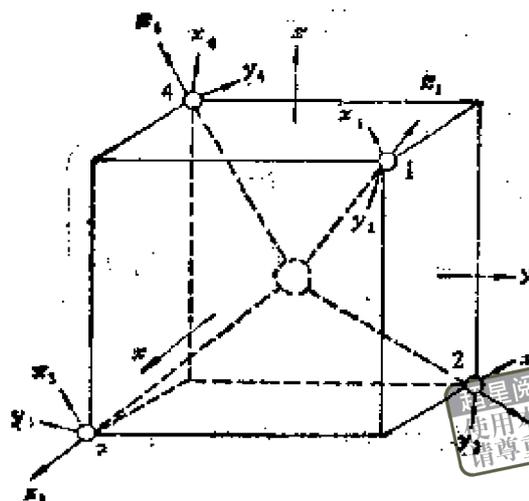
$$\phi_9 = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7)$$

$$\phi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_9 - \phi_{10})$$

39. 作出 MnO_4^- 中氧原子轨道的对称性匹配的线性组合解: MnO_4^- 为正四面体构型, 属 T_d 群。

(1) 确定分子坐标以及各氧原子的原子坐标。

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!



氧原子轨道按以下方式确定,以中心原子所指各氧原子中 O_1 方向为 z_1 轴方向, x_1 方向位于包含中心原子的 z_1 轴平面内,按右手法则确定 y_1 方向,其它 x_2, y_2, z_2, \dots 按相同方式确定。

(2) 取氧原子价轨道为 $2s, 2p$ 。

(3) 作出由氧配位体轨道产生的 T_d 群的不可约表示,并进行约化。

氧的 s 轨道和 p_z 轨道参与 σ 轨道的组成; 氧的 p_x, p_y 参与 π 轨道的组成。所以, 可以将四个氧原子的十六个轨道分成下列子集合:

(a) 四个 s_σ 轨道: s_1, s_2, s_3, s_4 。

(b) 四个 p_σ 轨道: $p_{x_1}, p_{x_2}, p_{x_3}, p_{x_4}$ 。

(c) 八个 p_π 轨道: $p_{x_1}, p_{x_2}, p_{x_3}, p_{x_4}, p_{y_1}, p_{y_2}, p_{y_3}, p_{y_4}$ 。

取下列操作作为 T_d 群各共轭类的代表, 作出以四个 σ 轨道为基的可约表示。

(a) 绕通过 O_1 和 Mn 的连线的旋转 \hat{C}_3 ;

(b) 绕通过 O_1-O_2 和 O_3-O_4 二边中点连线的 \hat{C}_2 旋转;

(c) 对包含 O_1-O_2 边和通过 O_3-O_4 边的中点的平面的反映 $\hat{\sigma}_d$;

(d) 以 x 方向为旋转轴, 垂直于此轴平面反映的 \hat{S}_6 。对四个 σ 轨道的作用结果如下:

	\hat{E}	\hat{C}_2	\hat{C}_2	\hat{S}_4	$\hat{\sigma}_d$
σ_1	σ_1	σ_1	σ_4	σ_2	σ_1
σ_2	σ_1	σ_4	σ_3	σ_4	σ_3
σ_3	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2
σ_4	σ_4	σ_3	σ_1	σ_3	σ_4
Γ_o	4	1	0	0	2

$$\Gamma_o = A_1 \oplus T_2$$

再作出八个 p_x 轨道为基的可约表示, 我们注意到:

(a) 在 \hat{C}_2 , \hat{S}_4 操作下, 全部氧原子变换位置, 对特征标没有贡献。

(b) 在 $\hat{\sigma}_d$ 操作下, O_1 和 O_4 不动, 但是

$$\begin{array}{l} O_1 \quad p_{x_1} \rightarrow p_{x_1} \quad p_{y_1} \rightarrow -p_{y_1} \\ O_4 \quad p_{x_4} \rightarrow p_{x_4} \quad p_{y_4} \rightarrow -p_{y_4} \end{array}$$

对于特征标总的贡献为零。

(c) 在 \hat{C}_2 操作下, 只有 O_1 保持不动

$$\hat{C}_2[p_{x_1}, p_{y_1}] = [p_{x_1}, p_{y_1}] \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

其特征标为-1。

现将八个 p_x 轨道为基的可约表示特征标列出

	E	C_2	C_2	S_4	σ_d
Γ_o	8	-1	0	0	0

$$\Gamma_o = E \oplus T_1 \oplus T_2$$

(4) 用投影算符作出各不可约表示的群轨道

A_1 表示:

(a) 投影算符 $\hat{P}_{A_1, s_1} \cong (s_1 + s_2 + s_3 + s_4)$, 归一化后得

$$\phi_{s_1} = \frac{1}{2} (s_1 + s_2 + s_3 + s_4)$$

(b) 将投影算符 \hat{P}_{A_1} 作用于 p_{x_1}

$$\hat{P}_{A_1} p_{x_1} \cong p_{x_1} + p_{x_2} + p_{x_3} + p_{x_4}$$

归一化后得

$$\phi_{\sigma p_x} = \frac{1}{2} (p_{x_1} + p_{x_2} + p_{x_3} + p_{x_4})$$

T_2 表示:

(a) 将投影算符 \hat{P}_{T_2} 分别作用于 s_1, s_2, s_3, s_4

$$\hat{P}_{T_2} s_1 = 3s_1 - s_1 - s_2 - s_3 - 2s_4 + 3s_1 + s_3 + s_2 + s_4$$

$$= 6s_1 - 2s_2 - 2s_3 - 2s_4 = x_1$$

$$\hat{P}_{T_2} s_2 = 6s_2 - 2s_1 - 2s_3 - 2s_4 = x_2$$

$$\hat{P}_{T_2} s_3 = 6s_3 - 2s_1 - 2s_2 - 2s_4 = x_3$$

$$\hat{P}_{T_2} s_4 = 6s_4 - 2s_1 - 2s_2 - 2s_3 = x_4$$

可以求得

$$\phi_{T_2}^{(1)} = (x_1 + x_2)/2 = 4s_1 + 4s_2 - 4s_3 - 4s_4$$

$$\phi_{T_2}^{(2)} = (x_1 + x_3)/2 = 4s_1 + 4s_3 - 4s_2 - 4s_4$$

$$\phi_{T_2}^{(3)} = (x_1 + x_4)/2 = 4s_1 + 4s_4 - 4s_2 - 4s_3$$

经归一化后,得

$$\phi_{T_2}^{(1)} = \frac{1}{2} (s_1 + s_2 - s_3 - s_4)$$

$$\phi_{T_2}^{(2)} = \frac{1}{2} (s_1 - s_2 + s_3 - s_4)$$

$$\phi_{T_2}^{(3)} = \frac{1}{2} (s_1 - s_2 - s_3 + s_4)$$

(b) 对于 p_x 轨道,类似地有

$$\phi_{T_1}^{(1)} = \frac{1}{2} (p_{x_1} + p_{x_2} - p_{x_3} - p_{x_4})$$

$$\phi_{T_1}^{(2)} = \frac{1}{2} (p_{x_1} - p_{x_2} + p_{x_3} - p_{x_4})$$

$$\phi_{T_1}^{(3)} = \frac{1}{2} (p_{x_1} - p_{x_2} - p_{x_3} + p_{x_4})$$

(5) 将 $p_{x_1}, p_{x_2}, p_{x_3}, p_{x_4}, p_{y_1}, p_{y_2}, p_{y_3}, p_{y_4}$ 八个 p 轨道线性组合成 T_2, T_2, E 表示的 π 型轨道。

下面, 我们采用另一种方式作出对称性群轨道。根据 T_d 群中不可约表示基的变换关系, 推导出配体群轨道中各原子轨道的组合系数。

(a) E 表示

中心原子 d 轨道中

$$\theta = 2z^2 - x^2 - y^2$$

$$e = \sqrt{3}(x^2 - y^2)$$

是 T_d 群的 E 表示的一组基, 它们在对称操作下有下列变换关系

	\hat{C}_2	\hat{C}_2^{xy}	\hat{C}_2^z	\hat{S}_2	$\hat{\sigma}_d$
θ	$-\theta$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\theta - \frac{1}{2}\theta$	θ	$-\theta$	$-\theta$
e	θ	$-\frac{1}{2}\theta + \frac{\sqrt{3}}{2}\theta$	θ	θ	θ

八个 p_n 轨道在对称操作下的变换为

	\hat{C}_2	\hat{S}_2	$\hat{\sigma}_d$	\hat{C}_2^{xy}
p_{x_1}	p_{x_2}	$-p_{x_1}$	p_{x_1}	$-\frac{1}{2}p_{x_1} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y_1}$
p_{x_2}	p_{x_1}	$-p_{x_2}$	p_{x_2}	$\frac{1}{2}p_{x_1} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y_1}$
p_{x_3}	p_{x_4}	$-p_{x_3}$	p_{x_3}	$-\frac{1}{2}p_{x_2} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y_2}$
p_{x_4}	p_{x_3}	$-p_{x_4}$	p_{x_4}	$\frac{1}{2}p_{x_3} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y_2}$
p_{y_1}	p_{y_4}	p_{y_1}	$-p_{y_1}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x_1} - \frac{1}{2}p_{y_1}$
p_{y_2}	p_{y_3}	p_{y_2}	$-p_{y_2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x_1} + \frac{1}{2}p_{y_1}$
p_{y_3}	p_{y_2}	p_{y_3}	$-p_{y_3}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x_2} - \frac{1}{2}p_{y_2}$
p_{y_4}	p_{y_1}	p_{y_4}	$-p_{y_4}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x_2} + \frac{1}{2}p_{y_2}$

设由 p_x 轨道组合成 E 表示的基为 ϕ_e 和 ϕ_g ,

$$\phi_e = a_1 p_{x_1} + a_2 p_{x_2} + a_3 p_{x_3} + a_4 p_{x_4} + b_1 p_{y_1} + b_2 p_{y_2} + b_3 p_{y_3} + b_4 p_{y_4}$$

则

$$\hat{C}_2^z \phi_e = a_1 p_{x_1} + a_2 p_{x_2} + a_3 p_{x_3} + a_4 p_{x_4} + b_1 p_{y_1} + b_2 p_{y_2} + b_3 p_{y_3} + b_4 p_{y_4} = \phi_e$$

所以

$$a_1 = a_1, a_2 = a_2$$

$$b_1 = b_1, b_2 = b_2$$

$$\hat{S}_i^z \phi_e = -a_1 p_{x_1} - a_2 p_{x_2} - a_3 p_{x_3} - a_4 p_{x_4} + b_1 p_{y_1} + b_2 p_{y_2} + b_3 p_{y_3} + b_4 p_{y_4} = -\phi_e$$

所以

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4$$

$$b_1 = b_4 = -b_2 = -b_3$$

$$\hat{\sigma}_i \phi_e = a_1 p_{x_1} + a_2 p_{x_2} + a_3 p_{x_3} + a_4 p_{x_4} - b_1 p_{y_1} - b_2 p_{y_2} - b_3 p_{y_3} - b_4 p_{y_4} = -\phi_e$$

所以

$$a_1 = -a_1, a_2 = -a_2, a_3 = -a_3, a_4 = -a_4$$

$$b_1 = b_4, b_2 = b_3, b_3 = b_3, b_4 = b_1$$

结论:

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 0$$

$$b_1 = b_4, b_2 = b_3, b_1 = -b_2$$

归一化后,得

$$\phi_e = \frac{1}{2} (p_{y_1} - p_{y_2} - p_{y_3} + p_{y_4})$$

同样方法可得

$$\phi_g = \frac{1}{2} (p_{x_1} - p_{x_2} - p_{x_3} + p_{x_4})$$

(b) T_2 表示

中心原子的 d 轨道中 $d_{yz} \equiv \xi$, $d_{xz} \equiv \phi$, $d_{xy} = \rho$ 是 T_2 表

示的一组基, 它们的对称变换如下.

	\hat{C}_2^{yz}	\hat{C}_2^z	\hat{S}_z	$\hat{\sigma}_d$
$(d_{yz})\xi$	d_{xy}	$-d_{yz}$	d_{xz}	d_{xz}
$(d_{xz})\varphi$	d_{yz}	$-d_{xz}$	$-d_{xy}$	d_{yz}
$(d_{xy})\rho$	d_{xz}	d_{xy}	d_{xy}	$-d_{xz}$

记由 p_x 轨道组成的 T_2 表示的基为 $\psi_{xy}, \psi_{xz}, \psi_{yz}$. 设

$$\begin{aligned} \psi_{xy} = & a_1 p_{x_1} + a_2 p_{x_2} + a_3 p_{x_3} + a_4 p_{x_4} \\ & + b_1 p_{y_1} + b_2 p_{y_2} + b_3 p_{y_3} + b_4 p_{y_4} \end{aligned}$$

因为

$$\hat{C}_2^z \psi_{xy} = a_1 p_{x_2} + a_2 p_{x_1} + a_3 p_{x_4} + a_4 p_{x_3} = \psi_{xy}$$

所以

$$\begin{aligned} a_1 &= a_2, \quad a_2 = a_3, \\ b_1 &= b_4, \quad b_2 = b_3 \end{aligned}$$

因为

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \psi_{xy} &= -a_1 p_{x_2} - a_2 p_{x_1} - a_3 p_{x_4} - a_4 p_{x_3} \\ &\quad + b_1 p_{y_2} + b_2 p_{y_1} + b_3 p_{y_4} + b_4 p_{y_3} \\ &= -\psi_{xy} \end{aligned}$$

所以

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4$$

$$b_1 = -b_2, \quad b_2 = -b_4, \quad b_3 = -b_1, \quad b_4 = -b_3$$

因为

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_d \psi_{xy} &= a_1 p_{x_4} + a_2 p_{x_1} + a_3 p_{x_3} + a_4 p_{x_2} \\ &\quad - b_1 p_{y_4} - b_2 p_{y_1} - b_3 p_{y_3} - b_4 p_{y_2} = \psi_{xy} \end{aligned}$$

所以

$$b_1 = -b_4, \quad b_2 = -b_3, \quad b_3 = -b_2, \quad b_4 = -b_1$$

可得

$$b_1 = b_2 = b_3 = b_4 = 0$$

最后得

$$\psi_{xy} = \frac{1}{2} (p_{x_1} + p_{x_2} + p_{x_3} + p_{x_4})$$

由

$$\hat{C}_2 \phi_{yz} = \phi_{yz}$$

可得

$$\begin{aligned} \phi_{yz} = & \frac{1}{4} (-p_{x_1} - p_{x_2} + p_{x_3} + p_{x_4}) \\ & + \frac{\sqrt{3}}{4} (p_{y_1} + p_{y_2} - p_{y_3} - p_{y_4}) \end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

由

$$\hat{S}_i \phi_{yz} = -\phi_{yz}$$

可得

$$\begin{aligned} \phi_{xz} = -\hat{S}_i \phi_{yz} = & -\hat{S}_i \left[\frac{1}{4} (-p_{x_1} - p_{x_2} + p_{x_3} + p_{x_4}) \right. \\ & \left. + \frac{\sqrt{3}}{4} (p_{y_1} + p_{y_2} - p_{y_3} - p_{y_4}) \right] \\ = & \frac{1}{4} (p_{x_1} - p_{x_2} + p_{x_3} - p_{x_4}) \\ & + \frac{\sqrt{3}}{4} (p_{y_1} - p_{y_2} + p_{y_3} - p_{y_4}) \end{aligned}$$

(c) T_2 表示

由 T_2 群特征标知道, R_x, R_y, R_z 是 T_2 表示的一组基, 列出 R_x, R_y, R_z 在对称操作下的变换

	\hat{C}_{2v}	\hat{C}_2	\hat{S}_i	$\hat{\sigma}_d$
R_x	R_x	$-R_x$	$-R_y$	R_y
R_y	R_y	$-R_y$	R_x	R_x
R_z	R_z	R_z	R_z	$-R_z$

设

$$\begin{aligned} \phi_{R_z} = & a_1 p_{x_1} + a_2 p_{x_2} + a_3 p_{x_3} + a_4 p_{x_4} \\ & + b_1 p_{y_1} + b_2 p_{y_2} + b_3 p_{y_3} + b_4 p_{y_4} \end{aligned}$$

因为

$$\begin{aligned}\hat{C}_2^2 \phi_{R_2} &= a_1 p_{x_1} + a_2 p_{x_2} + a_3 p_{x_3} + a_4 p_{x_4} \\ &\quad + b_1 p_{y_1} + b_2 p_{y_2} + b_3 p_{y_3} + b_4 p_{y_4} \\ &= \phi_{R_2}\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}a_1 &= a_4, a_2 = a_3, \\ b_1 &= b_4, b_2 = b_3\end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

因为

$$\hat{S}_4^2 \phi_{R_2} = \phi_{R_2}$$

所以

$$\begin{aligned}a_1 &= a_4 = -a_3 = -a_2, \\ b_1 &= b_2 = b_3 = b_4\end{aligned}$$

因为

$$\hat{\sigma}_d \phi_{R_2} = -\phi_{R_2}$$

所以

$$a_1 = -a_4, a_2 = -a_3, a_3 = -a_2, a_4 = -a_1$$

于是

$$\begin{aligned}a_1 &= a_2 = a_3 = a_4 = 0 \\ b_1 &= b_2 = b_3 = b_4\end{aligned}$$

经归一化后,得

$$\phi_{R_2} = \frac{1}{2} (p_{y_1} + p_{y_2} + p_{y_3} + p_{y_4})$$

由

$$\begin{aligned}\hat{C}_3^{xyx} \phi_{R_2} &= \phi_{R_2} \\ &= \hat{C}_3^{xyx} \left[\frac{1}{2} (p_{y_1} + p_{y_2} + p_{y_3} + p_{y_4}) \right] \\ \phi_{R_2} &= - \left[\frac{\sqrt{3}}{4} (p_{x_1} + p_{x_2} - p_{x_3} - p_{x_4}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} (p_{y_1} + p_{y_2} - p_{y_3} - p_{y_4}) \right]\end{aligned}$$

由

$$\hat{S}_i^2 \phi_{R_y} = \phi_{R_x}$$

$$\phi_{R_x} = \frac{\sqrt{3}}{4} (-p_{x_1} + p_{x_2} - p_{x_3} + p_{x_4})$$

$$+ \frac{1}{4} (p_{y_1} - p_{y_2} + p_{y_3} - p_{y_4})$$

综上所述，配体氧原子的 p_x 轨道组合成下列对称性匹配函数。

E 表示:

$$\phi_g = \frac{1}{2} (p_{y_1} - p_{y_2} - p_{y_3} + p_{y_4})$$

$$\phi_g = \frac{1}{2} (p_{x_1} - p_{x_2} - p_{x_3} + p_{x_4})$$

T_2 表示:

$$\phi_{xy} = \frac{1}{2} (p_{x_1} + p_{x_2} + p_{x_3} + p_{x_4})$$

$$\phi_{yz} = \frac{1}{4} (-p_{x_1} - p_{x_2} + p_{x_3} + p_{x_4})$$

$$+ \frac{\sqrt{3}}{4} (p_{y_1} + p_{y_2} - p_{y_3} - p_{y_4})$$

$$\phi_{zx} = \frac{1}{4} (p_{x_1} - p_{x_2} + p_{x_3} - p_{x_4})$$

$$+ \frac{\sqrt{3}}{4} (p_{y_1} - p_{y_2} + p_{y_3} - p_{y_4})$$

T_1 表示:

$$\phi_{R_z} = \frac{1}{2} (p_{y_1} + p_{y_2} + p_{y_3} + p_{y_4})$$

$$\phi_{R_y} = - \left[\frac{\sqrt{3}}{4} (p_{x_1} + p_{x_2} - p_{x_3} - p_{x_4}) \right.$$

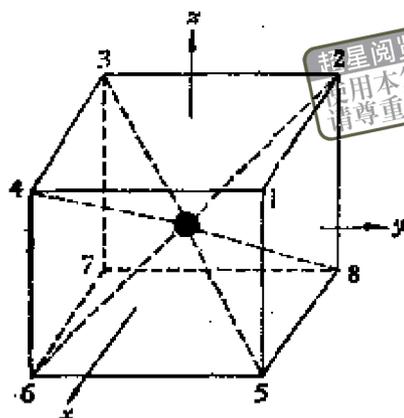
$$\left. + \frac{1}{4} (p_{y_1} + p_{y_2} - p_{y_3} - p_{y_4}) \right]$$

$$\phi_{R_x} = \frac{\sqrt{3}}{4} (-p_{x_1} + p_{x_2} - p_{x_3} + p_{x_4}) + \frac{1}{4} (p_{y_1} - p_{y_2} + p_{y_3} - p_{y_4})$$

40. 用原子轨道构成 (a) 从中心指向立方体的八个顶角的 σ 杂化轨道; (b) 指向四方反棱柱体顶角的 σ 杂化轨道。

解:

(a)



这八个杂化轨道构成 O_h 群可约表示的一组基, 其复合特征标为

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ	8	2	0	0	0	0	0	0	0	4

将它们约化成 O_h 的不可约表示

$$\Gamma = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus T_{1g} \oplus T_{2g}$$

设八个杂化轨道为 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_8$, 在 $\hat{C}_3^{xyz}, \hat{C}_2, \hat{I}$ 操作下的变换关系如下:

	\hat{I}	\hat{C}_2	\hat{C}_3^{xyz}
ϕ_1	ϕ_1	ϕ_1	ϕ_1
ϕ_2	ϕ_1	ϕ_1	ϕ_1
ϕ_3	ϕ_2	ϕ_2	ϕ_6
ϕ_4	ϕ_2	ϕ_2	ϕ_2
ϕ_5	ϕ_3	ϕ_3	ϕ_4
ϕ_6	ϕ_3	ϕ_3	ϕ_2
ϕ_7	ϕ_4	ϕ_4	ϕ_1
ϕ_8	ϕ_4	ϕ_4	ϕ_3

由 O_h 群的特征标可知, 不可约表示 $A_{1g}, A_{2g}, T_{1g}, T_{2g}$ 的基函数在 \hat{I}, \hat{C}_2 和 \hat{C}_2^{yz} 对称操作下的变换关系为

不可约表示	ψ (基函数)	\hat{I}	\hat{C}_2	\hat{C}_2^{yz}
A_{1g}	$\psi_{A_{1g}}$	$\psi_{A_{1g}}$	$\psi_{A_{1g}}$	$\psi_{A_{1g}}$
A_{2g}	$\psi_{A_{2g}}$	$-\psi_{A_{2g}}$	$-\psi_{A_{2g}}$	$\psi_{A_{2g}}$
T_{1g}	x	$-x$	$-y$	x
	y	$-y$	x	$-y$
	z	$-z$	z	z
T_{2g}	η	η	η	ξ
	ξ	ξ	$-\xi$	η
	ζ	ζ	ζ	ζ
	φ	φ	φ	φ

(1) 设
$$\psi_{A_{1g}} = \sum_{i=1}^8 a_i \phi_i$$

因为

$$\begin{aligned} \hat{I}\psi_{A_{1g}} &= \hat{I} \sum_{i=1}^8 a_i \phi_i \\ &= a_1\phi_7 + a_2\phi_8 + a_3\phi_5 + a_4\phi_6 + a_5\phi_3 + a_6\phi_4 + a_7\phi_1 \\ &\quad + a_8\phi_2 = \psi_{A_{1g}} \end{aligned}$$

所以

$$a_7 = a_1, a_8 = a_2, a_5 = a_3, a_6 = a_4$$

因为

$$\begin{aligned} \hat{C}_2^2\psi_{A_{1g}} &= a_1\phi_4 + a_2\phi_1 + a_3\phi_2 + a_4\phi_3 + a_5\phi_6 \\ &\quad + a_6\phi_5 + a_7\phi_8 + a_8\phi_7 = \psi_{A_{1g}} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} a_2 &= a_1, a_3 = a_2, a_4 = a_3, a_1 = a_4 \\ a_6 &= a_5, a_7 = a_6, a_8 = a_7 \end{aligned}$$

由此可得

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = a_5 = a_6 = a_7 = a_8$$

归一化后, 得

$$\psi_{A_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{8}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7 + \phi_8)$$

$$(2) \text{ 设 } \phi_{A_{211}} = \sum_{i=1}^8 b_i \phi_i$$

因为

$$\hat{A} \phi_{A_{211}} = \hat{A} \sum_{i=1}^8 b_i \phi_i = b_1 \phi_7 + b_2 \phi_8 + b_3 \phi_5 + b_4 \phi_6 \\ + b_5 \phi_3 + b_6 \phi_4 + b_7 \phi_1 + b_8 \phi_2 = -\phi_{A_{211}}$$

所以

$$b_7 = -b_1, \quad b_8 = -b_2, \quad b_6 = -b_3, \quad b_5 = -b_4$$

因为

$$\hat{C} \phi_{A_{211}} = b_1 \phi_4 + b_2 \phi_1 + b_3 \phi_2 + b_4 \phi_3 + b_5 \phi_8 \\ + b_6 \phi_5 + b_7 \phi_6 + b_8 \phi_7 = -\phi_{A_{211}}$$

所以

$$b_2 = -b_1, \quad b_3 = -b_2, \quad b_4 = -b_3, \quad b_5 = -b_4, \\ b_6 = -b_5, \quad b_7 = -b_6, \quad b_8 = -b_7$$

由此可得

$$b_1 = b_3 = b_5 = b_7 = -b_2 = -b_4 = -b_6 = -b_8$$

归一化后得

$$\phi_{A_{211}} = \frac{1}{\sqrt{8}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6 + \phi_7 - \phi_8)$$

$$(3) \text{ 设 } \phi_x^{(T_{12})} = \sum_{i=1}^8 c_i \phi_i$$

$$\phi_y^{(T_{12})} = \sum_{i=1}^8 d_i \phi_i$$

$$\phi_z^{(T_{12})} = \sum_{i=1}^8 e_i \phi_i$$

因为

$$\hat{A} \phi_x^{(T_{12})} = -\phi_x^{(T_{12})}$$

所以

$$c_1 = -c_7, \quad c_2 = -c_8, \quad c_3 = -c_5, \quad c_4 = -c_6$$

因为

$$\hat{C}_4^2 \phi_2^{(T_{1W})} = \phi_2^{(T_{1W})}$$

所以

$$e_1 = e_2 = e_3 = e_4, \quad e_5 = e_6 = e_7 = e_8 = -e_1$$

归一化后得

$$\phi_2^{(T_{1W})} = \frac{1}{\sqrt{8}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 - \phi_7 - \phi_8)$$

因为

$$\hat{C}_3^2 \phi_3^{(T_{1W})} = \phi_3^{(T_{1W})}$$

所以

$$\phi_3^{(T_{1W})} = \frac{1}{\sqrt{8}} (\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 - \phi_7 - \phi_8)$$

因为

$$\hat{C}_4^2 \phi_4^{(T_{1W})} = \phi_4^{(T_{1W})}$$

所以

$$\begin{aligned} \phi_4^{(T_{1W})} &= \hat{C}_4^2 \frac{1}{\sqrt{8}} (\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 - \phi_7 - \phi_8) \\ &= \frac{1}{\sqrt{8}} (\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 - \phi_6 - \phi_7 + \phi_8) \end{aligned}$$

$$(4) \text{ 设 } \phi_7^{(T_{2E})} = \sum_{i=1}^8 r_i \phi_i$$

$$\phi_8^{(T_{2E})} = \sum_{i=1}^8 s_i \phi_i$$

$$\phi_9^{(T_{2E})} = \sum_{i=1}^8 x_i \phi_i$$

因为

$$\hat{I} \phi_7^{(T_{2E})} = \phi_7^{(T_{2E})}$$

所以

$$r_1 = r_7, \quad r_2 = r_8, \quad r_3 = r_5, \quad r_4 = r_6$$

因为

$$\hat{C}_4^2 \phi_c^{(T_{2g})} = -\phi_c^{(T_{2g})}$$

所以

$$s_1 = s_3 = s_5 = s_7 = -s_2 = -s_4 = -s_6 = -s_8$$

归一化后得

$$\phi_c^{(T_{2g})} = \frac{1}{\sqrt{8}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6 + \phi_7 - \phi_8)$$

因为

$$\hat{C}_3^{z^2} \phi_c^{(T_{2g})} = \phi_c^{(T_{2g})}$$

所以

$$\begin{aligned} \phi_g^{(T_{2g})} = \frac{1}{\sqrt{8}} & (\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 - \phi_5 \\ & + \phi_6 + \phi_7 - \phi_8) \end{aligned}$$

因为

$$\hat{C}_3^{xy^2} \phi_g^{(T_{2g})} = \phi_g^{(T_{2g})}$$

所以

$$\phi_e^{(T_{2g})} = \frac{1}{\sqrt{8}} (\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 + \phi_7 + \phi_8)$$

下面讨论中心原子的哪些轨道可以参与八配位体立方体型的杂化。

$$A_{1g}: s$$

$$T_{1g}: p_x, p_y, p_z$$

$$T_{2g}: d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}$$

$$A_{2u}: f_{xyz}$$

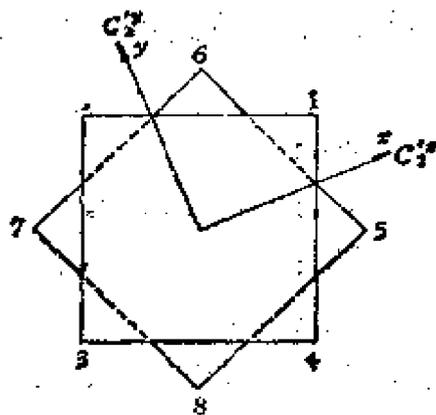
由此可以看出,立方体型的杂化中,中心原子需要提供 f 轨道 (A_{2u}), 对于轻元素, f 轨道能量太高, 不能参与成键和构成这种类型的杂化轨道, 所以不能生成立方体型的络合物。对于铜系元素, f 轨道可以参与成键, 但成键能力较弱。若不考虑 f 轨道中提供的 T_{1u} 成分, 只是 A_{2u} 参与杂化, 则立方体型杂化轨道可以写成下列矩阵形式

$$\begin{bmatrix} s \\ f_{xyz} \\ p_x \\ p_y \\ p_z \\ d_{yz} \\ d_{xz} \\ d_{xy} \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{8}} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \\ \phi_5 \\ \phi_6 \\ \phi_7 \\ \phi_8 \end{bmatrix}$$

由其逆矩阵就可以知道杂化轨道的原子轨道成分。

$$\begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \\ \phi_5 \\ \phi_6 \\ \phi_7 \\ \phi_8 \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{8}} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ f_{xyz} \\ p_x \\ p_y \\ p_z \\ d_{yz} \\ d_{xz} \\ d_{xy} \end{bmatrix}$$

(b)



这八个杂化轨道是 D_{2d} 的一组可约表示的基，根据 D_{2d} 对称操作下的变换关系，得到其复合特征标

D_{2d}	E	$2C_2$	$2C_4$	$2S_4$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$
Γ	8	0	0	0	0	0	2

$$\Gamma = A_1 \oplus B_2 \oplus E_1 \oplus E_2 \oplus E_3$$

设八个杂化轨道为 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_8$, 它们在 \hat{C}_2^* 和 \hat{S}_i 操作下的变换关系为

	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5	ϕ_6	ϕ_7	ϕ_8
\hat{C}_2^*	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5	ϕ_6	ϕ_7	ϕ_8
\hat{S}_i	ϕ_5	ϕ_6	ϕ_7	ϕ_8	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4

由 D_{2d} 群的特征标, 知道不可约表示基函数的变换如下。

不可约表示	基函数 ψ	\hat{C}_2^*	\hat{S}_i
A_1	$\psi^{(A_1)}$	$\psi^{(A_1)}$	$\psi^{(A_1)}$
B_2	$\psi^{(B_2)}$	$-\psi^{(B_2)}$	$-\psi^{(B_2)}$
E_1	$\psi_s^{(E_1)}(\sin\phi)$	$-\psi_s^{(E_1)}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s^{(E_1)} + \psi_c^{(E_1)})$
	$\psi_c^{(E_1)}(\cos\phi)$	$\psi_c^{(E_1)}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-\psi_s^{(E_1)} + \psi_c^{(E_1)})$
E_2	$\psi_s^{(E_2)}(\sin 2\phi)$	$-\psi_s^{(E_2)}$	$\psi_c^{(E_2)}$
	$\psi_c^{(E_2)}(\cos 2\phi)$	$\psi_c^{(E_2)}$	$-\psi_s^{(E_2)}$
E_3	$\psi_s^{(E_3)}(\sin 3\phi)$	$-\psi_s^{(E_3)}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-\psi_s^{(E_3)} + \psi_c^{(E_3)})$
	$\psi_c^{(E_3)}(\cos 3\phi)$	$\psi_c^{(E_3)}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-\psi_s^{(E_3)} - \psi_c^{(E_3)})$

(1) A_1 全对称表示

$$\psi^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{8}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7 + \phi_8)$$

(2) B_2

设
$$\psi^{(B_2)} = \sum_{i=1}^8 b_i \phi_i$$

因为

$$\hat{S}_i \psi^{(B_2)} = \hat{S}_i \sum_{i=1}^8 b_i \phi_i = -\psi^{(B_2)}$$

故

$$b_1 = b_2 = b_3 = b_4 = -b_5 = -b_6 = -b_7 = -b_8$$

可得

$$\psi^{(B_2)} = \frac{1}{\sqrt{8}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 - \phi_7 - \phi_8)$$

(3) 设
$$\psi_1^{(E_1)} = \sum_{i=1}^8 c_i \phi_i$$

$$\psi_c^{(E_1)} = \sum_{i=1}^8 d_i \phi_i$$

因为

$$\hat{C}_2 \psi_1^{(E_1)} = -\psi_1^{(E_1)}$$

所以

$$c_1 = -c_2, c_2 = -c_6, c_3 = -c_7, c_4 = -c_8$$

因为

$$\hat{C}_2 \psi_c^{(E_1)} = \psi_c^{(E_1)}$$

所以

$$d_1 = d_2, d_3 = d_6, d_4 = d_7, d_5 = d_8$$

因为将 \hat{S}_2 作用于 $\psi_1^{(E_1)}$ 和 $\psi_c^{(E_1)}$ 四次, 相当于绕 Z 轴旋转 180° , 即 \hat{C}_2 , 可得以下结果

$$\hat{C}_2 \psi_1^{(E_1)} = -\psi_1^{(E_1)}$$

$$\hat{C}_2 \psi_c^{(E_1)} = \psi_c^{(E_1)}$$

$$\begin{aligned} \hat{C}_2 \sum_{i=1}^8 c_i \phi_i &= c_1 \phi_3 + c_2 \phi_6 + c_3 \phi_7 + c_4 \phi_8 \\ &\quad + c_5 \phi_1 + c_6 \phi_2 + c_7 \phi_4 + c_8 \phi_5 \\ &= -\psi_1^{(E_1)} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} c_1 &= -c_3 = -c_5 = -c_7 \\ c_2 &= -c_6 = c_4 = -c_8 \end{aligned} \quad (1)$$

因为

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$\hat{C}_z^2 \sum_{i=1}^8 d_i \phi_i = -\phi_c^{(E_1)}$$

所以

$$d_1 = -d_3, \quad d_2 = -d_4, \quad d_5 = -d_7, \quad d_6 = -d_8$$

综合以上关系式可得

$$\begin{aligned} d_1 &= -d_3 = d_5 = -d_7 \\ d_2 &= -d_4 = -d_6 = d_8 \end{aligned} \quad (2)$$

将 \hat{S}_z 作用于 $\phi_c^{(E_1)}$, 可得

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \phi_c^{(E_1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_s^{(E_1)} + \phi_c^{(E_1)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sum_{i=1}^8 c_i \phi_i + \sum_{i=1}^8 d_i \phi_i \right) \\ &= c_1 \phi_5 + c_2 \phi_6 + c_3 \phi_7 + c_4 \phi_8 + c_5 \phi_1 + c_6 \phi_2 \\ &\quad + c_7 \phi_3 + c_8 \phi_4 \end{aligned}$$

由此可得

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (c_1 + d_1) = c_6, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (c_2 + d_2) = c_7,$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (c_3 + d_3) = c_8,$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (c_5 + d_5) = c_3, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (c_7 + d_7) = c_1 \quad (3)$$

由 (1), (2) 和 (3) 式可得

$$c_1 + d_1 = \sqrt{2} c_3, \quad c_2 + d_2 = \sqrt{2} c_1 \quad (4)$$

将 \hat{S}_z^2 作用于 $\phi_c^{(E_1)}$ 两次即得 $\phi_c^{(E_1)}$

$$\begin{aligned} (\hat{S}_z^2) \phi_c^{(E_1)} &= \phi_c^{(E_1)} = \sum_{i=1}^8 d_i \phi_i \\ &= c_1 \phi_4 + c_2 \phi_1 + c_3 \phi_2 + c_4 \phi_3 + c_5 \phi_8 + c_6 \phi_5 \\ &\quad + c_7 \phi_6 + c_8 \phi_7 \end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

所以

$$\begin{aligned} d_1 &= c_2, d_2 = c_3, d_3 = c_4, d_4 = c_1, \\ d_5 &= c_6, d_6 = c_7, d_7 = c_8, d_8 = c_5 \end{aligned} \quad (5)$$

由(1),(4)和(5)式解得

$$\begin{aligned} c_2 &= (1 + \sqrt{2})c_1 \\ d_1 &= -(1 + \sqrt{2})d_2 \end{aligned}$$

再由归一化条件得

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{1}{\sqrt{16 + 8\sqrt{2}}}, c_2 = \frac{(1 + \sqrt{2})}{\sqrt{16 + 8\sqrt{2}}} \\ d_1 &= \frac{(1 + \sqrt{2})}{\sqrt{16 + 8\sqrt{2}}}, d_2 = \frac{-1}{\sqrt{16 + 8\sqrt{2}}} \end{aligned}$$

最后归纳如下:

$$\begin{aligned} \psi_c^{(E_1)} &= \frac{1}{\sqrt{16 + 8\sqrt{2}}} [\phi_1 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_7 \\ &\quad + (1 + \sqrt{2})(\phi_2 - \phi_4 + \phi_6 - \phi_8)] \\ \psi_c^{(E_2)} &= \frac{1}{\sqrt{16 + 8\sqrt{2}}} [(1 + \sqrt{2})(\phi_1 - \phi_3 \\ &\quad + \phi_5 - \phi_7) - \phi_2 + \phi_4 + \phi_6 - \phi_8] \end{aligned}$$

(4) 设

$$\psi_c^{(E_2)} = \sum_{i=1}^8 c_i \phi_i$$

$$\psi_c^{(E_2)} = \sum_{i=1}^8 f_i \phi_i$$

因为

$$\hat{C}_2 \psi_c^{(E_2)} = -\psi_c^{(E_2)}$$

得

$$e_1 = -e_2, e_2 = -e_3, e_3 = -e_4, e_4 = -e_5$$

因为

$$\hat{C}_7^T \phi_c^{(E_2)} = \phi_c^{(E_2)}$$

故

$$f_1 = f_2, f_2 = f_3, f_3 = f_4, f_4 = f_5$$

由

$$\begin{aligned} (\hat{S}_8^T)^2 \phi_1^{(E_2)} &= -\phi_5^{(E_2)} \\ &= e_1 \phi_1 + e_2 \phi_2 + e_3 \phi_3 + e_4 \phi_4 + e_5 \phi_5 \\ &\quad + e_6 \phi_6 + e_7 \phi_7 + e_8 \phi_8 \end{aligned}$$

得

$$\begin{aligned} -e_1 &= e_2, -e_2 = e_3, -e_3 = e_4, -e_4 = e_5 \\ -e_5 &= e_6, -e_6 = e_7, -e_7 = e_8, -e_8 = e_9 \end{aligned}$$

因此

$$e_1 = e_2 = e_3 = e_4 = -e_5 = -e_6 = -e_7 = -e_8$$

由

$$(\hat{S}_8^T)^2 \phi_c^{(E_2)} = -\phi_c^{(E_2)}$$

得

$$\begin{aligned} f_1 = f_2 = -f_3 = -f_4 \\ f_5 = f_6 = -f_7 = -f_8 \end{aligned}$$

合并前面关系式,得

$$f_1 = f_2 = f_3 = f_4 = -f_5 = -f_6 = -f_7 = -f_8$$

归一化后,得

$$\phi_1^{(E_2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_6 - \phi_7 + \phi_8)$$

$$\phi_2^{(E_2)} = \frac{1}{\sqrt{8}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6 + \phi_7 - \phi_8)$$

(5) 设

$$\phi_i^{(E_2)} = \sum_{l=1}^8 m_l \phi_l$$

$$\psi_c^{(E_2)} = \sum_{i=1}^8 n_i \phi_i$$

由

$$\hat{C}_7^x \psi_i^{(E_2)} = -\psi_i^{(E_2)}$$

和

$$\hat{C}_7^x \psi_c^{(E_2)} = \psi_c^{(E_2)}$$

得

$$\begin{aligned} m_1 &= -m_5, m_2 = -m_8, m_3 = -m_7, m_4 = -m_6 \\ n_1 &= n_5, n_2 = n_8, n_3 = n_7, n_4 = n_6 \end{aligned} \quad (1)$$

由

$$\begin{aligned} (\hat{S}_8^z)^4 \psi_i^{(E_2)} &= -\psi_i^{(E_2)} \\ (\hat{S}_8^z)^4 \psi_c^{(E_2)} &= -\psi_c^{(E_2)} \end{aligned}$$

得

$$\begin{aligned} m_1 &= -m_2 = -m_3 = m_7, m_4 = -m_5 = m_6 = -m_8 \\ n_1 &= -n_2 = n_3 = -n_7, n_4 = -n_5 = -n_6 = n_8 \end{aligned} \quad (2)$$

由

$$\begin{aligned} \hat{S}_8^z \psi_i^{(E_2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\sum_{i=1}^8 m_i \phi_i + \sum_{i=1}^8 n_i \phi_i \right) \\ &= m_1 \phi_5 + m_2 \phi_8 + m_3 \phi_7 + m_4 \phi_6 \\ &\quad m_5 \phi_1 + m_6 \phi_4 + m_7 \phi_3 + m_8 \phi_2 \end{aligned} \quad (3)$$

由 (1), (2), (3) 三组关系式, 得

$$\begin{aligned} -m_1 + n_1 &= \sqrt{2} m_2 \\ -m_2 + n_2 &= \sqrt{2} m_1 \end{aligned} \quad (4)$$

由

$$\begin{aligned} (\hat{S}_8^z)^2 \psi_i^{(E_2)} &= -\psi_i^{(E_2)} \\ -\sum_{i=1}^8 n_i \phi_i &= m_1 \phi_5 + m_2 \phi_8 + m_3 \phi_7 + m_6 \phi_4 \\ &\quad m_5 \phi_1 + m_8 \phi_3 + m_7 \phi_6 + m_8 \phi_2 \end{aligned}$$

得

$n_1 = -m_2, n_2 = m_1$, 代入(4), 得

$$m_1 = -(1 + \sqrt{2})m_2$$

$$n_2 = (1 + \sqrt{2})n_1$$

归一化后, 得

$$m_1 = \frac{(1 + \sqrt{2})}{\sqrt{16 + 8\sqrt{2}}}$$

$$m_2 = \frac{-1}{\sqrt{16 + 8\sqrt{2}}}$$

$$n_1 = \frac{1}{\sqrt{16 + 8\sqrt{2}}}$$

$$n_2 = \frac{1 + \sqrt{2}}{\sqrt{16 + 8\sqrt{2}}}$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

于是得到

$$\psi_1^{(E_g)} = \frac{1}{\sqrt{16 + 8\sqrt{2}}} [(1 + \sqrt{2})(\phi_1 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_7) - \phi_2 + \phi_4 - \phi_6 + \phi_8]$$

$$\psi_2^{(E_g)} = \frac{1}{\sqrt{16 + 8\sqrt{2}}} [\phi_1 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_7 + (1 + \sqrt{2})(\phi_2 - \phi_4 - \phi_6 + \phi_8)]$$

中心原子的原子轨道按 D_{4d} 群的分类如下:

$$A_1: s; d_{z^2}$$

$$B_2: p_x; f_x^3$$

$$E_1: (p_x, p_y); (f_{xz^2}, f_{yz^2})$$

$$E_2: (d_{x^2-y^2}, d_{xy}); (f_{xyz}, f_{x(x^2-y^2)})$$

$$E_3: (d_{xz}, d_{yz}); (f_{x(x^2-3y^2)}, f_{y(3x^2-y^2)})$$

若有 f 轨道参与杂化, 同一不可约表示中还要进一步考虑组合系数, 例如

$$\psi^{(B_2)} = ap_a + bf_b$$

等等， a, b 等的大小不能由群论方法确定。最后以矩阵方式总结如下：

$$\begin{bmatrix} \psi^{(A_1)} \\ \psi^{(B_2)} \\ \psi_c^{(E_1)} \\ \psi_c^{(E_1)} \\ \psi_c^{(E_2)} \\ \psi_c^{(E_2)} \\ \psi_c^{(E_3)} \\ \psi_c^{(E_3)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} \\ \frac{1}{N} & \frac{M}{N} & -\frac{1}{N} & -\frac{M}{N} & -\frac{1}{N} & \frac{M}{N} & \frac{1}{N} & \frac{M}{N} \\ \frac{M}{N} & -\frac{1}{N} & -\frac{M}{N} & \frac{1}{N} & \frac{M}{N} & \frac{1}{N} & -\frac{1}{N} & -\frac{M}{N} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} \\ \frac{M}{N} & -\frac{1}{N} & -\frac{M}{N} & \frac{1}{N} & -\frac{M}{N} & -\frac{1}{N} & \frac{M}{N} & \frac{1}{N} \\ \frac{1}{N} & \frac{M}{N} & -\frac{1}{N} & -\frac{M}{N} & \frac{1}{N} & -\frac{M}{N} & -\frac{1}{N} & \frac{M}{N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \\ \phi_5 \\ \phi_6 \\ \phi_7 \\ \phi_8 \end{bmatrix}$$

$$M = (1 + \sqrt{2}), N = \sqrt{16 + 8\sqrt{2}}$$

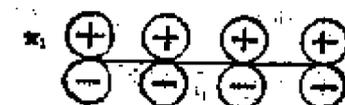
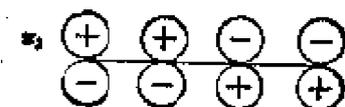
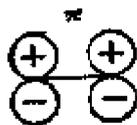
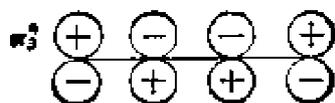
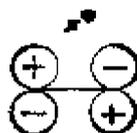
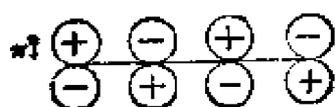
求其逆矩阵，即得杂化轨道的组成

$$\begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \\ \phi_5 \\ \phi_6 \\ \phi_7 \\ \phi_8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{N} & \frac{M}{N} & \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{M}{N} & \frac{1}{N} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{M}{N} & -\frac{1}{N} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{N} & \frac{M}{N} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{N} & -\frac{M}{N} & \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{M}{N} & -\frac{1}{N} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{M}{N} & \frac{1}{N} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{N} & -\frac{M}{N} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{N} & \frac{M}{N} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{M}{N} & \frac{1}{N} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{M}{N} & \frac{1}{N} & \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{N} & -\frac{M}{N} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{N} & -\frac{M}{N} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{M}{N} & -\frac{1}{N} \\ \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{M}{N} & -\frac{1}{N} & \frac{1}{\sqrt{8}} & -\frac{1}{\sqrt{8}} & \frac{1}{N} & \frac{M}{N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi^{(A_1)} \\ \psi^{(B_2)} \\ \psi_c^{(E_1)} \\ \psi_c^{(E_1)} \\ \psi_c^{(E_2)} \\ \psi_c^{(E_2)} \\ \psi_c^{(E_3)} \\ \psi_c^{(E_3)} \end{bmatrix}$$

41. 根据分子轨道对称守恒原理讨论丁二烯与乙烯加成为环己烯过程的性质。

解：丁二烯和乙烯加成反应为协同反应，整个反应过程中始终保持着一个对称面(平分乙烯及丁二烯的分子平面)，反应前参与反应的有丁二烯的4个 π 轨道 $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4$ 和乙烯的两个 π 轨道 π 和 π^*

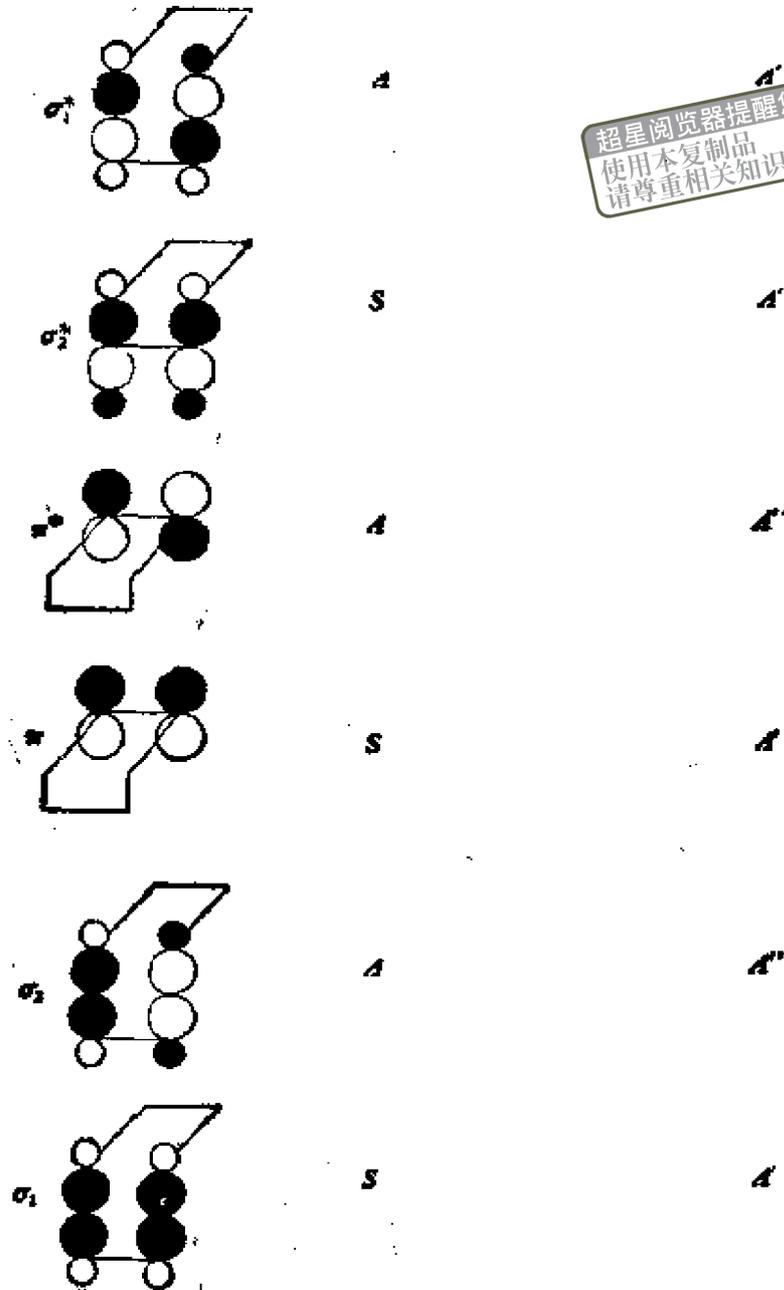
超星浏览器提醒您：
请尊重知识产权，群不可约表示



反应后，生成物环己烯形成两个 σ 轨道和一个 π 轨道。

σ 面对称性

C_{2v} 群表示



超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

六个电子在反应前处于基态上的三个成键轨道，轨道对称性为 SSA (或 $A'A'A''$)；反应后，六个电子所处基态轨道的对称性仍为 SSA (或 $A'A''A'$)，反应前后轨道对称性是守恒的，该反应加热即可进行。

第九章 量子化学积分(一)

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

1. 证明(9.4-2)式

$$\begin{aligned}
 A_n &= \int_1^{\infty} r^n e^{-\alpha r} dr \\
 &= \alpha^{-(n+1)} e^{-\alpha} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!} \alpha^k \\
 &= \frac{e^{-\alpha}}{\alpha} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{(n-k)!} e^{-\alpha}
 \end{aligned}$$

解：连续使用分部积分公式(9.4-1)，得

$$\begin{aligned}
 A_n &= \int_1^{\infty} r^n e^{-\alpha r} dr \\
 &= -\left. \frac{r^n}{\alpha} e^{-\alpha r} \right|_1^{\infty} + \frac{n}{\alpha} \int_1^{\infty} r^{n-1} e^{-\alpha r} dr \\
 &= -\left. \frac{r^n}{\alpha} e^{-\alpha r} \right|_1^{\infty} + \frac{n}{\alpha} \left. \frac{r^{n-1}}{\alpha} e^{-\alpha r} \right|_1^{\infty} \\
 &\quad + \frac{n(n-1)}{\alpha^2} \int_1^{\infty} r^{n-2} e^{-\alpha r} dr \\
 &= -\left. \frac{r^n}{\alpha} e^{-\alpha r} \right|_1^{\infty} - \frac{n r^{n-1}}{\alpha^2} e^{-\alpha r} \Big|_1^{\infty} + \dots \\
 &\quad - \frac{n(n-1)(n-2)\dots 1}{\alpha^{n+1}} e^{-\alpha r} \Big|_1^{\infty} \\
 &= \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha} + \frac{n}{\alpha^2} e^{-\alpha} + \dots + \frac{n!}{\alpha^{n+1}} e^{-\alpha} \\
 &= \alpha^{-(n+1)} e^{-\alpha} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!} \alpha^k
 \end{aligned}$$

将 α^{-k} 移入和号 Σ 内, 上式就可化为

$$A_n = \frac{e^{-a}}{\alpha} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{(n-k)!} \alpha^{-k}$$

2. 证明 $A_n(x)$ 和 $\bar{A}_n(x)$ 的递推关系式

$$A_n = A_0 + n\alpha^{-1}A_{n-1}$$

$$\bar{A}_n = (-1)^n \bar{A}_0 + n\alpha^{-1}\bar{A}_{n-1}$$

解: 由 (9.4-1) 式可知

$$\begin{aligned} \frac{n}{\alpha} (A_{n-1}) &= - \left. \frac{n r^{n-1}}{\alpha^2} e^{-ar} \right|_1^{\infty} \\ &\quad + \frac{n(n-1)}{\alpha^2} \int_1^{\infty} r^{n-2} e^{-ar} dr \\ &= \frac{n e^{-a}}{\alpha^2} + \frac{n(n-1)}{\alpha^2} \int_1^{\infty} r^{n-2} e^{-ar} dr \end{aligned} \quad (1)$$

$$A_0 = - \left. \frac{1}{\alpha} e^{-ar} \right|_1^{\infty} = \frac{e^{-a}}{\alpha} \quad (2)$$

(1) 式加 (2) 式, 得

$$\begin{aligned} A_0 + \frac{n}{\alpha} A_{n-1} &= \frac{e^{-a}}{\alpha} + \frac{n e^{-a}}{\alpha^2} \\ &\quad + \frac{n(n-1)}{\alpha^2} \int_1^{\infty} r^{n-2} e^{-ar} dr \end{aligned} \quad (3)$$

又

$$\begin{aligned} A_n &= - \left. \frac{r^n}{\alpha} e^{-ar} \right|_1^{\infty} + \frac{n}{\alpha} \int_1^{\infty} r^{n-1} e^{-ar} dr \\ &= \frac{e^{-a}}{\alpha} + \frac{n}{\alpha} \int_1^{\infty} r^{n-1} e^{-ar} dr \\ &= \frac{e^{-a}}{\alpha} + \frac{n}{\alpha} \left[- \left. \frac{r^{n-1}}{\alpha} e^{-ar} \right|_1^{\infty} + \frac{n-1}{\alpha} \int_1^{\infty} r^{n-2} e^{-ar} dr \right] \\ &= \frac{e^{-a}}{\alpha} + \frac{n e^{-a}}{\alpha^2} + \frac{n(n-1)}{\alpha^2} \int_1^{\infty} r^{n-2} e^{-ar} dr \end{aligned} \quad (4)$$

比较 (3) 与 (4) 式, 得

超星浏览器提醒您：
 禁止复制
 请尊重相关知识产权！

$$A_n = A_0 + n\alpha^{-1}A_{n-1}$$

用同样的步骤可以证明关系式

$$\bar{A}_n = (-1)^n \bar{A}_0 + n\alpha^{-1} \bar{A}_{n-1}$$

3. 计算 $A_0(\alpha)$, $A_1(\alpha)$, $A_2(\alpha)$ 以及 $\bar{A}_0(\alpha)$, $\bar{A}_1(\alpha)$, $\bar{A}_2(\alpha)$.

解: 由 (9.4-2) 式可知

$$A_0(\alpha) = \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha}$$

$$A_1(\alpha) = \frac{e^{-\alpha}}{\alpha^2} (1 + \alpha)$$

$$A_2(\alpha) = \frac{e^{-\alpha}}{\alpha^3} (2 + 2\alpha + \alpha^2)$$

由 (9.4-3) 式可知

$$\bar{A}_0(\alpha) = \frac{1}{\alpha} e^{\alpha}$$

$$\bar{A}_1(\alpha) = \frac{1}{\alpha} e^{\alpha} (1 - \alpha)$$

$$\bar{A}_2(\alpha) = \frac{1}{\alpha^3} e^{\alpha} (2 - 2\alpha + \alpha^2)$$

4. 证明递推关系

$$\alpha B_{2n} = 2 \sinh \alpha + 2n B_{2n-1}$$

$$\alpha B_{2n+1} = -2 \cosh \alpha + (2n+1) B_{2n}$$

解: 由 (9.4-6) 式及本章习题 2 和 3, 得

$$\alpha B_{2n} = \alpha (\bar{A}_{2n} - A_{2n})$$

$$= \alpha [(\bar{A}_0 + 2n\alpha^{-1} \bar{A}_{2n-1}) - (A_0 + 2n\alpha^{-1} A_{2n-1})]$$

$$= \alpha \left(\frac{e^{\alpha}}{\alpha} - \frac{e^{-\alpha}}{\alpha} \right) + 2n (\bar{A}_{2n-1} - A_{2n-1})$$

$$= 2 \sinh \alpha + 2n B_{2n-1}$$

用同样的步骤可证明关系式

$$\alpha B_{2n+1} = -2 \cosh \alpha + (2n+1) B_{2n}$$

5. 求 $B_0(\alpha)$, $B_1(\alpha)$, $B_2(\alpha)$, $B_3(\alpha)$.

解:

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

$$B_0 = \bar{A}_0(\alpha) - A_0(\alpha) = \frac{1}{\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha}) = \frac{2}{\alpha} \sinh \alpha$$

$$\begin{aligned} B_1 &= \bar{A}_1(\alpha) - A_1(\alpha) = \frac{1}{\alpha^2} e^\alpha (1 - \alpha) - \frac{1}{\alpha^2} e^{-\alpha} (1 + \alpha) \\ &= \frac{1}{\alpha^2} (e^\alpha - e^{-\alpha}) - \frac{1}{\alpha} (e^\alpha + e^{-\alpha}) \\ &= \frac{2}{\alpha^2} \sinh \alpha - \frac{2}{\alpha} \cosh \alpha \end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$\begin{aligned} B_2 &= \bar{A}_2(\alpha) - A_2(\alpha) = \frac{1}{\alpha^3} e^\alpha (2 - 2\alpha + \alpha^2) \\ &\quad - \frac{1}{\alpha^3} e^{-\alpha} (2 + 2\alpha + \alpha^2) \\ &= \frac{2}{\alpha^3} (e^\alpha - e^{-\alpha}) - \frac{2}{\alpha^2} (e^\alpha + e^{-\alpha}) - \frac{1}{\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha}) \\ &= \frac{4}{\alpha^3} \sinh \alpha - \frac{4}{\alpha^2} \cosh \alpha + \frac{2}{\alpha} \sinh \alpha \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_3 &= \bar{A}_3(\alpha) - A_3(\alpha) = \frac{1}{\alpha^4} e^\alpha (3! - 3!\alpha + 3\alpha^2 - \alpha^3) \\ &\quad - \frac{1}{\alpha^4} e^{-\alpha} (3! + 3!\alpha + 3\alpha^2 + \alpha^3) \\ &= \frac{6}{\alpha^4} (e^\alpha - e^{-\alpha}) - \frac{6}{\alpha^3} (e^\alpha + e^{-\alpha}) \\ &\quad + \frac{3}{\alpha^2} (e^\alpha - e^{-\alpha}) - \frac{1}{\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha}) \\ &= \frac{12}{\alpha^4} \sinh \alpha - \frac{12}{\alpha^3} \cosh \alpha + \frac{6}{\alpha^2} \sinh \alpha - \frac{2}{\alpha} \cosh \alpha \end{aligned}$$

我们也可利用递推关系式 (9.4-7) 和 (9.4-8) 式来计算

$$\begin{aligned} B_1 &= \frac{1}{\alpha} (-2 \cosh \alpha + B_0) = \frac{1}{\alpha} \left(-2 \cosh \alpha + \frac{2}{\alpha} \sinh \alpha \right) \\ &= -\frac{2}{\alpha} \cosh \alpha + \frac{2}{\alpha^2} \sinh \alpha \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_2 &= \frac{1}{\alpha}(2\sinh \alpha + 2B_1) \\
 &= \frac{1}{\alpha} \left[2\sinh \alpha + 2 \left(-\frac{2}{\alpha} \cosh \alpha + \frac{2}{\alpha^2} \sinh \alpha \right) \right] \\
 &= \frac{2}{\alpha} \sinh \alpha - \frac{4}{\alpha^2} \cosh \alpha + \frac{4}{\alpha^3} \sinh \alpha
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_3 &= \frac{1}{\alpha} [-2\cosh \alpha + 3B_2] \\
 &= \frac{1}{\alpha} \left[-2\cosh \alpha + 3 \left(\frac{2}{\alpha} \sinh \alpha - \frac{4}{\alpha^2} \cosh \alpha + \frac{4}{\alpha^3} \sinh \alpha \right) \right] \\
 &= -\frac{2}{\alpha} \cosh \alpha + \frac{6}{\alpha^2} \sinh \alpha - \frac{12}{\alpha^3} \cosh \alpha + \frac{12}{\alpha^4} \sinh \alpha
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_4 &= \frac{1}{\alpha} [2\sinh \alpha + 4B_3] \\
 &= \frac{1}{\alpha} \left[2\sinh \alpha + 4 \left(-\frac{2}{\alpha} \cosh \alpha + \frac{6}{\alpha^2} \sinh \alpha - \frac{12}{\alpha^3} \cosh \alpha + \frac{12}{\alpha^4} \sinh \alpha \right) \right] \\
 &= \frac{2}{\alpha} \sinh \alpha - \frac{8}{\alpha} \cosh \alpha + \frac{24}{\alpha^2} \sinh \alpha - \frac{48}{\alpha^3} \cosh \alpha + \frac{48}{\alpha^4} \sinh \alpha
 \end{aligned}$$

6. 证明递推关系式

$$\alpha D_n(\alpha, \rho) = -\rho^n e^{-\alpha\rho} + nD_{n-1}(\alpha, \rho)$$

解: 由(9.4-1)式, 得

$$\begin{aligned}
 \alpha D_n(\alpha, \rho) &= \alpha \left[-\frac{\rho^n}{\alpha} e^{-\alpha\rho} \Big|_0^\rho + \frac{n}{\alpha} \int_0^\rho r^{n-1} e^{-\alpha r} dr \right] \\
 &= -\rho^n e^{-\alpha\rho} + nD_{n-1}
 \end{aligned}$$

7. 求 F_0 , F_1 和 F_2 值.

解: 由(9.4-9)式, 得

超星浏览器提醒您:
 禁止本复制品
 尊重相关知识产权!

$$C_0(\alpha, R - r_a) = \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha(R-r_a)}$$

$$C_0(\alpha, R + r_a) = \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha(R+r_a)}$$

故

$$\begin{aligned} F_0 &= C_0(\alpha, R - r_a) - C_0(\alpha, R + r_a) \\ &= \frac{1}{\alpha} (e^{-\alpha(R-r_a)} - e^{-\alpha(R+r_a)}) = \frac{e^{-\alpha R}}{\alpha} 2 \sinh \alpha r_a \end{aligned}$$

同理,有

$$C_1(\alpha, R - r_a) = \frac{1}{\alpha^2} e^{-\alpha(R-r_a)} [2 + \alpha(R - r_a)]$$

$$C_1(\alpha, R + r_a) = \frac{1}{\alpha^2} e^{-\alpha(R+r_a)} [2 + \alpha(R + r_a)]$$

故

$$F_1 = \frac{1}{\alpha^2} e^{-\alpha R} [(4 + 2\alpha R) \sinh \alpha r_a - 2\alpha r_a \cosh \alpha r_a]$$

又

$$\begin{aligned} C_2(\alpha, R - r_a) &= \frac{1}{\alpha^3} e^{-\alpha(R-r_a)} [2 + 2(\alpha R - \alpha r_a) \\ &\quad + (\alpha R - \alpha r_a)^2] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_2(\alpha, R + r_a) &= \frac{1}{\alpha^3} e^{-\alpha(R+r_a)} [2 + 2(\alpha R + \alpha r_a) \\ &\quad + (\alpha R + \alpha r_a)^2] \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned} F_2 &= \frac{1}{\alpha^3} e^{-\alpha R} [4 \sinh \alpha r_a + 4\alpha R \sinh \alpha r_a - 4\alpha r_a \sinh \alpha r_a \\ &\quad + 2\alpha^2 R^2 \sinh \alpha r_a - 4\alpha^2 R r_a \sinh \alpha r_a + 2\alpha^2 r_a^2 \sinh \alpha r_a] \end{aligned}$$

8. 计算 $S_a^p(p, q, n)$

(1) $S_a^p(0 0 0)$ (2) $S_a^q(0 0 0)$ (3) $S_a^p(0 0 1)$

(4) $S_a^p(1 0 0)$ (5) $S_a^q(1 0 1)$

解: (1) 计算 $S_a^p(0 0 0)$; $p = q = n = 0$, 由 (9.4-12) 至

(9.4-14) 式, 得

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \int_0^{\infty} e^{-\beta r_1} r_1^2 C_1(\alpha, r_1) dr_1 \\
 &= \alpha^{-2} \int_0^{\infty} r_1^2 e^{-\beta r_1 - \alpha r_1} dr_1 + \alpha^{-1} \int_0^{\infty} r_1^3 e^{-\beta r_1 - \alpha r_1} dr_1 \\
 &= \alpha^{-2} \left(\frac{2}{(\alpha + \beta)^3} \right) + \alpha^{-1} \left(\frac{3!}{(\alpha + \beta)^4} \right) \\
 I_2 &= \frac{2!}{\alpha^3} \int_0^{\infty} e^{-\beta r_1} r_1 dr_1 - \int_0^{\infty} C_2(\alpha, r_1) e^{-\beta r_1} r_1 dr_1 \\
 &= \frac{2!}{\alpha^3} \int_0^{\infty} e^{-\beta r_1} r_1 dr_1 - 2\alpha^{-3} \int_0^{\infty} r_1 e^{-(\alpha + \beta)r_1} dr_1 \\
 &\quad - 2\alpha^{-2} \int_0^{\infty} r_1^2 e^{-(\alpha + \beta)r_1} dr_1 - \alpha^{-1} \int_0^{\infty} r_1^3 e^{-(\alpha + \beta)r_1} dr_1 \\
 &= \frac{2}{\alpha^3} \frac{1}{\beta^2} - \frac{2}{\alpha^3 (\alpha + \beta)^2} - \frac{2 \cdot 2!}{\alpha^2 (\alpha + \beta)^3} \\
 &\quad - \frac{3!}{\alpha (\alpha + \beta)^4}
 \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}
 S_2^0(000) &= I_1 + I_2 = \frac{2}{\alpha^3 \beta^2} - \frac{2}{\alpha^3 (\alpha + \beta)^2} \\
 &\quad - \frac{2}{\alpha^2 (\alpha + \beta)^3} \\
 &= \frac{2}{\alpha^3} y^3 (x^2 + 3x + 1)
 \end{aligned}$$

其中

$$x \equiv \frac{\alpha}{\beta}, \quad y \equiv \frac{\alpha}{\alpha + \beta} = \frac{x}{1 + x}$$

(2) 只要在 (1) 的结果中令 $\beta \Rightarrow \alpha$, 得

$$S_2^0(000) = \frac{2}{\alpha^3} - \frac{1}{2\alpha^3} - \frac{1}{4\alpha^3} = \frac{5}{4} \alpha^{-3}$$

用与上述相同的步骤, 可求得

$$(3) S_{\alpha}^{\beta}(001) = \frac{6}{\alpha^5} y^3 x$$

$$(4) S_{\alpha}^{\beta}(100) = \frac{4}{\alpha^6} y^4 \left(x^3 + 4x^2 + 6x + \frac{3}{2} \right)$$

$$(5) S_{\alpha}^{\beta}(101) = \frac{6}{\alpha^6} y^4 (x^2 + 4x)$$

9. 设 Slater 径向函数为

$$R_{nl} = cr^{n-1} e^{-\alpha r}$$

求归一化系数 c , 动能和势能.

解:

$$c^2 \int_0^{\infty} r^{2n-2} e^{-2\alpha r} r^2 dr = c^2 \left[\frac{(2n)!}{(2\alpha)^{2n+1}} \right] = 1$$

故

$$c = \left[\frac{(2\alpha)^{2n+1}}{(2n)!} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{(2\alpha)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}}$$

由 (9.5-9) 式, 得动能 (令 $l = n - 1$)

$$\begin{aligned} T(n, l) &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} r^{2l+2} \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{nl}^*}{r^l} \right) \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{nl}}{r^l} \right) dr \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} r^{2l+2} \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{cr^l e^{-\alpha r}}{r^l} \right) \right]^2 dr \\ &= \frac{c^2}{2} \int_0^{\infty} [r^{2l+2} \alpha^2 e^{-2\alpha r}] dr \\ &= \frac{\alpha^2 c^2}{2} \int_0^{\infty} r^{2n} e^{-2\alpha r} dr \\ &= \frac{\alpha^2}{2} c^2 \left(\frac{(2n)!}{(2\alpha)^{2n+1}} \right) \\ &= \frac{\alpha^2}{2} \end{aligned}$$

由 (9.5-15) 式, 得势能

$$\begin{aligned} V(n, l) &= -Zc^2 \int_0^{\infty} r^{2n-1} e^{-2\alpha r} dr \\ &= -Zc^2 \left(\frac{(2n-1)!}{(2\alpha)^{2n}} \right) = -Z \frac{\alpha}{n} \end{aligned}$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

10. 证明 (9.5-9) 式

$$T(nl) = \frac{1}{2} \int_0^\infty r^{2l+2} \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{nl}^*}{r^l} \right) \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{nl}}{r^l} \right) dr$$

解: 由 (9.5-12) 式, 得

$$\int_0^\infty R_{nl}^* R_{nl} dr = -2A = -2 \int_0^\infty r R_{nl}^* \frac{dR_{nl}}{dr} dr$$

将此式代入 (9.5-8) 式, 得

$$\begin{aligned} T(nl) &= \frac{1}{2} \int_0^\infty r^2 \frac{dR_{nl}^*}{dr} \frac{dR_{nl}}{dr} dr + \frac{1}{2} \int_0^\infty l^2 R_{nl}^* R_{nl} dr \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_0^\infty l R_{nl}^* R_{nl} dr \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty r^{2l+2} \left[\frac{1}{r^{2l}} \frac{dR_{nl}^*}{dr} \frac{dR_{nl}}{dr} + \frac{l^2}{r^{2l+2}} R_{nl}^* R_{nl} \right. \\ &\quad \left. - 2l \frac{1}{r^{2l+1}} R_{nl}^* \frac{dR_{nl}}{dr} \right] dr \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty r^{2l+2} \left[\frac{1}{r^l} \frac{dR_{nl}^*}{dr} - \frac{l}{r^{l+1}} R_{nl}^* \right] \left[\frac{1}{r^l} \frac{dR_{nl}}{dr} \right. \\ &\quad \left. - \frac{l}{r^{l+1}} R_{nl} \right] dr \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty r^{2l+2} \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{nl}^*}{r^l} \right) \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{nl}}{r^l} \right) dr \end{aligned}$$

11. 证明

$$\begin{aligned} \langle 1s_a | 1s_b \rangle &= \frac{1}{6} P^3 (3A_2 - A_0) \\ &= \frac{1}{6} P^3 e^{-P} (2P^{-1} + 6P^{-2} + 6P^{-3}) \\ &\quad (\alpha_a = \alpha_b) \end{aligned}$$

解: 此题的 $n_a = n_b = 1$, 故由 (9.6-7) 式得

$$\langle 1s_a | 1s_b \rangle = \frac{1}{2} N_a N_b \left(\frac{R}{2} \right)^3 \int_1^\infty e^{-P\mu} d\mu \int_{-1}^1 (\mu + \nu)(\mu - \nu) d\nu$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} N_a N_b \left(\frac{R}{2}\right)^3 \left[\int_1^\infty \mu^2 e^{-P\mu} d\mu \int_{-1}^1 dv - \int_1^\infty e^{-P\mu} d\mu \int_{-1}^1 v^2 dv \right] \\
&= \frac{1}{2} 4\alpha^3 \left(\frac{R}{2}\right)^3 \left[2 \left(\frac{1}{P} + \frac{2}{P^2} + \frac{2}{P^3} \right) e^{-P} - \frac{2}{3P} e^{-P} \right] \\
&= \frac{P^3}{4} e^{-P} \frac{2}{3} \left[\frac{2}{P} + \frac{6}{P^2} + \frac{6}{P^3} \right] \\
&= \frac{1}{6} P^3 e^{-P} \left[\frac{2}{P} + \frac{6}{P^2} + \frac{6}{P^3} \right] \\
&= \frac{1}{6} P^3 [3A_2(P) - A_0(P)]
\end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

12. 证明

$$\begin{aligned}
\langle n_a p_{\pi_a} | n_b p_{\pi_b} \rangle &= \frac{3}{4} N_a N_b \left(\frac{R}{2}\right)^{n_a+n_b+1} \\
&\quad \times \int_1^\infty e^{-P\mu} d\mu \int_{-1}^1 (\mu+v)^{n_a-1} (\mu-v)^{n_b-1} \\
&\quad \times (\mu^2-1)(1-v^2) e^{-Pv} dv
\end{aligned}$$

解： $n p_\pi$ 轨道为

$$n p_\pi = N r^{n-1} e^{-\alpha r} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$$

利用 (9.6-2), (9.6-3), (9.6-15) 和 (9.6-16) 等式, 并注意到 $\phi_a = \phi_b = \phi$, 则

$$\begin{aligned}
\langle n_a p_{\pi_a} | n_b p_{\pi_b} \rangle &= \int N_a r_a^{n_a-1} e^{-\alpha_a r_a} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta_a \cos \phi_a N_b r_b^{n_b-1} \\
&\quad \times e^{-\alpha_b r_b} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta_b \cos \phi_b d\tau \\
&= \frac{3}{4\pi} N_a N_b \iiint \frac{(\mu^2-1)(1-v^2)}{(\mu+v)(\mu-v)} \\
&\quad \times r_a^{n_a-1} e^{-\alpha_a r_a} \times r_b^{n_b-1} e^{-\alpha_b r_b} \\
&\quad \times \cos^2 \phi \frac{R^3}{8} (\mu^2-v^2) d\mu dv d\phi
\end{aligned}$$

令 $r_x = \frac{1}{2} R(\mu + \nu)$, $r_y = \frac{1}{2} R(\mu - \nu)$, 则上式成为

$$\begin{aligned} \langle n_a p_x | n_b p_x \rangle &= \frac{3}{4\pi} \left(\frac{R}{2}\right)^3 N_a N_b \iint (\mu^2 - 1)(1 - \nu^2) \\ &\quad \times \left[\frac{1}{2} R(\mu + \nu)\right]^{n_a - 1} \left[\frac{1}{2} R(\mu - \nu)\right]^{n_b - 1} \\ &\quad \times e^{-(p_x + p_y)} d\mu d\nu \int_0^{2\pi} \cos^2 \phi d\phi \\ &= \frac{3}{4} \left(\frac{R}{2}\right)^{n_a + n_b + 1} N_a N_b \int_1^\infty e^{-p\mu} d\mu \\ &\quad \times \int_{-1}^{+1} (\mu + \nu)^{n_a - 1} (\mu - \nu)^{n_b - 1} (\mu^2 - 1) \\ &\quad \times (1 - \nu^2) e^{-p\nu} d\nu \end{aligned}$$

13. 证明

$$\begin{aligned} \langle 2p_x | 2p_x \rangle &= \frac{1}{32} p^2 (1 - p^2)^{\frac{1}{2}} [A_1(B_0 - B_2) + A_2 \\ &\quad \times (B_1 - B_0) + A_0(B_2 - B_1)] \end{aligned}$$

解: 由上题结果, 当 $n_a = n_b = 2$ 时

$$\begin{aligned} \langle 2p_x | 2p_x \rangle &= \frac{3}{4} N_a N_b \left(\frac{R}{2}\right)^3 \int_1^\infty e^{-p\mu} d\mu \int_{-1}^{+1} (\mu + \nu)(\mu - \nu) \\ &\quad \times (\mu^2 - 1)(1 - \nu^2) e^{-p\nu} d\nu \\ &= \frac{3}{4} N_a N_b \left(\frac{R}{2}\right)^3 \int_1^\infty \mu^4 e^{-p\mu} d\mu \int_{-1}^1 e^{-p\nu} d\nu \\ &\quad + \int_1^\infty \mu^2 e^{-p\mu} d\mu \int_{-1}^1 \nu^4 e^{-p\nu} d\nu - \int_1^\infty \mu^2 e^{-p\mu} d\mu \\ &\quad \times \int_{-1}^1 e^{-p\nu} d\nu - \int_1^\infty \mu^4 e^{-p\mu} d\mu \int_{-1}^1 \nu^2 e^{-p\nu} d\nu \\ &\quad + \int_1^\infty e^{-p\mu} d\mu \int_{-1}^1 \nu^2 e^{-p\nu} d\nu \\ &\quad - \int_1^\infty e^{-p\mu} d\mu \int_{-1}^1 \nu^4 e^{-p\nu} d\nu \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{3}{4} N_a N_b \left(\frac{R}{2}\right)^3 [A_1(P)B_0(Pt) + A_2(P)B_1(Pt) \\
&\quad - A_2(P)B_0(Pt) - A_1(P)B_2(Pt) \\
&\quad + A_0(P)B_2(Pt) - A_0(P)B_1(Pt)] \\
&= \frac{3}{4} N_a N_b \left(\frac{R}{2}\right)^3 [A_1(P)(B_0(Pt) - B_2(Pt)) \\
&\quad + A_2(P)(B_1(Pt) - B_0(Pt)) \\
&\quad + A_0(P)B_1(Pt) - A_0(P)B_2(Pt)]
\end{aligned}$$

将

$$\alpha + \alpha t = \alpha_a, \quad \alpha - \alpha t = \alpha_b, \quad P = \alpha R$$

代入上式,得

$$\begin{aligned}
\langle 2p_{x_a} | 2p_{x_b} \rangle &= \frac{1}{32} P^3 (1-t^2)^3 [A_1(B_0 - B_2) + A_2(B_1 - B_0) \\
&\quad + A_0(B_2 - B_1)]
\end{aligned}$$

14. 计算上题中当 $\alpha_a = \alpha_b = \alpha$ 时的 $\langle 2p_{x_a} | 2p_{x_b} \rangle$ 的值.

解: 由上题可知,当 $\alpha_a = \alpha_b = \alpha$ 时, $t = 0$ 和 $N_a = N_b = N$,

则

$$\begin{aligned}
\langle 2p_{x_a} | 2p_{x_b} \rangle &= \frac{1}{32} P^3 \left[2A_1(P) - \frac{2}{3} A_1(P) + \frac{2}{5} A_2(P) \right. \\
&\quad \left. - 2A_2(P) + \frac{2}{3} A_0(P) - \frac{2}{5} A_0(P) \right] \\
&= \frac{1}{120} P^3 [5A_1(P) - 6A_2(P) + A_0(P)]
\end{aligned}$$

15. 证明

$$\langle 1s_a | \hat{T} | 1s_b \rangle = -\frac{1}{2} \alpha^2 (1+t)^2 [\langle 1s_a | 1s_b \rangle - 2\sqrt{2} \langle 0s_a | 1s_b \rangle]$$

式中 $\alpha_a = \alpha(1+t)$.

解: 将 $n_a = n_b = 1$, $l_a = l_b = 0$, $m_a = m_b = 0$ 代入公式(9.6-33), 并将 \hat{T} 作用在左矢 $\langle 1s_a |$, 得

$$\langle 1s_a | \hat{T} | 1s_b \rangle = -\frac{1}{2} \alpha^2 (1+t)^2 [\langle 1s_a | 1s_b \rangle - 2\sqrt{2} \langle 0s_a | 1s_b \rangle]$$

因为 \hat{T} 也可作用到右矢 $|1s_a\rangle$, 故上式也可写成

$$\langle 1s_a | \hat{T} | 1s_b \rangle = -\frac{1}{2} \alpha^2 (1+i)^2 [\langle 1s_b | 1s_b \rangle - 2\sqrt{2} \langle 1s_a | 0s_b \rangle]$$

式中 $\alpha_b = \alpha(1+i)$.

16. 计算

$$\langle 2s_a | \hat{T} | 2s_b \rangle$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

解：将 $n_a = n_b = 2, l_a = l_b = 0, m_a = m_b = 0, \alpha_b = \alpha(1+i)$ 代入 (9.6-33) 式, 得

$$\begin{aligned} \langle 2s_a | \hat{T} | 2s_b \rangle = & -\frac{1}{2} \alpha^2 (1+i)^2 \left[\langle 2s_a | 2s_b \rangle - \frac{4}{\sqrt{3}} \langle 2s_a | 1s_b \rangle \right. \\ & \left. + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \langle 2s_a | 0s_b \rangle \right] \end{aligned}$$

17. 计算

$$\langle 2p_{\sigma a} | \hat{T} | 2p_{\sigma b} \rangle$$

解：将 $n_a = n_b = 2, l_a = l_b = 1, \alpha_b = \alpha(1+i)$ 代入公式 (9.6-33), 得

$$\begin{aligned} \langle 2p_{\sigma a} | \hat{T} | 2p_{\sigma b} \rangle = & -\frac{1}{2} \alpha^2 (1+i)^2 \left[\langle 2p_{\sigma a} | 2p_{\sigma b} \rangle \right. \\ & \left. - \frac{4}{\sqrt{3}} \langle 2p_{\sigma a} | 1p_{\sigma b} \rangle \right] \end{aligned}$$

18. 证明

$$\begin{aligned} V(a, b) &= \left\langle n_a l_a m_a \left| -\frac{Z}{r_b} \right| n_b l_b m_b \right\rangle \\ &= \frac{-2Z\alpha(1+i)}{\sqrt{2n_b(2n_b-1)}} \langle n_a l_a m_a | n_b - 1 l_b m_b \rangle \end{aligned}$$

解：

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_b} |n_b l_b m_b\rangle &= Y_{lm} \frac{1}{r_b} R_{nl} \\ &= Y_{lm} \frac{(2\alpha_b)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_b)!}} r_b^{n-2} e^{-\alpha_b r_b} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= Y_{lm} \frac{2\alpha_b}{\sqrt{(2n_b-1)2n_b}} \frac{(2\alpha_b)^{(n-1)+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_b-2)!}} r_b^{n-1} e^{-\alpha_b r_b} \\
&= Y_{lm} \frac{2\alpha_b}{\sqrt{(2n_b-1)2n_b}} R_{n-1,l}
\end{aligned}$$

将此结果代入 $V(a, b)$, 得

$$\left\langle n_a l_a m_a \left| -\frac{Z}{r_b} \right| n_b l_b m_b \right\rangle$$

$$= -\frac{2\alpha_b Z}{\sqrt{(2n_b-1)2n_b}} \langle n_a l_a m_a | n_b - 1 l_b m_b \rangle$$

$$= -\frac{2Z\alpha(1+i)}{\sqrt{2n_b(2n_b-1)}} \langle n_a l_a m_a | n_b - 1 l_b m_b \rangle$$

式中

$$\alpha_b = \alpha(1+i)$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

第十章 量子化学积分(二)

1. 证明

$$\int_0^{\infty} x^{2l+1} e^{-ax^2} dx = \frac{l!}{2a^{l+1}}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

解：在(10.3-5)式用 $2l+1$ 代替 l ，并利用(10.3-4)式，得

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^{2l+1} e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2} a^{-\frac{2l+2}{2}} \Gamma(l+1) \\ &= \frac{l!}{2a^{l+1}} \end{aligned}$$

2. 证明

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2l+1} e^{-ax^2} dx = 0$$

解：由于被积函数中 e^{-ax^2} 是偶函数， x^{2l+1} 是奇函数，故二者之积是奇函数，因而积分值为零。

3. 计算

$$\int_0^{\infty} x^{2l} e^{-ax^2} dx$$

解：在(10.3-5)式中用 $2l$ 代替 l ，并利用(10.3-11)式，得

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^{2l} e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2} a^{-\frac{2l+1}{2}} \Gamma\left(\frac{2l+1}{2}\right) \\ &= \frac{1}{2} a^{-\frac{2l+1}{2}} \frac{(2l-1)!!}{2^l} \sqrt{\pi} \\ &= \frac{(2l-1)!!}{2^{l+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2l+1}}} \end{aligned}$$

4. 求 $l = m = n = 0$ 时 Gauss 函数归一化系数 N_G 。

解: 将 $l = m = n = 0$ 代入 (10.1-6) 式, 得

$$N_{2,0,0} = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{3/4}$$

5. 求 $l = 1, m = n = 0$ 时 Gauss 函数归一化系数 $N_{2,1,0}$.

解: 将 $l = 1, m = n = 0$ 代入 (10.1-6) 式, 得

$$N_{2,1,0} = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{3/4} (4a)^{1/2} = \left(\frac{128a^3}{\pi^3}\right)^{1/4}$$

6. 计算以下几个重叠积分

(1) $\langle x_A a r_A | b r_B \rangle$

(2) $\langle x_A a r_A | x_B b r_B \rangle$

(3) $\langle x_A^2 a r_A | b r_B \rangle$

(4) $\langle a r_A | x_B^2 b r_B \rangle$

(5) $\langle a r_A | x_B^3 b r_B \rangle$

(6) $\langle a r_A | x_B y_B^2 b r_B \rangle$

(7) $\langle a r_A | x_B z_B^2 b r_B \rangle$

解:

(1) $\langle x_A a r_A | b r_B \rangle$

$$\begin{aligned} \langle x_A a r_A | b r_B \rangle &= \langle (x_P + (\overline{PA})_x) a r_A | b r_B \rangle \\ &= \langle x_P a r_A | b r_B \rangle + (\overline{PA})_x \langle a r_A | b r_B \rangle \end{aligned}$$

式中第一项由于被积函数为奇函数, 故积分为零, 即

$$\langle x_P a r_A | b r_B \rangle = K \int x_P \exp[-(a+b)r_P^2] d\tau_P = 0$$

所以

$$\langle x_A a r_A | b r_B \rangle = (\overline{PA})_x \langle a r_A | b r_B \rangle$$

(2) $\langle x_A a r_A | x_B b r_B \rangle$

$$\langle x_A a r_A | x_B b r_B \rangle$$

$$\begin{aligned} &= \langle (x_P + (\overline{PA})_x) a r_A | (x_P + (\overline{PB})_x) b r_B \rangle \\ &= \langle x_P^2 a r_A | b r_B \rangle + \langle x_P ((\overline{PA})_x + (\overline{PB})_x) a r_A | b r_B \rangle \\ &\quad + (\overline{PA})_x (\overline{PB})_x \langle a r_A | b r_B \rangle \end{aligned} \quad (1)$$

其中第二项被积函数为奇函数, 故积分值为零。第一项

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

$$\begin{aligned}
\langle x_p^2 ar_A | br_B \rangle &= K \iiint_{-\infty}^{\infty} x_p^2 e^{-(a+b)(x_p^2+y_p^2+z_p^2)} dx_p dy_p dz_p \\
&= K \int_{-\infty}^{\infty} x_p^2 e^{-(a+b)x_p^2} dx_p \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(a+b)y_p^2} dy_p \\
&\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(a+b)z_p^2} dz_p
\end{aligned}$$

利用 (10.6-2) 式, 并计算出积分, 得

$$\begin{aligned}
\langle x_p^2 ar_A | br_B \rangle &= \langle ar_A | br_B \rangle \left(\frac{a+b}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \\
&\quad \times 2 \frac{1}{2^2(a+b)} \left(\frac{\pi}{a+b} \right)^{\frac{1}{2}} \\
&\quad \times \frac{2}{2} \left(\frac{\pi}{a+b} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{2}{2} \left(\frac{\pi}{a+b} \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \frac{1}{2(a+b)} \langle ar_A | br_B \rangle \quad (2)
\end{aligned}$$

将 (2) 式代入 (1) 式, 得

$$\langle x_A ar_A | x_B br_B \rangle = \left[\frac{1}{2(a+b)} + (\overline{PA})_x (\overline{PB})_x \right] \langle ar_A | br_B \rangle$$

$$(3) \quad \langle x_A^2 ar_A | br_B \rangle$$

由

$$\begin{aligned}
x_A &= x_P + (\overline{PA})_x \\
x_A^2 &= x_P^2 + (\overline{PA})_x^2 + 2x_P(\overline{PA})_x
\end{aligned}$$

得

$$\begin{aligned}
\langle x_A^2 ar_A | br_B \rangle &= \langle (x_P^2 + (\overline{PA})_x^2 + 2x_P(\overline{PA})_x) ar_A | br_B \rangle \\
&= \langle x_P^2 ar_A | br_B \rangle + (\overline{PA})_x^2 \langle ar_A | br_B \rangle \\
&\quad + 2(\overline{PA})_x \langle x_P ar_A | br_B \rangle
\end{aligned}$$

由 (2) 式可知第一项

$$\langle x_P^2 ar_A | br_B \rangle = \frac{1}{2(a+b)} \langle ar_A | br_B \rangle$$

第三项是奇函数积分, 其值为零。故

超星浏览器提醒您：
 非法复制品
 请尊重相关知识产权！

$$\langle x_A^2 a r_A | b r_B \rangle = \left[\frac{1}{2(a+b)} + (\overline{PA})_x^2 \right] \langle a r_A | b r_B \rangle$$

$$(4) \langle a r_A | x_B^2 b r_B \rangle$$

与上题一样,将

$$x_B^2 = x_P^2 + (\overline{PB})_x^2 + 2x_P(\overline{PB})_x$$

代入,得

$$\langle a r_A | x_B^2 b r_B \rangle = \left[\frac{1}{2(a+b)} + (\overline{PB})_x^2 \right] \langle a r_A | b r_B \rangle$$

以上各个重叠积分都可用普遍公式(10.6-3)计算。

$$(5) \langle a r_A | x_B^3 b r_B \rangle$$

用普遍公式(10.6-3)即可求得

$$\langle a r_A | x_B^3 b r_B \rangle = \left[\frac{3(\overline{PB})_x}{2(a+b)} + (\overline{PB})_x^3 \right] \langle a r_A | b r_B \rangle$$

$$(6) \langle a r_A | x_B y_B^2 b r_B \rangle$$

$$\langle a r_A | x_B y_B^2 b r_B \rangle = (\overline{PB})_x \left((\overline{PB})_y^2 + \frac{1}{2(a+b)} \right) \langle a r_A | b r_B \rangle$$

$$(7) \langle a r_A | x_B z_B^2 b r_B \rangle$$

$$\langle a r_A | x_B z_B^2 b r_B \rangle = (\overline{PB})_x \left((\overline{PB})_z^2 + \frac{1}{2(a+b)} \right) \langle a r_A | b r_B \rangle$$

7. 证明

$$\begin{aligned} & \left\langle a r_A \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| x_B b r_B \right\rangle \\ &= \frac{ab}{(a+b)^2} \left[5a - \frac{2a^2b}{a+b} \overline{AB}^2 \right] (\overline{AB})_x \langle a r_A | b r_B \rangle \end{aligned}$$

解:

$$\left\langle a r_A \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| x_B b r_B \right\rangle = I_x + I_y + I_z$$

其中

$$I_x = \left\langle a r_A \left| -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_B^2} \right| x_B b r_B \right\rangle$$

$$I_y = \left\langle ar_A \left| -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_B^2} \right| x_B br_B \right\rangle$$

$$I_x = \left\langle ar_A \left| -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_B^2} \right| x_B br_B \right\rangle$$

先计算 I_x

$$\frac{\partial}{\partial x_B} (x_B e^{-b(x_B^2 + y_B^2 + x_B^2)}) = -2bx_B e^{-bx_B^2} + e^{-bx_B^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_B^2} (x_B e^{-b(x_B^2 + y_B^2 + x_B^2)}) = 4b^2 x_B e^{-bx_B^2} - 6bx_B e^{-bx_B^2}$$

故

$$I_x = \left\langle ar_A \left| -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_B^2} \right| x_B br_B \right\rangle$$

$$= -2b^2 \langle ar_A | x_B^3 br_B \rangle + 3b \langle ar_A | x_B br_B \rangle$$

$$= -2b^2 \left[\frac{3(\overline{PB})_x}{2(a+b)} + (\overline{PB})_x^3 \right] \langle ar_A | br_B \rangle$$

$$+ 3b(\overline{PB})_x \langle ar_A | br_B \rangle$$

$$= \left[-\frac{3b^2(\overline{PB})_x}{a+b} - 2b^2(\overline{PB})_x^3 + 3b(\overline{PB})_x \right] \langle ar_A | br_B \rangle$$

再计算 I_y

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_B^2} (x_B e^{-bx_B^2}) = bx_B e^{-bx_B^2} - 2b^2 x_B y_B^2 e^{-bx_B^2}$$

故

$$I_y = \left\langle ar_A \left| -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_B^2} \right| x_B br_B \right\rangle$$

$$= b \langle ar_A | x_B br_B \rangle - 2b^2 \langle ar_A | x_B y_B^2 br_B \rangle$$

$$= b(\overline{PB})_x \langle ar_A | br_B \rangle$$

$$- 2b^2(\overline{PB})_x \left((\overline{PB})_y^2 + \frac{1}{2(a+b)} \right) \langle ar_A | br_B \rangle$$

同样方法可计算出 I_z

$$I_z = \left\langle ar_A \left| -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z_B^2} \right| x_B br_B \right\rangle$$

$$= b(\overline{PB})_x \langle ar_A | br_B \rangle$$

$$= 2b^2(\overline{PB})_x \left((\overline{PB})_x^2 + \frac{1}{2(a+b)} \right) \langle ar_A | br_B \rangle$$

所以

$$\langle ar_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 | x_B br_B \rangle$$

$$= I_x + I_y + I_z$$

$$= \frac{5ab}{a+b} (\overline{PB})_x - 2b^2(\overline{PB})_x [(\overline{PB})_x^2 + (\overline{PB})_y^2 + (\overline{PB})_z^2]$$

$$= \frac{5ab}{a+b} (\overline{PB})_x - 2b^2(\overline{PB})_x (\overline{PB})^2$$

超星浏览器提醒您：
 禁止本复制品
 请尊重版权！

又知

$$\overline{AB} = \frac{a+b}{a} \overline{PB}, (\overline{AB})_x = \frac{a+b}{a} (\overline{PB})_x$$

代入上式,得

$$\langle ar_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 | x_B br_B \rangle$$

$$= \frac{ab}{(a+b)^2} \left[5a - \frac{2a^2b}{a+b} \overline{AB}^2 \right] (\overline{AB})_x \langle ar_A | br_B \rangle$$

8. 计算

$$\langle x_A ar_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 | x_B br_B \rangle$$

解: 利用上题的结果,得

$$\langle x_A ar_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 | x_B br_B \rangle$$

$$= \frac{ab}{(a+b)^2} \left[5a - \frac{2a^2b}{a+b} \overline{AB}^2 \right] (\overline{AB})_x \langle x_A ar_A | br_B \rangle$$

再将题 6(1) 结果代入上式 $\langle x_A ar_A | br_B \rangle$, 得

$$\langle x_A ar_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 | x_B br_B \rangle$$

$$= \frac{ab}{(a+b)^2} \left[5a - \frac{2a^2b}{a+b} \overline{AB}^2 \right] (\overline{AB})_x (\overline{PA})_x \langle ar_A | br_B \rangle$$

9. 试利用表 10.2-1, 将 CH_4 分子中九个 Slater 原子轨道分别用三个 Gauss 函数展开, 即 STO-3G.

解: CH_4 分子中九个 Slater 原子轨道(四个氢原子 $\text{H}_A, \text{H}_B, \text{H}_C$ 和 H_D 的 $1s$ 以及碳原子 C 的 $1s, 2s, 2p_x, 2p_y$ 和 $2p_z$) 为

$$\phi_1 = \text{H}_A(1s) = \left(\frac{a_1^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-a_1 r_A)$$

$$\phi_2 = \text{H}_B(1s) = \left(\frac{a_1^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-a_1 r_B)$$

$$\phi_3 = \text{H}_C(1s) = \left(\frac{a_1^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-a_1 r_C)$$

$$\phi_4 = \text{H}_D(1s) = \left(\frac{a_1^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-a_1 r_D)$$

$$\phi_5 = \text{C}(1s) = \left(\frac{a_2^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-a_2 r)$$

$$\phi_6 = \text{C}(2s) = \left(\frac{a_3^5}{3\pi} \right)^{\frac{1}{2}} r \exp(-a_3 r)$$

$$\phi_7 = \text{C}(2p_x) = \left(\frac{a_3^5}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} x \exp(-a_3 r)$$

$$\phi_8 = \text{C}(2p_y) = \left(\frac{a_3^5}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} y \exp(-a_3 r)$$

$$\phi_9 = \text{C}(2p_z) = \left(\frac{a_3^5}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} z \exp(-a_3 r)$$

其中指数

$$a_1 = 1.0, \quad a_2 = 5.70, \quad a_3 = 1.625$$

令 c_1, c_2, c_3 为展开系数, $\alpha'_1 = a_1^2 \alpha_1, \alpha'_2 = a_2^2 \alpha_2, \alpha'_3 = a_3^2 \alpha_3$; l, m, n 分别是广义 Gauss 函数 $x^l y^m z^n \exp(-ar)$ 中 x, y, z 的幂次, 于是可列表如下:

ϕ	α'	c	l	m	n
ϕ_1	$(1.0)^2 2.22766$	0.154321	0	0	0
	$(1.0)^2 0.40577$	0.535328	0	0	0
	$(1.0)^2 0.1098175$	0.444635	0	0	0
ϕ_2	$(1.0)^2 2.22766$	0.154321	0	0	0
	$(1.0)^2 0.40577$	0.535328	0	0	0
	$(1.0)^2 0.1098175$	0.444635	0	0	0
ϕ_3	$(1.0)^2 2.22766$	0.154321	0	0	0
	$(1.0)^2 0.40577$	0.535328	0	0	0
	$(1.0)^2 0.1098175$	0.444635	0	0	0
ϕ_4	$(1.0)^2 2.22766$	0.154321	0	0	0
	$(1.0)^2 0.40577$	0.535328	0	0	0
	$(1.0)^2 0.1098175$	0.444635	0	0	0
ϕ_5	$(5.70)^2 2.22766$	0.154321	0	0	0
	$(5.70)^2 0.40577$	0.535328	0	0	0
	$(5.70)^2 0.1098175$	0.444635	0	0	0
ϕ_6	$(1.625)^2 2.58158$	-0.0599447	0	0	0
	$(1.625)^2 0.1567672$	0.596039	0	0	0
	$(1.625)^2 0.0601833$	0.458179	0	0	0
ϕ_7	$(1.625)^2 0.919238$	0.162395	1	0	0
	$(1.625)^2 0.235919$	0.566171	1	0	0
	$(1.625)^2 0.0800981$	0.422307	1	0	0
ϕ_8	$(1.625)^2 0.919238$	0.162395	0	1	0
	$(1.625)^2 0.235919$	0.566171	0	1	0
	$(1.625)^2 0.0800981$	0.422307	0	1	0
ϕ_9	$(1.625)^2 0.919238$	0.162395	0	0	1
	$(1.625)^2 0.235919$	0.566171	0	0	1
	$(1.625)^2 0.0800981$	0.422307	0	0	1

超星阅读器提醒您：
使用本类制品
请尊重相关知识产权！

第十一章 原子结构的多重态理论

1. 证明: 算符 $\hat{\theta}_A = \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^p \hat{P}$ 为反对称投影算符而 $\hat{\theta}_S = \frac{1}{N!} \sum_p \hat{P}$ 为对称投影算符. 它们作用在任意 N 粒子函数上, 即分别将其中的反对称成分和对称成分投影出来. 取 $N = 3$ 为例验证之.

解: $\hat{\theta}_A = \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^p \hat{P}$ 为反对称化算符. 因为设 $\psi \equiv \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)$ 为任意的 N 粒子函数, 则

$$\begin{aligned} & \hat{P}_{ij}(\hat{\theta}_A \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^p \hat{P}_{ij} \hat{P} \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) \\ &= -\frac{1}{N!} \sum_p (-1)^{(\hat{P}_{ij} \hat{P})} \hat{P}_{ij} \hat{P} \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) \\ &= -\frac{1}{N!} \sum_{p'} (-1)^{p'} \hat{P}' \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) \\ &= -\hat{\theta}_A \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) \end{aligned}$$

这里 $\hat{P}' = \hat{P}_{ij} \hat{P}$, \hat{P}_{ij} 为奇置换, 故 $(-1)^p = -(-1)^{p'}$; 而对全部 \hat{P}' 求和与对全部 \hat{P} 求和是等价的, 因为它们都是对 N 个数的全部置换求和.

$\hat{\theta}_A$ 又是投影算符

$$\begin{aligned} \hat{\theta}_A(\hat{\theta}_A \psi) &= \hat{\theta}_A \left(\frac{1}{N!} \sum_p (-1)^p \hat{P} \psi \right) \\ &= \frac{1}{(N!)^2} \sum_{p'} \sum_p (-1)^{p'+p} \hat{P}' \hat{P} \psi \end{aligned}$$

对于任意一个 \hat{P}' , 对 $(\hat{P}\hat{P}')$ 的求和范围与对 \hat{P} 的求和范围是一样的, 故

$$\begin{aligned}\sum_p (-1)^{p+p'} \hat{P}' \hat{P} \Psi &= \sum_{p, p'} (-1)^{p+p'} \hat{P}' \hat{P} \Psi \\ &= \sum_p (-1)^p \hat{P}' \Psi\end{aligned}$$

且求和结果与 \hat{P}' 无关, 故

$$\begin{aligned}\hat{\theta}_A(\hat{\theta}_A \Psi) &= \frac{1}{(N!)^2} \sum_{p'} \left(\sum_p (-1)^{p+p'} \hat{P}' \hat{P} \Psi \right) \\ &= \frac{N!}{(N!)^2} \sum_p (-1)^p \hat{P} \Psi \\ &= \hat{\theta}_A \Psi\end{aligned}$$

亦即 $\hat{\theta}_A$ 具有等幂性 $\hat{\theta}_A \hat{\theta}_A = \hat{\theta}_A$, 故为投影算符。以上结果说明 $\hat{\theta}_A$ 是反对称化投影算符。类似地, 可以证明 $\hat{\theta}_s = \frac{1}{N!} \sum_p \hat{P}$ 为对称投影算符。

下面取 $N=3$ 为例验证之。设三个粒子体系的波函数为 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$, 将 $\hat{\theta}_A$ 作用在 Ψ 上, 得

$$\begin{aligned}\Psi' = \hat{\theta}_A \Psi &= \frac{1}{3!} \sum_p (-1)^p \hat{P} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \\ &= \frac{1}{3!} [\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) + \Psi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &\quad - \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) - \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) - \Psi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)]\end{aligned}$$

Ψ' 是反对称波函数, 因为只要将置换算符 \hat{P}_{ij} 作用在 Ψ' 上就可得 $-\Psi'$ 。例如, 设 $\hat{P}_{12} = (1\ 2)$, 则

$$\begin{aligned}\hat{P}_{12} \Psi' &= (1\ 2) \Psi' = [\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) + \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) \\ &\quad + \Psi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) - \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) - \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) \\ &\quad - \Psi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \\ &= -\Psi'\end{aligned}$$

同样方法可证明 $\hat{\theta}_s$ 是对称投影算符

$$\Psi'' = \hat{\theta}_s \Psi = \frac{1}{3!} [\Psi(r_1, r_2, r_3) + \Psi(r_2, r_1, r_3) + \Psi(r_3, r_1, r_2) + \Psi(r_2, r_3, r_1) + \Psi(r_1, r_3, r_2) + \Psi(r_3, r_2, r_1)]$$

$$+ \Psi(r_3, r_1, r_2) + \Psi(r_2, r_1, r_3) + \Psi(r_1, r_3, r_2) + \Psi(r_3, r_2, r_1)]$$

$$\hat{P}_{ij} \Psi'' = \Psi''$$

由此可见, $\hat{\theta}_s$ 作用在 Ψ 上可得对称波函数 Ψ'' .

2. 计算 $p^3, s^2d^4, sf^5, f^2d, 1s^22s^22p^63s^23d^5$ 各组态中包含的微观态数.

解: 根据公式 (11.2-19), 微观态数为

$$w = \prod_i \frac{[2(2l_i + 1)]!}{x_i! [2(2l_i + 1) - x_i]!}$$

我们只需计算各组态的未充满壳层, 则

$$w(p^3) = \frac{(2 \cdot 3)!}{3! (6 - 3)!} = 20$$

$$w(s^2d^4) = \frac{(2 \cdot 5)!}{4! (10 - 4)!} = 210$$

$$w(sf^5) = \frac{2!}{1! (1)!} \cdot \frac{(2 \cdot 7)!}{5! (14 - 5)!} = 4004$$

$$w(f^2d) = \frac{(2 \cdot 7)!}{9! (14 - 9)!} \cdot \frac{(2 \cdot 5)!}{1! (10 - 1)!} = 20020$$

$$w(1s^22s^22p^63s^23d^5) = \frac{(2 \cdot 5)!}{5! 5!} = 252$$

3. 证明由同一组态来的所有谱项的字称相同.

解: 各个谱项的字称只决定于所有电子的轨道角动量量子数之和, 即 $(-1)^{\sum l_i}$ [参看 (11.2-32) 式], 而与各 l_i 合成出何种 L 值无关. 所以一定的组态就决定了一定的字称, 由它产生的各种谱项只是 L 值不同, 它们的字称是相同的.

4. 指出由以下各组态产生的谱项的奇偶性: $sd^3, pd^2, p^2d,$

$sp^3d^2, fdp^2, f^2d^2p^3$. 指出表 11.3-5 中谱项奇偶性的规律,

解: 由上题可知组态的奇偶性决定于 $(-1)^{\sum l_i}$, 故

sd^2 :	$(-1)^{0+2 \cdot 2} = +1$	偶宇称
pd^2 :	$(-1)^{1+2 \cdot 2} = -1$	奇宇称
p^2d :	$(-1)^{2 \cdot 1+2} = +1$	偶宇称
sp^3d^2 :	$(-1)^{0+1 \cdot 3+2 \cdot 2} = -1$	奇宇称
fdp^2 :	$(-1)^{3+2+2 \cdot 1} = -1$	奇宇称
$f^2d^2p^3$:	$(-1)^{3 \cdot 2+2 \cdot 2+3 \cdot 1} = -1$	奇宇称

表 11.3-5 所列的是属于同 (nl) 电子, 所以, 对于 l 是偶数的电子组态, 如 $(nd)^x$ 组态必定都是偶宇称. 对于 l 是奇数的电子组态, 如 $(np)^x, (nf)^x$ 组态, 其奇偶性决定于 x , 当 x 为奇数时, 则为奇宇称, 当 x 为偶数时, 则为偶宇称.

5. 推算 f 组态中可能存在的光谱项.

解: 按 § 11.3 办法列出 f 谱项表格如下:

$M_L \backslash M_S$	1	0	
6		$(3^+, 3^-)$	1I
5	$(3^+, 2^+)$	$^3H(3^+, 2^-), (3^-, 2^+)$	$^1I, ^3H$
4	$(1^+, 3^+)$	$^3H(3^+, 1^-), (3^-, 1^+), (2^+, 2^-)$	$^1I, ^3H, ^1G$
3	$(1^+, 2^+)(3^+, 0^+)$	$^3H, ^3F(3^+, 0^-), (3^-, 0^+), (1^+, 2^-), (1^-, 2^+)$	$^1I, ^3H, ^3F, ^1G$
2	$(3^+, -1^+), (2^+, 0^+)$	$^3H, ^3F(3^+, -1^-), (3^-, -1^+), (1^+1^-), (2^+, 0^-)$	$^1I, ^3H, ^3F$
		$(2^-, 0^+)$	$^1G, ^1D$
1	$(2^+, -1^+), (1^+0^+)$	$(0^+, 1^-), (0^-, 1^+), (2^+, -1^-), (2^-, -1^+)$	$^1I, ^3H, ^3F$
	$(3^+, -2^+)$	$^3H, ^3E, ^3P(3^+, -2^-), (3^-, -2^+)$	$^1G, ^1D, ^3P$
0	$(1^+, -1^+), (2^+ - 2^+),$	$(0^+, 0^-), (1^+ - 1^-), (1^-, -1^+), (2^+ - 2^-)$	$^1I, ^3H, ^3F,$
	$(3^+, -3^+)$	$^3H, ^3F, ^3P(2^-, -2^+), (3^+, -3^-), (3^-, -3^+)$	$^3P, ^1G, ^1D, ^1S$

统观全表, 尤其注意 $(M_L = 0, M_S = 0)$ 的格子, 可以看出 f 的谱项为 $^1S, ^1D, ^1G, ^1I, ^3P, ^3F, ^3H$.

6. 推算 fd^2 组态中可能存在的光谱项.

解: f, d^2 和 fd^2 三种组态的谱项见下页表:

$\begin{matrix} 1d^3 \\ \hline 1 \end{matrix}$		${}^3P(L=3, S=1)$							${}^3P(L=1, S=1)$				${}^3G(L=4, S=0)$							
		$\begin{matrix} L \\ \hline S \end{matrix}$	6	5	4	3	2	1	0	$\begin{matrix} L \\ \hline S \end{matrix}$	4	3	2	$\begin{matrix} L \\ \hline S \end{matrix}$	7	6	5	4		
3P $(L=3, S=\frac{1}{2})$		$\begin{matrix} L \\ \hline S \end{matrix}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	4V	4H	4G	4F	4D	4F	4D	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	4G	4F	4D	$\frac{1}{2}$	5K	5H	5G
		$\begin{matrix} L \\ \hline S \end{matrix}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	5V	5H	5G	5F	5D	5F	5D	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	5G	5F	5D	$\frac{1}{2}$	6K	6H	6G

$\begin{matrix} L \\ \hline S \end{matrix}$		${}^3D(L=2, S=0)$							${}^3S(L=0, S=0)$					
		3	2	1	$\begin{matrix} L \\ \hline S \end{matrix}$	5	4	3	2	1	$\begin{matrix} L \\ \hline S \end{matrix}$	7	6	5
$\frac{1}{2}$		3P	3D	3P	$\begin{matrix} L \\ \hline S \end{matrix}$	4V	4H	4G	4F	4D	$\frac{1}{2}$	5K	5H	5G
		3P	3D	3P	$\begin{matrix} L \\ \hline S \end{matrix}$	5V	5H	5G	5F	5D	$\frac{1}{2}$	6K	6H	6G

超星阅读器提醒您：
 请使用超星阅读器打开知识文档！

其中 d^2 组态谱项为 ${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D$ 和 1S (见表 11.3-3)。

7. 推算由 sp^2, d^2s, sdp, fs 组态产生的光谱项。推而广之, 说明 l^2s 组态与 l^n 组态的谱项之间有什么联系。

解: sp^2 组态产生的光谱项为 ${}^1P, {}^2D, {}^2S, {}^2P$
 d^2s 组态产生的光谱项为 ${}^2G, {}^2F, {}^2D, {}^2P, {}^2S, {}^2F, {}^2P$
 fs 组态产生的光谱项为 ${}^1I, {}^1H, {}^1F, {}^2G, {}^2D, {}^1P, {}^1S, {}^2H, {}^2F, {}^2P$
 sdp 组态产生的光谱项为

p	d	${}^1D(L=2, S=1/2)$			sdp			
		L	3	2	1	L	3	2
1p ($L=1, S=1/2$)	S				S			
	0	1F	1D	1P	0	2F	2D	2P
	1	2F	2D	2P	3/2	4F	4D	4P
					1/2	2F	2D	2P

由此可见, sl^2 组态谱项为

$${}^3L \begin{cases} {}^1L \\ {}^2L \end{cases}$$

$${}^1L - {}^3L$$

$$sl^n \text{ 组态谱项为 } 2S+1L \begin{cases} 2(S+1/2)+1L = 2S+2L \\ 2(S-1/2)+1L = 2SL \end{cases}$$

其中 S 是 l^n 中谱项的自旋。

8. 作出 p^2 组态 3P 谱项的全部波函数。

解: 3P 谱项的波函数共有九个

$$M_L = \pm 1, 0; M_S = 1 \begin{cases} \psi(1 \ 1 \ 1 \ 1) \\ \psi(1 \ 0 \ 1 \ 1) \\ \psi(1 \ -1 \ 1 \ 1) \end{cases}$$

$$M_L = \pm 1, 0; M_S = 0 \begin{cases} \psi(1 \ 1 \ 1 \ 0) \\ \psi(1 \ 0 \ 1 \ 0) \\ \psi(1 \ -1 \ 1 \ 0) \end{cases}$$

$$M_L = \pm 1, 0; M_S = -1 \begin{cases} \psi(1\ 1\ 1\ -1) \\ \psi(1\ 0\ 1\ -1) \\ \psi(1\ -1\ 1\ -1) \end{cases}$$

由表 11.3-1 可知

$$\psi(1\ 1\ 1\ 1) = \Phi(1^+, 0^+) \quad (1)$$

将 \hat{L}_- 作用在上式两边, 得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= \hat{L}_- \psi(1\ 1\ 1\ 1) = \sqrt{(1-1+1)(1+1)} \psi(1\ 0\ 1\ 1) \\ &= \sqrt{2} \psi(1\ 0\ 1\ 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{右边} &= \hat{L}_- \Phi(1^+ 0^+) = \sqrt{(1-1+1)(1+1)} \Phi(0^+ 0^+) \\ &\quad + \sqrt{(1-0+1)(1-0)} \Phi(1^+ -1^+) \\ &= \sqrt{2} \Phi(1^+ -1^+) \quad [\Phi(0^+ 0^+) \text{ 违背 Pauli 原理, 不允许}] \end{aligned}$$

故

$$\psi(1\ 0\ 1\ 1) = \Phi(1^+ -1^+) \quad (2)$$

将 \hat{L}_- 再作用在 (2) 式两边, 得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= \hat{L}_- \psi(1\ 0\ 1\ 1) \\ &= \sqrt{(1-0+1)(1+0)} \psi(1\ -1\ 1\ 1) \\ &= \sqrt{2} \psi(1\ -1\ 1\ 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{右边} &= \hat{L}_- \Phi(1^+ -1^+) \\ &= \sqrt{(1-1+1)(1+1)} \Phi(0^+ -1^+) \\ &\quad + \sqrt{(1-(-1)+1)(1+(-1))} \Phi(1^+ -2^+) \\ &= \sqrt{2} \Phi(0^+ -1^+) \quad [\Phi(1^+ -2^+) \text{ 不存在}] \end{aligned}$$

故

$$\psi(1\ -1\ 1\ 1) = \Phi(0^+ -1^+) \quad (3)$$

将 \hat{S}_- 作用在 (1) 式两边, 得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= \hat{S}_- \psi(1\ 1\ 1\ 1) \\ &= \sqrt{(1-1+1)(1+1)} \psi(1\ 1\ 1\ 0) \\ &= \sqrt{2} \psi(1\ 1\ 1\ 0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{右边} &= \hat{S}_- \phi(1^+ 0^+) = \sqrt{(3/2 - 1/2)(1/2 + 1/2)} \phi(1^- 0^+) \\ &\quad + \sqrt{(3/2 - 1/2)(1/2 + 1/2)} \phi(1^+ 0^-) \\ &= \phi(1^+ 0^-) + \phi(1^- 0^+) \end{aligned}$$

故

$$\psi(1\ 1\ 1\ 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi(1^+ 0^-) + \phi(1^- 0^+)] \quad (4)$$

将 \hat{S}_- 再作用于上式两边, 得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= \hat{S}_- \psi(1\ 1\ 1\ 0) = \sqrt{(1 - 0 + 1)(1 + 0)} \\ &\quad \times \psi(1\ 1\ 1\ -1) = \sqrt{2} \psi(1\ 1\ 1\ -1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{右边} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{S}_- [\phi(1^- 0^+) + \phi(1^+ 0^-)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)} \phi(1^- 0^-) \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)} \phi(1^+ 0^-) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2\phi(1^- 0^-)] = \sqrt{2} \phi(1^- 0^-) \end{aligned}$$

故

$$\psi(1\ 1\ 1\ -1) = \phi(1^- 0^-) \quad (5)$$

将 \hat{S}_- 作用在 (2) 式, 得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= \hat{S}_- \psi(1\ 0\ 1\ 1) = \sqrt{(1 - 1 + 1)(1 + 1)} \psi(1\ 0\ 1\ 0) \\ &= \sqrt{2} \psi(1\ 0\ 1\ 0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{右边} &= \hat{S}_- \phi(1^+ -1^+) = \sqrt{(3/2 - 1/2)(1/2 + 1/2)} \\ &\quad \times \phi(1^- -1^+) + \sqrt{(3/2 - 1/2)(1/2 + 1/2)} \\ &\quad \times \phi(1^+ -1^-) = \phi(1^+ -1^-) + \phi(1^- -1^+) \end{aligned}$$

故

$$\psi(1\ 0\ 1\ 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi(1^+ -1^-) + \phi(1^- -1^+)] \quad (6)$$

将 \hat{S}_- 作用在 (3) 式, 得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= \hat{S}_- \psi(1\ -1\ 1\ 1) = \sqrt{(1-1+1)(1+1)} \\ &\quad \times \psi(1\ -1\ 1\ 0) = \sqrt{2} \psi(1\ -1\ 1\ 0) \\ \text{右边} &= \hat{S}_- [\phi(0^+ -1^+) + \phi(0^- -1^+)] \\ &= \sqrt{(3/2 - 1/2)(1/2 + 1/2)} \phi(0^+ -1^+) \\ &\quad + \sqrt{(3/2 - 1/2)(1/2 + 1/2)} \phi(0^- -1^+) \\ &= \phi(0^- -1^+) + \phi(0^+ -1^-) \end{aligned}$$

故

$$\psi(1\ -1\ 1\ 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi(0^- -1^+) + \phi(0^+ -1^-)] \quad (7)$$

将 \hat{S}_- 作用在 (6) 式两边, 得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= \hat{S}_- \psi(1\ 0\ 1\ 0) \\ &= \sqrt{(1-0+1)(1+0)} \psi(1\ 0\ 1\ -1) \\ &= \sqrt{2} \psi(1\ 0\ 1\ -1) \\ \text{右边} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{S}_- [\phi(1^+ -1^-) + \phi(1^- -1^+)] \\ &= + \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(3/2 - 1/2)(1/2 + 1/2)} \phi(1^- -1^-) \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(3/2 - 1/2)(1/2 + 1/2)} \phi(1^- -1^-) \\ &= \sqrt{2} \phi(1^- -1^-) \end{aligned}$$

故

$$\psi(1\ 0\ 1\ -1) = \phi(1^- -1^-) \quad (8)$$

将 \hat{S}_- 作用在 (7) 式两边, 得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= \hat{S}_- \psi(1\ -1\ 1\ 0) \\ &= \sqrt{(1-0+1)(1+0)} \psi(1\ -1\ 1\ -1) \\ &= \sqrt{2} \psi(1\ -1\ 1\ -1) \end{aligned}$$

$$(8) \text{ 右边} = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{S}_- [\phi(0^- -1^+) + \phi(0^+ -1^-)]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)} \phi(0^- -1^-)$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)} \phi(0^+ -1^-)$$

$$= \sqrt{2} \phi(0^- -1^-)$$

故

$$\phi(1^- 1^- 1^-) = \phi(0^- -1^-) \quad (9)$$

(9) 9. 作出 f 组态 3H 谱项的以下本征函数: $|5511\rangle, |5411\rangle, |5311\rangle, |5510\rangle, |551-1\rangle$.

解: 3H 的 $|5511\rangle$ 只有一个 $\phi(3^+ 2^+)$:

$$|5511\rangle = \phi(3^+ 2^+) \quad (1)$$

将 \hat{L}_- 作用于上式两边, 得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= \hat{L}_- |5511\rangle = \sqrt{(5-5+1)(5+5)} |5411\rangle \\ &= \sqrt{10} |5411\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{右边} &= \hat{L}_- \phi(3^+ 2^+) = \sqrt{(3-3+1)(3+3)} \phi(2^+ 2^+) \\ &\quad + \sqrt{(3-2+1)(3+2)} \phi(3^+ 1^+) \end{aligned}$$

$$= \sqrt{6} \phi(2^+ 2^+) + \sqrt{10} \phi(3^+ 1^+) \quad [\phi(2^+ 2^+) \text{ 不符合 Pauli}$$

原理]

故

$$|5411\rangle = \phi(3^+ 1^+) \quad (2)$$

(10) 将 \hat{L}_- 作用于上式两边, 得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= \hat{L}_- |5411\rangle = \sqrt{(5-4+1)(5+4)} |5311\rangle \\ &= \sqrt{18} |5311\rangle \end{aligned}$$

$$\text{右边} = \hat{L}_- \phi(3^+ 1^+) = \sqrt{(3-3+1)(3+3)} \phi(2^+ 1^+)$$

$$\begin{aligned}
 & + \sqrt{(3-1+1)(3+1)} \phi(3^+ 0^+) \\
 = & \sqrt{6} \phi(2^+ 1^+) + \sqrt{12} \phi(3^+ 0^+)
 \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}
 |5\ 3\ 1\ 1\rangle &= \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{18}} \phi(2^+ 1^+) + \frac{\sqrt{12}}{\sqrt{18}} \phi(3^+ 0^+) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{3}} [\phi(2^+ 1^+) + \sqrt{2} \phi(3^+ 0^+)] \quad (3)
 \end{aligned}$$

将 \hat{S}_- 作用在 $|5\ 5\ 1\ 1\rangle$ 两边, 得

$$\begin{aligned}
 \text{左边} &= \hat{S}_- |5\ 5\ 1\ 1\rangle = \sqrt{(1-1+1)(1+1)} |5\ 5\ 1\ 0\rangle \\
 &= \sqrt{2} |5\ 5\ 1\ 0\rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{右边} &= \hat{S}_- \phi(3^+ 2^+) = \sqrt{(3/2-1/2)(1/2+1/2)} \phi(3^- 2^+) \\
 & \quad + \sqrt{(3/2-1/2)(1/2+1/2)} \phi(3^+ 2^-) \\
 &= \phi(3^- 2^+) + \phi(3^+ 2^-)
 \end{aligned}$$

故

$$|5\ 5\ 1\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi(3^- 2^+) + \phi(3^+ 2^-)] \quad (4)$$

将 \hat{S}_- 作用在上式两边, 得

$$\begin{aligned}
 \text{左边} &= \hat{S}_- |5\ 5\ 1\ 0\rangle = \sqrt{(1-0+1)(1+0)} |5\ 5\ 1\ -1\rangle \\
 &= \sqrt{2} |5\ 5\ 1\ -1\rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{右边} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{S}_- [\phi(3^- 2^+) + \phi(3^+ 2^-)] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{(3/2-1/2)(1/2+1/2)} \phi(3^- 2^-) \\
 & \quad + \sqrt{(3/2-1/2)(1/2+1/2)} \phi(3^- 2^-)] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2\phi(3^- 2^-)] = \sqrt{2} \phi(3^- 2^-)
 \end{aligned}$$

故

$$|551-1\rangle = \Phi(3^- 2^-)$$

10. 用投影算符方法作出 d^2 组态 3P 谱项的本征函数 $|1111\rangle$, 再用阶梯算符求出 3P 谱项的其余本征函数.

解: 由表 11.3-3 可知在方格 ($M_L = 1, M_S = 1$) 中有两个 $\Phi(2^+ -1^+)$ 和 $\Phi(1^+ 0^+)$ 行列式函数, 它们的线性组合构成 3F 和 3P 二谱项. 现将投影算符 $\hat{P}(L, S)$ 作用在 $\Phi(2^+ -1^+)$ 上, 并令 $S_z = 0, L_z = 3$, 可将 3F 谱项去掉. 利用 (11.2-39) 和 (11.2-40) 式, 可得

$$\begin{aligned} |1111\rangle &= [\hat{L}^2 - 3(3+1)][\hat{S}^2 - 0(0+1)]\Phi(2^+ -1^+) \\ &= [\hat{L}^2 - 12][\hat{S}^2]\Phi(2^+ -1^+) \\ &= 2[L^2 - 12]\Phi(2^+ -1^+) = 2[2(2+1) \\ &\quad + 2(2+1) + 2(2)(-1)]\Phi(2^+ -1^+) \\ &\quad + 2[\sqrt{(2+2+1)(2-2)} \\ &\quad \times \sqrt{(2+1+1)(2-1)}\Phi(3^+ -2^+) \\ &\quad + \sqrt{(2-1+1)(2+1)} \\ &\quad \times \sqrt{(2-2+1)(2+2)}\Phi(1^+ 0^+)] \\ &= 24\Phi(2^+ -1^+) \\ &= 4\sqrt{6}\Phi(1^+ 0^+) - 8\Phi(2^+ -1^+) \end{aligned}$$

归一化后得

$$|1111\rangle = \sqrt{\frac{3}{5}}\Phi(1^+ 0^+) - \sqrt{\frac{2}{5}}\Phi(2^+ -1^+)$$

再用 \hat{L}_- 作用于上式两边, 得

$$\begin{aligned} \hat{L}_- |1111\rangle &= \sqrt{(1+1-1)(1+1)}|1011\rangle \\ &= \sqrt{2}|1011\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{L}_- \left[\sqrt{\frac{3}{5}}\Phi(1^+ 0^+) - \sqrt{\frac{2}{5}}\Phi(2^+ -1^+) \right] \\ = \sqrt{\frac{3}{5}} \left[\sqrt{(2-1+1)(2+1)}\Phi(0^+ 0^+) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sqrt{(2-0+1)(2+0)} \Phi(1^+ -1^+) \Big] \\
& - \sqrt{\frac{2}{5}} \left[\sqrt{(2-2+1)(2+2)} \Phi(1^+ -1^+) \right. \\
& \left. + \sqrt{(2+1+1)(2-1)} \Phi(2^+ -2^+) \right] \\
= & + \left(\sqrt{\frac{3}{5}} (\sqrt{6}) - \sqrt{\frac{2}{5}} (\sqrt{4}) \right) \Phi(1^+ -1^+) \\
& - \sqrt{\frac{8}{5}} \Phi(2^+ -2^+)
\end{aligned}$$

即得

$$|1011\rangle = \sqrt{\frac{1}{5}} \Phi(1^+ -1^+) - \sqrt{\frac{4}{5}} \Phi(2^+ -2^+)$$

继续将 \hat{L}_- 作用于上式两边, 得

$$\begin{aligned}
\hat{L}_- |1011\rangle & = \sqrt{(1-0+1)(1+0)} |1-111\rangle \\
& = \sqrt{2} |1-111\rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{L}_- \left[\sqrt{\frac{1}{5}} \Phi(1^+ -1^+) - \sqrt{\frac{4}{5}} \Phi(2^+ -2^+) \right] \\
= & + \sqrt{\frac{1}{5}} \left[\sqrt{(2-1+1)(2+1)} \Phi(0^+ -1^+) \right. \\
& \left. + \sqrt{(2+1+1)(2-1)} \Phi(1^+ -2^+) \right] \\
& - \sqrt{\frac{4}{5}} \left[\sqrt{(2-2+1)(2+2)} \Phi(1^+ -2^+) \right. \\
& \left. + \sqrt{(2+2+1)(2-2)} \Phi(2^+ -3^+) \right] \\
= & \sqrt{\frac{6}{5}} \Phi(0^+ -1^+) + \left(\sqrt{\frac{4}{5}} - \sqrt{\frac{16}{5}} \right) \Phi(1^+ -2^+) \\
= & \sqrt{\frac{6}{5}} \Phi(0^+ -1^+) - \sqrt{\frac{4}{5}} \Phi(1^+ -2^+)
\end{aligned}$$

归一化后得

$$|1 \ -1 \ 1 \ 1\rangle = \sqrt{\frac{3}{5}} \phi(0^+ \ -1^+) - \sqrt{\frac{2}{5}} \phi(1^+ \ -2^+)$$

将 \hat{S}_- 作用于 $|1 \ 1 \ 1 \ 1\rangle$, 得

$$\begin{aligned} \hat{S}_- |1 \ 1 \ 1 \ 1\rangle &= \sqrt{(1-1+1)(1+1)} |1 \ 1 \ 1 \ 0\rangle \\ &= \sqrt{2} |1 \ 1 \ 1 \ 0\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{S}_- \left[\sqrt{\frac{3}{5}} \phi(1^+ \ 0^+) - \sqrt{\frac{2}{5}} \phi(2^+ \ -1^+) \right] &= \sqrt{\frac{3}{5}} \left[\sqrt{(3/2-1/2)(1/2+1/2)} \phi(1^- \ 0^+) \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{(3/2-1/2)(1/2+1/2)} \phi(1^+ \ 0^-) \right] \\ &\quad - \sqrt{\frac{2}{5}} \left[\sqrt{(3/2-1/2)(1/2+1/2)} \phi(2^- \ -1^+) \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{(3/2-1/2)(1/2+1/2)} \phi(2^+ \ -1^-) \right] \\ &= \sqrt{\frac{3}{5}} \phi(1^- \ 0^+) + \sqrt{\frac{3}{5}} \phi(1^+ \ 0^-) - \sqrt{\frac{2}{5}} \phi(2^- \ -1^+) \\ &\quad - \sqrt{\frac{2}{5}} \phi(2^+ \ -1^-) \end{aligned}$$

即得

$$\begin{aligned} |1 \ 1 \ 1 \ 0\rangle &= \sqrt{\frac{3}{10}} \phi(1^- \ 0^+) + \sqrt{\frac{3}{10}} \phi(1^+ \ 0^-) \\ &\quad - \sqrt{\frac{1}{5}} \phi(2^- \ -1^+) - \sqrt{\frac{1}{5}} \phi(2^+ \ -1^-) \end{aligned}$$

再将 \hat{S}_- 作用于上式, 得

$$\begin{aligned} \hat{S}_- |1 \ 1 \ 1 \ 0\rangle &= \sqrt{(1-0+1)(1+0)} |1 \ 1 \ 1 \ -1\rangle \\ &= \sqrt{2} |1 \ 1 \ 1 \ -1\rangle \end{aligned}$$

$$\hat{S}_- \left[\sqrt{\frac{3}{10}} \phi(1^- \ 0^+) + \sqrt{\frac{3}{10}} \phi(1^+ \ 0^-) - \sqrt{\frac{1}{5}} \phi(2^- \ -1^+) \right]$$

$$\begin{aligned}
& -\sqrt{\frac{1}{5}} \Phi(2^+ -1^-)] \\
= & \sqrt{\frac{3}{10}} \left[\sqrt{(3/2 + 1/2)(1/2 - 1/2)} \Phi(1^- 0^+) \right. \\
& \left. + \sqrt{(3/2 - 1/2)(1/2 + 1/2)} \Phi(1^- 0^-) \right] \\
& + \sqrt{\frac{3}{10}} \left[\sqrt{(3/2 - 1/2)(1/2 + 1/2)} \Phi(1^- 0^-) \right. \\
& \left. + \sqrt{(3/2 + 1/2)(1/2 - 1/2)} \Phi(1^+ 0^-) \right] \\
& - \sqrt{\frac{1}{5}} \left[\sqrt{(3/2 + 1/2)(1/2 - 1/2)} \Phi(2^- -1^+) \right. \\
& \left. + \sqrt{(3/2 - 1/2)(1/2 + 1/2)} \Phi(2^- -1^-) \right] \\
& - \sqrt{\frac{1}{5}} \left[\sqrt{(3/2 - 1/2)(1/2 + 1/2)} \Phi(2^- -1^-) \right. \\
& \left. + \sqrt{(3/2 + 1/2)(1/2 - 1/2)} \Phi(2^+ -1^-) \right] \\
= & 2\sqrt{\frac{3}{10}} \Phi(1^- 0^-) - 2\sqrt{\frac{1}{5}} \Phi(2^- -1^-)
\end{aligned}$$

归一化后即得

$$|111-1\rangle = \sqrt{\frac{3}{5}} \Phi(1^- 0^-) - \sqrt{\frac{2}{5}} \Phi(2^- -1^-)$$

将 \hat{S}_- 作用于 $|1011\rangle$, 得

$$\hat{S}_- |1011\rangle = \sqrt{2} |1010\rangle$$

$$\begin{aligned}
\hat{S}_- |1010\rangle = & -\sqrt{\frac{2}{5}} \Phi(2^- -2^-) \\
& -\sqrt{\frac{2}{5}} \Phi(2^- -2^-) + \sqrt{\frac{1}{10}} \Phi(1^- -1^-) \\
& + \sqrt{\frac{1}{10}} \Phi(1^- -1^-)
\end{aligned}$$

$$= -2\sqrt{\frac{2}{5}}\phi(2^- - 2^-) + 2\sqrt{\frac{1}{10}}\phi(1^- - 1^-)$$

归一化后即得

$$|1\ 0\ 1\ -1\rangle = \sqrt{\frac{1}{5}}\phi(1^- - 1^-) - \sqrt{\frac{4}{5}}\phi(2^- - 2^-)$$

将 \hat{S}_- 作用于 $|1\ -1\ 1\ 1\rangle$, 得

$$\hat{S}_-|1\ -1\ 1\ 1\rangle = \sqrt{2}|1\ -1\ 1\ 0\rangle$$

$$\begin{aligned} \hat{S}_-|1\ -1\ 1\ 1\rangle &= \sqrt{\frac{3}{5}}\phi(0^- - 1^+) \\ &\quad + \sqrt{\frac{3}{5}}\phi(0^+ - 1^-) - \sqrt{\frac{2}{5}}\phi(1^- - 2^+) \\ &\quad - \sqrt{\frac{2}{5}}\phi(1^+ - 2^-) \end{aligned}$$

即得

$$\begin{aligned} |1\ -1\ 1\ 0\rangle &= \sqrt{\frac{3}{10}}\phi(0^- - 1^+) + \sqrt{\frac{3}{10}}\phi(0^+ - 1^-) \\ &\quad - \sqrt{\frac{1}{5}}\phi(1^- - 2^+) - \sqrt{\frac{1}{5}}\phi(1^+ - 2^-) \end{aligned}$$

将 \hat{S}_- 作用于上式, 得

$$\hat{S}_-|1\ -1\ 1\ 0\rangle = \sqrt{2}|1\ -1\ 1\ -1\rangle$$

$$\begin{aligned} \hat{S}_-|1\ -1\ 1\ 0\rangle &= \sqrt{\frac{3}{10}}\phi(0^- - 1^-) + \sqrt{\frac{3}{10}}\phi(0^- - 1^-) \\ &\quad - \sqrt{\frac{1}{5}}\phi(1^- - 2^-) - \sqrt{\frac{1}{5}}\phi(1^- - 2^-) \end{aligned}$$

归一化后即得

$$\begin{aligned} |1\ -1\ 1\ -1\rangle &= +\sqrt{\frac{3}{5}}\phi(0^- - 1^-) \\ &\quad - \sqrt{\frac{2}{5}}\phi(1^- - 2^-) \end{aligned}$$

11. 根据定义, 推导 $c^k(lm; l'm')$ 的下列性质.

(a) $c^k(l-m; l'-m') = c^k(lm; l'm')$

(b) $c^k(lm; l'm') = 0$, 除非 $|l-l'| \leq k \leq l+l'$

(c) $c^k(lm; l'm') = 0$, 对于 $k < |m-m'|$

(d) $c^k(lm; l'm') = 0$, 除非 $l+l'+k$ 是偶数

(e) $c^0(lm; l'm') = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$

(f) $c^k(lm; 00) = (2l+1)^{-\frac{1}{2}}\delta_{kl}$

解: 按定义

$$\begin{aligned}
 c^k(lm; l'm') &= (-1)^{[m+|m|+m'+|m'|+(m-m')+(m-m')/2]} \\
 &\times \sqrt{\frac{(k-|m-m'|)!}{(k+|m-m'|)!}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \\
 &\times \sqrt{\frac{(2l'+1)(l'-|m'|)!}{(l'+|m'|)!}} \\
 &\times \frac{1}{2} \int_{-1}^1 p_l^{|m|}(\mu) p_{l'}^{|m'|}(\mu) p_k^{|m-m'|}(\mu) d\mu \quad (1)
 \end{aligned}$$

(a) 由上式可直接看出当将 $m \rightarrow -m, m' \rightarrow -m'$ 代入上式右边, 只有 (-1) 指数中 $m \rightarrow -m, m' \rightarrow -m'$, 这并不引起 (-1) 符号的改变, 至于其它地方的 m 和 m' 都取绝对值, 故也不改变数值及符号.

又

Gaunt 公式为

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{2} \int_{-1}^1 P_p^u(\mu) P_q^v(\mu) P_r^w(\mu) d\mu \\
 &= (-1)^{s-q-w} \frac{(q+v)!(r+w)!(2s-2r)!s!}{(q-v)!(s-p)!(s-q)!(s-r)!(2s+1)!} \\
 &\times \sum_i (-1)^i \frac{(p+u+i)!(q+r-u-i)!}{i!(p-u-i)!(q-r+u+i)!(r-w-i)!} \quad (2)
 \end{aligned}$$

其中 u, v, w 为零或正整数, 并且

$$u = v + w \quad (3)$$

当

$$p + q + r = 2s \quad (4)$$

积分才可不为零。如果不满足条件

$$q + r \geq p \geq |q - r| \quad (5)$$

则积分为零。 s 值不能取负数。

为了使用方便计,将上述 c^k 与 Gaunt 公式符号对照如下:

c^k 中符号	Gaunt 中符号
k	p
$ m - m' $	q
l	v
m	w
l'	r
m'	u



(b) 由 Gaunt 公式可以看出,只有当满足 (5) 式时 c^k 才不等于零,即

$$c^k(lm; l'm') = 0, \text{ 除非 } |l - l'| \leq k \leq l + l'$$

(c) 由 c^k 公式中第一个根式

$$\sqrt{\frac{(k - |m - m'|)!}{(k + |m - m'|)!}}$$

中可以看出此式分子是阶乘, $(k - |m - m'|)$ 不允许出现负值,而当 $k < |m - m'|$ 时就出现负值阶乘。

(d) 由条件 (4) 可知

$$c^k(lm; l'm') = 0 \quad \text{除非 } l + l' + k \text{ 为偶数}$$

(e) 对于 $k = 0$, 由 (b), (c), 即得

$$c^0(lm; l'm') = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

由 Gaunt 公式也可以看出,当 $k = 0$ 时, $P_0 = 1$, Gaunt 积分成为

$$\int_{-1}^1 P_l^{m'} P_l^{m'} du$$

其中 $P_l^{m'}$ 函数正交性告诉我们,只有当

$$l = l', m = m'$$

时,积分才不等于零,故有

$$c^0(lm; l'm') = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

(f) 当 $l' = m' = 0$ 及 $k = l$ 时,代入(1)式,得

$$c^k(lm; 00) = (-1)^{[m+k|m|+m+|m|]/2}$$

$$\times \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \frac{1}{2} \frac{2}{2l+1}$$

$$\times \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

当 $k \neq l$ 时,积分部分正交为零,故得

$$c^k(lm; 00) = (2l+1)^{-1/2} \delta_{kl}$$

12. 导出 $1s2p^2$ 组态各谱项的能量表达式.

解: $2p^2$ 组态的谱项为 $^1D, ^1S, ^3P$. $1s$ 组态的谱项为 2S . 则 $1s2p^2$ 组态的谱项为

$1s2p^2$ 谱项 $1s$ 谱项	P^2 谱项	3P ($L=1, S=1$)	1D ($L=2, S=0$)	1S ($L=0, S=0$)
	2S ($L=0, S=1/2$)	4P ($L=1, S=3/2$)	2P ($L=1, S=1/2$)	2D ($L=2, S=1/2$)

下面再列出 $1s2p^2$ 的行列式波函数¹⁾

M_L	M_s	$3/2$	$1/2$
		$(1^+0^+0^+)$ 4P	$(1^+1^+0^+)$ 2D $(1^+0^+0^+), (1^+0^+0^-)$ $^2D, ^4P, ^2P$ $(1^-0^+0^+)$
		$(1^+-1^+0^+)$ 4P	$(1^+-1^+0^+), (1^+-1^+0^-)$ $^2D, ^4P, ^2P$ $(1^- -1^+0^+), (0^+0^-0^+)$ 2S

1) ($\times \times \times$)中前两个是 p 电子,第3个是 s 电子.

关于 2D 能量, $\Psi = \psi(1^+1^-0^+)$, 则

$$\begin{aligned}
 E(^2D) &= I(2p) + I(2p) + I(1s) + 1 \cdot F^0(2p2p) \\
 &\quad + \frac{1}{25} F^2(2p2p) + 1 \cdot F^0(1s2p) + 1 \cdot F^0(1s2p) \\
 &\quad - \frac{1}{3} G'(1s2p) \\
 &= 2I(2p) + I(1s) + F^0(2p2p) + 2F^0(1s2p) \\
 &\quad + \frac{1}{25} F^2(2p2p) - \frac{1}{3} G'(1s2p) \\
 &= E_{av} + \frac{3}{25} F^2(2p2p)
 \end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

关于 1P 能量, $\Psi = \Phi(1^+0^+0^+)$, 则

$$\begin{aligned}
 E(^1P) &= I(2p) + I(2p) + I(1s) + 1 \cdot F^0(2p2p) \\
 &\quad - \frac{2}{25} F^2(2p2p) + 1 \cdot F^0(1s2p) + 1 \cdot F^0(1s2p) \\
 &\quad + 0 \cdot G^0(2p2p) - \frac{3}{25} G^2(2p2p) - \frac{1}{3} G'(1s2p) \\
 &\quad - \frac{1}{3} G'(1s2p) \\
 &= 2I(2p) + I(1s) + F^0(2p2p) + 2F^0(1s2p) \\
 &\quad - \frac{5}{25} G^2(2p2p) - \frac{2}{3} G'(1s2p) \\
 &= E_{av} - \frac{3}{25} F^2(2p2p) - \frac{1}{3} G'(1s2p)
 \end{aligned}$$

关于 3P 能量, 则

$$\begin{aligned}
 E(^3P) &= 2I(2P) + I(1s) + F^0(2p2p) \\
 &\quad - \frac{2}{25} F^2(2p2p) + 2F^0(1s2p) - \frac{1}{3} G'(1s2p) \\
 &\quad + 2I(2p) + I(1s) + F^0(2p2p) - \frac{2}{25} F^2(2p2p)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{3}{25} G^2(2p2p) + 2F^0(1s2p) + 2I(2p) + I(1s) \\
& + F^0(2p2p) - \frac{2}{25} F^2(2p2p) + 2F^0(1s2p) \\
& - \frac{1}{3} G^1(1s2p) - E(^4P) - E(^1D) \\
& = 6I(2p) + 3I(1s) + 3F^0(2p2p) - \frac{9}{25} F^2(2p2p) \\
& + 6F^0(1s2p) - \frac{2}{3} G^1(1s2p) - 4I(2p) - 2I(1s) \\
& - 2F^0(2p2p) + \frac{4}{25} F^2(2p2p) - 4F^0(1s2p) \\
& + G^1(1s2p) = 2I(2p) + I(1s) + F^0(2p2p) \\
& - \frac{5}{25} F^2(2p2p) + 2F^0(1s2p) + \frac{1}{3} G^1(1s2p) \\
& = E_{av} - \frac{3}{25} F^2(2p2p) + \frac{2}{3} G^1(1s2p)
\end{aligned}$$

从 $M_L = 0, M_S = 1/2$ 的方格, 用上述同样方法可算得¹⁾

$$\begin{aligned}
E(^2S) & = 2I(2p) + I(1s) + F^0(2p2p) + \frac{10}{25} F^2(2p2p) \\
& + 2F^0(1s2p) - \frac{1}{3} G^1(1s2p) \\
& = E_{av} + \frac{12}{25} F^2(2p2p)
\end{aligned}$$

上述各谱项中的平均能量

$$\begin{aligned}
E_{av} & = 2I(2p) + I(1s) + F^0(2p2p) - \frac{2}{25} F^2(2p2p) \\
& + 2F^0(1s2p) - \frac{1}{3} G^1(1s2p)
\end{aligned}$$

1) 同一亚层中 $F^A = G^A$.

13. 导出 $2p^3$ 和 $2s2p^3$ 组态各谱项的能量表达式, 通过组态平均能量表示.

解: $2p^3$ 组态的谱项为 $^4D, ^2P, ^4S$. $2s$ 组态的谱项为 2S . 则 $2s2p^3$ 组态的谱项为



	$2s2p^3$ 谱项	p^3 谱项	4S $(L=0, S=\frac{3}{2})$	2D $L=2, S=\frac{1}{2}$	2P $L=1, S=\frac{1}{2}$
	$1s$ 谱项				
	2S $(L=0, S=\frac{1}{2})$		2S $(L=0, S=2)$	3S $(L=0, S=1)$	
			3D $(L=2, S=1)$	1D $(L=2, S=0)$	
			3P $(L=1, S=1)$	1P $(L=1, S=0)$	

用上题同样的计算过程可得 $2s2p^3$ 组态的各谱项能量为

$$E(^2S) = E_{av} - \frac{9}{25} F^2(2p2p) - \frac{1}{2} G^1(2s2p)$$

$$E(^3S) = E_{av} - \frac{9}{25} F^2(2p2p) + \frac{5}{6} G^1(2s2p)$$

$$E(^3D) = E_{av} - \frac{1}{6} G^1(2s2p)$$

$$E(^1D) = E_{av} + \frac{1}{2} G^1(2s2p)$$

$$E(^3P) = E_{av} + \frac{6}{25} F^2(2p2p) - \frac{1}{6} G^1(2s2p)$$

$$E(^1P) = E_{av} + \frac{6}{25} F^2(2p2p) + \frac{1}{2} G^1(2s2p)$$

$2p^3$ 组态各谱项的能量为

$$E(2p^3, ^4S) = E_{av} - \frac{9}{25} F^2$$

$$E(2p^3, ^2P) = E_{av} + \frac{6}{25} F^2$$

$$E(2p^3, {}^3D) = E_{av}$$

14. 导出 d^2 组态各谱项的能量表达式, 通过组态平均能量表示.

解: d^2 组态行列式波函数表

$M_L \backslash M_S$	1	0
4		$(2^+ 2^-)$ 1G
3	$(2^+ 1^+)$ 3F	$(2^+ 1^-), (2^- 1^+)$ ${}^1G, {}^3F$
2	$(2^+ 0^+)$ 3F	$(2^+ 0^-), (1^- 1^+), (2^- 0^+)$ ${}^1G, {}^3F, {}^1D$
1	$(2^+ -1^+), (1^+ 0^+)$ ${}^3F, {}^3P$	$(2^+ -1^-), (2^- -1^+), (1^+ 0^-)$ ${}^1G, {}^3F, {}^1D$
		$(1^- 0^+)$ 3P
0	$(2^+ -2^+), (1^+ -1^+)$ ${}^3F, {}^3P$	$(2^+ -2^-), (2^- -2^+), (1^+ -1^-)$ ${}^1G, {}^3F, {}^1D$
		$(1^- -1^+), (0^+ 0^-)$ ${}^3P, {}^1S$

$$E({}^1G) = E_{av} + \frac{50}{441} F^2(d_2, d_2) + \frac{15}{441} F^4(d_2, d_2)$$

$$E({}^3F) = E_{av} - \frac{58}{441} F^2(d_2, d_1) + \frac{5}{441} F^4(d_2, d_1)$$

$$E({}^3P) = E_{av} - \frac{4}{441} F^2(d_2, d_{-1}) - \frac{25}{441} F^4(d_2, d_{-1})$$

$$+ \frac{23}{441} F^2(d_1, d_0) - \frac{40}{441} F^4(d_1, d_0) - \Delta({}^3F)^0$$

$$= E_{av} + \frac{77}{441} F^2 - \frac{70}{441} F^4$$

$$E({}^1D) = E_{av} - \frac{22}{441} F^2(d_2, d_0) + \frac{20}{441} F^4(d_2, d_0)$$

$$+ \frac{23}{441} F^2(d_1, d_1) + \frac{30}{441} F^4(d_1, d_1)$$

1) $\Delta({}^{2S+1}L) = E({}^{2S+1}L) - E_{av}$

$$\begin{aligned}
& - \frac{22}{441} F^2(d_2 d_0) + \frac{20}{441} F^4(d_2 d_0) - \Delta(^1G) \\
& - \Delta(^3F) \\
& \Rightarrow E_{av} - \frac{13}{441} F^2 + \frac{50}{441} F^4 \\
E(^1S) &= E_{av} + \frac{50}{441} F^2(d_2 d_{-2}) + \frac{15}{441} F^4(d_2 d_{-2}) \\
& + \frac{50}{441} F^2(d_2 d_{-2}) + \frac{15}{441} F^4(d_2 d_{-2}) \\
& + \frac{23}{441} F^2(d_1 d_{-1}) + \frac{30}{441} F^4(d_1 d_{-1}) \\
& + \frac{23}{441} F^2(d_1 d_{-1}) + \frac{30}{441} F^4(d_1 d_{-1}) \\
& + \frac{50}{441} F^2(d_0 d_0) + \frac{50}{441} F^4(d_0 d_0) \\
& - \Delta(^1G) - \Delta(^3F) - \Delta(^1D) - \Delta(^3P) \\
& = E_{av} + \frac{140}{441} F^2 + \frac{140}{441} F^4
\end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

15. 以 p^2, s^2p^2, s^2p^4 组态为例验证 §11.4-4 中的两个定理。

解： p^2 组态由表 11.3-1 可知为 $^1S, ^3P, ^1D$ 。 s^2 组态显然只有 1S 。 s^2p^2 组态的谱项如下表所示。

s^2p^2 组态 / p^2 组态	1S	3P	1D
	1S	3P	1D

故 p^2 组态增加一个满壳层 s^2 并不改变 p^2 组态的谱项。体现了定理 (1)，充满壳层 (s^2) 不影响未充满壳层的多重态结构。

s^2p^4 组态与 p^4 组态相同，而 p^4 组态见下页表。

$M_L \backslash M_S$	1	0
2		$(1^+ 1^- 0^+ 0^-)$ 1D
1	$(1^+ 0^+ -1^+ 1^-)$ 3P	$(1^+ 1^- -1^+ 0^-), (1^+ 1^- -1^- 0^+)$ $^3P, ^1D$
0	$(1^+ -1^+ 0^+ 0^-)$ 3P	$(1^+ -1^- 0^+ 0^-), (1^+ 1^- -1^+ -1^-)$ $^3P, ^1D$ $(-1^+ 1^- 0^+ 0^-)$ 1S

可以看出 p^4 组态与 p^2 组态的谱项 (见表 11.3-1) 相同。这就是互补定理的体现。

16. 验证 $1s2p^4$ 组态与 $1s2p^2$ 组态对应谱项的能量表达式相同, 只是 E_{av} 不同。

解: $1s2p^2$ 组态的行列式波函数和相应谱项的能量见题 12。

$1s2p^4$ 的行列式波函数[($\times \times \times \times \times$)中最后的 \times 是指 $1s$ 电子]

$M_L \backslash M_S$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$
2		$(1^+ 1^- 0^+ 0^- 0^+)$ 1D
1	$(1^+ 0^+ -1^+ 1^- 0^+)$ 4P	$(1^+ 1^- -1^+ 0^- 0^+), (0^+ 1^+ -1^- 1^- 0^+)$ $(1^+ -1^+ 0^+ 1^- 0^-)$ $^4P, ^2D, ^2P$
0	$(1^+ -1^+ 0^+ 0^- 0^+)$ 4P	$(1^+ -1^- 0^+ 0^- 0^+), (-1^+ 1^- 0^+ 0^- 0^+)$ $^4P, ^2D$ $(1^+ 1^- -1^+ -1^- 0^+), (1^+ -1^+ 0^+ 0^- 0^-)$ $^2P, ^2S$

各谱项的能量

$$\begin{aligned}
 E(^1D) &= E_{av} + \frac{3}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 + \frac{0}{25} F^2 + \frac{6}{25} F^2 \\
 &\quad - \frac{3}{25} F^2 + \frac{0}{25} F^2 - \frac{1}{6} G^1 + \frac{1}{6} G^1 \\
 &\quad - \frac{1}{6} G^1 + \frac{1}{6} G^1 \\
 &= E_{av} + \frac{3}{25} F^2(pp)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E(^1P) &= E_{av} - \frac{3}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 + \frac{3}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 \\
&\quad + \frac{0}{25} F^2 + \frac{3}{25} F^2 - \frac{1}{6} G^1 - \frac{1}{6} G^1 \\
&\quad - \frac{1}{6} G^1 + \frac{1}{6} G^1 \\
&= E_{av} - \frac{3}{25} F^2(pp) - \frac{1}{3} G^1(pp)
\end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$\begin{aligned}
E(^2P) &= E_{av} + \frac{3}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 + \frac{0}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 \\
&\quad - \frac{3}{25} F^2 + \frac{0}{25} F^2 - \frac{1}{6} G^1 + \frac{1}{6} G^1 - \frac{1}{6} G^1 \\
&\quad + \frac{1}{6} G^1 - \frac{3}{25} F^2 + \frac{0}{25} F^2 + \frac{0}{25} F^2 \\
&\quad + \frac{3}{25} F^2 + \frac{3}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 - \frac{1}{6} G^1 \\
&\quad - \frac{1}{6} G^1 + \frac{1}{6} G^1 + \frac{1}{6} G^1 - \frac{3}{25} F^2 \\
&\quad - \frac{3}{25} F^2 + \frac{3}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 + \frac{3}{25} F^2 \\
&\quad + \frac{0}{25} F^2 + \frac{1}{6} G^1 + \frac{1}{6} G^1 + \frac{1}{6} G^1 \\
&\quad - \frac{1}{6} G^1 - \Delta(^1p) - \Delta(^2D) \\
&= E_{av} - \frac{3}{25} F^2(pp) + \frac{2}{3} G^1(sp)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E(^2S) &= E_{av} + \frac{3}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 + \frac{0}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 \\
&\quad + \frac{6}{25} F^2 + \frac{0}{25} F^2 - \frac{1}{6} G^1 + \frac{1}{6} G^1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{6} G^1 + \frac{1}{6} G^1 + \frac{3}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 \\
& + \frac{0}{25} F^2 + \frac{0}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 + \frac{6}{25} F^2 \\
& - \frac{1}{6} G^1 + \frac{1}{6} G^1 \\
& + \frac{3}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 + \frac{3}{25} F^2 + \frac{3}{25} F^2 \\
& - \frac{3}{25} F^2 + \frac{3}{25} F^2 - \frac{1}{6} G^1 + \frac{1}{6} G^1 \\
& - \frac{1}{6} G^1 + \frac{1}{6} G^1 - \frac{3}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 \\
& + \frac{0}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 + \frac{0}{25} F^2 + \frac{6}{25} F^2 \\
& + \frac{1}{6} G^1 + \frac{1}{6} G^1 + \frac{1}{6} G^1 - \frac{1}{6} G^1 \\
& - \Delta(^4P) - \Delta(^2P) - \Delta(^2D)
\end{aligned}$$

$$= E_{av} + \frac{12}{25} F^2(pp)$$

由此可见， $1s2p^4$ 和 $1s2p^2$ 的谱项相同，其能量的 Δ 部分也相同，但两者的 E_{av} 不会相同，计算如下：

$$\begin{aligned}
E_{av}(1s2p^2) &= I(1s) + 2I(2p) + F^0(2p2p) \\
& - \frac{1}{4+1} \sqrt{\frac{4}{25}} F^2 + 2F^0(1s2p) \\
& - 2 \cdot \frac{1}{2} [(0+1)3]^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{1}{3}} G^1(1s2p) \\
& = I(1s) + 2I(2p) + F^0(2p2p) - \frac{2}{25} F^2(2p2p) \\
& + 2F^0(1s2p) - \frac{1}{3} G^1(1s2p)
\end{aligned}$$

$$E_{av}(1s2p^4) = I(1s) + 4I(2p) + 6 \left[F^0(2p2p) - \frac{2}{25} F^2(2p2p) \right] \\ + 4 \left[F^0(1s2p) - \frac{1}{6} G^1(1s2p) \right]$$

17. 表 11.4-1 中未包含 f 轨道, 请补充与 f 轨道有关的数据.

解: 这里只补充 (ff) 轨道对的有关数据. 按原书 (11.4-49) 式可知, 两个 f 电子的平均相互作用能为

$$[ff]_{\text{平均}} = F^0 - \frac{4}{195} F^2 - \frac{2}{143} F^4 - \frac{100}{5577} F^6$$

分别在 i, j 轨道上的两个电子的相互作用能为

$$E_{ij} = J_{ij} - K_{ij}$$

其中

$$J_{ij} = \sum_{k=0}^{\infty} a^k(l_i m_{l_i}; l_j m_{l_j}) F^k(n_i l_i; n_j l_j) \quad (11.4-17)$$

$$K_{ij} = \delta(m_{l_i} m_{l_j}) \sum_{k=0}^{\infty} b^k(l_i m_{l_i}; l_j m_{l_j}) G^k(n_i l_i; n_j l_j) \quad (11.4-20)$$

式中 a^k 和 b^k 都可由原书表 9.5-1 和表 9.5-2 查到.

我们要计算的就是 E_{ij} 与 $(ff)_{\text{平均}}$ 的差 Δ , 即

$$\Delta = E_{ij} - (ff)_{\text{平均}}$$

例如, 求微观态 $|3^+, 2^+|$ 的 Δ . 注意同一亚层中 $F^k = G^k$.

$$J_{3^+2^+} = F^0 - \frac{21}{1089} F^2 - \frac{600}{736164} F^4 \\ - K_{3^+2^+} = - \frac{25}{225} F^2 - \frac{30}{1089} F^4 - \frac{700}{736164} F^6$$

于是

$$\Delta = -\frac{265}{2925} F^2 - \frac{465}{14157} F^1 + \frac{11900}{736164} F^0$$

下面列出全部 (ff) 的 Δ 值。

自 旋 同 向			
(ff)	$\frac{1}{2925} F^2$	$\frac{1}{14157} F^1$	$\frac{1}{736164} F^0$
E(3, 2)	-265	-465	11900
E(3, 1)	-265	-465	11900
E(3, 0)	-200	-189	2800
E(3, -1)	-135	-309	-6300
E(3, -2)	60	-75	-33400
E(3, -3)	385	315	-79100
E(2, 1)	-135	-309	1800
E(2, 0)	-200	-387	2800
E(2, -1)	60	-75	-33600
E(2, -2)	60	-75	-33600
E(1, 0)	190	81	-51800
E(1, -1)	-135	-309	-6300
自 旋 反 向			
E(3, 3)	385	315	13300
E(3, 2)	60	-75	12600
E(3, 1)	-135	237	14700
E(3, 0)	-200	630	11200
E(3, -1)	-135	237	14700
E(3, -2)	60	-75	12600
E(3, -3)	385	315	13300
E(2, 2)	60	835	16800
E(2, 1)	60	107	4200
E(2, 0)	60	-347	25200
E(2, -1)	60	107	4200
E(2, -2)	60	835	16800
E(1, 1)	177	211	35700
E(1, 0)	216	276	-16800
E(1, -1)	177	211	35700
E(0, 0)	268	666	53200

18. 计算 $2s2p^2$, $2s2p^3$, $2p^3$, $2s2p^3$, $3d^2$ 组态的平均能量, 再利用表 11.4-1 计算出各基态谱项的能量表达式并与前面各题直接计算的结果比较.

解:

$$E(2s2p^2)_{av} = I(s) + 2I(2p) + F^0(pp) - \frac{2}{25} F^2(pp) + 2F^0(sp) - \frac{1}{3} G'(sp)$$

$$E(2s2p^3)_{av} = 4I(p) + I(s) + 6F^0(pp) - \frac{12}{25} F^2(pp) + 4F^0(sp) - \frac{2}{3} G'(sp)$$

$$E(2p^3)_{av} = 3I(p) + 3F^0(pp) - \frac{6}{25} F^2(pp)$$

$$E(2s2p^3)_{av} = I(s) + 3I(p) + 3F^0(pp) - \frac{6}{25} F^2(pp) + 3F^0(sp) - \frac{1}{2} G'(sp)$$

$$E(3d^2)_{av} = 2I(d) + F^0(dd) - \frac{2}{63} F^2(dd) - \frac{2}{63} F^4(dd)$$

各基态谱项能量为

$$E(2s2p^2, {}^4P) = E_{av} - \frac{3}{25} F^2(pp) - \frac{1}{3} G'(sp)$$

$$E(2s2p^3, {}^4P) = E_{av} - \frac{3}{25} F^2(pp) - \frac{1}{3} G'(sp)$$

$$E(2p^3, {}^4S) = E_{av} - \frac{9}{25} F^2(pp)$$

$$E(2s2p^3, {}^3S) = E_{av} - \frac{9}{25} F^2(pp) - \frac{1}{2} G'(sp)$$

$$E(3d^2, {}^3F) = E_{av} - \frac{58}{441} F^2(dd) + \frac{5}{441} F^4(dd)$$

结果与前面各题直接计算得到的一致。

19. 计算 d^8 组态的平均能量以及各谱项的能量。

解:

$$\begin{aligned}
 E(d^8)_{av} &= 8I(d) + \frac{8 \cdot (8-1)}{2} \left[F^0(dd) - \frac{1}{4 \times 2 + 1} \right. \\
 &\quad \left. \times \sqrt{\frac{4}{49}} F^2(dd) - \sqrt{\frac{36}{441}} F^4(dd) \right] \\
 &= 8I(d) + 28 \left[F^0(dd) - \frac{2}{63} F^2(dd) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{2}{63} F^4(dd) \right]
 \end{aligned}$$

由表 13.3-3 d^2 组态的行列式 (d^2 与 d^8 组态的谱项结构相同)得

$$E({}^3F) = E_{av} - \frac{58}{441} F^2(dd) + \frac{5}{441} F^4(dd)$$

$$\begin{aligned}
 E({}^3P) &= E_{av} - \frac{4}{441} F^2(dd) - \frac{25}{441} F^4(dd) \\
 &\quad + \frac{23}{441} F^2(dd) - \frac{40}{441} F^4(dd) - \Delta({}^3F) \\
 &= E_{av} + \frac{77}{441} F^2(dd) - \frac{70}{441} F^4(dd)
 \end{aligned}$$

$$E({}^1G) = E_{av} + \frac{50}{441} F^2(dd) + \frac{15}{441} F^4(dd)$$

$$\begin{aligned}
 E({}^1D) &= E_{av} - \frac{22}{441} F^2(dd) + \frac{20}{441} F^4(dd) \\
 &\quad + \frac{23}{441} F^2(dd) + \frac{30}{441} F^4(dd) \\
 &\quad - \frac{22}{441} F^2(dd) + \frac{20}{441} F^4(dd) \\
 &\quad - \Delta({}^1G) - \Delta({}^3F)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= E_{av} - \frac{13}{441} F^2(dd) + \frac{50}{441} F^4(dd) \\
E(^1S) &= E_{av} + 2 \left[\frac{23}{441} F^2(dd) + \frac{30}{441} F^4(dd) \right] \\
&+ 2 \left[\frac{50}{441} F^2(dd) + \frac{15}{441} F^4(dd) \right] \\
&+ \frac{50}{441} F^2(dd) + \frac{50}{441} F^4(dd) \\
&- \Delta(^1G) - \Delta(^3F) - \Delta(^1D) - \Delta(^3P) \\
&= E_{av} + \frac{140}{441} F^2(dd) + \frac{140}{441} F^4(dd)
\end{aligned}$$

超星阅读器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

20. 如果只考虑组态的基态谱项, 则可证明

$$\begin{aligned}
E(l^{2l+1+x}) &= E(l^{2l+1}) + E(l^x) + (2l+1)x F^0(nl, nl) \\
&\quad (0 \leq x \leq 2l+1)
\end{aligned}$$

解: 根据书中 637—640 页的论证可知, 一个电子和整个充满的亚层电子之间的作用能与该电子所在轨道的 m_l 值无关. 对于基态谱项, 根据 Hund 规则, $l^{(2l+1+x)}$ 组态中有 $2l+1$ 个自旋平行的电子充满整个亚层, 而其余 x 个电子的自旋取向与这 $2l+1$ 个电子的自旋取向相反. $l^{(2l+1+x)}$ 组态的能量可以分为三部分. $(2l+1)$ 个电子和 x 个电子本身的能量, $E(l^{2l+1})$ 和 $E(l^x)$, 以及这两部分电子之间的相互作用能 $E(l^{2l+1}, l^x)$. x 个电子中的任一个, 不论其所在轨道的 m_l 值为何值, 它与 $2l+1$ 个电子之间的总作用能皆相同, 且不包括交换能. 根据 (11.4-39) 式, 可知两部分电子之间的相互作用能为

$$E(2l+1, x) = x(2l+1)F^0(nl, nl)$$

故 $l^{(2l+1+x)}$ 组态的基态谱项能量为

$$E(l^{(2l+1+x)}) = E(l^{2l+1}) + E(l^x) + x(2l+1)F^0(nl, nl)$$

注意, 当不考虑 x 个电子与其余 $2l+1$ 个电子之间的相互作用时, $E(l^x)$ 是与这 $2l+1$ 个电子的存在无关的. 例如

$$p^3 \text{ 的基态 } E(^3P) = E(p^3) + E(p^2) + F^0(p_0p_{-1})$$

$$- \frac{2}{25} F^2(p_0p_{-1}) + F^0(p_0p_0)$$

$$+ \frac{4}{25} F^2(p_0p_0) + F^0(p_0p_{+1})$$

$$- \frac{2}{25} F^2(p_0p_{+1}) + F^0(p_{+1}p_{-1})$$

$$+ \frac{1}{25} F^2(p_{+1}p_{-1}) + F^0(p_{+1}p_0)$$

$$- \frac{2}{25} F^2(p_{+1}p_0) + F^0(p_{+1}p_{+1})$$

$$+ \frac{1}{25} F^2(p_{+1}p_{+1})$$

$$= E(p^3) + E(p^2) + 6F^0(pp)$$

$$d^3 \text{ 的基态 } E(^3F) = E(d^3) + E(d^2) + F^0(d_0d_0)$$

$$+ \frac{4}{49} F^2(d_0d_0) + \frac{36}{441} F^4(d_0d_0)$$

$$+ 2 \left[F^0(d_0d_{\pm 1}) + \frac{2}{49} F^2(d_0d_{\pm 1}) \right.$$

$$\left. - \frac{24}{441} F^4(d_0d_{\pm 1}) \right]$$

$$+ 2 \left[F^0(d_0d_{\pm 2}) - \frac{4}{49} F^2(d_0d_{\pm 2}) \right.$$

$$\left. + \frac{6}{441} F^4(d_0d_{\pm 2}) \right] + F^0(d_1d_0)$$

$$+ \frac{2}{49} F^2(d_1d_0) - \frac{24}{441} F^4(d_1d_0)$$

$$+ 2 \left[F^0(d_1d_{\pm 1}) + \frac{1}{49} F^2(d_1d_{\pm 1}) \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{16}{441} F^4(d_1 d_{\pm 1}) \Big] \\
& + 2 \left[F^0(d_1 d_{\pm 2}) - \frac{2}{49} F^2(d_1 d_{\pm 2}) \right. \\
& \quad \left. - \frac{4}{441} F^4(d_1 d_{\pm 2}) \right] \\
& + F^0(d_2 d_0) - \frac{4}{49} F^2(d_2 d_0) \\
& + \frac{6}{441} F^4(d_2 d_0) \\
& + 2 \left[F^0(d_2 d_{\pm 1}) - \frac{2}{49} F^2(d_2 d_{\pm 1}) \right. \\
& \quad \left. - \frac{4}{441} F^4(d_2 d_{\pm 1}) \right] \\
& + 2 \left[F^0(d_2 d_{\pm 2}) + \frac{4}{49} F^2(d_2 d_{\pm 2}) \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{441} F^4(d_2 d_{\pm 2}) \right]
\end{aligned}$$

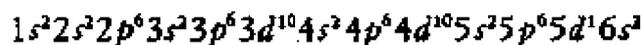
$$= E(d^2) + E(d^1) + 15F^0(dd)$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

21. 根据 Hund 第一规则, 写出稀土元素的原子基态光谱项及其波函数。

解: Hund 规则为原子基态光谱项是 S 值最大的谱项中的 L 值最大者。

例如 La 元素, 只有 $5d^1$ 是未充满壳层, 故基态谱项是 2D 。La 的电子组态为



波函数为

$$\psi_1 \left(2, 2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

$$= \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) & 2s(1)\beta(1) & \dots & 5d_z(1)\alpha(1) & 6s(1)\alpha(1) & 6s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & & & & & & & \\ 1s(3)\alpha(3) & & & & & & & \\ \vdots & & & & & & & \\ 1s(57)\alpha(57) & 1s(57)\beta(57) & \dots & & & \dots & 5d_z(57)\alpha(57) & \dots \end{vmatrix}$$

其中 d_z 的右下标 2 是 $d(L=2)$ 的 $M_L=2$,

$$\psi_s \left(2, 2, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) = \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) & 2s(1)\beta(1) & \dots & 5d_x(1)\beta(1) & 6s(1)\alpha(1) & 6s(1)\beta(1) \\ \vdots & & & & & & & \\ 1s(57)\alpha(57) & & & & & \dots & 5d_x(57)\beta(57) & \dots \end{vmatrix}$$

利用阶梯算符可计算出该谱项的其它波函数。

又如 Pr 元素, 未充满壳层是 $5f^2 6d^1$, 则 f^2 的 3H 与 d^1 的 2D 合成出基态谱为

$$^4K \quad \left(L=7, S=\frac{3}{2} \right)$$

波函数之一为

$$\psi(L, M_L, S, M_S) = \psi(7, 7, 3/2, 3/2) = \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & \dots & 5f_x(1)\alpha(1) & 5f_x(1)\alpha(1) & 6d_x(1)\alpha(1) & 7s(1)\alpha(1) & 7s(1)\beta(1) \\ \vdots & & & & & & & \\ 1s(91)\alpha(91) & \dots & & 5f_x(91)\alpha(91) & 5f_x(91)\alpha(91) & 6d_x(91)\alpha(91) & \dots & \end{vmatrix}$$

该谱项的其它波函数可用阶梯算符求得。

仿此可计算其它稀土元素基态谱项及其波函数。

22. 证明: 如果 l^n 组态 $^{2S_0+1}L$ 谱项能量为 $E(^{2S_0+1}L)$, 该谱项与一个 s 电子结合得出两个谱项 $^{2S'+1}L$, 其 $S' = S_0 + \frac{1}{2}$ 和 $S' = S_0 - \frac{1}{2}$, 则两个谱项的能量差为

$$E(^{2S_0+2}L) - E(^{2S_0}L) = -(2S_0 + 1) \frac{G^1(s, l)}{2l + 1}$$

进一步可以证明: 若将谱项能量用组态平均能量表达出来, 则只

需在 $E(2S_0+1L)$ 的表达式中分别加上 $-S_0 \frac{G^l(s, l)}{2l+1}$ (对于 $S' = S_0 + \frac{1}{2}$) 和 $(S_0 + 1) \frac{G^l(s, l)}{2l+1}$ (对于 $S' = S_0 - 1/2$), 就得到 $E(2S'+1L)$ 的能量表达式(注意, l^n 与 l^s 的组态平均能量不同). 这叫做 Van Vleck 定理(参考文献 [1]).

解: 对于 l^s 组态, 可以用以下的等效 Hamilton 算符代替真正的 Hamilton 算符来计算体系各谱项的能量

$$\hat{H}_{\text{等效}} = \hat{H}_1 + \hat{H}_{sl}$$

$$\hat{H}_{sl} = -2[(\hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \dots + \hat{S}_n) \cdot \hat{S}_{n+1}] \frac{G^l(s, l)}{2l+1}$$

这里 \hat{H}_{sl} 代表 s 电子与 n 个 l 电子的交换相互作用能(以组态平均能量为计算能量的基点), $\hat{S}_1, \hat{S}_2, \dots, \hat{S}_n$ 和 \hat{S}_{n+1} 分别代表作用在 l^n 组态的 n 个电子上和 s 电子上的自旋角动量算符; \hat{H}_1 则包括其它所有能量项. 等效算符 $\hat{H}_{\text{等效}}$ 的含义是: 若把它的 \hat{H}_1 项作用在谱项波函数 $\psi(2S'+1L)$ 上, \hat{H}_{sl} 项作用在相应于 $\psi(2S'+1L)$ 的乘积波函数上, 则求得能量与用真正的 Hamilton 量作用在 $\psi(2S'+1L)$ 上求得的结果一样. 我们可以用具体的组态(例如 $p^n s$) 来检验 $\hat{H}_{\text{等效}}$ 的等效性. 这个办法最早是由 Dirac 和 Van Vleck 提出来的(参考 J. C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol. II, p125. McGraw Hill, New York 1960).

因

$$\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \dots + \hat{S}_n)^2 + 2(\hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \dots + \hat{S}_n) \cdot \hat{S}_{n+1} + \hat{S}_{n+1}^2$$

故

$$\hat{H}_{sl} = -\hat{S}^2 + (\hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \dots + \hat{S}_n)^2 + \hat{S}_{n+1}^2$$

\hat{H}_{sl} 的第一项作用在 $\psi(2S'+1L)$ 上得到 $-S'(S'+1)$. 它的第二项是 l^n 组态的电子总自旋角动量算符的平方, 当作用在 $\psi(2S'+1L)$ (不按行列式波函数, 而按乘积波函数处理)上时, 得到 $S_0(S_0+1)$. \hat{S}_{n+1}^2 作用在 s 电子的自旋函数上得出 $\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} = \frac{3}{4}$.

这样,当 \hat{H}_{sl} 作用在 $\Psi(l^n s^{2S'+1}L)$ 上时得到

$$E' = \left[-S'(S'+1) + S_0(S_0+1) + \frac{3}{4} \right] \frac{G^l(s, l)}{2l+1}$$

\hat{H}_l 作用在 $\Psi(l^n s^{2S'+1}L)$ 上得到的通过 E_{av} 表示的能量表达式 $\tilde{E}(l^n s^{2S'+1}L)$ 将和 $(l^n s^{2S_0+1}L)$ 谱项的能量表达式形式上是一样的,不同的只是其中的 E_{av} 代表 $l^n s$ 组态的平均能量 (s 电子的单粒子能量和它与其它电子的组态平均相互作用能量已包括在内)。因此 E' 代表由于 s 电子与其它电子的相互作用产生的附加的交换作用能,因为 $S' = S_0 \pm 1/2$, 故

$$E' = \begin{cases} -S_0 \frac{G^l(s, l)}{2l+1} & \text{当 } S' = S_0 + \frac{1}{2} \text{ 时} \\ (S_0 + 1) \frac{G^l(s, l)}{2l+1} & \text{当 } S' = S_0 - \frac{1}{2} \text{ 时} \end{cases}$$

所以 $l^n s^{2S'+1}L$ 谱项的能量是

$$E(l^n s^{2S_0+2}L) = \tilde{E}(l^n s^{2S_0+1}L) - S_0 \frac{G^l(s, l)}{2l+1}$$

$$E(l^n s^{2S_0}L) = \tilde{E}(l^n s^{2S_0+1}L) + (S_0 + 1) \frac{G^l(s, l)}{2l+1}$$

两个谱项的能量之差为

$$E(l^n s^{2S_0+2}L) - E(l^n s^{2S_0}L) = -(2S_0 + 1) \frac{G^l(s, l)}{2l+1}$$

显然上述推导对 $l^n s$ 组态的所有谱项都成立。以上就是 Van Vleck 定理的内容。举一个例子作为验证。

p^2s 组态,谱项有 $^1P, ^3P, ^3D, ^3S$ 。

p^2 组态的谱项有

$$^3P = 2 \cdot 1 + 1P \quad S_0 = 1$$

$$^1D = 2 \cdot 0 + 1P \quad S_0 = 0$$

$$^3S = 2 \cdot 0 + 1S \quad S_0 = 0$$

对于

$$E(^3P) = E_{av} - \frac{3}{25} F^2(pp) \quad (S_0 = 1)$$

则

$$\begin{cases} E(^4P) = E_{av} - \frac{3}{25} F^2(pp) - \frac{1}{3} G^1(sp) & \left(S_0 + \frac{1}{2}\right) \\ E(^2P) = E_{av} - \frac{3}{25} F^2(pp) + \frac{2}{3} G^1(sp) & \left(S_0 - \frac{1}{2}\right) \end{cases}$$

对于

$$\begin{cases} E(^1D) = E_{av} + \frac{3}{25} F^2(pp) \\ E(^1S) = E_{av} + \frac{12}{25} F^2(pp) \end{cases} \quad (S_0 = 0)$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

则

$$\begin{cases} E(^2D) = E_{av} + \frac{3}{25} F^2(pp) \\ E(^3S) = E_{av} + \frac{12}{25} F^2(pp) \end{cases}$$

23. 由于单组态近似是比较粗略的处理, 根据一个组态内各谱项的能量公式来拟合光谱数据以求 Slater 积分, 结果误差较大. 若在各谱项能量表示式上加上一项 $\alpha L(L+1)$, 将 α 作为可调参数, 则拟合情况有较大改善, 这种添加项通常称为极化效应校正. 参考 F. Rohrlch, *Phys. Rev.*, **101**, 69(1956). 试在 ZrI 的光谱数据拟合中添加极化效应校正, 重新拟合求 Slater 积分以及 α , 考察拟合方差减小的情况.

解: 已知 $E_{av} = 0.013375 \text{ a.u.}$

$$E(^3F) = E_{av} - \frac{58}{441} F^2 + \frac{5}{441} F^4 + 3(3+1)\alpha = 0$$

$$E(^3P) = E_{av} + \frac{77}{441} F^2 - \frac{70}{441} F^4 + 1(1+1)\alpha = 0.016079$$

$$E(^1G) = E_{av} + \frac{50}{441} F^2 + \frac{15}{441} F^4 + 4(4+1)\alpha = 0.033421$$

$$E(^1D) = E_{av} - \frac{13}{441} F^2 + \frac{50}{441} F^4 + 2(2+1)\alpha = 0.019957$$

$$E(^1S) = E_{av} + \frac{140}{441} F^2 + \frac{140}{441} F^3 + 0(0+1)\alpha = 0.056590$$

用最小二乘法处理得联立方程

$$\begin{cases} -0.0743935 + 0.8584385 F^2 - 0.1619695 F^3 - 10.47619\alpha = 0 \\ -0.0165394 - 0.1619695 F^2 + 0.4049238 F^3 + 9.5238094\alpha = 0 \\ -0.483912 - 10.47619 F^2 - 9.5238094 F^3 + 9.7128\alpha = 0 \end{cases}$$

解之,得

	未加极化效应校正	加极化效应校正
E_{av}	0.013375a.u.	0.013375a.u.
$F^{(2)}$	0.10207a.u.	0.1020064a.u.
$F^{(3)}$	0.081671a.u.	0.0815125a.u.
α		6×10^{-4}

用上表数据计算得各谱项的能量如下:

	未加极化项	加极化项
3F	8.654×10^{-4}	8.834×10^{-4}
3P	0.018233	0.0182471
1G	0.0277254	0.0277128
1D	0.0196258	0.0196097
1S	0.0717054	0.0716349

均方差:

$$3.4482 \times 10^{-3}$$

$$3.4479 \times 10^{-3}$$

24. 证明: 互补组态的旋-轨偶合作用矩阵元数值相等, 符号相反.

解: 由(11.5-29)式可知在一个谱项内旋-轨偶合作用的矩阵元为

$$\begin{aligned} & \left\langle \alpha L S M_L M_S \left| \sum_k \xi(r_k) \hat{\mathbf{L}}_k \cdot \hat{\mathbf{S}}_k \right| \alpha L S M'_L M'_S \right\rangle \\ &= \lambda(\alpha, L, S) \langle \alpha L S M_L M_S | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | \alpha L S M'_L M'_S \rangle \\ &= \frac{1}{2} \lambda(\alpha, L, S) \langle \alpha L S M_L M_S | \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2 | \alpha L S M'_L M'_S \rangle \end{aligned}$$

(1)

其中 λ 由 (11.5-35) 式可知

$$\lambda(\alpha, L, S) = \frac{1}{M_L M_S} \sum_k \xi_{nk} m_{l_k} m_{s_k} \quad (2)$$

又由 (11.5-39) 式可知互补组态对应谱项的 $\lambda(\alpha LS)$ 值彼此符号相反, 所以 (1) 式对于互补组态数值相等符号相反。

关于这个命题的更一般的证明, 请参考 G. Racah, *Phys. Rev.*, **63**, 367(1943).

25. 证明: l^n 组态的基态谱项由于旋-轨偶合作用产生的总的能级分裂间距为 $\Delta E = \left(L + \frac{1}{2}\right) \zeta_{nl}$

解: 由 (11.5-31) 式可知偶合作用能的一级近似值为

$$E_{so} = \frac{1}{2} \lambda(\alpha LS) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (1)$$

对于基态, λ 为 [(11.5-38) 式]

$$\lambda = \frac{1}{2S} \zeta_{nl} \quad (2)$$

总的能级分裂值为

$$\begin{aligned} \Delta E_{so} &= E_{so}(J = L + S) - E'_{so}(J = L - S) \\ &= \frac{\zeta_{nl}}{4S} \{ [(L + S)(L + S + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)] - [(L - S)(L - S + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)] \} \\ &= \left(L + \frac{1}{2}\right) \zeta_{nl} \end{aligned}$$

26. 计算在 10000G 外加磁场下, 氢原子的 $2p \ ^2P_{\frac{3}{2}}$ 谱项能级分裂的大小。

解: $^2P_{\frac{3}{2}}$ 谱项, $S = \frac{1}{2}$, $L = 1$, $J = \frac{3}{2}$

故

$$g = 1 + \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - (1 + 1) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)}{2 \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)}$$

$$= 1 + \frac{\frac{3}{4} - 2 + \frac{3}{4}}{\frac{3}{2}} = \frac{2}{3}$$

超星阅读器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

分裂的附加能为

$$E_z = g\mu_B M_J H_z = \frac{2}{3} \mu_B H_z \left(\pm \frac{1}{2} \right)$$

$$= \pm \frac{1}{3} \times 9.274 \times 10^{-21} \times 10000$$

$$= \pm 3.091 \times 10^{-24} J = \pm 0.1556 \text{ cm}^{-1}$$

27. 已知 PrIV f^2 组态的光谱数据如下 [参阅 J. Sugar, *J. Opt. Soc. Am.*, **55**, 1058(1965)]:

光谱项	光谱支项	能级 (cm^{-1})
3H	4	0.00
	5	2152.2
	6	4389.1
3F	2	4996.7
	3	6415.4
	4	6854.9
1G	4	9921.4
1D	2	17334.5
3P	0	21390.1
	1	22007.6
	2	23160.9
1I	6	22111.6
1S	0	—

(a) 假定 $L - S$ 耦合方案近似成立, 按单组态近似, 拟合出 E_{av} , F^2 , F^4 和 F^6 .

(b) 缺少的 1S 谱项的能级, 估计在什么地方?

(c) 引入极化效应项 $\alpha L(L+1)$, 重复上两项运算.

(d) 利用单个谱项的数据求 $\lambda(2S+1L)$ 和 ζ_{ij} .

(e) 对 E_{av} , F^2 , F^4 , F^6 , α 和 ζ_{ij} 同时进行拟合, 与上面的结果比较.

解: 先对 $\text{PrIV } f^2$ 组态的光谱数据处理如下:

光谱项	光谱支项	能级(cm^{-1})	$\bar{E}(\text{cm}^{-1})$	$\bar{E}(\text{a.u.})$	$\frac{(2S+1)}{(2L+1)}$	$L(L+1)$
3H	4	0.00				
	5	2152.2	2446.4394	0.0111471	33	30
	6	4389.1				
3F	2	4996.7				
	3	6415.4	6265.9714	0.0285506	21	12
	4	6854.9				
1G	4	9921.4	9921.4	0.0452064	9	20
1D	2	17334.5	17334.5	0.0789839	5	6
3P	0	21390.1				
	1	22007.6	22579.711	0.1028836	9	2
	2	23160.9				
1I	6	22211.6	22211.6	0.1012063	13	42

由前面 17 题得到的 f^2 组态各谱项的能量表达式为 (不考虑具有相同 J 值的光谱支项之间的相互混合):

$$E(^3H) = E_{av} - \frac{265}{2925} F^2 - \frac{5115}{155727} F^4 + \frac{11900}{736164} F^6$$

$$E(^3F) = E_{av} - \frac{70}{2925} F^2 - \frac{2541}{155727} F^4 - \frac{15400}{736164} F^6$$

$$E(^1G) = E_{av} - \frac{330}{2925} F^2 + \frac{16049}{155727} F^4 + \frac{21000}{736164} F^6$$

$$E(^1D) = E_{av} + \frac{307}{2925} F^2 - \frac{11979}{155727} F^4 + \frac{84700}{736164} F^6$$

$$E(^3P) = E_{av} + \frac{645}{2925} F^2 + \frac{6897}{155727} F^4 - \frac{115500}{736164} F^6$$

$$E(^1I) = E_{av} + \frac{385}{2925} F^2 + \frac{3465}{155727} F^4 + \frac{13300}{736164} F^6$$

$$E(^1S) = E_{av} + \frac{840}{2925} F^2 + \frac{30492}{155727} F^4 + \frac{184800}{736164} F^6$$

(a) 经最小二乘法处理得联立方程组(单位 a. u.)

$$\begin{cases} 4.0108283 = 90E_{av} - 0.2871794F^2 - 0.1958042F^4 \\ \quad - 0.251031F^6 \\ 0.3252319 = -0.2871794E_{av} + 1.1153855F^2 \\ \quad + 0.0873587F^4 - 0.2868619F^6 \\ 0.0599702 = -0.1958042E_{av} + 0.0873587F^2 \\ \quad + 0.1904585F^4 - 0.085459F^6 \\ -0.0710589 = -0.251031E_{av} - 0.2868619F^2 \\ \quad - 0.085459F^4 + 0.3171118F^6 \end{cases}$$

解此联立方程,得

$$\begin{aligned} E_{av} &= 0.0467973 & F^2 &= 0.329512 \\ F^4 &= 0.297663 & F^6 &= 0.191261 \end{aligned}$$

(b) 求得 $^1S = 0.2477225 \text{ a. u.} = 54367.306 \text{ cm}^{-1}$

(c) 引入极化效应项 $\alpha L(L+1)$, 经最小二乘法处理得联立方程组(单位 a. u.)

$$\begin{cases} 4.0108283 = 90E_{av} - 0.2871794F^2 - 0.1958042F^4 \\ \quad - 0.251031F^6 + 2016\alpha \\ 0.3252319 = -0.2871794E_{av} + 1.1153855F^2 + 0.0873587F^4 \\ \quad - 0.2868619F^6 - 37.046154\alpha \\ 0.0599702 = -0.1958042E_{av} + 0.0873587F^2 \\ \quad + 0.1904585F^4 - 0.085459F^6 - 7.440559\alpha \\ -0.0710589 = -0.251031E_{av} - 0.2868619F^2 \\ \quad - 0.085459F^4 + 0.3171118F^6 + 23.48186\alpha \\ 85.847594 = 2016E_{av} - 37.046154F^2 - 7.440559F^4 \\ \quad + 23.48186F^6 + 59472\alpha \end{cases}$$

解此联立方程,得

$$\begin{aligned} E_{av} &= 0.0439560 & F^2 &= 0.330158 \\ F^4 &= 0.293985 & F^6 &= 0.179342 \end{aligned}$$

$$\alpha = 1.25093 \times 10^{-4}$$

求得 ${}^1S = 0.2413544 \text{ a.u.} = 52969.711 \text{ cm}^{-1}$

(d) 利用单个谱项数据求得 $\lambda({}^{2S+1}L)$ 为(单位: cm^{-1})¹⁾

对 3H :	$2152.2 - 0 = 5\lambda$	$\lambda = 430.44$	$\zeta_{4f} = 860.88$
	$4389.1 - 2152.2 = 6\lambda$	$\lambda = 372.82$	$\zeta_{4f} = 745.64$
对 3F :	$6415.4 - 4996.7 = 3\lambda$	$\lambda = 472.90$	$\zeta_{4f} = 945.80$
	$6854.9 - 6415.4 = 4\lambda$	$\lambda = 109.88$ ¹⁾	$\zeta_{4f} = 219.76$
对 3P :	$22007.6 - 21390.1 = \lambda$	$\lambda = 617.50$	$\zeta_{4f} = 1235.00$
	$23106.9 - 22007.6 = 2\lambda$	$\lambda = 576.65$	$\zeta_{4f} = 1153.22$

经最小二乘法处理,得

$$\zeta_{4f} = 775.68 \text{ cm}^{-1} = 0.00353437 \text{ a. u.}$$

(e) 对 E_{av} , F^2 , F^4 , F^6 , α 和 ζ_{4f} 同时进行最小二乘法拟合处理,得联立方程组(单位: a. u.)

$$\left. \begin{aligned} 4.0108283 &= 90E_{av} - 0.2871794F^2 - 0.1958042F^4 \\ &\quad - 0.251031F^6 + 2016\alpha + 118.5\zeta \\ 0.3252319 &= -0.2871794E_{av} + 1.1153855F^2 + 0.0873587F^4 \\ &\quad - 0.2868619F^6 - 37.046154\alpha - 7.2358974\zeta \\ 0.0599702 &= -0.1958042E_{av} + 0.0873587F^2 + 0.1904585F^4 \\ &\quad - 0.085459F^6 - 7.440559\alpha - 3.0244755\zeta \\ -0.0710589 &= -0.281031E_{av} - 0.2868619F^2 - 0.085459F^4 \\ &\quad + 0.3171118F^6 + 23.48186\alpha - 0.0313788\zeta \\ 85.847594 &= 2016E_{av} - 37.046154F^2 - 7.440559F^4 \\ &\quad + 23.48186F^6 + 59472\alpha + 2862.0\zeta \\ 2.2819559 &= 118.5E_{av} - 7.2358974F^2 - 3.0244755F^4 \\ &\quad - 0.0313788F^6 + 2862.0\alpha + 255.75\zeta \end{aligned} \right\}$$

解此联立方程组,得

$$\begin{aligned} E_{av} &= 0.042390 & F^2 &= 0.327465 \\ F^4 &= 0.288102 & F^6 &= 0.174985 \end{aligned}$$

1) 由于没有考虑 3F_4 和 1G_4 光谱支项之间的相互混合,根据 3F_4 和 3F_2 光谱支项求得的 $\lambda({}^3F)$ 值偏差很大。

$$\alpha = 1.32172 \times 10^{-4} \quad \zeta = 3.6085 \times 10^{-3}$$

$$\text{求得 } ^1S = 0.2367696 \text{ a. u.} = 51963.445 \text{ cm}^{-1}$$

与前面比较得谱项能量的各种处理结果如下(单位 a. u.):

谱项	光谱数据	按单组态近似	引入极化效应	再引入 ζ_J
3H	0.0111471	0.0102587	0.00728706	0.00608783
3F	0.0285506	0.0300535	0.0275061	0.0261917
1G	0.0452064	0.0457542	0.0419669	0.0401282
1D	0.0789839	0.0804905	0.0766286	0.0747311
3P	0.1028836	0.1026343	0.1016426	0.0999059
1I	0.1012064	0.1002475	0.0971941	0.095064
1S	—	0.2477225	0.2413544	0.2367696

28. 上题中,若加上 10000G 的磁场,计算 3H 各光谱支项的分裂.

解: 谱项 3H : $S = 1, L = 5, J = 6, 5, 4,$

3H_6

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

$$= 1 + \frac{6 \times 7 - 5 \times 6 + 1 \times 2}{2 \times 6 \times 7}$$

$$= 1 + \frac{42 - 30 + 2}{14 \times 6} = 1 + \frac{1}{6} = \frac{7}{6}$$

分裂的附加能量为

$$E_z = g\mu_B M_J H_z = \frac{7}{6} \times 9.27 \times 10^{-24}$$

$$\times \left. \begin{array}{c} \pm 6 \\ \pm 5 \\ \pm 4 \\ \pm 3 \\ \pm 2 \\ \pm 1 \end{array} \right\} \times 10000$$

$$= 10.82 \times \begin{Bmatrix} \pm 6 \\ \pm 5 \\ \pm 4 \\ \pm 3 \\ \pm 2 \\ \pm 1 \end{Bmatrix} \times 10^{-24} \text{J} = 0.5445 \times \begin{Bmatrix} \pm 6 \\ \pm 5 \\ \pm 4 \\ \pm 3 \\ \pm 2 \\ \pm 1 \end{Bmatrix} \text{cm}^{-1}$$

超星浏览器提醒
使用本复制品
请尊重相关权利!

$^3\text{H}_2$:

$$g = 1 + \frac{5 \times 6 - 5 \times 6 + 1 \times 2}{2 \times 5 \times 6} = 1 + \frac{1}{30} = \frac{31}{30}$$

$$E_s = \frac{31}{30} \times 9.27 \times 10^{-21} \times \begin{Bmatrix} \pm 5 \\ \pm 4 \\ \pm 3 \\ \pm 2 \\ \pm 1 \end{Bmatrix} \times 10000$$

$$= 9.58 \begin{Bmatrix} \pm 5 \\ \pm 4 \\ \pm 3 \\ \pm 2 \\ \pm 1 \end{Bmatrix} \times 10^{-24} \text{J} = 0.4823 \times \begin{Bmatrix} \pm 5 \\ \pm 4 \\ \pm 3 \\ \pm 2 \\ \pm 1 \end{Bmatrix} \text{cm}^{-1}$$

$^4\text{H}_2$:

$$g = 1 + \frac{4 \times 5 - 5 \times 6 + 1 \times 2}{2 \times 4 \times 5} = 1 + \left(-\frac{1}{5}\right) = \frac{4}{5}$$

$$E_s = \frac{4}{5} \times 9.27 \times 10^{-21} \times \begin{Bmatrix} \pm 4 \\ \pm 3 \\ \pm 2 \\ \pm 1 \end{Bmatrix} \times 10000$$

$$= 7.42 \begin{Bmatrix} \pm 4 \\ \pm 3 \\ \pm 2 \\ \pm 1 \end{Bmatrix} \times 10^{-24} \text{J} = 0.3736 \times \begin{Bmatrix} \pm 4 \\ \pm 3 \\ \pm 2 \\ \pm 1 \end{Bmatrix} \text{cm}^{-1}$$

29. 造出 ${}^2S_{1/2}$ 和 ${}^2P_{3/2}$ 能级的 Zeeman 效应跃迁图, 证明有六条谱线, 写出这些谱线的一级近似能量表达式.

解: ${}^2S_{1/2}$: $S = 1/2, L = 0, J = 1/2$

$$g_s = 1 + \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \right) - 0 + \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \right)}{2 \times \frac{1}{2} \times \frac{3}{2}}$$

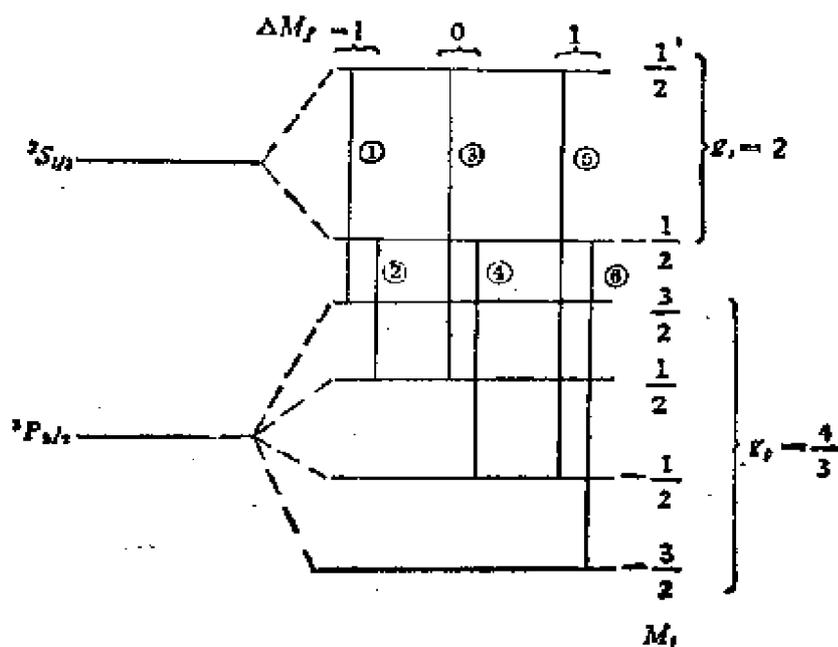
浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

${}^2P_{3/2}$: $S = 1/2, L = 1, J = 3/2$

$$g_p = 1 + \frac{\frac{3}{2} \left(\frac{5}{2} \right) - (1)(2) + \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \right)}{2 \times \frac{3}{2} \times \frac{5}{2}}$$

$$= 1 + \frac{1}{3} = \frac{4}{3}$$

能级图如下:



由图可以看到, $\Delta M_J = 0, \pm 1$ 选律下有六条谱线. 其能量表达式为

① ($\Delta M_J = -1$)

$$\Delta E_1 = [E({}^2S_{1/2}) + g_s \mu_B M_J(s) H_z] - [E({}^2P_{3/2}) + g_p \mu_B M_J(p) H_z]$$

$$\begin{aligned}
&= E(^2S_{1/2}) - E(^2P_{3/2}) + \mu_B H_z \left(2 \times \frac{1}{2} - \frac{4}{3} \times \frac{3}{2} \right) \\
&= E(^2S_{1/2}) - E(^2P_{3/2}) - \mu_B H_z
\end{aligned}$$

② ($\Delta M_J = -1$)

$$\begin{aligned}
\Delta E_2 &= E(^2S_{-1/2}) - E(^2P_{1/2}) + \mu_B H_z \left[2 \left(-\frac{1}{2} \right) - \frac{4}{3} \left(\frac{1}{2} \right) \right] \\
&= E(^2S_{-1/2}) - E(^2P_{1/2}) - \frac{5}{3} \mu_B H_z
\end{aligned}$$

③ ($\Delta M_J = 0$)

$$\begin{aligned}
\Delta E_3 &= E(^2S_{1/2}) - E(^2P_{1/2}) + \mu_B H_z \left[2 \left(\frac{1}{2} \right) - \frac{4}{3} \left(\frac{1}{2} \right) \right] \\
&= E(^2S_{1/2}) - E(^2P_{1/2}) + \frac{1}{3} \mu_B H_z
\end{aligned}$$

④ ($\Delta M_J = 0$)

$$\begin{aligned}
\Delta E_4 &= E(^2S_{-1/2}) - E(^2P_{-1/2}) + \mu_B H_z \left[2 \left(-\frac{1}{2} \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{4}{3} \left(-\frac{1}{2} \right) \right] \\
&= E(^2S_{-1/2}) - E(^2P_{-1/2}) - \frac{1}{3} \mu_B H_z
\end{aligned}$$

⑤ ($\Delta M_J = 1$)

$$\begin{aligned}
\Delta E_5 &= E(^2S_{1/2}) - E(^2P_{-1/2}) + \mu_B H_z \left[2 \left(\frac{1}{2} \right) - \frac{4}{3} \left(-\frac{1}{2} \right) \right] \\
&= E(^2S_{1/2}) - E(^2P_{-1/2}) + \frac{5}{3} \mu_B H_z
\end{aligned}$$

⑥ ($\Delta M_J = 1$)

$$\begin{aligned}
\Delta E_6 &= E(^2S_{-1/2}) - E(^2P_{-3/2}) + \mu_B H_z \left[2 \left(-\frac{1}{2} \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{4}{3} \left(-\frac{3}{2} \right) \right] \\
&= E(^2S_{-1/2}) - E(^2P_{-3/2}) + \mu_B H_z
\end{aligned}$$

30. 试以 d^3 组态为例, 通过下述几个问题, 总结本章主要内容.

(a) d^3 组态有多少个无微扰态行列式波函数? 列出具有各种 $(M_L M_S)$ 值的无微扰态的数目。

(b) 如果把具有相同 (M_L, M_S) 值的无微扰态排在一起, 作出对所有无微扰态的 Hamilton 矩阵, 则它的分块结构是怎样的? 如果直接把这个矩阵对角化, 则对角矩阵元的数值分布有什么规律?

(c) 如果先把无微扰态组合成 $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ 的共同本征函数 $|LM_L SM_S\rangle$, 那么可以得到哪些谱项的波函数?

(d) 把属于同一谱项的本征函数排在一起, 用它们作基函数的 Hamilton 矩阵的结构如何? 还有哪些非对角元矩阵存在? 要最后得到 Hamilton 的全部本征函数还要进行什么运算?

(e) 如果旋-轨偶合作用越来越强时, 上述 Hamilton 矩阵的结构将如何变化? 其极限情况(旋-轨偶合作用远大于静电斥力)如何? 为什么这时候应该改用 $j-j$ 偶合方案?

由此说明我们为什么不直截了当地解久期方程而要用 $L-S$ 偶合或 $j-j$ 偶合方案来处理这个简并态的微扰问题。

解: (a) d^3 组态的无微扰态数目为

$$\omega = \frac{10!}{3!7!} = 120$$

下面列出非负 M_L, M_S 值的无微扰态及其包含的光谱项。

$M_L \backslash M_S$	$3/2$	$1/2$
5		$2^+2^-1^+$ 2H
4		$2^+2^-0^+, 2^+1^+1^-$ $^2H, ^2G$
3	$2^+1^+0^+$	4F $2^+1^+0^-, 2^+1^-0^+, 2^-1^+0^+, 2^+2^- - 1^+$ $^2H, ^2G, ^4F, ^2F$
2	$2^+1^+-1^+$	4F $2^+1^+-1^-, 2^+1^- - 1^+, 1^+1^-0^+, 2^+2^- - 2^+$ $2^-1^+ - 1^+2^+0^+0^-$ $^2H, ^2G, ^4F, ^2F, ^2D, ^2D$
1	$2^+1^+-2^+, 2^+0^+-1^+$	$^4F, ^4P$ $2^+1^+-2^-, 2^+1^- - 2^+, 2^-1^+ - 2^+, 2^+0^- - 1^+$ $2^+0^+-1^-, 2^-0^+-1^+, 1^+1^- - 1^+, 1^+0^+0^-$ $^2H, ^2G, ^4F, ^2F, ^2D, ^2D, ^4P, ^2P$
0	$2^+0^+-2^+, 1^+0^+-1^+$	$^4F, ^4P$ $2^+0^- - 2^+, 2^+0^+-2^-, 2^-0^+-2^+, 1^-0^+-1^+$ $^2H, ^2G, ^4F, ^2F, ^2D, ^2D, ^4P, ^2P$ $1^+0^+-1^-, 1^+0^- - 1^+, 1^+1^- - 2^+, 2^+-1^+ - 1^-$

M_L 和 M_S 是成对出现的, 故各种 (M_L, M_S) 值的无微扰态的数目如下:

$M_L \backslash M_S$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$
5	0	1	2	0
4	0	2	4	0
3	1	4	6	1
2	1	6	8	1
1	2	8	8	2
0	2	8	8	2
-1	2	8	6	2
-2	1	6	4	1
-3	1	4	2	1
-4	0	2	1	0
-5	0	1		0

(b) 如果把具有相同 (M_L, M_S) 值的无微扰态排在一起, 作出它们的 Hamilton 矩阵, 则 M_L, M_S 值不同的矩阵元就等于零, Hamilton 矩阵分成许多对角块, (M_L, M_S) 值相同的一组为一块, 其阶数为拥有该 (M_L, M_S) 值的无微扰态的数目。例如, d^3 组态的 120×120 Hamilton 矩阵分成 36 块, 最大的块也只是 8×8 的。因此, 相应的久期行列式约化为许多低阶的行列式。从上面两个表可以看出, M_L 等于零的对角块重复出现两次, M_L 不等于零的对角块重复出现四次, 所以我们只需处理 (M_L, M_S) 非负值的子行列式。

若把上述 Hamilton 矩阵对角化, 则各对角块的对角元就是与该对角块的无微扰态相联系的谱项的能量。显然, 大的 L 或 S 值的谱项能量将在很多对角块的对角元中重复出现。例如 3H 和 3G 谱项的能量分别出现 11 次和 9 次。

(c) 把无微扰态组合成 $\hat{L}_z, \hat{S}_z, \hat{L}_x, \hat{S}_x$ 的共同本征函数 $|LM_LSM_S\rangle$, 如果某一 (LS) 的谱项在该组态中只出现一次, 相应的 $|LM_LSM_S\rangle$ 就是它的能量本征函数了。例如, 在 d^3 组态中,

除了两个 2D 谱项以外,其余谱项的波函数都可从 $|LM_LSM_S\rangle$ 直接得到,不必解久期方程了。

(d) 把属于同一谱项的本征函数排在一起,用它们作基函数的 Hamilton 矩阵将是高度分块的。只有 (L, M_L, S, M_S) 都相同的两个函数间的 Hamilton 矩阵元不等于零,因此与只出现一次的谱项对应的矩阵块将是对角化了的,并且所有对角元相同(就是该谱项的能量)。例如, d^3 组态的这种 Hamilton 矩阵中,将只有与两个 2D 谱项对应的矩阵块没有对角化,若 (L, M_L, S, M_S) 相同的函数是紧挨着排列的,则只出现 2×2 的对角块。这样的对角块有 10 个,都是相同的。所以只要解一个二阶行列式,就可以得到 d^3 组态的全部谱项波函数和它们的能量值了。

(e) 把旋-轨偶合作用考虑进来以后,以谱项波函数为基的 Hamilton 矩阵中将出现非零的对角元。有两类非对角元,一类是同一谱项内部一些不同 (M_L, M_S) 值的基函数之间的矩阵元,这使 Hamilton 矩阵失去在一个谱项之内对角化的特征,虽然仍保持一个谱项为一个对角块的形式。若在一个谱项内部将对角块重新对角化,则对角元将不再相同而分成几组,每组对应于具有相同 J 值的一组波函数(以 $|LSJM_J\rangle$ 为标志,假定 J 相同的函数紧挨着排列),对应于一个光谱支项。这就是旋-轨偶合作用引起的谱项能级的分裂。另一类非对角元是由不同谱项的具有相同 (J, M_J) 值的函数产生的。这类矩阵元的出现,破坏了 Hamilton 矩阵按谱项分块的结构特征。当旋-轨偶合作用很弱时,这类非对角元相对说来是很小的,可以忽略不计,或者当作一级微扰处理。这是 $L-S$ 耦合是一种好的耦合方案的情况。

(f) 当旋-轨偶合作用越来越强时,上述以谱项波函数为基的 Hamilton 矩阵中的非对角元将越来越大,矩阵分块的形式将逐渐遭到破坏。最后,在极限情况下,非对角元将大到使上述 Hamilton 矩阵的有规律的结构不复存在。这是 $L-S$ 耦合不再适用的情况。为了恢复 Hamilton 矩阵的有规律的,高度分块的结构,需要改用 $j-j$ 耦合方案,即把旋-轨偶合作用作为一级微扰而把电子间的静

电斥力当作更小的微扰。当不考虑电子间的静电排斥时，以 $|J M_J\rangle$ 为基并且相同 (J, M_J) 的函数紧挨着排列的 Hamilton 矩阵将具有分块结构，每个对角块对应于一对确定的 (J, M_J) 值。当把电子间的静电斥力考虑进来以后，在一个对角块之内和两个对角块之间都会出现非对角元。静电斥力若相对于自旋-轨道偶合作用很弱，则两个对角块之间的非对角元可以忽略， $i-j$ 耦合是好的耦合方案。当静电斥力越来越强后，非对角元将越来越大， $i-j$ 耦合方案的 Hamilton 矩阵的分块结构将被破坏， $i-j$ 耦合方案就不再适用了。

显然，若将整个能量矩阵一起对角化，则不论采用 $L-S$ 耦合方案或 $i-j$ 耦合方案，结果是一样的，因为 Hamilton 矩阵的本征值对于基组的酉变换是不变的。

但综上所述，我们可以理解为什么不直截了当地解久期方程而要通过 $L-S$ 耦合或 $i-j$ 耦合方案来处理这个简并态的微扰问题：我们需要通过这种处理来掌握 Hamilton 矩阵结构变化的规律性，并实现久期行列式的因式分解从而减少计算工作量。

第十二章 原子结构的自洽场计算

1. 取多电子体系波函数的变分函数为单电子态函数的乘积, 根据变分原理导出 Hartree 方程.

解: 设单电子态波函数 $\phi_{k_1}(\mathbf{r}_1), \phi_{k_2}(\mathbf{r}_2), \dots, \phi_{k_n}(\mathbf{r}_n)$ (1)
 则 n 个电子体系的波函数为它们之积, 即

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1)\phi_{k_2}(\mathbf{r}_2)\dots\phi_{k_n}(\mathbf{r}_n) \quad (2)$$

Hamilton 量为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (4)$$

设 $\{\phi_{k_i}\}$ 满足归一化条件

$$\int \phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i)d\tau_i = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

Hamilton 量的平均值为

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \sum_i \int \phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\hat{h}_i\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i)d\tau_i \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint |\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\phi_{k_j}(\mathbf{r}_j)|^2 d\tau_i d\tau_j \end{aligned} \quad (6)$$

因此求 $\langle \hat{H} \rangle$ 的最小值是个条件极值变分问题, 即要求

$$\delta \langle \hat{H} \rangle = \sum_i \varepsilon_i \delta \int |\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i)|^2 d\tau_i = 0 \quad (7)$$

式中 $\varepsilon_i (i = 1, 2, \dots, n)$ 是 Lagrange 乘子. 对 (6) 式变分, 得

$$\begin{aligned} \delta \langle \hat{H} \rangle &= \sum_i \int [\delta \phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\hat{h}_i\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i) + \phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\hat{h}_i\delta\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i)]d\tau_i \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint [\delta \phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i) + \phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\delta\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \frac{1}{r_{ij}} |\phi_{k_j}(\mathbf{r}_i)|^2 d\tau_i d\tau_j \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint [|\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i)|^2 \frac{1}{r_{ij}} [\delta\phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\phi_{k_j}(\mathbf{r}_i) \\
& + \phi_{k_j}^*(\mathbf{r}_i)\delta\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i)] d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (8) \\
= & \sum_i \int [\delta\phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\hat{h}_i\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i) + \phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\hat{h}_i\delta\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i)] d\mathbf{r}_i
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i \neq j} \iint [\delta\phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i) + \phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\delta\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i)] \\
& \times \frac{1}{r_{ij}} |\phi_{k_j}(\mathbf{r}_i)|^2 d\tau_i d\tau_j \quad (9)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
= & \sum_i \int \delta\phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\hat{h}_i\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i) d\tau_i + (\text{复共轭}) \\
& + \sum_{i \neq j} \iint \delta\phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} |\phi_{k_j}(\mathbf{r}_i)|^2 d\tau_i d\tau_j \\
& + (\text{复共轭}) \quad (10)
\end{aligned}$$

(7) 式中第二项的变分为

$$\delta \int |\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i)|^2 d\tau_i = \int \delta\phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i) d\tau_i + (\text{复共轭}) \quad (11)$$

将(10)和(11)二式代入(7)式,并注意到 $\delta\phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)$ 是任意的,即得

$$\begin{aligned}
& \int \delta\phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\hat{h}_i\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i) d\tau_i + \sum_{i \neq j} \iint \delta\phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i) \\
& \times \frac{1}{r_{ij}} |\phi_{k_j}(\mathbf{r}_i)|^2 d\tau_i d\tau_j \\
= & \varepsilon_i \int \delta\phi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\phi_{k_i}(\mathbf{r}_i) d\tau_i \quad (12)
\end{aligned}$$

及其共轭式。由上式即得下面的 Hartree 方程

$$\left[\hat{h}_i + \sum_{i \neq j} \int |\phi_{k_j}(\mathbf{r}_i)|^2 \frac{1}{r_{ij}} d\tau_j \right] \phi_{k_i}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \phi_{k_i}(\mathbf{r}_i)$$

$$(i = 1, 2, \dots, n)$$

其中 ε_i 即为第 i 个电子的能量。

2. 证明: 若对行列式波函数

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2p)!}} \det(\phi_1\alpha\phi_1\beta\phi_2\alpha\phi_2\beta\cdots\phi_p\alpha\phi_p\beta)$$

作线性变换

$$\phi'_i = \sum_{j=1}^p \phi_j T_{ji}$$

则

$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{(2p)!}} \det(\phi'_1\alpha\phi'_1\beta\phi'_2\alpha\phi'_2\beta\cdots\phi'_p\alpha\phi'_p\beta) = (\det T)^2 \Psi$$

其中 $\det T$ 是变换矩阵 $[T_{ji}]$ 的行列式。

解: 先举一个例子, 设 $p = 2$, 经变换后

$$\Psi' = \sqrt{\frac{1}{4!}}$$

$$\begin{aligned} & \times \begin{vmatrix} [T_{11}\phi_1(1) & [T_{11}\phi_1(1) & [T_{21}\phi_1(1) & [T_{21}\phi_1(1) \\ + T_{12}\phi_2(1)]\alpha(1) & + T_{12}\phi_2(1)]\beta(1) & + T_{22}\phi_2(1)]\alpha(1) & + T_{22}\phi_2(1)]\beta(1) \\ [T_{11}\phi_1(2) & [T_{11}\phi_1(2) & [T_{21}\phi_1(2) & [T_{21}\phi_1(2) \\ + T_{12}\phi_2(2)]\alpha(2) & + T_{12}\phi_2(2)]\beta(2) & + T_{22}\phi_2(2)]\alpha(2) & + T_{22}\phi_2(2)]\beta(2) \\ [T_{11}\phi_1(3) & [T_{11}\phi_1(3) & [T_{21}\phi_1(3) & [T_{21}\phi_1(3) \\ + T_{12}\phi_2(3)]\alpha(3) & + T_{12}\phi_2(3)]\beta(3) & + T_{22}\phi_2(3)]\alpha(3) & + T_{22}\phi_2(3)]\beta(3) \\ [T_{11}\phi_1(4) & [T_{11}\phi_1(4) & [T_{21}\phi_1(4) & [T_{21}\phi_1(4) \\ + T_{12}\phi_2(4)]\alpha(4) & + T_{12}\phi_2(4)]\beta(4) & + T_{22}\phi_2(4)]\alpha(4) & + T_{22}\phi_2(4)]\beta(4) \end{vmatrix} \\ & = \sqrt{\frac{1}{4!}} \begin{vmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\beta(2) \\ \phi_1(3)\alpha(3) & \phi_1(3)\beta(3) & \phi_2(3)\alpha(3) & \phi_2(3)\beta(3) \\ \phi_1(4)\alpha(4) & \phi_1(4)\beta(4) & \phi_2(4)\alpha(4) & \phi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

当为正交变换时, $(\det T)^2 = 1$, 行列式波函数经线性变换后不变。

推广到一般情况, 设

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2p)!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha & \phi_2(1)\alpha \cdots \phi_p(1)\alpha & \phi_1(1)\beta \cdots \phi_p(1)\beta \\ \phi_1(2)\alpha & \phi_2(2)\alpha \cdots \phi_p(2)\alpha & \phi_1(2)\beta \cdots \phi_p(2)\beta \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(2p)\alpha & \phi_2(2p)\alpha \cdots \phi_p(2p)\alpha & \phi_1(2p)\beta & \phi_p(2p)\beta \end{vmatrix}$$

作变换 $\phi'_i = \sum_{j=1}^p \phi_j T_{ji}$, 设 Ψ' 完全具有 Ψ 的形式, 只不过用 $\{\phi'_i\}$ 代替 $\{\phi_i\}$, 则

$$\Psi' = \Psi T,$$

其中

$$T_i = \begin{vmatrix} T_{11} & T_{12} & \cdots & T_{1p} \\ T_{21} & T_{22} & \cdots & T_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ T_{p1} & T_{p2} & \cdots & T_{pp} \\ & & & T_{11} & T_{12} \cdots T_{1p} \\ & 0 & & T_{21} & T_{22} \cdots T_{2p} \\ & & & \vdots & \vdots \\ & & & T_{p1} & T_{p2} \cdots T_{pp} \end{vmatrix}$$

星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

注意：矩阵之积的行列式等于相应矩阵的行列式之积，我们得到

$$\Psi' = \Psi \det T, \quad = (\det T)^2 \Psi$$

对于正交变换, $|\det T|^2 = 1$, 故 $\Psi' = \Psi$, 即总状态波函数不因轨道的正交变换而变化。

3. 证明：闭壳层组态的 Fock 算符对于体系所属的对称性群的变换是不变的，从而它的解构成该对称性群的不可约表示基函数。

解：Fock 算符为

$$\hat{F}_i = \hat{h} + \sum_j [\hat{J}_j + \hat{K}_j] \quad (i = 1, 2, \cdots, N) \quad (1)$$

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{pA}} \quad (2)$$

$$\hat{J}_j(1)\phi_i(1) = \left[\int \phi_j^*(2) \hat{g}_{12} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1) \quad (3)$$

$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1) = \left[\int \phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1) \quad (4)$$

\hat{h} 和 $\frac{1}{r_{12}}$ 对于分子所属的对称性群是不变的(参看原书 §8.1).

在分子所属对称性群操作的作用下, 分子的轨道在各亚层内受到酉变换. 因为是闭壳层组态, 各亚层皆充满, 所以这种变换是在电子占据轨道内部进行的, 不涉及非占据轨道. 设变换为

$$\hat{R}\phi_j = \sum_{\mu} \phi_{\mu} c_{\mu j}$$

$[c_{\mu j}]$ 为酉(正交)矩阵, $\sum_j c_{\mu j}^* \cdot c_{\nu j} = \delta_{\mu\nu}$. 故

$$\begin{aligned} \hat{R} \left(\sum_j \hat{J}_j(1) \right) &= \hat{R} \left[\sum_j \int \phi_j^*(2) \hat{g}_{12} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_j c_{\mu j} c_{\nu j}^* \int \phi_{\mu}^*(2) \hat{g}_{12} \phi_{\nu}(2) d\tau_2 \\ &= \sum_{\mu} \int \phi_{\mu}^*(2) \hat{g}_{12} \phi_{\mu}(2) d\tau_2 = \sum_j \hat{J}_j(1) \end{aligned}$$

同理可以证明 $\sum_j \hat{K}_j(1)$ 对于对称操作 \hat{R} 引起的变换是不变的.

所以闭壳层组态的 Fock 算符对于体系所属对称性群的变换是不变的. 于是, 根据群论原理 Hartree-Fock 方程的本征函数必为该体系所属的对称性群的不可约表示的基函数.

4. 证明: Fock 算符是 Hermite 算符.

解: Fock 算符为

$$\hat{F}_i(1) = \hat{h}(1) + \sum_j [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (1)$$

其中 \hat{h} 为单电子算符, 而 \hat{J}_j 和 \hat{K}_j 的定义为

$$\hat{J}_j(1)\phi_i(1) = \left[\int \phi_j^*(2) \hat{g}_{12} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1) \quad (2)$$

$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1) = \left[\delta(m_{ji}, m_{ij}) \int \phi_j^*(2) \hat{g}_{12} \phi_i(2) d\tau_2 \right] \phi_j(1) \quad (3)$$

\hat{h} 的 Hermite 性质是大家熟知的,而

$$\int \phi_i^*(1) \hat{J}_i(1) \phi_i(1) d\tau_1 = \iint \phi_i^*(1) \phi_i^*(2) \hat{g}_{ij} \phi_i(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ = \int (\hat{J}_i(1) \phi_i(1))^* \phi_i(1) d\tau_1 \quad (4)$$

$$\int \phi_i^*(1) \hat{K}_i(1) \phi_i(1) d\tau_1 \\ = \delta(m_{i1}, m_{i2}) \iint \phi_i^*(1) \phi_i^*(2) \hat{g}_{ij} \phi_i(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ = \delta(m_{i1}, m_{i2}) \int [\phi_i(2) \hat{g}_{ij} \phi_i^*(2) d\tau_2 \phi_i^*(1)] \phi_i(1) d\tau_1 \\ = \int (\hat{K}_i(1) \phi_i(1))^* \phi_i(1) d\tau_1 \quad (5)$$

(5) 式的第二个等号来自将左边积分中的积分变量 (1) 和 (2) 相互替换,并不改变积分的值。我们得到

$$\int \phi_i^*(1) \hat{F}_i(1) \phi_i(1) d\tau_1 = \int (\hat{F}_i(1) \phi_i(1))^* \phi_i(1) d\tau_1 \quad (6)$$

于是,按定义 Fock 算符是 Hermite 算符。

5. 以 Li 原子 ($1s^2 2s$) 为例,验证当 $\phi_u \neq \phi'_u$ 时, SUHF 波函数不是 \hat{S}^2 的本征函数。

解: 设 Li 原子的 SUHF 波函数为

$$\Psi_{Li} = \frac{1}{\sqrt{3!}} \det[\phi_u(1)\alpha(1)\phi_u(2)\alpha(2)\phi'_u(3)\beta(3)]$$

其中各轨道是归一的, ϕ_u 和 ϕ'_u 都与 ϕ_s 正交。利用原书 (11.2-40) 式,通过直接的计算可以得到

$$\iiint \Psi_{Li}^* \hat{S}^2 \Psi_{Li} dx_1 dx_2 dx_3 \\ = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) + 1 - \left(\int \phi_u^*(1) \phi'_u(1) d\tau_1 \right)^2$$

上式最后一项是 ϕ_u 和 ϕ'_u 的重叠积分,如果 $\phi_u = \phi'_u$, 则它的值为 1, 上式就是

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)$$

亦即此时 Ψ_{Li} 是 \hat{S}^z 算符的本征函数。若 $\phi_{i\alpha} \approx \phi'_{i\alpha}$ ，
则

$$0 \leq \int \phi_{i\alpha}^*(1) \phi'_{i\alpha}(1) d\tau_1 < 1$$

故

$$\langle \hat{S}^z \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) + C$$

C 为某个正数。这说明此时 Ψ_{Li} 不是 \hat{S}^z 算符的本征函数。

6. 证明：单行列式波函数不是 \hat{S}^z 的本征函数，除非允许两个自旋方向相反的电子占据同一空间轨道。【参见 P. O. Löwdin, *Advan. Chem. Phys.*, **2**, 207(1959).】

解：这是上题结论的推广，严格的证明请参考所引文献。下面给出一个较简单的证明。设单行列式波函数为

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(p+q)!}} \det[\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2)\cdots\phi_p(p)\alpha(p) \\ \times \phi'_1(p+1)\beta(p+1)\cdots\phi'_q(p+q)\beta(p+q)] \quad (1)$$

其中 $p \geq q$ 。假定 $\{\phi_i\}$ 和 $\{\phi'_i\}$ 各自是正交归一的函数组。两组函数之间满足以下关系式

$$\int \phi_i^*(1) \phi'_j(1) d\tau_1 = \int \phi_j(1) \phi_i'^*(1) d\tau_1 = T_{ij} \delta_{ij} \quad (2)$$

仿照上题，利用原书(11.2-40)式并注意到(2)式，参考 Slater 行列式波函数矩阵元的计算公式的证明方法（原书中册 627—629 页），我们可以得到：

$$\langle \hat{S}^z \rangle = S'(S' + 1) + q - \sum_{i=1}^q T_{ii}^2 \quad (3)$$

其中 $S' = \frac{p-q}{2}$ 。 T_{ii} 是第 i 个 α 电子轨道和第 i 个 β 电子轨道的重叠积分， $0 \leq T_{ii} \leq 1$ 。若两个自旋相反的电子占据同一空间轨道，即 $\phi_i = \phi'_i$ ，则 $T_{ii} = 1$ （对于所有的 i ），(3)式变为

$$\langle \hat{S}^z \rangle = S'(S' + 1) \quad (4)$$

亦即 Ψ 是 \hat{S}^z 算符的本征函数。若 ϕ_i 和 ϕ'_i 不同，则 $T_{ii} < 1$ ，

(3) 式变为

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = S'(S' + 1) + C \quad (5)$$

其中 C 为某个正数.

$$C = q - \sum_{i=1}^q T_i^2 > 0 \quad (6)$$

这说明 ψ 不是 \hat{S}^2 的本征函数, 而是 S' 自旋态及更高自旋态的混合状态函数.

7. 论证 SUHF 方法的 Fock 算符一般不具有体系完全的空间对称性. 在什么条件下, 它能具有体系完全的空间对称性?

解: SUHF 方法的 Fock 算符对于 α 电子是[原书 (12.2-3) 式]

$$\begin{aligned} \hat{F}_k(1) = & \left[\hat{h}(1) + \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(2) \phi_i(2) \hat{g}_{12} d\tau_2 \right. \\ & \left. + \sum_{i=1}^p \int \phi_i^*(2) \hat{g}_{12} \phi_k(2) d\tau_2 \frac{\phi_i(1)}{\phi_k(1)} \right] \end{aligned}$$

对于 β 电子, 则是[原书 (12.2-4) 式]

$$\begin{aligned} \hat{F}_m(1) = & \left[\hat{h}(1) + \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(2) \phi_i(2) \hat{g}_{12} d\tau_2 \right. \\ & \left. + \sum_{n=p+1}^N \int \phi_n^*(2) \hat{g}_{12} \phi_m(2) d\tau_2 \frac{\phi_n(1)}{\phi_m(1)} \right] \end{aligned}$$

SUHF 方法是用于开壳层组态的, 因此 α 电子或 β 电子(或者两者)不充满一组简并轨道, 上式中的几个求和项中至少有一个不是对整个亚层进行的. 群的对称操作导致简并轨道组的正交(或酉)变换. 若某个求和项不包括完整的一组简并轨道, 它对于这种变换显然不能保持不变. 所以上式中的 Fock 算符对于它所属体系的对称操作不能保持不变, 也就是说, 没有该体系的完全的空间对称性.

显然, 如果 Fock 算符中所有的求和项都是对整个简并轨道组进行的(例如, 对于半充满并且具有最高自旋多重度的体系), 则

Fock 算符具有所属体系的完全的空间对称性。

8. 写出 p^n 组态的能量表达式并表示成 (12.2-5) 的形式, 从而求出不同谱项的 ν, a, b 值(注意: 从一个谱项波函数求出的能量表达式不具有 (12.2-5) 的形式, 要对从所有波函数求出的能量表达式求平均)。

解: 原书公式 (12.2-5) 为

$$E = 2 \sum_{k=1}^p f_k + \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p (2J_{kl} - K_{kl}) + \nu \left[2 \sum_{m=p+1}^{p+q} f_m + \nu \sum_{m=p+1}^{p+q} \sum_{n=p+1}^{p+q} (2aJ_{mn} - bK_{mn}) + \sum_{k=1}^p \sum_{m=p+1}^{p+q} (2J_{km} - K_{km}) \right]$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

从 $p^1 - p^5$ 组态没有闭壳层, 故上式中 $p = 0$ 。开壳层轨道数有三个, 即 p_1, p_0, p_{-1} , 所以上式中 $q = 3$ 。这样 $\nu = \frac{N-2p}{2q}$ 。对

于 p^6 组态是闭壳层, 显然, $p = 3, q = 0, \nu = 1, a = b = 0$ 。

根据原书 (11.4-17) — (11.4-22) 式以及表 9.5-1 和表 9.5-2 可计算得上式中开壳层部分中的 J_{mn} 和 K_{mn} 如下:

		J_{mn}		K_{mn}	
m	n	F^0	F^2	F^0	F^2
1	1	1	1/25	1	1/25
1	0	1	-2/25	0	3/25
1	-1	1	1/25	0	6/25
0	1	1	-2/25	0	3/25
0	0	1	4/25	1	4/25
0	-1	1	-2/25	0	3/25
-1	1	1	1/25	0	6/25
-1	0	1	-2/25	0	3/25
-1	-1	1	1/25	1	1/25

由此表可计算得

$$2av^2 \sum_{m=p+1}^{p+q} \sum_{n=p+1}^{p+q} J_{mn} = 2av^2(9F^0) \quad (1)$$

$$-bv^2 \sum_{m=p+1}^{p+q} \sum_{n=p+1}^{p+q} K_{mn} = -bv^2 \left(3F^0 + \frac{30}{25} F^2 \right) \quad (2)$$

又知
$$v = \frac{N - 2p}{2q} \quad (3)$$

P^1 组态: 这个组态只有一个电子, 显然没有 Coulomb 能和交换能, 故 $a = b = 0$, $v = \frac{1}{6}$, 所以谱项 2P 的能量为

$$E(^2P) = \frac{1}{3} (f_{p_1} + f_{p_0} + f_{p_{-1}}) = f_{p_1} \quad (f_{p_1} = f_{p_0} = f_{p_{-1}})$$

P^3 组态: 这个组态有三个谱项 1S , 3P 和 1D .

(1) $\Psi(^1S) = \Psi(0000)$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}} [\Phi_1(1^+ - 1^-) - \Phi_2(1^- - 1^+) - \Phi_3(0^+0^-)]$$

$$\begin{aligned} \Phi_1(1^+ - 1^-) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} p_1(1)\alpha(1) & p_1(2)\alpha(2) \\ p_{-1}(1)\beta(1) & p_{-1}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [p_1(1)\alpha(1)p_{-1}(2)\beta(2) \\ &\quad - p_1(2)\alpha(2)p_{-1}(1)\beta(1)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_2(1^- - 1^+) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} p_1(1)\beta(1) & p_1(2)\beta(2) \\ p_{-1}(1)\alpha(1) & p_{-1}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [p_1(1)\beta(1)p_{-1}(2)\alpha(2) \\ &\quad - p_1(2)\beta(2)p_{-1}(1)\alpha(1)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_3(0^+0^-) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} p_0(1)\alpha(1) & p_0(2)\alpha(2) \\ p_0(1)\beta(1) & p_0(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [p_0(1)\alpha(1)p_0(2)\beta(2) \\ &\quad - p_0(1)\beta(1)p_0(2)\alpha(2)] \end{aligned}$$

$$- p_0(2)\alpha(2)p_0(1)\beta(1)]$$

其中

$$\begin{aligned} E(S) &= \langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{3} \langle \phi_1 | \hat{H}_0 | \phi_1 \rangle - \frac{1}{3} \langle \phi_1 | \hat{H}_0 | \phi_2 \rangle - \frac{1}{3} \langle \phi_1 | \hat{H}_0 | \phi_3 \rangle \\ &\quad - \frac{1}{3} \langle \phi_2 | \hat{H}_0 | \phi_1 \rangle + \frac{1}{3} \langle \phi_2 | \hat{H}_0 | \phi_2 \rangle \\ &\quad + \frac{1}{3} \langle \phi_2 | \hat{H}_0 | \phi_3 \rangle - \frac{1}{3} \langle \phi_3 | \hat{H}_0 | \phi_1 \rangle \\ &\quad + \frac{1}{3} \langle \phi_3 | \hat{H}_0 | \phi_2 \rangle + \frac{1}{3} \langle \phi_3 | \hat{H}_0 | \phi_3 \rangle \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \langle \phi_1 | \hat{H}_0 | \phi_1 \rangle &= \frac{1}{3} (f_1 + f_2 + J_{p_1 p_{-1}}) \\ \frac{1}{3} \langle \phi_2 | \hat{H}_0 | \phi_2 \rangle &= \frac{1}{3} (f_1 + f_2 + J_{p_1 p_{-1}}) \\ \frac{1}{3} \langle \phi_3 | \hat{H}_0 | \phi_3 \rangle &= \frac{1}{3} (f_1 + f_2 + J_{p_0 p_0}) \end{aligned}$$

注意到 α 与 β 的正交性, 得

$$\begin{aligned} -\frac{1}{3} \langle \phi_1 | \hat{H}_0 | \phi_2 \rangle &= -\frac{1}{3} \frac{1}{2} [-\langle p_1(1)p_{-1}(2) | \hat{g}_{12} | p_{-1}(1) \\ &\quad \times p_1(2) \rangle - \langle p_{-1}(1)p_1(2) | \hat{g}_{12} | p_1(1)p_{-1}(2) \rangle] \\ &= -\frac{1}{3} \left(-\frac{1}{2} K_{1-1} - \frac{1}{2} K_{-11} \right) \\ -\frac{1}{3} \langle \phi_2 | \hat{H}_0 | \phi_1 \rangle &= -\frac{1}{3} \left(-\frac{1}{2} K_{1-1} - \frac{1}{2} K_{-11} \right) \\ -\frac{1}{3} \langle \phi_1 | \hat{H}_0 | \phi_3 \rangle &= -\frac{1}{3} \left[\frac{1}{2} \langle p_1(1)p_{-1}(2) | \hat{g}_{12} | p_0(1)p_0(2) \rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \langle p_{-1}(1)p_1(2) | \hat{g}_{12} | p_0(1)p_0(2) \rangle \right] \\ &= -\frac{1}{3} \left[\frac{1}{2} \left(-\frac{3}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 \right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{3} \left(\frac{3}{25} F^2 \right) \\
-\frac{1}{3} \langle \phi_3 | \hat{H}_0 | \phi_1 \rangle &= -\frac{1}{3} \left[\frac{1}{2} \langle p_0(1)p_0(2) | \hat{g}_{12} | p_1(1)p_{-1}(2) \rangle \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \langle p_0(1)p_0(2) | \hat{g}_{12} | p_{-1}(1)p_1(2) \rangle \right] \\
&= \frac{1}{3} \left(\frac{3}{25} F^2 \right) \\
\frac{1}{3} \langle \phi_1 | \hat{H}_0 | \phi_3 \rangle &= \frac{1}{3} \left[-\frac{1}{2} \langle p_1(1)p_{-1}(2) | \hat{g}_{12} | p_0(1)p_0(2) \rangle \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \langle p_{-1}(1)p_1(2) | \hat{g}_{12} | p_0(1)p_0(2) \rangle \right] \\
&= \frac{1}{3} \left(\frac{3}{25} F^2 \right) \\
\frac{1}{3} \langle \phi_2 | \hat{H}_0 | \phi_2 \rangle &= \frac{1}{3} \left[-\frac{1}{2} \langle p_0(1)p_0(2) | \hat{g}_{12} | p_{-1}(1)p_1(2) \rangle \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \langle p_0(1)p_0(2) | \hat{g}_{12} | p_1(1)p_{-1}(2) \rangle \right] \\
&= \frac{1}{3} \left(\frac{3}{25} F^2 \right)
\end{aligned}$$

代人 $E^{(1S)}$ 式, 得

$$\begin{aligned}
E^{(1S)} &= \frac{1}{3} (3f_1 + 3f_2) + \frac{1}{3} (J_{1-1} + J_{1-1} + J_{00}) \\
&\quad + \frac{1}{3} (K_{1-1} + K_{-11}) + 4 \times \frac{1}{3} \left(\frac{3}{25} F^2 \right) \\
&= 2f_1 + \frac{1}{3} \left(F^0 + \frac{1}{25} F^2 + F^0 + \frac{1}{25} F^2 \right. \\
&\quad \left. + F^0 + \frac{4}{25} F^2 \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{6}{25} F^2 + \frac{6}{25} F^2 \right) \\
&\quad + \frac{4}{3} \left(\frac{3}{25} F^2 \right) \\
&= 2f_1 + F^0 + \frac{1}{3} \left(\frac{30}{25} F^2 \right)
\end{aligned}$$

$$= 2f_1 + F^0 + \frac{2}{5} F^2$$

与(1)–(3)式比较,得

$$v = \frac{1}{3}, a = 0, b =$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

(2) 3P 谱项: 只需取九个波函数中 M_S 相同的, 例如, 取 $M_S = 1$ 的三个波函数来平均, 三个波函数为

$$M_S = 1 \begin{cases} M_L = 1: & \Psi_1 = (1^+0^+) \\ M_L = 0: & \Psi_2 = (1^+-1^+) \\ M_L = -1: & \Psi_3 = (0^+-1^+) \end{cases}$$

由原书(11.4-15)式可得

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_0 | \Psi_1 \rangle = f_{p_1} + f_{p_0} + J_{p_1 p_0} - K_{p_1 p_0}$$

$$\langle \Psi_2 | \hat{H}_0 | \Psi_2 \rangle = f_{p_1} + f_{p_{-1}} + J_{p_1 p_{-1}} - K_{p_1 p_{-1}}$$

$$\langle \Psi_3 | \hat{H}_0 | \Psi_3 \rangle = f_{p_0} + f_{p_{-1}} + J_{p_0 p_{-1}} - K_{p_0 p_{-1}}$$

$$E(^3P) = \frac{1}{3} [\langle \Psi_1 | \hat{H}_0 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{H}_0 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_3 | \hat{H}_0 | \Psi_3 \rangle]$$

$$= \frac{1}{3} (2f_{p_1} + 2f_{p_0} + 2f_{p_{-1}}) + \frac{1}{3} (J_{p_1 p_0} + J_{p_1 p_{-1}}$$

$$+ J_{p_0 p_{-1}}) - \frac{1}{3} (K_{p_1 p_0} + K_{p_1 p_{-1}} + K_{p_0 p_{-1}})$$

$$= 2f_{p_1} + \frac{1}{3} \left(3F^0 - \frac{3}{25} F^2 \right) - \frac{1}{3} \left(\frac{12}{25} F^2 \right)$$

$$= 2f_1 + F^0 - \frac{1}{25} F^2 - \frac{4}{25} F^2$$

$$= 2f_1 + F^0 - \frac{1}{5} F^2$$

与(1)–(3)式比较,得

$$v = \frac{1}{3}, a = \frac{3}{4}, b = \frac{3}{2}$$

(3) 1D 谱项. 五个波函数为

$$M_L = 2: \Psi_1 = \Phi_1(1^+1^-)$$

$$M_L = 1: \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_1(1^+0^-) - \Phi_3(1^-0^+)]$$

$$M_L = 0: \varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} [\Phi_1(1^+-1^-) - \Phi_5(1^- -1^+) + 2\Phi_6(0^+0^-)]$$

$$M_L = -1: \varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_7(0^+-1^-) - \Phi_8(0^- -1^+)]$$

$$M_L = -2: \varphi_5 = \Phi_9(-1^+-1^-)$$

其中

$$\begin{aligned} \Phi_1(1^+1^-) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [p_1(1)\alpha(1)p_1(2)\beta(2) \\ &\quad - p_1(1)\beta(1)p_1(2)\alpha(2)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_2(1^+0^-) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [p_1(1)\alpha(1)p_0(2)\beta(2) \\ &\quad - p_0(1)\beta(1)p_1(2)\alpha(2)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_3(1^-0^+) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [p_1(1)\beta(1)p_0(2)\alpha(2) \\ &\quad - p_0(1)\alpha(1)p_1(2)\beta(2)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_4(1^+-1^-) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [p_1(1)\alpha(1)p_{-1}(2)\beta(2) \\ &\quad - p_{-1}(1)\beta(1)p_1(2)\alpha(2)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_5(1^- -1^+) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [p_1(1)\beta(1)p_{-1}(2)\alpha(2) \\ &\quad - p_{-1}(1)\alpha(1)p_1(2)\beta(2)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_6(0^+0^-) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [p_0(1)\alpha(1)p_0(2)\beta(2) \\ &\quad - p_0(1)\beta(1)p_0(2)\alpha(2)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_7(0^+-1^-) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [p_0(1)\alpha(1)p_{-1}(2)\beta(2) \\ &\quad - p_{-1}(1)\beta(1)p_0(2)\alpha(2)] \end{aligned}$$

超星阅读器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$\Phi_8(0^- - 1^+) = \frac{1}{\sqrt{2}} [p_0(1)\beta(1)p_{-1}(2)\alpha(2)$$

$$- p_{-1}(1)\alpha(1)p_0(2)\beta(2)]$$

$$\Phi_9(-1^+ - 1^-) = \frac{1}{\sqrt{2}} [p_{-1}(1)\alpha(1)p_{-1}(2)\beta(2)$$

$$- p_{-1}(1)\beta(1)p_{-1}(2)\alpha(2)]$$

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 | \Psi_1 \rangle = 2f_{p_1} + J_{p_1 p_1} = 2f_{p_1} + F^0 + \frac{1}{25} F^2$$

$$E_5 = \langle \Psi_5 | \hat{H}_0 | \Psi_5 \rangle = 2f_{p_{-1}} + J_{p_{-1} p_{-1}} = 2f_{p_{-1}} + F^0 + \frac{1}{25} F^2$$

$$E_2 = \langle \Psi_2 | \hat{H}_0 | \Psi_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle \Phi_1 | \hat{H}_0 | \Phi_1 \rangle - \frac{1}{2} \langle \Phi_2 | \hat{H}_0 | \Phi_3 \rangle$$

$$- \frac{1}{2} \langle \Phi_3 | \hat{H}_0 | \Phi_2 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_3 | \hat{H}_0 | \Phi_3 \rangle$$

其中

$$\frac{1}{2} \langle \Phi_1 | \hat{H}_0 | \Phi_1 \rangle = \frac{1}{2} [f_1 + f_0 + J_{p_1 p_0}]$$

$$\frac{1}{2} \langle \Phi_3 | \hat{H}_0 | \Phi_3 \rangle = \frac{1}{2} [f_1 + f_0 + J_{p_1 p_0}]$$

$$- \frac{1}{2} \langle \Phi_2 | \hat{H}_0 | \Phi_3 \rangle = - \frac{1}{4} [-K_{p_1 p_0} - K_{p_0 p_1}]$$

$$- \frac{1}{2} \langle \Phi_3 | \hat{H}_0 | \Phi_2 \rangle = - \frac{1}{4} [-K_{p_1 p_0} - K_{p_0 p_1}]$$

代入 E_2 右边, 得

$$E_2 = f_1 + f_0 + J_{p_1 p_0} + \frac{1}{2} K_{p_1 p_0} + \frac{1}{2} K_{p_0 p_1}$$

$$= f_1 + f_0 + F^0 - \frac{2}{25} F^2 + \frac{3}{25} F^2$$

$$= f_1 + f_0 + F^0 + \frac{1}{25} F^2$$

$$E_3 = \langle \Psi_3 | \hat{H}_0 | \Psi_3 \rangle = \frac{1}{6} \langle \Phi_1 | \hat{H}_0 | \Phi_1 \rangle - \frac{1}{6} \langle \Phi_4 | \hat{H}_0 | \Phi_4 \rangle$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{3} \langle \phi_4 | \hat{H}_0 | \phi_4 \rangle - \frac{1}{6} \langle \phi_3 | \hat{H}_0 | \phi_4 \rangle + \frac{1}{6} \langle \phi_3 | H_0 | \phi_3 \rangle \\
& - \frac{1}{3} \langle \phi_3 | \hat{H}_0 | \phi_6 \rangle + \frac{1}{3} \langle \phi_6 | \hat{H}_0 | \phi_4 \rangle - \frac{1}{3} \langle \phi_6 | \hat{H}_0 | \phi_3 \rangle \\
& + \frac{2}{3} \langle \phi_6 | \hat{H}_0 | \phi_6 \rangle
\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
\frac{1}{6} \langle \phi_4 | \hat{H}_0 | \phi_4 \rangle &= \frac{1}{6} [f_{p_1} + f_{p_{-1}} + J_{p_1 p_{-1}}] \\
-\frac{1}{6} \langle \phi_4 | \hat{H}_0 | \phi_3 \rangle &= -\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{2} [-K_{p_1 p_{-1}} - K_{p_{-1} p_1}] \\
\frac{1}{3} \langle \phi_4 | \hat{H}_0 | \phi_6 \rangle &= \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} [\langle p_1(1)p_{-1}(2) | \hat{g}_{12} | p_0(1)p_0(2) \rangle \\
&\quad + \langle p_{-1}(1)p_1(2) | \hat{g}_{12} | p_0(1)p_0(2) \rangle] \\
&= \frac{1}{6} \left(-\frac{3}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 \right) = -\frac{1}{25} F^2 \\
-\frac{1}{6} \langle \phi_3 | \hat{H}_0 | \phi_4 \rangle &= -\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{2} [-K_{p_1 p_{-1}} - K_{p_{-1} p_1}] \\
\frac{1}{6} \langle \phi_3 | \hat{H}_0 | \phi_3 \rangle &= \frac{1}{6} [f_{p_1} + f_{p_{-1}} + J_{p_1 p_{-1}}] \\
-\frac{1}{3} \langle \phi_3 | \hat{H}_0 | \phi_6 \rangle &= -\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} [-\langle p_1(1)p_{-1}(2) | \hat{g}_{12} | p_0(1)p_0(2) \rangle \\
&\quad - \langle p_{-1}(1)p_1(2) | \hat{g}_{12} | p_0(1)p_0(2) \rangle] \\
&= \frac{1}{6} \left(-\frac{3}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 \right) = -\frac{1}{25} F^2 \\
\frac{1}{3} \langle \phi_6 | \hat{H}_0 | \phi_4 \rangle &= \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} [\langle p_0(1)p_0(2) | \hat{g}_{12} | p_1(1)p_{-1}(2) \rangle \\
&\quad + \langle p_0(1)p_0(2) | \hat{g}_{12} | p_{-1}(1)p_1(2) \rangle] \\
&= \frac{1}{6} \left(-\frac{3}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 \right) \\
&= -\frac{1}{25} F^2
\end{aligned}$$

超星阅读器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{3} \langle \phi_6 | \hat{H}_0 | \phi_6 \rangle &= -\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} [-\langle p_0(1)p_0(2) | \hat{g}_{12} | p_{-1}(1)p_1(2) \rangle \\
&\quad - \langle p_0(1)p_0(2) | \hat{g}_{12} | p_1(1)p_{-1}(2) \rangle] \\
&= \frac{1}{6} \left(-\frac{3}{25} F^2 - \frac{3}{25} F^2 \right) \\
&= -\frac{1}{25} F^2
\end{aligned}$$

$$\frac{2}{3} \langle \phi_6 | \hat{H}_0 | \phi_6 \rangle = \frac{2}{3} [f_0 + f_0 + J_{p_0 p_0}]$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
尊重相关知识产权！

代入 E_3 式右边,得

$$\begin{aligned}
E_3 &= \frac{1}{3} (f_{p_1} + f_{p_{-1}} + 4f_0) + \frac{1}{3} (J_{p_1 p_{-1}} + 2J_{p_0 p_0}) \\
&\quad + \frac{1}{6} (K_{p_1 p_{-1}} + K_{p_{-1} p_1}) + 4 \times \left(-\frac{1}{25} F^2 \right) \\
&= \frac{1}{3} (f_{p_1} + f_{p_{-1}} + 4f_0) + \frac{1}{3} \left(F_0^0 + \frac{1}{25} F^2 \right. \\
&\quad \left. + 2F^0 + \frac{8}{25} F^2 \right) + \frac{1}{6} \left(\frac{6}{25} F^2 \right. \\
&\quad \left. + \frac{6}{25} F^2 \right) - \frac{4}{25} F^2 \\
&= \frac{1}{3} (f_{p_1} + f_{p_{-1}} + 4f_0) + F^0 + \frac{1}{25} F^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_4 = \langle \psi_4 | \hat{H}_0 | \psi_4 \rangle &= \frac{1}{2} \langle \phi_7 | \hat{H}_0 | \phi_7 \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_7 | \hat{H}_0 | \phi_8 \rangle \\
&\quad - \frac{1}{2} \langle \phi_8 | \hat{H}_0 | \phi_7 \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_8 | \hat{H}_0 | \phi_8 \rangle
\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \langle \phi_7 | \hat{H}_0 | \phi_7 \rangle &= \frac{1}{2} [f_{p_0} + f_{p_{-1}} + J_{p_0 p_{-1}}] \\
-\frac{1}{2} \langle \phi_7 | \hat{H}_0 | \phi_8 \rangle &= -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} [-K_{p_0 p_{-1}} - K_{p_{-1} p_0}] \\
-\frac{1}{2} \langle \phi_8 | \hat{H}_0 | \phi_7 \rangle &= -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} [-K_{p_{-1} p_0} - K_{p_0 p_{-1}}]
\end{aligned}$$

$$\frac{1}{2} \langle \phi_2 | \hat{H}_0 | \phi_2 \rangle = \frac{1}{2} [f_{p0} + f_{p-1} + J_{p0p-1}]$$

代入 E_1 式右边, 得

$$\begin{aligned} E_1 &= f_{p0} + f_{p-1} + J_{p0p-1} + K_{p-1p0} \\ &= f_0 + f_{-1} + F^0 + \frac{1}{25} F^2 \end{aligned}$$

将 E_1 到 E_5 平均, 得

$$E = \frac{1}{5} (E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5)$$

$$= \frac{1}{5} \left(10f_1 + 5F^0 + \frac{1}{5} F^2 \right)$$

$$= 2f_1 + F^0 + \frac{1}{25} F^2$$

与 (1)–(3) 式比较, 得

$$v = \frac{1}{3}, \quad a = \frac{9}{20}, \quad b = -\frac{3}{10}$$

p^3 组态: 这个组态有 $^1S, ^3D, ^3P$ 三个谱项

1S 谱项. 波函数为 $\psi(1^+0^+ - 1^+)$

$$E = f_1 + f_1 + f_3 + J_{10} + J_{1-1} + J_{0-1} - K_{10} - K_{1-1} - K_{0-1}$$

$$= 3f_1 + 3F^0 - \frac{3}{25} F^2 - \frac{12}{25} F^2$$

$$= 3f_1 + 3F^0 - \frac{15}{25} F^2$$

与 (1)–(3) 比较, 得

$$2a \frac{1}{4} (9F^0) - b \frac{1}{4} (3F^0) = 3F^0$$

$$- b \frac{1}{4} \left(\frac{30}{25} F^2 \right) = -\frac{15}{25} F^2$$

$$v = \frac{1}{2}, \quad a = 1, \quad b = 2$$

至于其它组态的各谱项的 a, b 值也可仿照上述方法计算出。现将结果列于下页表。

超星阅读器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

p^n 组态各谱项的 a, b 值

n	谱项	a	b
1	2P	0	0
2	3P	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{2}$
2	1D	$\frac{9}{20}$	$-\frac{3}{10}$
2	3S	0	-3
3	4S	1	2
3	2D	$\frac{4}{5}$	$\frac{4}{5}$
3	2P	$\frac{2}{3}$	0
4	4P	$\frac{15}{16}$	$\frac{9}{8}$
4	1D	$\frac{69}{80}$	$-\frac{27}{40}$
4	2S	$\frac{3}{4}$	0
5	2P	$\frac{24}{25}$	$\frac{24}{25}$

超星浏览器提醒您：
 4 用本复制品
 5 请尊重相关知识产权！

用各波函数计算能量再平均的方法，参看第十三章的 4, 5, 8, 9 题。

9. 讨论开壳层组态中按 Roothaan 方法求得的本征值 ϵ_k 和轨道电离能的关系。

解：在开壳层组态中，对于非限制性方法，Koopmans 定理是有效的，即电离能等于本征值 ϵ_k 的负值。但对于限制性方法它并不成立。因为由于原书 (12.2-32) 和 (12.2-34) 式中的有效 Hamilton 的选择有一定的任意性，它的轨道本征值有任意性，本征矢不能唯一地确定，从而轨道电离能不等于本征值 ϵ_k 的负值。

10. 证明：(12.4-43) 和 (12.4-44) 式。

解：此二式为

$$\frac{d}{dr} Z_k(n_i l_i, n_j l_j / r) = P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) - \frac{k}{r} z_k(n_i l_i, n_j l_j / r) \quad (1)$$

$$\frac{d}{dr} Y_k(n_{il_i}, n_{jl_j}/r) = \frac{1}{r} [(k+1)Y_k(n_{il_i}, n_{jl_j}/r) - (2k+1)Z_k(n_{il_i}, n_{jl_j}/r)] \quad (2)$$

式中

$$Z_k(n_{il_i}, n_{jl_j}/r) = \int_0^r \left(\frac{r'}{r}\right)^k P_{n_{il_i}}(r') P_{n_{jl_j}}(r') dr' \quad (3)$$

$$Y_k(n_{il_i}, n_{jl_j}/r) = r^{-k} \int_0^r P_{n_{il_i}}(r') P_{n_{jl_j}}(r') r'^k dr' + r^{k+1} \int_r^\infty P_{n_{il_i}}(r') P_{n_{jl_j}}(r') r'^{-k-1} dr' \quad (4)$$

利用高等数学中的一个公式

$$\frac{d}{dx} \int_x^a f(t) dt = -f(x)$$

对于(3)式微商,得

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} Z_k(n_{il_i}, n_{jl_j}/r) &= \left(\frac{r}{r}\right)^k P_{n_{il_i}}(r) P_{n_{jl_j}}(r) \\ &+ (-k) \frac{1}{r^{k+1}} \int_0^r r'^k P_{n_{il_i}}(r') P_{n_{jl_j}}(r') dr' \\ &= P_{n_{il_i}}(r) P_{n_{jl_j}}(r) - \frac{k}{r} \int_0^r \left(\frac{r'}{r}\right)^k P_{n_{il_i}}(r') P_{n_{jl_j}}(r') dr' \\ &= P_{n_{il_i}}(r) P_{n_{jl_j}}(r) - \frac{k}{r} Z_k(n_{il_i}, n_{jl_j}/r) \end{aligned}$$

得证之。

对于(4)式微商,得

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} Y_k(n_{il_i}, n_{jl_j}/r) &= (r^{-k})(r^k) P_{n_{il_i}}(r) P_{n_{jl_j}}(r) \\ &+ (-k) \frac{1}{r^{k+1}} \int_0^r r'^k P_{n_{il_i}}(r') P_{n_{jl_j}}(r') dr' \\ &+ (k+1) r^k \int_r^\infty P_{n_{il_i}}(r') P_{n_{jl_j}}(r') r'^{-k-1} dr' \\ &- \frac{r^{k+1}}{r^{k+1}} P_{n_{il_i}}(r) P_{n_{jl_j}}(r) \\ &= -k \frac{1}{r} Z_k(n_{il_i}, n_{jl_j}/r) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (k+1) \frac{1}{r} r^{k+1} \int_r^{\infty} P_{n_i l_i}(r') P_{n_j l_j}(r') r'^{-k-1} dr' \\
& + \left[(k+1) \frac{1}{r} - (k+1) \frac{1}{r} \right] \\
& \times \int_0^r \left(\frac{r'}{r} \right)^k P_{n_i l_i}(r') P_{n_j l_j}(r') dr' \\
& = \frac{1}{r} (k+1) Y_k(n_i l_i, n_j l_j / r) \\
& \quad - \frac{1}{r} (2k+1) Z_k(n_i l_i, n_j l_j / r) \\
& = \frac{1}{r} [(k+1) Y_k(n_i l_i, n_j l_j / r) \\
& \quad - (2k+1) Z_k(n_i l_i, n_j l_j / r)]
\end{aligned}$$

11. 证明: (12.4-59) 式.

解: 径向方程为

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Y(r)}{r} - \varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P = 0 \quad (1)$$

设以 $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ 代替 ε 时, 解为 $P + \Delta P$, 则

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Y(r)}{r} - (\varepsilon + \Delta\varepsilon) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] (P + \Delta P) = 0 \quad (2)$$

故

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Y(r)}{r} - (\varepsilon + \Delta\varepsilon) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \Delta P = P \Delta\varepsilon \quad (3)$$

设弃去二级项 $\Delta\varepsilon \Delta P$, 则

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Y(r)}{r} - \varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \Delta P = P \Delta\varepsilon \quad (4)$$

用 P 乘 (4) 式, $-\Delta P$ 乘 (1) 式并相加, 得

$$P \frac{d^2}{dr^2} \Delta P - \Delta P \frac{d^2 P}{dr^2} = P^2 \Delta\varepsilon \quad (5)$$

上式左边是 $\frac{d}{dr} \left(P \frac{d}{dr} \Delta P - \Delta P \frac{dP}{dr} \right)$ 。因为 ΔP 是在同一 r

值时两个解值之差, $\frac{d}{dr} \Delta P = \Delta \left(\frac{dP}{dr} \right) = \Delta P'$, 故积分 (5) 式, 得

$$[P\Delta P' - P'\Delta P]_a^b = \Delta \varepsilon \int_a^b P^2 dr \quad (6)$$

对于向外积分, $r = 0$ 时, $P = \Delta P = 0$, 故 $r = r_0$ 时

$$(P\Delta P' - P'\Delta P)_{\text{向外}} = \Delta \varepsilon \int_0^{r_0} (P_{\text{向外}})^2 dr$$

而对于向内积分, $r = \infty$ 时, $P = \Delta P = 0$, $\int P^2 dr$ 收敛, 故 $r = r_0$ 时

$$-(P\Delta P' - P'\Delta P)_{\text{向内}} = \Delta \varepsilon \int_{r_0}^{\infty} (P_{\text{向内}})^2 dr \quad (7)$$

还有 $\Delta(P'/P) = (P\Delta P' - P'\Delta P)/P^2$, 当 $r = r_0$ 时

$$\Delta \left(\frac{P'}{P} \right)_{\text{向外}} = \Delta \varepsilon \left[\int_0^{r_0} (P_{\text{向外}})^2 dr \right] / [P_{\text{向外}}(r_0)]^2 \quad (8)$$

$$\Delta \left(\frac{P'}{P} \right)_{\text{向内}} = -\Delta \varepsilon \left[\int_{r_0}^{\infty} (P_{\text{向内}})^2 dr \right] / [P_{\text{向内}}(r_0)]^2 \quad (9)$$

为了使向外和向内积分匹配, 即

$$\left(\frac{P'}{P} \right)_{\text{向外}} + \Delta \left(\frac{P'}{P} \right)_{\text{向外}} = \left(\frac{P'}{P} \right)_{\text{向内}} + \Delta \left(\frac{P'}{P} \right)_{\text{向内}} \quad (10)$$

由 (8) 和 (9) 式得

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\int_0^{r_0} (P_{\text{向外}})^2 dr}{(P_{\text{向外}}(r_0))^2} + \frac{\int_{r_0}^{\infty} (P_{\text{向内}})^2 dr}{(P_{\text{向内}}(r_0))^2} \right] \Delta \varepsilon \\ & = - \left[\left(\frac{P'}{P} \right)_{\text{向外}} - \left(\frac{P'}{P} \right)_{\text{向内}} \right]_{r=r_0} \end{aligned}$$

移项就得到 (12.4-59) 式。

12. 讨论径向 Hartree-Fock 方程和它的解当 $r \rightarrow 0$ 和 $r \rightarrow \infty$ 时的渐近性质。

解: 原子的径向 Hartree-Fock 方程为

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + \frac{2}{r} (Z - Y_{n_i l_i}(r)) - \lambda_i \right] P_{n_i l_i}(r) = \frac{2}{r} X_{n_i l_i}(r) + \sum_{\substack{j \neq i \\ l_j = l_i}} \lambda_{ij} P_{n_j l_j}(r) \quad (1)$$

参见原书(12.4-1)式。上式右边为电子交换作用项和为满足正交条件引入的 Lagrange 乘子矩阵的非对角项。当忽略这些项时，上式具有本征值方程的形式(假设 $Y_{n_i l_i}(r)$ 已经给定)。我们知道

$$Y_{n_i l_i}(r) \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} \sim r$$

$$Y_{n_i l_i}(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} N - 1$$

所以当 $r \rightarrow 0$ 时，(1)式变成核电荷为 Z 的类氢离子的方程，它的解就逼近相应类氢离子的 $r \rightarrow 0$ 时的解。当 $r \rightarrow \infty$ 时，(1)式变成核电荷为 $(Z - N + 1)$ 的类氢离子的方程，它的解也逼近相应类氢离子的解。

当不忽略(1)式右边的各项时， $r \rightarrow 0$ 时的情况没有多大变化。因为

$$X_{n_i l_i}(r)/r \leq \sim r^{l_i+1}$$

$$\sum_{\substack{j \neq i \\ l_j = l_i}} \lambda_{ij} P_{n_j l_j}(r) \rightarrow \sim r^{l_i+1}$$

用级数展开方法可以证明，它们对于 $P_{n_i l_i}(r)$ 的贡献只是 r^{l_i+3} 级的，而 $P_{n_i l_i}(r)$ 本身是 $\sim r^{l_i+1}$ 级的，所以可以忽略不计。 $r \rightarrow \infty$ 时的情况有些不同，因为右边的项的衰减速度由其中指数绝对值最小的项决定。这样，对于内层轨道，当 $r \rightarrow \infty$ 时，它的径向方程将不类似于相应的类氢离子的方程，因而解也不类似。虽然它的解也是按指数律衰减的，但衰减速度由体系中衰减最慢的轨道决定。所以，当考虑电子交换作用以后，当 $r \rightarrow \infty$ 时，体系的所有轨道的绝对值具有相同的量级。

13. 原子和离子的势场 $V(r)$ 可近似表示为

$$V(r) = [(N - 1)(1 - Q(r)) - Z]/r$$

其中

$$Q(r) = \left[\left(\frac{\eta_m}{\varepsilon_m} \right) (e^{\varepsilon_m r} - 1) + 1 \right]^{-1}$$

$$\varepsilon_m = \varepsilon_0 + \varepsilon_1(Z - N)$$

$$\eta_m = \eta_0 + \eta_1(Z - N)$$

式中 Z 为原子序数, m 为电离度. $\eta_0, \eta_1, \varepsilon_0, \varepsilon_1$ 是与 N 有关的常数. 用这种模型势代入 Schrödinger 方程可以求得原子轨道. 用优选的 $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \eta_0, \eta_1$ 值求得的波函数计算的体系总能量只比精确的 Hartree-Fock 能量高 ~ 50 ppm. 所以用这种近似势函数来计算原子的近似自治场轨道颇方便. 参见 R. H. Garvey, C. H. Jackman and A. E. S. Green, *Phys. Rev.*, **A12**, 1144 (1975). J. D. Talman, P. S. Ganas and A. E. S. Green, *Intern. J. Quantum Chem.*, **S13**, 67 (1979).

对于 Be 原子 $1s^2 2s^2$ 组态, $N=4$, $\varepsilon_0 = 1.300$, $\varepsilon_1 = 0.6465$, $\eta_0 = 1.880$, $\eta_1 = 0.5547$.

① 请根据此写出 Be 原子的模型势单电子 Schrödinger 方程.

② 按二阶差分格式 [(12.4-34) 式] 将以上方程差分化 (网格剖分方式参阅正文, 将积分区间分为 3 或 4 段, 每段再分 10 等分).

③ 用打靶法求出 Be 原子的 $1s$ 和 $2s$ 轨道.

④ 用直接法求出 Be 原子的 $1s$ 和 $2s$ 轨道.

解:

① Be 原子的模型势单电子 Schrödinger 方程为

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dr^2} P_{n,l_i}(r) - \left\{ \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + 2[3(1 - Q(r)) - 4]/r \right\} P_{n,l_i}(r) \\ = \lambda_i P_{n,l_i}(r) \end{aligned} \quad (1)$$

式中 $P_{n,l_i}(r)$ 为轨道径向波函数, l_i 为轨道角量子数, 本征值 $\lambda_i = -2\varepsilon_i$, 等于以 Ryd. 为单位的轨道能量绝对值.

② 按二阶差分格式,方程(1)可变为

$$P(I+1) = -P(I-\alpha) + [2 + (Q(I) + LM)H(I)^2]P(I) \quad (2)$$

式中 $P(I) \equiv P_{n,l_i}(r_i)$, $r_i \equiv R(I)$ 为第 i 点与原子核的距离;

$$Q(I) \equiv \frac{l_i(l_i+1)}{r_i^2} + 2[3(1-Q(r_i)) - 4]/r_i; \quad Q(I) \equiv Q(r_i);$$

$$H(I) \equiv r_{i+1} - r_i; \quad I = 1, \dots, M; \quad H(M) = H(M-1), \quad LM =$$

λ_i . 在一段内部, $\alpha = 1$; 在两段交界点 [$I = 10, 20$ ($M = 30$ 时)或 $I = 10, 20, 30$ ($M = 40$ 时)], $\alpha = 2$, $P(0) = 0, P(M+1)/P(M) = C$, 其中

$$C = (F(M)/F(M+1))^{1/4} \exp[-F(M)^{1/2}H(M)]; \quad (3)$$

$$F(K) = Q(K) + LM, \quad K = M, M+1.$$

③ 根据方程(2),用打靶法处理 Be 原子的 $1s$ 和 $2s$ 轨道的结果如下:

a. $1s$ 轨道

$$M = 30$$

$$LM = 8.0977228$$

$R(I)$	$Q(I)$	$Q(I)$	$P(I)$
0.0500000	0.9114754	-149.3770512	0.5933726
0.1000000	0.8328009	-69.9680537	0.9771670
0.1500000	0.7625597	-43.8357196	1.2098173
0.2000000	0.6995910	-30.9877303	1.3343764
0.2500000	0.6429349	-23.4304379	1.3825759
0.3000000	0.5917903	-18.5024737	1.3777787
0.3500000	0.5454837	-15.0654348	1.3371430
0.4000000	0.5034443	-12.5516651	1.2732152
0.4500000	0.4651857	-10.6469201	1.1951103
0.5000000	0.4302902	-9.1634825	1.1093889
0.6000000	0.3691957	-7.0252902	0.9337393
0.7000000	0.3178075	-5.5812072	0.7681034
0.8000000	0.2743236	-4.5574273	0.6217969
0.9000000	0.2373412	-3.8044970	0.4975039
1.0000000	0.2057523	-3.2345136	0.3945698
1.1000000	0.1786707	-2.7927494	0.3108245

(续上表)

$R(I)$	$Q(I)$	$Q(I)$	$P(I)$
1.200000	0.1553800	-2.4435668	0.2435684
1.300000	0.1352951	-2.1629006	0.1900840
1.400000	0.1179342	-1.9340038	0.1478808
1.500000	0.1028975	-1.7449233	0.1147925
1.700000	0.0785140	-1.4535790	0.0686711
1.900000	0.0600567	-1.2422844	0.0408001
2.100000	0.0460245	-1.0838795	0.0241172
2.300000	0.0353212	-0.9617075	0.0142905
2.500000	0.0271366	-0.8651278	0.0083372
2.700000	0.0208659	-0.7871093	0.0048860
2.900000	0.0160544	-0.7228712	0.0028634
3.100000	0.0123585	-0.6690810	0.0016856
3.300000	0.0095170	-0.6233643	0.0010087
3.500000	0.0073310	-0.5839960	0.0006333

b. $2s$ 轨道

$$M = 40$$

$$LM = 0.5759530$$

$R(I)$	$Q(I)$	$Q(I)$	$P(I)$
0.117000	0.8080355	-58.5317373	0.2092083
0.234000	0.6604297	-25.4811029	0.2524398
0.351000	0.5446028	-15.0074559	0.2096079
0.468000	0.4522558	-10.0716555	0.1253673
0.585000	0.3776907	-7.2925542	0.0248306
0.702000	0.3168656	-5.5572560	-0.0779891
0.819000	0.2668341	-4.3968309	-0.1754907
0.936000	0.2253983	-3.5816130	-0.2638135
1.053000	0.1908866	-2.9870082	-0.3412819
1.170000	0.1620062	-2.5402028	-0.4074862
1.404000	0.1172905	-1.9257431	-0.5073319
1.638000	0.0853553	-1.5336579	-0.5696812
1.872000	0.0623450	-1.2681998	-0.6021564
2.106000	0.0456596	-1.0797520	-0.6118070
2.340000	0.0335047	-0.9406103	-0.6045802
2.574000	0.0246203	-0.8343908	-0.5852818
2.808000	0.0181106	-0.7509485	-0.5577010

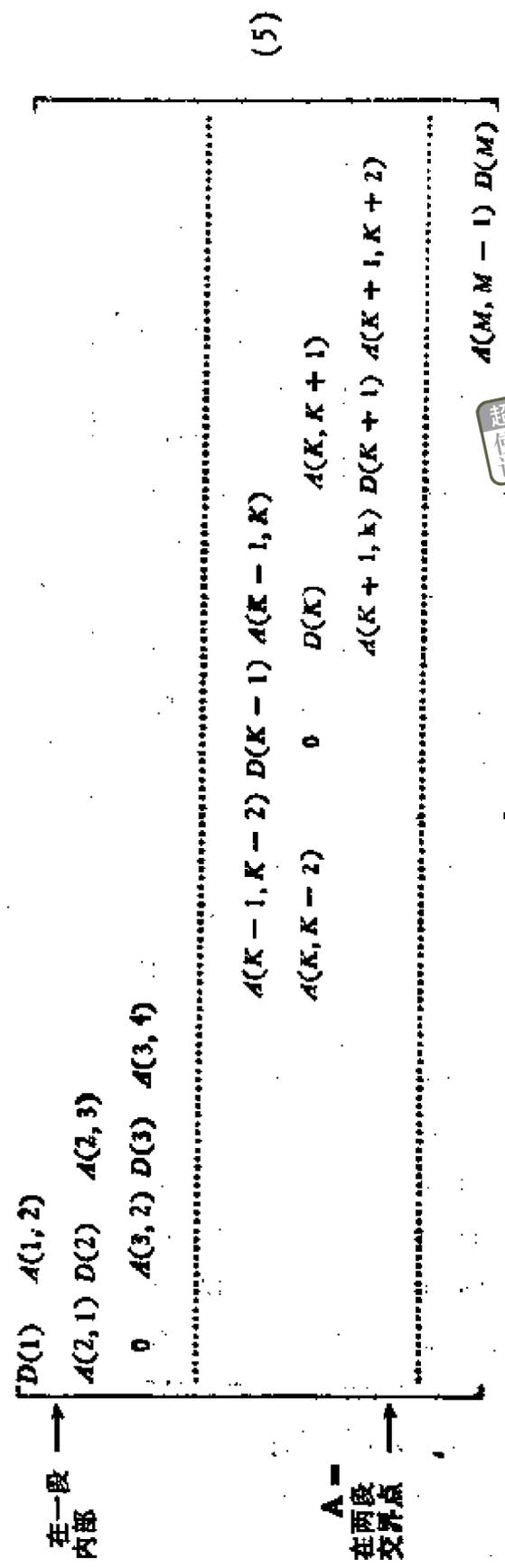
(续上表)

$R(I)$	$Q(I)$	$Q(I)$	$P(I)$
3.0420000	0.0133321	-0.6837584	-0.5247762
3.2760000	0.0098200	-0.6284859	-0.4887537
3.5100000	0.0072360	-0.5821698	-0.4513254
3.9780000	0.0039322	-0.5086961	-0.3772600
4.4460000	0.0021383	-0.4327282	-0.3087519
4.9140000	0.0011632	-0.4084207	-0.2485769
5.3820000	0.0006329	-0.3723146	-0.1975230
5.8500000	0.0003444	-0.3422336	-0.1552790
6.3180000	0.0001874	-0.3167338	-0.1209837
6.7860000	0.0001020	-0.2948146	-0.0935573
7.2540000	0.0000555	-0.2757559	-0.0718918
7.7220000	0.0000302	-0.2590237	-0.0549531
8.1900001	0.0000164	-0.2442123	-0.0418291
9.1260000	0.0000049	-0.2191573	-0.0239236
10.0620000	0.0000014	-0.1987685	-0.0134962
10.9980000	0.0000004	-0.1818515	-0.0075286
11.9340000	0.0000001	-0.1675885	-0.0041605
12.8700000	0.0000000	-0.1554002	-0.0022808
13.8060000	0.0000000	-0.1448646	-0.0012415
14.7420000	0.0000000	-0.1356668	-0.0006712
15.6780000	0.0000000	-0.1275673	-0.0003596
16.6140001	0.0000000	-0.1203804	-0.0001894
17.5500000	0.0000000	-0.1139601	-0.0000948

④ 方程(2)可改写成以下形式:

$$AP = \lambda BP \quad (4)$$

式中 B 为对角矩阵, 对角元为 $H(I)^2$; A 具有以下形式:



超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$A(M, M - 1) D(M)$

式中 $A[I J] = 1$, $D(I) = -(2 + Q(I) \cdot H(I)^2)$, $I = 1, \dots, M - 1$, $D(M) = -[2 + Q(M)H(M)^2] + C$, 其中 C 按 (3) 式计算。

对 Be 原子的 $1s$ 和 $2s$ 轨道解广义本征值方程 (4) 的结果如下:

2: $1s$ 轨道
 $M = 30$

$LM = 8.0977228$

$R(I)$	$D(I)$	$P(I)$
0.0500000	-1.6265574	0.5933727
0.1000000	-1.8250799	0.9771671
0.1500000	-1.8904107	1.2098174
0.2000000	-1.9225307	1.3343766
0.2500000	-1.9414239	1.3825761
0.3000000	-1.9537438	1.3777789
0.3500000	-1.9623364	1.3371431
0.4000000	-1.9686208	1.2732153
0.4500000	-1.9733827	1.1951104
0.5000000	-1.9783652	1.1093891
0.6000000	-1.9897471	0.9337394
0.7000000	-1.9441879	0.7681034
0.8000000	-1.9544257	0.6217969
0.9000000	-1.9619550	0.4975039
1.0000000	-1.9676349	0.3945698
1.1000000	-1.9720725	0.3108244
1.2000000	-1.9755643	0.2435683
1.3000000	-1.9783710	0.1900838
1.4000000	-1.9806600	0.1478805
1.5000000	-1.9820231	0.1147921
1.7000000	-1.9418568	0.0686705
1.9000000	-1.9503086	0.0407991
2.1000000	-1.9566448	0.0241155
2.3000000	-1.9615317	0.0141976
2.5000000	-1.9653949	0.0083323
2.7000000	-1.9685156	0.0048775
2.9000000	-1.9710852	0.0028490
3.1000000	-1.9732368	0.0016610
3.3000000	-1.9750654	0.0009666
3.5000000	1.8180221	0.0005612

浏览器提醒您:
 使用本复制品
 请尊重相关知识产权!

... b. 2* 轨道 (3) $\dot{M} = (1.19 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ M}_{\odot} \text{ yr}^{-1}$ (1.19) \dot{M} 单位
 $M = 40 \text{ M}_{\odot}$ $\dot{M} = 1.19 \times 10^{-5} \text{ M}_{\odot} \text{ yr}^{-1}$ $LM = 0.5759530$

时间 $R(t)$	$D(L)$	$P(t)$
0.1170000	-1.1987590	0.2092083
0.2340000	-1.6581892	0.2524398
0.3510000	-1.7945629	0.2096079
0.4680000	-1.8621291	0.1253673
0.5850000	-1.9001722	0.0248306
0.7020000	-1.9239267	-0.0779891
0.8190000	-1.9398118	-0.1754907
0.9360000	-1.9509713	-0.2638135
1.0530000	-1.9591108	-0.3412819
1.1700000	-1.9669087	-0.4074862
1.2870000	-1.9745540	-0.5073319
1.4040000	-1.98160230	-0.5696812
1.5210000	-1.9885585	-0.6031564
1.6380000	-1.99408771	-0.6118070
1.7550000	-1.9987959	-0.6045803
1.8720000	-1.9543121	-0.5852818
1.9890000	-1.9588811	-0.5577010
2.1060000	-1.9625601	-0.5287762
2.2230000	-1.9655866	-0.4887538
2.3400000	-1.9724908	-0.4513254
2.4570000	-1.9885833	-0.3772600
2.5740000	-1.9908417	-0.3087519
2.6910000	-1.9105461	-0.2485769
2.8080000	-1.9184542	-0.1975230
2.9250000	-1.9250426	-0.1552789
3.0420000	-1.9306277	-0.1209837
3.1590000	-1.9354285	-0.0935573
3.2760000	-1.9396929	-0.0718917
3.3930000	-1.9432676	-0.0549531
3.5100001	-1.9460466	-0.0418291
3.6270000	-1.9479972	-0.0239236
3.7440000	-1.9485597	-0.0134963
3.8610000	-1.9486806	-0.0075288
3.9780000	-1.94831764	-0.0041607

超星浏览器
 使用本软件
 请尊重知识产权

(续上表)

$R(I)$	$D(I)$	$P(I)$
12.8700000	-1.8638545	-0.0022813
13.8060000	-1.8730847	-0.0012423
14.7420000	-1.8814428	-0.0006725
15.6780000	-1.8882388	-0.0003622
16.6140001	-1.8945352	-0.0001941
17.5500000	-1.3703634	-0.0001035

14. ① 根据上题的势能公式和数据, 写出 Be^{2+} 的模型势单电子 Schrödinger 方程

② 按 Numerov 差分格式 [(12.4-38) 和 (12.4-39) 式] 将以上方程差分化(网格剖分方式同上题).

③ 用打靶法求 Be^{2+} 的 $1s$, $2s$, $2p$ 轨道.

④ 用代数方程组法求 Be^{2+} 的 $1s$, $2s$, $2p$ 轨道.

解:

① Be^{2+} 的模型势单电子 Schrödinger 方程为

$$\frac{d^2}{dr^2} P_{nl}(r) - \left\{ \frac{l(l+1)}{r^2} + 2[(1-Q(r)) - 4]/r \right\} P_{nl}(r) = \lambda_l P_{nl}(r) \quad (1)$$

式中符号的意义同 13 题.

② 按 Numerov 差分格式, 方程 (1) 可变为

$$P(I+1) = \left[- \left(1 - \frac{1}{12} (Q(I-\alpha) + LM) H(I)^2 \right) P(I-\alpha) + \left(2 + \frac{5}{6} (Q(I) + LM) H(I)^2 \right) P(I) \right] / \left[1 - \frac{1}{12} (Q(I+1) + LM) H(I)^2 \right] \quad (2)$$

式中各符号的意义同 13 题, 但

$$Q(I) = \frac{l_i(l_i+1)}{r_i^2} + \frac{2[(1-Q(r_i)) - 4]}{r_i}$$

③ 根据方程(2), 用打靶法处理 Be^{2+} 的 $1s$, $2s$, $2p$ 轨道, 结果如下:

a. $1s$ 轨道

$M = 30$

$LM = 12.3794384$

$R(I)$	$P(I)$	$Q(I)$	$P(I)$
0.0500000	0.8623722	-154.4948902	0.7310323
0.1000000	0.7455585	-74.9111691	1.1995385
0.1500000	0.6459484	-48.6126447	1.4789674
0.2000000	0.5606706	-35.6067061	1.6232732
0.2500000	0.4874147	-27.8993175	1.6724569
0.3000000	0.4243020	-22.8286800	1.6561048
0.3500000	0.3697914	-19.2559509	1.5960063
0.4000000	0.3226082	-16.6130412	1.5081081
0.4500000	0.2816907	-14.5852920	1.4039767
0.5000000	0.2461490	-12.9845959	1.2919002
0.6000000	0.1883080	-10.6270932	1.0654120
0.7000000	0.1443477	-8.9838506	0.8562478
0.8000000	0.1108189	-7.7770473	0.6754584
0.9000000	0.0851773	-6.8559496	0.5254165
1.0000000	0.0655272	+6.1310545	0.4042544
1.1000000	0.0504448	-5.5462633	0.3083160
1.2000000	0.0388544	-5.0647572	0.2334621
1.3000000	0.0299391	-4.6614447	0.1757248
1.4000000	0.0230766	-4.3186809	0.1315967
1.5000000	0.0177914	-4.0237218	0.0981217
1.7000000	0.0105805	-3.5418594	0.0539581
1.9000000	0.0062950	-3.1645211	0.0293235
2.1000000	0.0037463	-2.8607108	0.0157864
2.3000000	0.0022299	-2.6106347	0.0084336
2.5000000	0.0013274	-2.4010619	0.0044767
2.7000000	0.0007902	-2.2228076	0.0023635
2.9000000	0.0004704	-2.0692900	0.0012421
3.1000000	0.0002801	-1.9356646	0.0006501
3.3000000	0.0001667	-1.8182829	0.0003391
3.5000000	0.0000993	-1.7143424	0.0001764

b. $2s$ 轨道

$M = 40$

$LM = 2.5867527$

$R(I)$	$Q(I)$	$Q(I)$	$P(I)$
0.1170000	0.7099181	-63.4174026	0.3412128
0.2340000	0.5096706	-29.9971847	0.3836264
0.3510000	0.3687798	-19.1953266	0.2771573
0.4680000	0.2683183	-13.9671720	0.1048211
0.5850000	0.1960003	-10.9264967	0.0855603
0.7020000	0.1435847	-8.9560817	-0.2672211
0.8190000	0.1054057	-7.5834082	-0.4262227
0.9360000	0.0774961	-6.5758464	-0.5564561
1.0530000	0.0570399	-5.8063436	-0.6565269
1.1700000	0.0420177	-5.2000303	-0.7277834
1.4040000	0.0228377	-4.3060366	-0.7959540
1.6380000	0.0124294	-3.6781799	-0.7890732
1.8720000	0.0067696	-3.2123606	-0.7345538
2.1060000	0.0036884	-2.8525056	-0.6543423
2.3400000	0.0020101	-2.5658206	-0.5641531
2.5740000	0.0010956	-2.3318536	-0.4742608
2.8080000	0.0005972	-2.1371775	-0.3907401
3.0420000	0.0003255	-1.9726006	-0.3166742
3.2760000	0.0001774	-1.8316102	-0.2531565
3.5100000	0.0000967	-1.7094568	-0.2000502
3.9780000	0.0000287	-1.5083101	-0.1213984
4.4460000	0.0000085	-1.3495315	-0.0714593
4.9140000	0.0000025	-1.2210023	-0.0410703
5.3820000	0.0000008	-1.1148275	-0.0231550
5.8500000	0.0000002	-1.0256411	-0.0128503
6.3180000	0.0000001	-0.9496676	-0.0070396
6.7860000	0.0000000	-0.8841733	-0.0038171
7.2540000	0.0000000	-0.8271299	-0.0020571
7.7220000	0.0000000	-0.7770008	-0.0011132
8.1900000	0.0000000	-0.7326007	-0.0006242
9.1260000	0.0000000	-0.6574622	-0.0001696
10.0620000	0.0000000	-0.5963029	-0.0000451
10.9980000	0.0000000	-0.5455537	-0.0000118
11.9340000	0.0000000	-0.5027652	-0.0000030
12.8700000	0.0000000	-0.4662005	-0.0000008
13.8060000	0.0000000	-0.4345937	-0.0000002

(续上表)

$R(I)$	$Q(I)$	$Q(I)$	$P(I)$
14.7420000	0.0000000	-0.4070004	0.0000000
15.6780000	0.0000000	-0.3827019	0.0000000
16.6140000	0.0000000	-0.3611402	0.0000000
17.5500000	0.0000000	-0.3418803	0.0000000

c. $2P$ 轨道 $M = 40$ $LM = 2.3753994$

$R(I)$	$Q(I)$	$Q(I)$	$P(I)$
0.1170000	0.7099180	82.6853085	0.0479062
0.2340000	0.5096706	6.5284930	0.1542877
0.3510000	0.3687798	-2.9616921	0.2808012
0.4680000	0.2683183	-4.8357526	0.4058647
0.5850000	0.1960003	-5.0823884	0.5177501
0.7020000	0.1435847	-4.8976730	0.6107512
0.8190000	0.1054057	-4.6017203	0.6828461
0.9360000	0.0774961	-4.2929915	0.7342356
1.0530000	0.0570399	-4.0026065	0.7664068
1.1700000	0.0420177	-3.7390032	0.7815299
1.4040000	0.0228377	-3.2914344	0.7705512
1.6380000	0.0124294	-2.9327580	0.7206688
1.8720000	0.0067696	-2.6416469	0.6484497
2.1060000	0.0036884	-2.4015713	0.5664520
2.3400000	0.0020101	-2.2005638	0.4833757
2.5740000	0.0010956	-2.0299885	0.4047260
2.8080000	0.0005972	-1.8835269	0.3335895
3.0420000	0.0003255	-1.7564723	0.2713443
3.2760000	0.0001774	-1.6452547	0.2182381
3.5100000	0.0000967	-1.5471205	0.1738262
3.9780000	0.0000287	-1.3819236	0.1076032
4.4460000	0.0000085	-1.2488524	0.0648538
4.9140000	0.0000025	-1.1381776	0.0382605
5.3820000	0.0000008	-1.0457808	0.0221794
5.8500000	0.0000002	-0.9672000	0.0126705
6.3180000	0.0000001	-0.8995638	0.0071491
6.7860000	0.0000000	-0.8407421	0.0039909

(续上表)

$R(I)$	$Q(I)$	$Q(I)$	$P(I)$
7.2540000	0.0000000	-0.7891219	0.0022071
7.7220000	0.0000000	-0.7434602	0.0012101
8.1900001	0.0000000	-0.7027838	0.0006575
9.1260000	0.0000000	-0.6334479	0.0001908
10.0620000	0.0000000	-0.5765486	0.0000542
10.9980000	0.0000000	-0.5290188	0.0000151
11.9340000	0.0000000	-0.4887223	0.0000042
12.8700000	0.0000000	-0.4541259	0.0000011
13.8060000	0.0000000	-0.4241008	0.0000003
14.7420000	0.0000000	-0.3977977	0.0000001
15.6780000	0.0000000	-0.3745652	0.0000000
16.6140001	0.0000000	-0.3538955	0.0000000
17.5500000	0.0000000	-0.3353869	0.0000000

④ 方程 (3) 可改写为

$$AP = \lambda_i BP \quad (3)$$

式中 A 具有 13 题中 (4) 式的形式, 但对角元为

$$D(I) = - \left(2 + \frac{5}{6} Q(I) \cdot H(I)^2 \right) \quad (I = 2, \dots, M - 1)$$

$$D(1) = - \left(2 + \frac{5}{6} Q(1) \cdot H(1)^2 \right) + 4 \cdot H(1) /$$

$$[6 - (1 - 4 \cdot H(1))] \quad (\text{当 } l_i = 0 \text{ 时})$$

$$D(1) = - \left(2 + \frac{5}{6} Q(1) + H(1)^2 \right) - 1 /$$

$$[6(1 - 2H(1))] \quad (\text{当 } l_i = 1 \text{ 时})$$

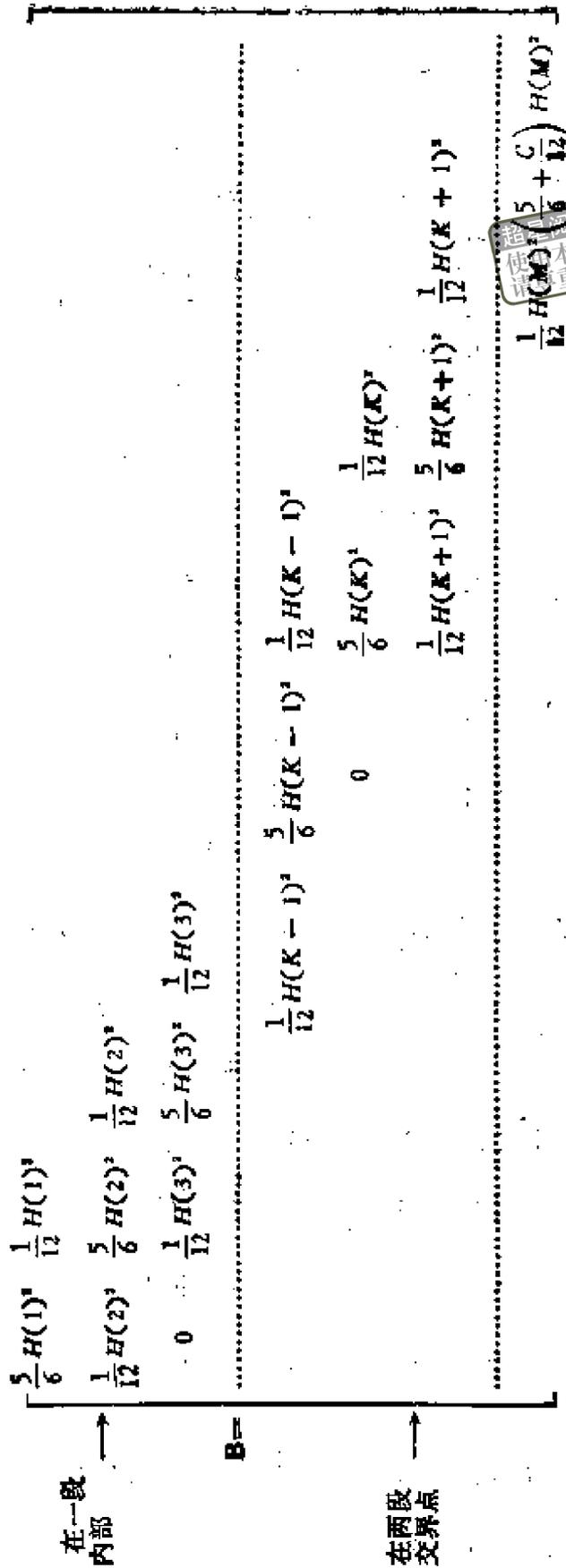
$$D(M) = - \left(2 + \frac{5}{6} Q(M) \cdot H(M)^2 \right)$$

$$+ C \left[1 - \frac{1}{12} Q(M + 1) \cdot H(M)^2 \right]$$

其中 $H(M) = H(M - 1)$, C 的表达式见 13 题 (3) 式. 非对角元为

$$A(I, J) = 1 - \frac{1}{12} Q(J) \cdot H(I)^2$$

B 矩阵的形式如下页表:



浏览器提醒您：
 使用本复制品
 重相关知识产权！

对 Be^{2+} 离子的 $1s$, $2s$, $2p$ 轨道解广义本征值方程 (3), 所得结果如下:

a. $1s$ 轨道

$M = 30$

$LM = 12.3794384$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

$R(I)$	$D(I)$	$P(I)$
0.0500000	-1.6364690	0.7310323
0.1000000	-1.8439351	1.1995385
0.1500000	-1.8987237	1.4789674
0.2000000	-1.9258194	1.6232732
0.2500000	-1.9418764	1.6724569
0.3000000	-1.9524402	1.6561048
0.3500000	-1.9598834	1.5960063
0.4000000	-1.9653895	1.5081081
0.4500000	-1.9696140	1.4039767
0.5000000	-1.8917950	1.2919002
0.6000000	-1.9114359	1.0654119
0.7000000	-1.9251346	0.8562478
0.8000000	-1.9351913	0.6754584
0.9000000	-1.9428671	0.5254165
1.0000000	-1.9489079	0.4042544
1.1000000	-1.9537811	0.3083160
1.2000000	-1.9577937	0.2334621
1.3000000	-1.9611546	0.1757248
1.4000000	-1.9640110	0.1315967
1.5000000	-1.8658759	0.0981217
1.7000000	-1.8819380	0.0539581
1.9000000	-1.8945160	0.0293235
2.1000000	-1.9046430	0.0157864
2.3000000	-1.9129788	0.0084336
2.5000000	-1.9199646	0.0044767
2.7000000	-1.9259064	0.0023635
2.9000000	-1.9310237	0.0012421
3.1000000	-1.9354779	0.0006501
3.3000000	-1.9393906	0.0003391
3.5000000	-1.4206081	0.0001764

b. $2s$ 軌道

$M = 40$

$LM = 2.5867526$

$R(I)$	$D(I)$	$P(I)$
0.1170000	-1.1299494	0.3412129
0.2340000	-1.6578071	0.3836265
0.3510000	-1.7810293	0.2771574
0.4680000	-1.8406695	0.1048212
0.5850000	-1.8753560	-0.0855603
0.7020000	-1.8978335	-0.2672211
0.8190000	-1.9134923	-0.4262227
0.9360000	-1.9249860	-0.5564562
1.0530000	-1.9337641	-0.6565271
1.1700000	-1.7627226	-0.7277836
1.4040000	-1.8035156	-0.7959542
1.6380000	-1.8321647	-0.7890733
1.8720000	-1.8534200	-0.7345539
2.1060000	-1.8698402	-0.6543424
2.3400000	-1.8829216	-0.5641531
2.5740000	-1.8935975	-0.4742608
2.8080000	-1.9024806	-0.3907401
3.0420000	-1.9099902	-0.3166741
3.2760000	-1.9164236	-0.2531564
3.5100000	-1.6879899	-0.2000501
3.9780000	-1.7247032	-0.1213981
4.4460000	-1.7536835	-0.0714588
4.9140000	-1.7771427	-0.0410695
5.3820000	-1.7965217	-0.0231535
5.8500000	-1.8128000	-0.0128477
6.3180000	-1.8266667	-0.0070349
6.7860000	-1.8386207	-0.0038086
7.2540000	-1.8490323	-0.0020416
7.7220000	-1.8581818	-0.0010844
8.1900000	-1.4651429	-0.0005703
9.1260000	-1.5200000	-0.0001550
10.0620000	-1.5646512	-0.0000412
10.9980000	-1.6017021	-0.0000108
11.9340000	-1.6329412	-0.0000028
12.8700000	-1.6596364	-0.0000007

超星阅读器提醒您：
使用本复制品，请尊重原作者版权！

(续上表)

$R(I)$	$D(I)$	$P(I)$
13.8060000	-1.6827119	-0.0000002
14.7420000	-1.7028574	0.0000000
15.6780000	-1.7205970	0.0000000
16.6140000	-1.7363380	0.0000000
17.5500000	-1.4975868	0.0000000

c. $2p$ 轨道 $M = 40$ $LM = 2.3753994$

$R(I)$	$D(I)$	$P(I)$
0.1170000	-3.1608132	0.0479062
0.2340000	-2.0744738	0.1542877
0.3510000	-1.9662145	0.2808012
0.4680000	-1.9448361	0.4058645
0.5850000	-1.9420227	0.5177501
0.7020000	-1.9441298	0.6107512
0.8190000	-1.9475059	0.6828461
0.9360000	-1.9510277	0.7342356
1.0530000	-1.9543403	0.7664068
1.1700000	-1.8293893	0.7815299
1.4040000	-1.8498119	0.7705512
1.6380000	-1.8661783	0.7206688
1.8720000	-1.8794616	0.6484497
2.1060000	-1.8904163	0.5664520
2.3400000	-1.8995883	0.4833757
2.5740000	-1.9073716	0.4047260
2.8080000	-1.9140547	0.3335895
3.0420000	-1.9198522	0.2713443
3.2760000	-1.9249270	0.2182381
3.5100000	-1.7176196	0.1738262
3.9780000	-1.7477713	0.1076032
4.4460000	-1.7721507	0.0648538
4.9140000	-1.7922598	0.0382605
5.3820000	-1.8091241	0.0221794
5.8500000	-1.8234667	0.0126705
6.3180000	-1.8358116	0.0071491

(续上表)

$R(I)$	$D(I)$	$P(I)$
6.7860000	-1.8465478	0.0039909
7.2540000	-1.8559695	0.0022071
7.7220000	-1.8643036	0.0012101
8.1900001	-1.4869116	0.0006575
9.1260000	-1.5375323	0.0001908
10.0620000	-1.5790734	0.0000542
10.9980000	-1.6137740	0.0000151
11.9340000	-1.6431936	0.0000042
12.8700000	-1.6684510	0.0000011
13.8060000	-1.6903725	0.0000003
14.7420000	-1.7095759	0.0000001
15.6780000	-1.7265375	0.0000000
16.6140001	-1.7416280	0.0000000
17.5500000	-1.4853415	0.0000000

超星阅读器
使用本复
请尊重相

第十三章 分子的自洽场计算

1. 写出 H_2O 分子的完全 Hamilton 算符和电子 Hamilton 量, 考察 Born-Oppenheimer 近似忽略了哪些项? 是否合理?

解: H_2O 分子的完全 Hamilton 量为

$$\hat{H}_T = \hat{T}_N + T_e + \hat{V}(r, R)$$

其中 r 表示电子坐标, R 表示核坐标. \hat{T}_N 为核动能算符, T_e 为电子动能算符, \hat{V} 是势能算符.

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^3 \frac{1}{M_a} \nabla_a^2$$

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{10} \nabla_i^2$$

$$\hat{V}(r, R) = \sum_{a < b}^3 \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \sum_{a=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{i < j}^{10} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

式中 M_a 为 H_2O 中 H 和 O 原子核的质量, Z_a 是 H 和 O 原子核电荷. 整个体系的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}_T(r, R)\psi_k(r, R) = E_k\psi_k(r, R) \quad (2)$$

由于核的质量比电子质量大得多(三至五个量级), 电子的运动速度比核的运动速度大得多, 可以认为在任一瞬间电子的运动状态都适应核的空间构型, 所以可把核的运动想象为随时间相继出现的一系列核的空间构型. 对于任一个核构型 k , 电子满足以下 Schrödinger 方程

$$\hat{H}_e(r, R)\phi_k(r, R) = w_k(R)\phi_k(r, R)$$

其中

$$\begin{aligned} \hat{H}_e &= \hat{T}_e + \hat{V}(r, R) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_a \sum_i \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (3)$$

在 Born-Oppenheimer 近似中假定, 整体波函数 $\psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 可写成简单的乘积

$$\psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_{k_i}(\mathbf{R}) \quad (4)$$

其中 $\chi_{k_i}(\mathbf{R})$ 是与电子状态 $\phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 相联系的第 i 个核运动(振动)波函数, 它只是核坐标的函数。把(4)式代入(2)式, 得

$$\begin{aligned} \hat{H}_T(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_{k_i}(\mathbf{R}) \\ = (\hat{T}_N + \hat{H}_e) \phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_{k_i}(\mathbf{R}) \\ = E_k \phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_{k_i}(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (5)$$

亦即

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \{ \phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_a^2 \chi_{k_i}(\mathbf{R}) + [\chi_{k_i}(\mathbf{R}) \nabla_a^2 \phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ + 2 \nabla_a \phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \nabla_a \chi_{k_i}(\mathbf{R})] \} \\ + \phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) W_k(\mathbf{R}) \chi_{k_i}(\mathbf{R}) \\ = E_k \phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_{k_i}(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (6)$$

为了得到 Born-Oppenheimer 核运动方程

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 + W_k(\mathbf{R}) \right] \chi_{k_i}(\mathbf{R}) = E_k \chi_{k_i}(\mathbf{R})$$

需要忽略(6)式中方括号内的两项, 亦即假定电子波函数对于核坐标的变化是不变的。精确说来, 情况不可能是这样, 因此 Born-Oppenheimer 近似将引入误差。对于简并态或接近简并的态, 这种假定不能成立, Born-Oppenheimer 近似就不能用。对于非简并态, 特别是第一激发态与基态相距很远的体系, Born-Oppenheimer 近似则是个很好的近似。由微扰理论可以得出, Born-Oppenheimer 近似在总能量计算中引入的相对误差大致为

$$\frac{\text{电子质量}}{\text{核质量}} \times \frac{\text{核振动能级间距}}{\text{电子能级间距}}$$

H_2O 分子比较好地满足 Born-Oppenheimer 近似成立的条件。它的基态是 $[(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)]^1A_1$, 第一电子激发态是 $[(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)(4a_1)]^1B_1$, 激发能是 $\sim 53800 \text{ cm}^{-1}$, 电子基态下的第一振动能级为 $\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$, 故总能量计算

的相对误差约为

$$\Delta E \% \cong \frac{1}{1800} \cdot \frac{1595}{53800} \cong 0.0016\%$$

这个误差远小于 H_2O 分子的相关能。

2. 导出 T_d 群 $(t_2)^4$ 和 $(t_2)^3e$ 组态的谱项。

解: $(t_2)^4$ 组态的谱项与 $(t_2)^2$ 组态谱项相同(互补定理)。所以只需考虑 $(t_2)^2$ 组态谱项。

对称积 $[t_2 \otimes t_2]$ 的特征标为

$$\chi^{(t_2 \otimes t_2)}(R)_{\text{对称}} = \frac{1}{2} [(\chi^{(t_2)}(R))^2 + \chi^{(t_2)}(R^2)]$$

将其分解成不可约表示之直和,各不可约表示的系数为

$$a_{A_1} = 1, \quad a_E = 1, \quad a_{T_2} = 1$$

故对称积分解为

$$[t_2 \otimes t_2] = A_1 \oplus E \oplus T_2$$

与对称积相匹配的自旋函数必定是反对称的,故多重度为 1。所以单重态谱项为

$${}^1A_1, \quad {}^1E, \quad {}^1T_2 \quad (1)$$

下面求反对称积 $\{t_2 \otimes t_2\}$ 的分解。 $\{t_2 \otimes t_2\}$ 的特征标为

$$\chi^{(t_2 \otimes t_2)}(R)_{\text{反对称}} = \frac{1}{2} [(\chi^{(t_2)}(R))^2 - \chi^{(t_2)}(R^2)]$$

将其分解为不可约表示的直和,各不可约表示的系数为

$$a_{T_2} = 1, \quad a_{A_1} = a_{A_2} = a_E = a_{T_1} = 0$$

故反对称积的分解为

$$\{t_2 \otimes t_2\} = T_2 \quad (2)$$

考虑到与之配合的自旋波函数是对称的,故多重度为 3, 所以有谱项 3T_2 。

归纳起来, T_d 群 $(t_2)^4$ 组态的谱项有

$${}^1A_1, \quad {}^1E, \quad {}^1T_2, \quad {}^3T_2$$

下面计算 $(t_2)^3$ 组态的谱项。这可根据(13.1-24)和(13.1-25)式来计算。已知

$$\chi(R)_{s=\frac{1}{2}} = \frac{1}{6} [\chi^{(A_2)}(R)^3 - 3\chi^{(T_1)}(R)\chi^{(T_2)}(R^2) + 2\chi^{(T_2)}(R^3)]$$

将其分解,可求得各不可约表示的展开系数为

$$a_{A_1} = 1, \quad a_{A_2} = a_E = a_{T_1} = a_{T_2} = 0$$

于是有一个谱项为 1A_1 。同理还有

$$\chi(R)_{s=\frac{1}{2}} = \frac{1}{3} [\chi(R)^3 - \chi(R^3)]$$

超星浏览器提醒您:
本复制品
请尊重相关知识产权!

各不可约表示的展开系数为

$$a_E = a_{T_1} = a_{T_2} = 1$$

$$a_{A_1} = a_{A_2} = 0$$

于是有三个谱项 2E , 2T_1 和 2T_2 。总起来 $(t_2)^3$ 组态的谱项共有四个

$${}^1A_1, \quad {}^2E, \quad {}^2T_1, \quad {}^2T_2$$

T_d 群 e^3 组态的谱项只有一个 2E 。与上述四个谱项组合得到的 $(t_2)^3e$ 组态的谱项为

$$(1) \quad E \otimes A_1 = E$$

自旋合成为 $S = \frac{3}{2} + \frac{1}{2}$, $S = \frac{3}{2} - \frac{1}{2}$, 故得谱项为

$${}^3E, \quad {}^1E$$

$$(2) \quad E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$$

自旋合成为 $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$, $S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$, 故得谱项为

$${}^3A_1, \quad {}^3A_2, \quad {}^3E, \quad {}^1A_1, \quad {}^1A_2, \quad {}^1E$$

$$(3) \quad E \otimes T_1 = E \otimes T_2 = T_1 \oplus T_2$$

自旋合成为 $S = \frac{3}{2} + \frac{1}{2}$, $S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$, 故得谱项为

$${}^2T_1, \quad {}^2T_2, \quad {}^2T_1, \quad {}^2T_2$$

所以 $(t_2)^3e$ 组态的全部谱项为

$${}^3E, \quad {}^3E, \quad {}^3A_1, \quad {}^3A_2, \quad {}^3E, \quad {}^2T_1, \quad {}^2T_2,$$

$${}^1A_1, \quad {}^1A_2, \quad {}^1E, \quad {}^2T_1, \quad {}^2T_2$$

3. 导出 O_h 群 $t_{2g}e_u$ 组态的谱项及其波函数。

解：这是两个开壳层组态的情况，先分解直积 $t_{2g} \otimes e_u$ 。由 O_h 群的特征标表可知 $t_{2g} \otimes e_u$ 的特征标为

	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\chi(t_{2g} \otimes e_u)$	6	0	0	0	-2	-6	0	0	2	0

将 $t_{2g} \otimes e_u$ 按 O_h 群不可约表示分解，各不可约表示的系数为

$$a_{t_{1g}} = \frac{1}{48} [3 \times 6 + 3(-2)(-1) + 3(-6) + 3(2)(-1)] = 0$$

$$a_{t_{2g}} = \frac{1}{48} [3 \times 6 + 3(-2)(-1) + 3(-6) + 3(2)(-1)] = 0$$

$$a_{t_{1u}} = \frac{1}{48} [3 \times 6 + 3(-2)(-1) + (-3)(-6) + 3(2)(1)] = 1$$

$$a_{t_{2u}} = \frac{1}{48} [3 \times 6 + 3(-2)(-1) + (-6)(-3) + 3 \times 2 \times 1] = 1$$

其它不可约表示的系数为零，故得

$$t_{2g} \otimes e_u = t_{1u} \oplus t_{2u}$$

又由两个电子自旋的合成为 0 和 1，所以谱项为四个

$${}^1T_{1u}, {}^3T_{1u}, {}^1T_{2u}, {}^3T_{2u}$$

以下求各谱项的波函数。 O_h 群生成元对不可约表示基的变换如下表所示。

由 $t_{2g}e_u$ 组态可组成 24 个 Slater 行列式如下

$M_S = 1$:

$$D_{11} = |A^+\xi^+|, \quad D_{12} = |A^+\eta^+|, \quad D_{13} = |B^+\xi^+|,$$

O_3 群生成元对不可约表示基的变换

不可约表示	基	\hat{C}_2	\hat{C}_3	\hat{C}_3^2
e_g	ξ	ξ	$-\frac{1}{2}\xi - \frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	$-\xi$
	η	$-\eta$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\xi - \frac{1}{2}\eta$	$-\eta$
t_{2g}	A	$-B$	A	A
	B	A	A	B
	C	C	B	C
t_{1g}	E	$-F$	G	$-E$
	F	E	E	$-F$
	G	G	F	$-G$
t_{2u}	W	X	Y	$-W$
	X	$-W$	W	$-X$
	Y	$-Y$	X	$-Y$

$$D_{11} = |B^+\eta^+|, \quad D_{15} = |C^+\xi^+|, \quad D_{16} = |C^+\eta^+|$$

$$M_S = -1:$$

$$D_{-11} = |A^-\xi^-|, \quad D_{-12} = |A^-\eta^-|,$$

$$D_{-13} = |B^-\xi^-|, \quad D_{-14} = |B^-\eta^-|,$$

$$D_{-15} = |C^-\xi^-|, \quad D_{-16} = |C^-\eta^-|$$

$$M_S = 0:$$

$$D_{01} = |A^+\xi^-|, \quad D_{02} = |A^-\xi^+|, \quad D_{03} = |A^+\eta^-|,$$

$$D_{04} = |A^-\eta^+|, \quad D_{05} = |B^+\xi^-|, \quad D_{06} = |B^-\xi^+|,$$

$$D_{07} = |B^+\eta^-|, \quad D_{08} = |B^-\eta^+|, \quad D_{09} = |C^+\xi^-|,$$

$$D_{010} = |C^-\xi^+|, \quad D_{011} = |C^+\eta^-|, \quad D_{012} = |C^-\eta^+|$$

其中+和-分别表示电子自旋为 α 态和 β 态。

求 ${}^3T_{1g}$ 谱项的波函数

设 ${}^3T_{1g}$, $M_S = 1$ 的三个波函数为

$$\begin{cases} \Psi_{E_1} = c_{11}D_{11} + c_{12}D_{12} + c_{13}D_{13} + c_{14}D_{14} + c_{15}D_{15} + c_{16}D_{16} \\ \Psi_{E_2} = c'_{11}D_{11} + c'_{12}D_{12} + c'_{13}D_{13} + c'_{14}D_{14} + c'_{15}D_{15} + c'_{16}D_{16} \\ \Psi_{E_3} = c''_{11}D_{11} + c''_{12}D_{12} + c''_{13}D_{13} + c''_{14}D_{14} + c''_{15}D_{15} + c''_{16}D_{16} \end{cases}$$

将 $(\hat{C}_1^x)^2$ 作用在 Ψ_{E_1} 上, 得

$$(\hat{C}_1^x)^2 \Psi_{E_1} = -\Psi_{E_1}$$

即

$$\begin{aligned} \text{左边} &= -c_{11}|A^+\xi^+| - c_{12}|A^+\eta^+| \\ &\quad - c_{13}|B^+\xi^+| - c_{14}|B^+\eta^+| \\ &\quad + c_{15}|C^+\xi^+| + c_{16}|C^+\eta^+| \\ \text{右边} &= -c_{11}|A^+\xi^+| - c_{12}|A^+\eta^+| \\ &\quad - c_{13}|B^+\xi^+| - c_{14}|B^+\eta^+| \\ &\quad - c_{15}|C^+\xi^+| - c_{16}|C^+\eta^+| \end{aligned}$$

比较两边, 得

$$c_{15} = c_{16} = 0 \quad (1)$$

将 \hat{C}_1^y 作用在 Ψ_{G_1} 上, 得

$$\hat{C}_1^y \Psi_{G_1} = \Psi_{G_1}$$

即

$$\begin{aligned} \text{左边} &= -c''_{11}|B^+\xi^+| + c''_{12}|B^+\eta^+| \\ &\quad + c''_{13}|A^+\xi^+| - c''_{14}|A^+\eta^+| \\ &\quad + c''_{15}|C^+\xi^+| - c''_{16}|C^+\eta^+| \\ \text{右边} &= c''_{11}|A^+\xi^+| + c''_{12}|A^+\eta^+| \\ &\quad + c''_{13}|B^+\xi^+| + c''_{14}|B^+\eta^+| \\ &\quad + c''_{15}|C^+\xi^+| + c''_{16}|C^+\eta^+| \end{aligned}$$

比较两边, 得

$$c''_{11} = c''_{12} = c''_{13} = c''_{14} = c''_{15} = c''_{16} = 0 \quad (2)$$

将 $\hat{C}_3^{y^2}$ 作用在 Ψ_{G_1} 上, 得

$$\hat{C}_3^{y^2} \Psi_{G_1} = \Psi_{E_1}$$

注意到 (2) 式, 得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= c'_{15} \left| B^+ \left(-\frac{1}{2} \xi^+ - \frac{\sqrt{3}}{2} \eta^+ \right) \right| \\ &= -\frac{1}{2} c'_{15} |B^+\xi^+| - \frac{\sqrt{3}}{2} c'_{15} |B^+\eta^+| \\ \text{右边} &= c'_{11} |A^+\xi^+| + c'_{12} |A^+\eta^+| \end{aligned}$$

$$+ c'_{13} |B^+\xi^+| + c'_{14} |B^+\eta^+| \\ + c'_{15} |C^+\xi^+| + c'_{16} |C^+\eta^+|$$

比较两边,得

$$c'_{11} = c'_{12} = c'_{15} = c'_{16} = 0 \quad (3)$$

$$c'_{13} = \frac{1}{\sqrt{3}} c'_{14} \quad (4)$$

将 \hat{C}_z 作用在 Ψ_{E_1} 上,得

$$\hat{C}_z \Psi_{E_1} = -\Psi_{E_1}$$

注意到 (1), (3) 和 (4) 三式,得

$$\text{左边} = -c_{11} |B^+\xi^+| + c_{12} |B^+\eta^+| \\ + c_{13} |A^+\xi^+| - c_{14} |A^+\eta^+|$$

$$\text{右边} = -c'_{13} |B^+\xi^+| - c'_{14} |B^+\eta^+|$$

比较两边,得

$$c_{13} = c_{14} = 0 \quad (5)$$

$$c_{11} = c'_{13}, \quad c_{12} = -c'_{14} \quad (6)$$

由 (1)–(6) 式,再归一化,就得出 ${}^3T_{1u}, M_s = 1$ 的三个波函数为

$$M_s = 1 \begin{cases} \Psi_{E_1} = \frac{1}{2} (|A^+\xi^+| - \sqrt{3} |A^+\eta^+|) \\ \Psi_{F_1} = \frac{1}{2} (|B^+\xi^+| + \sqrt{3} |B^+\eta^+|) \\ \Psi_{G_1} = |C^+\xi^+| \end{cases}$$

同理,可求得 ${}^3T_{1u}, M_s = -1$ 的三个波函数为

$$M_s = -1 \begin{cases} \Psi_{E_{-1}} = \frac{1}{2} (|A^-\xi^-| - \sqrt{3} |A^-\eta^-|) \\ \Psi_{F_{-1}} = \frac{1}{2} (|B^-\xi^-| + \sqrt{3} |B^-\eta^-|) \\ \Psi_{G_{-1}} = |C^-\xi^-| \end{cases}$$

将 \hat{S}_z 作用在 $M_s = 1$ 的三个波函数上,可得 ${}^3T_{1g}, M_s = 0$ 的三个波函数为

$$M_S = 0$$

$$\begin{cases} \Psi_E = \frac{1}{2\sqrt{2}} (|A^+\xi^-| + |A^-\xi^+| - \sqrt{3} |A^+\eta^-| - \sqrt{3} |A^-\eta^+|) \\ \Psi_F = \frac{1}{2\sqrt{2}} (|B^+\xi^-| + |B^-\xi^+| + \sqrt{3} |B^+\eta^-| + \sqrt{3} |B^-\eta^+|) \\ \Psi_G = \frac{1}{\sqrt{2}} (|C^+\xi^-| + |C^-\xi^+|) \end{cases}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

求 T_{1z} 谱项的波函数

设 T_{1z} 的三个波函数为

$$\begin{cases} \Psi_{E_0} = \sum_{i=1}^{12} c_i D_{0i} \\ \Psi_{F_0} = \sum_{i=1}^{12} c'_i D_{0i} \\ \Psi_{G_0} = \sum_{i=1}^{12} c''_i D_{0i} \end{cases}$$

将 $(\hat{C}_z)^2$ 作用在 Ψ_{E_0} 上, 得

$$(\hat{C}_z)^2 \Psi_{E_0} = -\Psi_{E_0}$$

即

$$\begin{aligned} \text{左边} = & -c_1 |A^+\xi^-| - c_2 |A^-\xi^+| \\ & -c_3 |A^+\eta^-| - c_4 |A^-\eta^+| \\ & -c_5 |B^+\xi^-| - c_6 |B^-\xi^+| \\ & -c_7 |B^+\eta^-| - c_8 |B^-\eta^+| \\ & +c_9 |C^+\xi^-| + c_{10} |C^-\xi^+| \\ & +c_{11} |C^+\eta^-| + c_{12} |C^-\eta^+| \end{aligned}$$

$$\text{右边} = -\sum_{i=1}^{12} c_i D_{0i}$$

比较两边, 得

$$c_9 = c_{10} = c_{11} = c_{12} = 0 \quad (1)$$

将 \hat{C}_z 作用在 Ψ_{E_0} 上, 得

$$\hat{C}_1 \psi_{E_0} = -\psi_{F_0}$$

注意到(1)式,得

$$\begin{aligned} \text{左边} = & -c_1 |B^+ \xi^-| - c_2 |B^- \xi^+| \\ & + c_3 |B^+ \eta^-| + c_4 |B^- \eta^+| \\ & + c_5 |A^+ \xi^-| + c_6 |A^- \xi^+| \\ & - c_7 |A^+ \eta^-| - c_8 |A^- \eta^+| \end{aligned}$$

$$\text{右边} = - \sum_{i=1}^n c'_i D_{0i}$$

比较两边,得

$$c_9 = c'_{10} = c'_{11} = c'_{12} = 0 \quad (2)$$

$$c'_1 = -c_3, \quad c'_2 = -c_6, \quad c'_3 = c_7, \quad c'_4 = c_8 \quad (3)$$

$$c'_5 = c_{11}, \quad c'_6 = c_{12}, \quad c'_7 = -c_3, \quad c'_8 = -c_6$$

将 \hat{C}_1 作用在 ψ_{G_0} 上,得

$$\hat{C}_1 \psi_{G_0} = \psi_{G_0}$$

即

$$\begin{aligned} \text{左边} = & -c'_1 |B^+ \xi^-| - c'_2 |B^- \xi^+| \\ & + c'_3 |B^+ \eta^-| + c'_4 |B^- \eta^+| \\ & + c'_5 |A^+ \xi^-| + c'_6 |A^- \xi^+| \\ & - c'_7 |A^+ \eta^-| - c'_8 |A^- \eta^+| \\ & + c'_9 |C^+ \xi^-| + c'_{10} |C^- \xi^+| \\ & - c'_{11} |C^+ \eta^-| - c'_{12} |C^- \eta^+| \end{aligned}$$

$$\text{右边} = \sum_{i=1}^{12} c''_i D_{0i}$$

比较两边,得

$$c''_{11} = c''_{12} = 0 \quad (4)$$

$$c'_1 = c'_2 = c'_3 = c'_4 = c'_5 = c'_6 = c'_7 = c'_8 = 0 \quad (5)$$

将 \hat{C}_2 作用在 ψ_{G_0} 上,得

$$\hat{C}_2 \psi_{G_0} = \psi_{F_0}$$

注意到(2)–(5)式,得

$$\begin{aligned}
 \text{左边} &= c_9'' \left| B^+ \left(-\frac{1}{2} \xi^- - \frac{\sqrt{3}}{2} \eta^- \right) \right| \\
 &\quad + c_{10}'' \left| B^- \left(-\frac{1}{2} \xi^+ - \frac{\sqrt{3}}{2} \eta^+ \right) \right| \\
 &= -\frac{1}{2} c_9'' |B^+ \xi^-| - \frac{1}{2} c_{10}'' |B^- \xi^+| \\
 &\quad - \frac{\sqrt{3}}{2} c_9'' |B^+ \eta^-| - \frac{\sqrt{3}}{2} c_{10}'' |B^- \eta^+|
 \end{aligned}$$

$$\text{右边} = \sum_{i=1}^8 c_i D_{\alpha_i}$$

比较两边,得

$$c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = 0,$$

$$c_5/c_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad c_6/c_4 = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

$$c_5 = -\frac{1}{2} c_9'', \quad c_6 = -\frac{1}{2} c_{10}'' \quad (7)$$

由(1)–(7)式,得

$$\begin{cases}
 \Psi_{E_0} = c_1 |A^+ \xi^-| + c_2 |A^- \xi^+| \\
 \quad - \sqrt{3} c_1 |A^+ \eta^-| - \sqrt{3} c_2 |A^- \eta^+| \\
 \Psi_{F_0} = c_3 |B^+ \xi^-| + c_4 |B^- \xi^+| \\
 \quad + \sqrt{3} c_3 |B^+ \eta^-| + \sqrt{3} c_4 |B^- \eta^+| \\
 \Psi_{G_0} = c_9'' |c^+ \xi^-| + c_{10}'' |c^- \xi^+|
 \end{cases}$$

利用 $\Psi_{E_0} ({}^1 T_{12}, M_5 = 0)$ 与 $\Psi_{F_0} ({}^3 T_{12}, M_5 = 0)$ 正交条件,可得

$$c_1 + c_2 + 3c_1 + 3c_2 = 0$$

即

$$c_1 = -c_2$$

又

$$c_5 + c_6 + 3c_3 + 3c_4 = 0, \quad c_9'' + c_{10}'' = 0$$

即

$$c_5' = -c_6', \quad c_5'' = -c_6''$$

再归一化, 就得 ${}^1T_{10}, M_S = 0$ 的三个波函数为

$$\begin{cases} \Psi_{E_0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (|A^+\xi^-| - |A^-\xi^+| - \sqrt{3}|A^+\eta^-| + \sqrt{3}|A^-\eta^+|) \\ \Psi_{F_0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (|B^+\xi^-| - |B^-\xi^+| + \sqrt{3}|B^+\eta^-| - \sqrt{3}|B^-\eta^+|) \\ \Psi_{G_0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|C^+\xi^+| - |C^-\xi^+|) \end{cases}$$

求 ${}^3T_{2\pi}$ 谱项的波函数

设 ${}^3T_{2\pi}, M_S = 1$ 的三个波函数为

$$\begin{cases} \Psi_{W_1} = c_1 D_{11} + c_2 D_{12} + c_3 D_{13} + c_4 D_{14} + c_5 D_{15} + c_6 D_{16} \\ \Psi_{X_1} = c_1' D_{11} + c_2' D_{12} + c_3' D_{13} + c_4' D_{14} + c_5' D_{15} + c_6' D_{16} \\ \Psi_{Y_1} = c_1'' D_{11} + c_2'' D_{12} + c_3'' D_{13} + c_4'' D_{14} + c_5'' D_{15} + c_6'' D_{16} \end{cases}$$

将 \hat{C}_3^z 作用在 Ψ_{Y_1} 上, 得

$$\hat{C}_3^z \Psi_{Y_1} = -\Psi_{Y_1}$$

即

$$\begin{aligned} \text{左边} &= -c_1'' |B^+\xi^+| + c_2'' |B^+\eta^+| \\ &\quad + c_3'' |A^+\xi^+| - c_4'' |A^+\eta^+| \\ &\quad + c_5'' |C^+\xi^+| - c_6'' |C^+\eta^+| \\ \text{右边} &= -c_1'' |A^+\xi^+| - c_2'' |A^+\eta^+| \\ &\quad - c_3'' |B^+\xi^+| - c_4'' |B^+\eta^+| \\ &\quad - c_5'' |C^+\xi^+| - c_6'' |C^+\eta^+| \end{aligned}$$

比较两边, 得

$$c_1'' = c_2'' = c_3'' = c_4'' = c_5'' = 0 \quad (1)$$

取

$$c_6'' = 1 \quad (2)$$

将 $\hat{C}_3^{y^2}$ 作用在 Ψ_{Y_1} 上, 得

$$\hat{C}_3^{y^2} \Psi_{Y_1} = \Psi_{X_1}$$

注意到 (1) 和 (2) 式, 得

$$\text{左边} = \left| B^+ \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \xi^+ - \frac{1}{2} \eta^+ \right) \right|$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{2} |B^+ \xi^+| - \frac{1}{2} |B^+ \eta^+|$$

$$\begin{aligned} \text{右边} &= c_1 |A^+ \xi^+| + c_2 |A^+ \eta^+| \\ &+ c_3 |B^+ \xi^+| + c_4 |B^+ \eta^+| \\ &+ c_5 |C^+ \xi^+| + c_6 |C^+ \eta^+| \end{aligned}$$

比较两边,得

$$c_1 - c_2 - c_5 - c_6 = 0 \quad (3)$$

$$c_3 = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad c_4 = -\frac{1}{2} \quad (4)$$

将 \hat{C}_z 作用在 Ψ_{W_1} 上,得

$$\hat{C}_z \Psi_{W_1} = \Psi_{X_1}$$

注意到(1)–(4)式,得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= -c_1 |B^+ \xi^+| + c_2 |B^+ \eta^+| \\ &+ c_3 |A^+ \xi^+| - c_4 |A^+ \eta^+| \\ &+ c_5 |C^+ \xi^+| - c_6 |C^+ \eta^+| \end{aligned}$$

$$\text{右边} = c_3 |B^+ \xi^+| - \frac{1}{\sqrt{3}} c_3 |B^+ \eta^+|$$

比较两边,得

$$c_3 = c_4 = c_5 = c_6 = 0 \quad (5)$$

$$c_1 = -c_2, \quad c_2 = -\frac{1}{\sqrt{3}} c_3 \quad (6)$$

由(1)–(6)式,再归一化,得 ${}^3T_{20}, M_S = 1$ 的三个波函数为

$$M_S = 1 \begin{cases} \Psi_{W_1} = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(|A^+ \xi^+| + \frac{1}{\sqrt{3}} |A^+ \eta^+| \right) \\ \Psi_{X_1} = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(|B^+ \xi^+| - \frac{1}{\sqrt{3}} |B^+ \eta^+| \right) \\ \Psi_{Y_1} = |C^+ \eta^-| \end{cases}$$

同理,可得 $M_s = -1$ 的三个波函数为

$$M_s = -1 \begin{cases} \Psi_{W_{-1}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(|A^{-\xi^-}| + \frac{1}{\sqrt{3}} |A^{-\eta^-}| \right) \\ \Psi_{X_{-1}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(|B^{-\xi^-}| - \frac{1}{\sqrt{3}} |B^{-\eta^-}| \right) \\ \Psi_{Y_{-1}} = |C^{-\eta^-}| \end{cases}$$

将 S_- 作用在 $M_s = 1$ 的三个波函数,得

$$M_s = 0 \begin{cases} \Psi_W = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \left(|A^{+\xi^-}| + |A^{-\xi^+}| \right. \\ \quad \left. + \frac{1}{\sqrt{3}} |A^{+\eta^-}| + \frac{1}{\sqrt{3}} |A^{-\eta^+}| \right) \\ \Psi_X = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \left(|B^{+\xi^-}| + |B^{-\xi^+}| \right. \\ \quad \left. - \frac{1}{\sqrt{3}} |B^{+\eta^-}| - \frac{1}{\sqrt{3}} |B^{-\eta^+}| \right) \\ \Psi_Y = \frac{1}{\sqrt{2}} (|C^{+\eta^-}| + |C^{-\eta^+}|) \end{cases}$$

求 T_{20} 谱项波函数

设 T_{20} 的三个波函数为

$$\begin{cases} \Psi_{W_0} = \sum_{i=1}^n c_i D_{0i} \\ \Psi_{X_0} = \sum_{i=1}^n c_i' D_{0i} \\ \Psi_{Y_0} = \sum_{i=1}^n c_i'' D_{0i} \end{cases}$$

将 $(\hat{C}_z)^2$ 作用在 Ψ_{W_0} 上,得

$$(\hat{C}_z)^2 \Psi_{W_0} = -\Psi_{W_0}$$

与 T_{10} 情况一样, 可得

$$c_9 = c_{10} = c_{11} = c_{12} = 0 \quad (1)$$

将 $(\hat{C}_2)^2$ 作用在 φ_{x_0} 上, 与上述情况相同, 得

$$c_9'' = c_{10}'' = c_{11}'' = c_{12}'' = 0 \quad (2)$$

(*) 将 \hat{C}_2 作用在 φ_{y_0} 上, 得

$$\hat{C}_2 \varphi_{y_0} = -\varphi_{x_0}$$

即

$$\begin{aligned} \text{左边} = & -c_1' |B^+\xi^-| - c_1' |B^+\eta^+| + c_2' |B^+\eta^+| + c_2' |B^+\xi^-| \\ & + c_3' |A^+\xi^-| + c_3' |A^+\eta^+| + c_4' |A^+\eta^+| + c_4' |A^+\xi^-| \\ & + c_5' |C^+\xi^-| + c_5' |C^+\eta^+| - c_6' |C^+\eta^+| + c_6' |C^+\xi^-| \end{aligned}$$

$$\text{右边} = -\sum_{i=1}^{12} c_i' D_{0i}$$

比较两边, 得

$$c_1' = c_2' = c_3' = c_4' = c_5' = c_6' = c_7' = c_8' = c_9' = c_{10}' = 0 \quad (3)$$

将 \hat{C}_3 作用在 φ_{y_0} 上, 得

$$\hat{C}_3 \varphi_{y_0} = \varphi_{x_0}$$

注意到 (2) 和 (3) 式, 得

$$\begin{aligned} \text{左边} = & c_{11}'' \left| B^+ \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \xi^- - \frac{1}{2} \eta^+ \right) \right| \\ & + c_{12}'' \left| B^- \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \xi^+ + \frac{1}{2} \eta^+ \right) \right| \\ = & \frac{\sqrt{3}}{2} c_{11}'' |B^+\xi^-| + \frac{\sqrt{3}}{2} c_{12}'' |B^-\xi^+| \\ = & \frac{1}{2} c_{11}'' |B^+\eta^-| - \frac{1}{2} c_{12}'' |B^-\eta^+| \end{aligned}$$

$$(1) \quad \text{右边} = \sum_{l=1}^{\infty} c_l' D_{ll}$$

比较两边,得

$$(2) \quad \begin{aligned} c_1' = c_2' = c_3' = c_4' = 0, \\ c_5'/c_5 = -\sqrt{3}, \quad c_6'/c_6 = \sqrt{3} \end{aligned} \quad (4)$$

将 \hat{C}_z 作用在 ψ_{w_0} 上,得

$$\hat{C}_z \psi_{w_0} = \psi_{x_0}$$

注意到(1)–(4)式,得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= c_1 |B^+\xi^-| + c_2 |B^-\xi^+| \\ &+ c_3 |B^+\eta^-| + c_4 |B^-\eta^+| \\ &+ c_5 |A^+\xi^-| + c_6 |A^-\xi^+| \\ &+ c_7 |A^+\eta^-| + c_8 |A^-\eta^+| \\ \text{右边} &= c_5' |B^+\xi^-| + c_6' |B^-\xi^+| \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} c_5' |B^+\eta^-| - \frac{1}{\sqrt{3}} c_6' |B^-\eta^+| \end{aligned}$$

比较两边,得

$$(3) \quad \left. \begin{aligned} c_3 = c_4 = c_7 = c_8 = 0 \\ \frac{c_1}{c_5} = \sqrt{3}, \quad \frac{c_2}{c_6} = \sqrt{3} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

由(1)–(5)式,得

$$\left\{ \begin{aligned} \psi_{w_0} &= c_1 |A^+\xi^-| + c_2 |A^-\xi^+| \\ &+ \frac{1}{\sqrt{3}} c_5 |A^+\eta^-| + \frac{1}{\sqrt{3}} c_6 |A^-\eta^+| \\ \psi_{x_0} &= c_3 |B^+\xi^-| + c_4 |B^-\xi^+| \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} c_5' |B^+\eta^-| - \frac{1}{\sqrt{3}} c_6' |B^-\eta^+| \\ \psi_{y_0} &= c_{11} |C^+\eta^-| + c_{12} |C^-\eta^+| \end{aligned} \right.$$

利用 $\psi_{w_0} ({}^1T_{20}, M_S = 0)$ 与 $\psi_{w_0} ({}^3T_{20}, M_S = 0)$ 正交性要求,可求得 ${}^1T_{20}, M_S = 0$ 的三个波函数为

$$\left\{ \begin{aligned} \Psi_{W_0} &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} (|A^+\xi^-| - |A^-\xi^+|) \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{3}} |A^+\eta^-| - \frac{1}{\sqrt{3}} |A^-\eta^+| \\ \Psi_{X_0} &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} (|B^+\xi^-| - |B^-\xi^+|) \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{3}} |B^+\eta^-| + \frac{1}{\sqrt{3}} |B^-\eta^+| \\ \Psi_{Y_0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|C^+\eta^-| - |C^-\eta^+|) \end{aligned} \right.$$

超星浏览器提醒您：
请勿复制或
传播任何知识版权！

4. 求 O_2 分子基态组态 $(\pi_g)^2$ 各谱项的相对能量值的表达式。

解：由 (13.1-22) 和 (13.1-23) 两式可知 $(\pi_g)^2$ 的分解为

$$\begin{aligned} \{\pi_g \otimes \pi_g\} &= \Sigma_g^- \\ [\pi_g \otimes \pi_g] &= \Sigma_g^+ \oplus \Delta_g \end{aligned}$$

故谱项为

$${}^3\Sigma_g^-, {}^1\Sigma_g^+, {}^1\Delta_g$$

以下求各谱项的波函数及相对能量。 D_∞ 群生成元对不可约表示基的变换表如下表所示。

D_∞ 群生成元对不可约表示基的变换表

不可约表示	基	\hat{C}_2	$\hat{C}_2^{(z)}$	$\hat{\sigma}_h$
Σ_g^+	A	$A \cos \phi - B \sin \phi$	-A	-A
	B	$A \sin \phi + B \cos \phi$	B	-B
Σ_g^-	ξ	ξ	ξ	ξ
	η	η	$-\eta$	η
Δ_g	W	$W \cos 2\phi - Y \sin 2\phi$	W	W
	Y	$W \sin 2\phi + Y \cos 2\phi$	-Y	Y

$(\pi_g)^2$ 组态的 Slater 行列式有

$$M_S = 1:$$

$$|A^+B^+|$$

$$M_S = -1:$$

$$|A^-B^-|$$

$$M_S = 0:$$

$$|A^+A^-|, |B^+B^-|, |A^+B^-|, |A^-B^+|$$

求 ${}^3\Sigma_g^-$ 谱项波函数及相对能量

这个谱项波函数可直接写出如下

$$\begin{cases} M_S = 1: & \Psi_{\eta_1} = |A^+B^+| \\ M_S = -1: & \Psi_{\eta_{-1}} = |A^-B^-| \\ M_S = 0: & \Psi_{\eta_0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A^+B^-| + |A^-B^+|) \end{cases}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

上式中 Ψ_{η_0} 来自 $\hat{S}^-\Psi_{\eta_1}$

由同一组态导出的各谱项的相对能量只涉及到开壳层电子之间的作用能,其它各项可视为常数,不必计算。因此相对能量为

$$\begin{aligned} E({}^3\Sigma_g^-) &= \left\langle \Psi_{\eta_1} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_{\eta_1} \right\rangle \\ &= \left\langle |A^+B^+| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |A^+B^+| \right\rangle \\ &= J_{AB} - K_{AB} \end{aligned}$$

将此式与(13.2-34)式比较,可求出式中的 γ, a 和 b 。显然

$$\gamma = \frac{1}{2}$$

由(13.2-34)式导出的相对能量为

$$\begin{aligned} E({}^3\Sigma_g^-) &= \frac{1}{4} (2a)(J_{AA} + J_{BB} + 2J_{AB}) \\ &\quad - \frac{1}{4} b(K_{AA} + K_{BB} + 2K_{AB}) \\ &= \left(\frac{1}{2} a - \frac{b}{4} \right) (J_{AA} + J_{BB}) \end{aligned}$$

$$+ a J_{AB} - \frac{1}{2} b K_{AB}$$

在上式中应注意到

$$\begin{aligned} J_{ii} &= K_{ii} \\ J_{ij} &= J_{ji} \quad i \neq j \\ K_{ij} &= K_{ji} \quad i \neq j \end{aligned}$$

将两个 $E({}^1\Sigma_g^+)$ 进行比较, 就可得

$$a = 1, \quad b = 2$$

求 ${}^1\Sigma_g^+$ 谱项波函数及相对能量

设 ${}^1\Sigma_g^+, M_s = 0$ 的波函数为

$$\Psi_t = c_1 |A^+ A^-| + c_2 |B^+ B^-| + c_3 |A^+ B^-| + c_4 |A^- B^+|$$

将 $\hat{C}_2^{(D)}$ 作用在 Ψ_t 上, 得

$$\hat{C}_2^{(D)} \Psi_t = \Psi_t$$

即

$$\text{左边} = c_1 |A^+ A^-| + c_2 |B^+ B^-| - c_3 |A^+ B^-| - c_4 |A^- B^+|$$

$$\text{右边} = c_1 |A^+ A^-| + c_2 |B^+ B^-| + c_3 |A^+ B^-| + c_4 |A^- B^+|$$

比较两边, 得

$$c_3 = c_4 = 0 \quad (1)$$

取 $\phi = \frac{\pi}{2}$, 将 $\hat{C}_\infty\left(\frac{\pi}{2}\right)$ 作用在 Ψ_t 上, 得

$$\hat{C}_\infty\left(\frac{\pi}{2}\right) \Psi_t = \Psi_t$$

注意到 (1) 式, 得

$$\text{左边} = c_1 |B^+ B^-| + c_2 |A^+ A^-|$$

$$\text{右边} = c_1 |A^+ A^-| + c_2 |B^+ B^-|$$

比较两边, 得

$$c_1 = c_2 \quad (2)$$

由 (1) 和 (2) 两式, 再归一化, 可求得 ${}^1\Sigma_g^+$ 谱项波函数为

$$\Psi_t = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A^+ A^-| + |B^+ B^-|)$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

该谱项的相对能量值为

$$E({}^1\Sigma_g^+) = \frac{1}{2} \left(|A^+A^-| + |B^+B^-| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |A^+A^-| + |B^+B^-| \right) - \frac{1}{2} (J_{AA} + J_{BB}) + K_{AB}$$

由 (13.2-34) 式也可求得该谱项能量为

$$E({}^1\Sigma_g^+) = \frac{1}{4} (2a)(J_{AA} + J_{BB} + J_{AB} + J_{BA}) - \frac{1}{4} b(K_{AA} + K_{BB} + K_{AB} + K_{BA}) - \left(\frac{1}{2} a - \frac{1}{4} b \right) (J_{AA} + J_{BB}) + aJ_{AB} - \frac{1}{2} bK_{AB}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

与前面的 $E({}^1\Sigma_g^+)$ 比较, 得

$$a = 0, \quad b = -2$$

求 ${}^1\Delta_g$ 谱项波函数及相对能量

设 ${}^1\Delta_g, M_S = 0$ 的波函数为

$$\Psi_W = c_1 |A^+A^-| + c_2 |B^+B^-| + c_3 |A^+B^-| + c_4 |A^-B^+|$$

$$\Psi_Y = c'_1 |A^+A^-| + c'_2 |B^+B^-| + c'_3 |A^+B^-| + c'_4 |A^-B^+|$$

将 $\hat{C}_2^{(D)}$ 作用在 Ψ_W 上, 得

$$\hat{C}_2^{(D)} \Psi_W = \Psi_W$$

即

$$\text{左边} = c_1 |A^+A^-| + c_2 |B^+B^-| - c_3 |A^+B^-| - c_4 |A^-B^+|$$

$$\text{右边} = c_1 |A^+A^-| + c_2 |B^+B^-| + c_3 |A^+B^-| + c_4 |A^-B^+|$$

比较两边, 得

$$c_3 = -c_4 = 0 \quad (1)$$

将 $\hat{C}_2^{(D)}$ 作用在 Ψ_Y 上, 得

$$\hat{C}_2^{(D)} \Psi_Y = -\Psi_Y$$

即

$$\begin{aligned} \text{左边} &= c_1 |A^+ A^-| + c_2 |B^+ B^-| \rightarrow c_3 |A^+ B^-| + c_4 |A^- B^+| \\ \text{右边} &= -c_1 |A^+ A^-| - c_2 |B^+ B^-| - c_3 |A^+ B^-| - c_4 |A^- B^+| \end{aligned}$$

比较两边,得

$$c_1 = c_2 = 0 \quad (2)$$

取 $\phi = \frac{\pi}{2}$, 将 $\hat{C}_\infty\left(\frac{\pi}{2}\right)$ 作用在 Ψ_W 上,得

$$\hat{C}_\infty\left(\frac{\pi}{2}\right) \Psi_W = -\Psi_W$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识版权!

注意到 (1) 式,得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= c_1 |B^+ B^-| + c_2 |A^+ A^-| \\ \text{右边} &= -c_1 |A^+ A^-| - c_2 |B^+ B^-| \end{aligned}$$

比较两边,得

$$c_1 = -c_2 \quad (3)$$

将 $\hat{C}_\infty\left(\frac{\pi}{2}\right)$ 作用在 Ψ_Y 上,得

$$\hat{C}_\infty\left(\frac{\pi}{2}\right) \Psi_Y = -\Psi_Y$$

注意到 (2) 式,得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= -c_3 |B^+ A^-| - c_4 |B^- A^+| \\ &= -c_3 |A^- B^+| + c_4 |A^+ B^-| \\ \text{右边} &= -c_3 |A^+ B^-| - c_4 |A^- B^+| \end{aligned}$$

比较两边,得

$$c_3 = -c_4 \quad (4)$$

由 (1), (2), (3) 和 (4) 式,再归一化,则得到 Δ_z 的两个波函数为

$$\begin{cases} \Psi_W = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A^+ A^-| - |B^+ B^-|) \\ \Psi_Y = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A^+ B^-| - |A^- B^+|) \end{cases}$$

该谱项的相对能量为

$$E(^1\Delta_g) = \frac{1}{2} \left\langle |A^+A^-| - |B^+B^-| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |A^+A^-| - |B^+B^-| \right\rangle$$

$$= \frac{1}{2} (J_{AA} + J_{BB}) - K_{AB}$$

仅此式还不足以定出 a, b 值, 还需由 Φ_V 计算得

$$E(^1\Delta_g) = \frac{1}{2} \left\langle |A^+B^-| - |A^-B^+| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |A^+B^-| - |A^-B^+| \right\rangle$$

$$= J_{AB} + K_{AB}$$

将此两式相加被 2 除, 得

$$E(^1\Delta_g) = \frac{1}{4} (J_{AA} + J_{BB}) + \frac{1}{2} J_{AB}$$

而由 (13.2-34) 式, 得

$$E(^1\Delta_g) = \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{4} \right) (J_{AA} + J_{BB})$$

$$+ aJ_{AB} - \frac{b}{2} K_{AB}$$

比较上面两式, 得

$$a = \frac{1}{2}, \quad b = 0$$

5. 求出 C_{3v} 群 e^2 组态的谱项, 波函数及各谱项的相对能量值的表达式.

解: 先分解 $[e \otimes e]$. 其特征标为

$$\chi^{e^2}(R)_{33} = \frac{1}{2} [\chi^e(R)^2 - \chi^e(R^2)]$$

各不可约表示的展开系数为

$$a_{A_1} = 1, \quad a_{A_2} = a_E = 0$$

故有谱项 3A_1 .

再分解 $\{e \otimes e\}$, 其特征标为:

$$\chi^{e \otimes e}(R)_{\text{反对称}} = \frac{1}{2} [\chi^{(e)}(R)^2 + \chi^{(e)}(R^2)]$$

各不可约表示的展开系数为

$$a_{A_1} = a_E = 1, \quad a_{A_2} = 0$$

故谱项为 ${}^3A_1, {}^1E$.

所以 e^2 组态共有谱项三个 ${}^3A_1, {}^1A_1, {}^1E$.

以下求波函数及相对能量. C_{3v} 群生成元对不可约表示基的变换如下表所示.

C_{3v} 群生成元对不可约表示基的变换表

不可约表示	基	C_3	$\hat{\sigma}_v^{(1)}$
A_1	a_1	a_1	a_1
A_1	a_2	a_2	$-a_2$
E	ξ	$-\frac{1}{2}\xi + \frac{\sqrt{3}}{2}\eta$	ξ
	η	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\xi - \frac{1}{2}\eta$	$-\eta$

该组态共有六个 Slater 行列式如下:

$$D_1 = |\xi^+\xi^-| \quad M_S = 0$$

$$D_2 = |\xi^+\eta^-| \quad M_S = 1$$

$$D_3 = |\xi^+\eta^-| \quad M_S = 0$$

$$D_4 = |\xi^-\eta^+| \quad M_S = 0$$

$$D_5 = |\xi^-\eta^-| \quad M_S = -1$$

$$D_6 = |\eta^+\eta^-| \quad M_S = 0$$

求 3A_1 谱项波函数及相对能量

显然, D_2 和 D_5 属于 3A_1 谱项(参看原书 759 页). 再用 \hat{S}_- 作用在 D_2 上, 可求得 ${}^3A_1, M_S = 0$ 波函数为

$$\psi({}^3A_2, M_S = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\xi^+\eta^-| + |\xi^-\eta^+|)$$

所以, 3A_2 谱项的三个波函数为

$$\begin{cases} M_S = 1 & \psi_1 = |\xi^+\eta^+| \\ M_S = 0 & \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\xi^+\eta^-| + |\xi^-\eta^+|) \\ M_S = -1 & \psi_{-1} = |\xi^-\eta^-| \end{cases}$$

该谱项的相对能量为[参看原书(11.4-14)式]

$$\begin{aligned} E({}^3A_2) &= \langle |\xi^+\eta^+| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |\xi^+\eta^+ \rangle \\ &= J_{\xi\eta} - K_{\xi\eta} \end{aligned}$$

求 1A_1 谱项波函数及相对能量

令

$$\begin{aligned} \psi({}^1A_1, M_S = 0) &= c_1 |\xi^+\xi^-| + c_3 |\xi^+\eta^-| \\ &\quad + c_4 |\xi^-\eta^+| + c_6 |\eta^+\eta^-| \end{aligned}$$

将 $\hat{S}_z^{(1)}$ 作用在 $\psi({}^1A_1, M_S = 0)$ 上, 得

$$\hat{S}_z^{(1)} \psi({}^1A_1, M_S = 0) = \psi({}^1A_1, M_S = 0)$$

即

$$\text{左边} = c_1 |\xi^+\xi^-| - c_3 |\xi^+\eta^-| - c_4 |\xi^-\eta^+| + c_6 |\eta^+\eta^-|$$

$$\text{右边} = c_1 |\xi^+\xi^-| + c_3 |\xi^+\eta^-| + c_4 |\xi^-\eta^+| + c_6 |\eta^+\eta^-|$$

比较两边, 得

$$c_3 - c_4 = 0 \quad (1)$$

将 \hat{C}_2 作用在 $\psi({}^1A_1, M_S = 0)$ 上, 得

$$\hat{C}_2 \psi({}^1A_1, M_S = 0) = \psi({}^1A_1, M_S = 0)$$

注意到(1)式, 得

$$\text{左边} = c_1 \left| \left(-\frac{1}{2} \xi^+ + \frac{\sqrt{3}}{2} \eta^+ \right) \left(-\frac{1}{2} \xi^- + \frac{\sqrt{3}}{2} \eta^- \right) \right|$$

$$\begin{aligned}
& + c_6 \left| \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} \xi^+ - \frac{1}{2} \eta^+ \right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} \xi^- - \frac{1}{2} \eta^- \right) \right| \\
= & c_1 \left[\frac{1}{4} |\xi^+ \xi^-| + \frac{3}{4} |\eta^+ \eta^-| \right. \\
& \left. - \frac{\sqrt{3}}{4} |\eta^+ \xi^-| - \frac{\sqrt{3}}{4} |\xi^+ \eta^-| \right] \\
& + c_6 \left[\frac{3}{4} |\xi^+ \xi^-| + \frac{1}{4} |\eta^+ \eta^-| \right. \\
& \left. + \frac{\sqrt{3}}{4} |\eta^+ \xi^-| + \frac{\sqrt{3}}{4} |\xi^+ \eta^-| \right] \\
= & \left(\frac{1}{4} c_1 + \frac{3}{4} c_6 \right) |\xi^+ \xi^-| \\
& + \left(\frac{3}{4} c_1 + \frac{1}{4} c_6 \right) |\eta^+ \eta^-| \\
& + \left(-\frac{\sqrt{3}}{4} c_1 + \frac{\sqrt{3}}{4} c_6 \right) |\eta^+ \xi^-| \\
& + \left(-\frac{\sqrt{3}}{4} c_1 + \frac{\sqrt{3}}{4} c_6 \right) |\xi^+ \eta^-|
\end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$\text{右边} = c_1 |\xi^+ \xi^-| + c_6 |\eta^+ \eta^-|$$

比较两边, 得

$$c_1 = c_6$$

于是, 1A_1 谱项的波函数为

$$\Psi({}^1A_1, M_S = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\xi^+ \xi^-| + |\eta^+ \eta^-|)$$

该谱项的相对能量为[参见原书(11.4-14)和(11.4-15)两式]

$$\begin{aligned}
E({}^1A_1) &= \frac{1}{2} \left\langle |\xi^+ \xi^-| + |\eta^+ \eta^-| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |\xi^+ \xi^-| + |\eta^+ \eta^-| \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} (J_{\xi\xi} + J_{\eta\eta}) + K_{\xi\eta}
\end{aligned}$$

求 1E 谱项的波函数及相对能量

令 1E 的两个波函数为

$$\begin{cases} \Psi_{\xi} = c_1|\xi^+\xi^-| + c_3|\xi^+\eta^-| + c_4|\xi^-\eta^+| + c_6|\eta^+\eta^-| \\ \Psi_{\eta} = c_2|\xi^+\xi^-| + c_3|\xi^+\eta^-| + c_4|\xi^-\eta^+| + c_6|\eta^+\eta^-| \end{cases}$$

将 $\hat{O}_v^{(1)}$ 作用在 Ψ_{ξ} 上,得

$$\hat{O}_v^{(1)}\Psi_{\xi} = \Psi_{\xi}$$

即

$$\text{左边} = c_1|\xi^+\xi^-| - c_3|\xi^+\eta^-| - c_4|\xi^-\eta^+| + c_6|\eta^+\eta^-|$$

$$\text{右边} = c_2|\xi^+\xi^-| + c_3|\xi^+\eta^-| + c_4|\xi^-\eta^+| + c_6|\eta^+\eta^-|$$

比较两边,得

$$c_3 = c_4 = 0 \quad (1)$$

再使 Ψ_{ξ} 与 $\Psi({}^1A_1)$ 正交,可得

$$c_1 = -c_6 \quad (2)$$

将 $\hat{O}_v^{(1)}$ 作用于 Ψ_{η} 上,得

$$\hat{O}_v^{(1)}\Psi_{\eta} = -\Psi_{\eta}$$

与前述的一样,可求得

$$c_2 = c_6 = 0 \quad (3)$$

再使 Ψ_{η} 与 $\Psi_0({}^3A_2, M_S = 0)$ 正交,得

$$c_3 = -c_4 \quad (4)$$

由 (1)–(4) 式,可得 1E 谱项两个谱函数为

$$\begin{cases} \Psi_{\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\xi^+\xi^-| - |\eta^+\eta^-|) \\ \Psi_{\eta} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\xi^+\eta^-| - |\xi^-\eta^+|) \end{cases}$$

该谱项的相对能量为

$$E({}^1E) = \left\langle \Psi_{\xi} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_{\xi} \right\rangle$$

$$= \frac{1}{2} (J_{\xi\xi} + J_{\eta\eta}) - K_{\xi\eta}$$

6. 证明: 分子多重态理论中的互补定理。

解: 这个定理的证明与原子多重态理论中的互补定理类似。下面先以 O 群的 t_2 亚层为例加以证明。 t_2 亚层是三重简并的, 最多可容纳六个电子, 设有互补组态 t_2^n 与 t_2^{6-n} 。首先证明两者的微观态数目相等。这是显然的, 因为两者的微观态数目 w 都由下式给出

$$w = \frac{6!}{n!(6-n)!}$$

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

我们可以进一步把互补组态中没有相同占据自旋轨道的两个微观态对应起来。其次证明, 由互补组态导出的谱项相同。我们知道 t_2^n 只能产生 1A_1 谱项, 所以由 t_2^n 组态与 t_2^{6-n} 组态的直积只产生 1A_1 谱项。设 t_2^n 组态有 A, B, C 等谱项, 我们知道这些谱项中没有重复的。根据群论的定理 [(8.3-21) 式] 可知, 当且仅当两个表示互为共轭表示时, 它们的直积才是恒等表示。所以 t_2^{6-n} 组态必给出与 t_2^n 组态同样的几个谱项。最后, 需要证明, 两个互补组态的 Hamilton 矩阵的非对角元彼此相等而对角元只差一个相加的常数。这个证明与原子多重态理论中的类似(参看原书 642 页)。对于其它群的不可约表示可作同样的证明。

这样, 我们就证明了分子多重态理论中的互补定理: 两个互补组态产生相同的谱项且组态内各谱项的相对能量关系相同。

7. 在分子中, 旋-轨偶合作用应如何考虑?

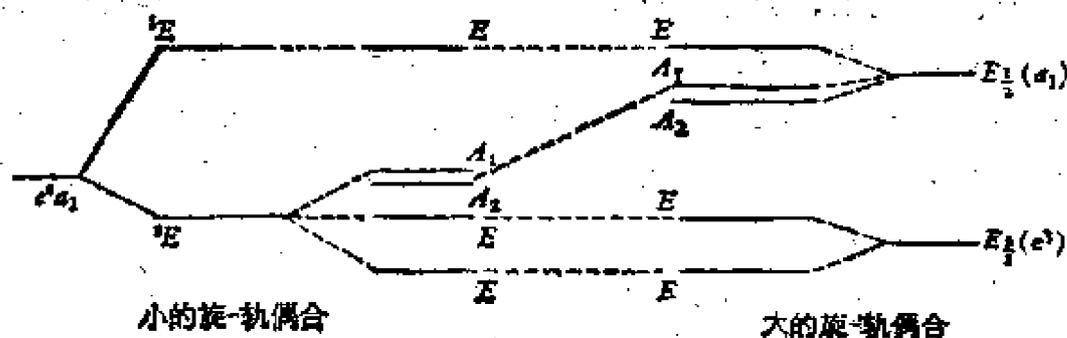
解: 原则上, 分子中的旋-轨偶合作用与原子中的同样处理, 但情况更加复杂一些。这一方面是因为分子整体的旋转运动产生角动量, 会与自旋角动量偶合, 另一方面非线性分子的价电子运动不能以角量子数表征, 因而处理起来不象在原子中那样简单。通常分三种情况处理。

(1) 对于内层电子, 例如, 由 X 射线击出一个内层电子, 而使剩下的电子亚层不再充满, 可能产生各种谱项, 其旋-轨偶合作用

完全按原子情况处理。因为这时不成对电子所处的环境与在孤立原子中的很接近。对于稀土化合物的 f 电子，实际上也可作这种处理。

(2) 对于线性分子，因其价电子运动仍可用角量子数表征 (Σ 态 $M_L = 0$, Π 态 $M_L = 1$, Δ 态 $M_L = 2$, 等等), 故可用与处理原子旋-轨偶合作用类似的方法处理, 但必须考虑分子整体旋转产生的角动量。这种处理通常在分子光谱的书中论述 [例如, 可参考 J. I. 斯坦菲尔德著, 李铁津等译, 《分子和辐射》, 科学出版社, 149(1983)], 这里不拟详述。

(3) 对于非线性分子, 分子整体旋转产生的角动量偶合问题需看情况另作处理; 下面暂不讨论。分子中价电子的旋-轨偶合作用, 需借助于点群的双值表示来处理 (参看原书 § 8.4-6), 亦即将电子的自旋波函数荷载的表示按分子点群的双值表示分解为不可约表示, 然后作出它与分子空间波函数所属不可约表示的直积, 并进行分解。所得各不可约表示用以表征考虑旋-轨偶合作用后的分子状态波函数。这相当于原子情况的 $L-S$ 偶合方案。若旋-轨偶合作用很强, 则需先考虑电子自旋与分子轨道的偶合, 即按原子情况的 $j-j$ 偶合方案处理。当然, 在绝大多数情况下, 严格说来, 都应该用中间偶合方案。下面作出 C_{3v} 分子 e^2a_1 组态的旋-轨偶合作用的轮廓图作为示例 (参考 G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", Vol. III, p. 337—338, D. Van Nostrand Co., New York, 1966)。



8. 检验: T_d 点群 d 组态的各谱项能量表达式能否写成 (13.2-34) 的形式。

解: T_d 群 d 组态的谱项为

$${}^3T_1, {}^1T_1, {}^1A_2, {}^3E$$

下面以 3T_1 和 1A_2 谱项为例, 验证其能量可表示成 (13.2-34) 式。

T_d 群生成元对不可约表示基的变换表

不可约表示	基	C_4	C_2
A_1	D	D	D
	E	F	T
T_2	F	$-E$	E
	T	$-T$	F

由 d 组态可写出下列 Slater 行列式

$$M_s = \frac{3}{2}:$$

$$|E^+F^+T^+|$$

$$M_s = \frac{1}{2}:$$

$$|E^+E^-F^+|, |E^+E^-T^+|, |E^-F^+T^+|$$

$$|F^+F^-E^+|, |F^+F^-T^+|, |E^+F^-T^+|$$

$$|T^+T^-E^+|, |T^+T^-F^+|, |E^+F^+T^-|$$

$$M_s = -\frac{1}{2}:$$

$$|E^+E^-F^-|, |E^+E^-T^-|, |E^+F^-T^-|$$

$$|F^+F^-E^-|, |F^+F^-T^-|, |E^-F^+T^-|$$

$$|T^+T^-E^-|, |T^+T^-F^-|, |E^-F^-T^+|$$

$$M_s = -\frac{3}{2}:$$

$$|E^-F^-T^-|$$

求 3T_1 谱项波函数及能量

设 $^2T_{3/2}, M_S = \frac{1}{2}$ 的三个波函数为

$$\begin{aligned} \Psi_{E_{\frac{1}{2}}} &= c_1|E^+E^-F^+| + c_2|E^+E^-T^+| + c_3|F^+F^-E^+| \\ &\quad + c_4|F^+F^-T^+| + c_5|T^+T^-E^+| + c_6|T^+T^-F^+| \\ &\quad + c_7|E^-F^+T^+| + c_8|E^+F^-T^+| + c_9|E^+F^+T^-| \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_{F_{\frac{1}{2}}} &= c'_1|E^+E^-F^+| + c'_2|E^+E^-T^+| + c'_3|F^+F^-E^+| \\ &\quad + c'_4|F^+F^-T^+| + c'_5|T^+T^-E^+| + c'_6|T^+T^-F^+| \\ &\quad + c'_7|E^-F^+T^+| + c'_8|E^+F^-T^+| + c'_9|E^+F^+T^-| \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_{T_{\frac{1}{2}}} &= c''_1|E^+E^-F^+| + c''_2|E^+E^-T^+| + c''_3|F^+F^-E^+| \\ &\quad + c''_4|F^+F^-T^+| + c''_5|T^+T^-E^+| + c''_6|T^+T^-F^+| \\ &\quad + c''_7|E^-F^+T^+| + c''_8|E^+F^-T^+| + c''_9|E^+F^+T^-| \end{aligned}$$

将 $(\hat{S}_z)^2$ 作用在 $\Psi_{E_{\frac{1}{2}}}$ 上, 得

$$(\hat{S}_z)^2 \Psi_{E_{\frac{1}{2}}} = -\Psi_{E_{\frac{1}{2}}}$$

比较两边, 得

$$c_2 = c_4 = c_7 = c_8 = c_9 = 0 \quad (1)$$

类似地, 将 $(\hat{S}_z)^2$ 作用在 $\Psi_{F_{\frac{1}{2}}}$ 上, 得

$$c'_2 = c'_4 = c'_7 = c'_8 = c'_9 = 0 \quad (2)$$

将 $(\hat{S}_z)^2$ 作用在 $\Psi_{T_{\frac{1}{2}}}$ 上, 得

$$(\hat{S}_z)^2 \Psi_{T_{\frac{1}{2}}} = \Psi_{T_{\frac{1}{2}}}$$

比较两边, 得

$$c''_1 = c''_3 = c''_5 = c''_6 = 0 \quad (3)$$

将 \hat{S}_z 作用在 $\Psi_{E_{\frac{1}{2}}}$ 上, 得

$$\hat{S}_z \Psi_{E_{\frac{1}{2}}} = \Psi_{F_{\frac{1}{2}}}$$

注意到(1)和(2)式, 比较两边, 得

$$c'_1 = c_3, \quad c'_3 = -c_1, \quad c'_5 = -c_6, \quad c'_6 = c_5 \quad (4)$$

将 \hat{S}_z 作用在 $\Psi_{T\frac{1}{2}}$ 上, 得

$$\hat{S}_z \Psi_{T\frac{1}{2}} = -\Psi_{T\frac{1}{2}}$$

注意到 (3) 式, 比较两边, 得

$$c'_2 = c'_4, \quad c'_7 = c'_8, \quad c'_9 = c'_6 \quad (5)$$

将 $\hat{C}_{3^{12}}$ 作用于 $\Psi_{E\frac{1}{2}}$ 上, 得

$$\hat{C}_{3^{12}} \Psi_{E\frac{1}{2}} = \Psi_{T\frac{1}{2}}$$

注意到 (1)–(5) 式, 比较两边, 得

$$c'_1 = c'_2 = c_3 = c_5, \quad c_1 = c_6 = 0, \quad c'_7 = c'_8 = c'_9 = 0 \quad (6)$$

由 (1)–(6) 式, 再归一化, 得 ${}^2T_{2, M_S = \frac{1}{2}}$ 的波函数为

$$M_S = \frac{1}{2} \begin{cases} \Psi_{E\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|F^+F^-E^+| + |T^+T^-E^+|) \\ \Psi_{F\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|E^+E^-F^+| + |T^+T^-F^+|) \\ \Psi_{T\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|E^+E^-T^+| + |F^+F^-T^+|) \end{cases}$$

同理可得

$$M_S = -\frac{1}{2} \begin{cases} \Psi_{E-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|F^+F^-E^-| + |T^+T^-E^-|) \\ \Psi_{F-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|E^+E^-F^-| + |T^+T^-F^-|) \\ \Psi_{T-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|E^+E^-T^-| + |F^+F^-T^-|) \end{cases}$$

该谱项能量为

$$\begin{aligned} E({}^2T_2)_{\text{MM}} &= \frac{1}{3} [E(\Psi_{E\frac{1}{2}}) + E(\Psi_{F\frac{1}{2}}) + E(\Psi_{T\frac{1}{2}})] \\ &= \frac{1}{6} ({}^2J_{EE} + {}^2J_{FF} + {}^2J_{TT} + {}^1J_{EF} + {}^1J_{ET} + {}^1J_{FT}) \end{aligned}$$

与(13.2-34)式比较,得

$$r = \frac{1}{2}, \quad a = \frac{2}{3}, \quad b = 0$$

故

$$E(^2T_1) = \frac{1}{2} \left[2 \sum_{m=1}^3 f_m + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^3 \frac{4}{3} (J_{mn}) \right]$$

求 4A_1 谱项的波函数及能量

设 $^4A_1, M_S = \frac{1}{2}$ 的波函数为

超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

$$\begin{aligned} \Psi_{^4A_1} = & c_1 |E^+ E^- F^+| + c_2 |E^+ E^- T^+| + c_3 |F^+ F^- E^+| \\ & + c_4 |F^+ F^- T^+| + c_5 |T^+ T^- E^+| + c_6 |T^+ T^- F^+| \\ & + c_7 |E^- F^+ T^+| + c_8 |E^+ F^- T^+| + c_9 |E^+ F^+ T^-| \end{aligned}$$

将 $(\hat{S}_z)^2$ 作用在 $\Psi_{^4A_1}$ 上,得

$$(\hat{S}_z)^2 \Psi_{^4A_1} = \Psi_{^4A_1}$$

比较两边,得

$$c_1 - c_3 - c_5 = c_6 = 0 \quad (1)$$

将 \hat{S}_z 作用在 $\Psi_{^4A_1}$ 上,得

$$\hat{S}_z \Psi_{^4A_1} = -\Psi_{^4A_1}$$

注意到(1)式,比较两边,得

$$c_2 = c_4, \quad c_7 = c_9 \quad (2)$$

将 $\hat{C}_3^{(2)}$ 作用在 $\Psi_{^4A_1}$ 上,得

$$\hat{C}_3^{(2)} \Psi_{^4A_1} = \Psi_{^4A_1}$$

注意到(1)式,比较两边,得

$$c_2 = c_4 = 0, \quad c_7 = c_8 = c_9 \quad (3)$$

由(1)-(3)式,得 $^4A_1, M_S = \frac{1}{2}$ 的波函数为

$$\left. \begin{aligned} \psi_{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (|E^-F^+T^+\rangle + |E^+F^-T^+\rangle + |E^+F^+T^-\rangle) \\ \text{同理有} \quad \psi_{A_2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (|E^+F^-T^-\rangle + |E^-F^+T^-\rangle + |E^-F^-T^+\rangle) \\ \text{显然} \quad \psi_{A_1} &= |E^+F^+T^+\rangle \\ \psi_{A_2} &= |E^-F^-T^-\rangle \end{aligned} \right\}$$

该谱项相对能量为

$$\begin{aligned} E({}^4A_1)_{\text{谱项}} &= \langle |E^+F^+T^+\rangle | \frac{1}{r_{12}} | |E^+F^+T^+\rangle \rangle \\ &= J_{EF} + {}^2J_{ET} - K_{EF} - {}^2K_{ET} \\ &= {}^3J_{EF} - {}^3K_{EF} \end{aligned}$$

与(13.2-34)式比较; 得 $r = \frac{1}{2}$, $a = 1$, $b = 2$, 故

$$E({}^4A_1) = \frac{1}{2} \left(2 \sum_{m=1}^3 f_m + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^3 ({}^2J_{mn} - {}^2K_{mn}) \right)$$

9. 验证 O_h 点群 t_{2g} 组态平均能量可以表示成(13.2-56)式。

解: 此题只有开壳层, 故(13.2-56)式中的闭壳层部分能量及开壳层-闭壳层相互作用能量都为零, 所以只有两个电子的动能($f_1 + f_2$)及开壳层部分的能量。

由 t_{2g} 组态总共可构成 $\frac{6!}{2!4!} = 15$ 种微观态, 各种谱项就是由这些微观态组合而成的。这些微观态的 Hamilton 矩阵的对角元之和就是各谱项的能量本征值之和, 再用微观态的数目 15 去除就得到组态平均能量。Hamilton 矩阵的对角元之和容易用 J_{mn} 和 K_{mn} 表示出来。具体做法如下。

t_{2g} 组态的 15 种微观态, 即 Slater 行列式为

$$\begin{array}{llll} M_s = 1 & |A^+B^+| & |A^+C^+| & |B^+C^+| \\ M_s = -1 & |A^-B^-| & |A^-C^-| & |B^-C^-| \\ M_s = 0 & |A^+A^-| & |A^+B^-| & |B^+A^-| \\ & |B^+B^-| & |A^+C^-| & |C^+A^-| \end{array}$$

$$|C^+C^-| \quad |B^+C^-| \quad |C^+B^-|$$

其中 A, B, C 是 t_{2g} 的三个不可约表示基。+, - 分别表示电子自旋 $m_s = +1, m_s = -1$ 。

由这 15 个微观态可求得组态平均能量

$$\begin{aligned}
 E_{av} &= f_1 + f_2 \\
 &+ \frac{1}{15} \left(\left\langle |A^+B^+| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |A^+B^+| \right\rangle \right. \\
 &+ \left\langle |A^+C^+| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |A^+C^+| \right\rangle + \left\langle |B^+C^+| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |B^+C^+| \right\rangle \\
 &+ \left\langle |A^-B^-| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |A^-B^-| \right\rangle + \left\langle |A^-C^-| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |A^-C^-| \right\rangle \\
 &+ \left\langle |B^-C^-| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |B^-C^-| \right\rangle + \left\langle |A^+A^-| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |A^+A^-| \right\rangle \\
 &+ \left\langle |B^+B^-| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |B^+B^-| \right\rangle + \left\langle |C^+C^-| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |C^+C^-| \right\rangle \\
 &+ \left\langle |A^+B^-| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |A^+B^-| \right\rangle + \left\langle |A^+C^-| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |A^+C^-| \right\rangle \\
 &+ \left\langle |B^+C^-| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |B^+C^-| \right\rangle + \left\langle |B^+A^-| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |B^+A^-| \right\rangle \\
 &+ \left\langle |C^+A^-| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |C^+A^-| \right\rangle \\
 &+ \left. \left\langle |C^+B^-| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |C^+B^-| \right\rangle \right) \\
 &= f_1 + f_2 + \frac{1}{15} [(J_{AA} + J_{BB} + J_{CC}) \\
 &\quad + 4(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC}) \\
 &\quad - 2(K_{AB} + K_{AC} + K_{BC})]
 \end{aligned}$$

在 (13.2-56) 式中,

$$\begin{aligned}
 r &= \frac{n-2p}{2q} = \frac{2-0}{2 \times 3} = \frac{1}{3} \\
 a = b &= \frac{2q}{n-2p} \cdot \frac{n-2p-1}{2q-1} = \frac{2 \times 3}{2-0} \cdot \frac{2-0-1}{6-1} = \frac{3}{5}
 \end{aligned}$$

代入 (13.2-56) 式, 得

$$\begin{aligned}
 E_{av} &= \frac{1}{3} \cdot 2(f_1 + f_2 + f_3) \\
 &+ \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{5} (2J_{AA} + 2J_{BB} + 2J_{CC} \\
 &+ 4J_{AB} + 4J_{AC} + 4J_{BC}) \\
 &- \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{5} (K_{AA} + K_{BB} + K_{CC} \\
 &+ 2K_{AB} + 2K_{AC} + 2K_{BC}) \\
 &= 2f + \frac{1}{15} [(J_{AA} + J_{BB} + J_{CC}) \\
 &+ 4(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC}) \\
 &- 2(K_{AB} + K_{AC} + K_{BC})]
 \end{aligned}$$

上式中应注意到

$$\begin{aligned}
 J_{ii} &= K_{ii} \\
 J_{ij} &= J_{ji} \quad i \neq j \\
 K_{ij} &= K_{ji} \quad i \neq j
 \end{aligned}$$

这与前面的结果一致, 因而验证了 (13.2-56) 式。

10. 根据总自旋角动量算符的定义, 证明 (13.2-72) 式。

解: 为了获得感性知识, 我们先做一个具体例子, 然后再给出一般性证明。

设 ϕ_1 和 ϕ_2 轨道上分别有一个 α 电子, ϕ_3 轨道上有一个 β 电子。即 $u = 2, v = 1$, 则 Slater 行列式为

$$\begin{aligned}
 \Phi &= \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_3(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\alpha(2) & \phi_3(2)\beta(2) \\ \phi_1(3)\alpha(3) & \phi_2(3)\alpha(3) & \phi_3(3)\beta(3) \end{vmatrix} \\
 &= \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) \\
 &+ \phi_2(1)\phi_3(2)\phi_1(3)\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) \\
 &+ \phi_3(1)\phi_1(2)\phi_2(3)\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \\
 &- \phi_3(1)\phi_2(2)\phi_1(3)\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)
 \end{aligned}$$

$$- \phi_1(1)\phi_3(2)\phi_2(3)\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)$$

$$- \phi_2(1)\phi_1(2)\phi_3(3)\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$$

由角动量理论可知

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hat{S}_z$$

$$\hat{S}_- = \sum \hat{s}_-(i)$$

$$\hat{S}_+ = \sum \hat{s}_+(i)$$

$$\hat{S}_z = \sum \hat{s}_z(i)$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

于是有

$$\hat{S}_- \phi = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)[\beta(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\beta(3)] \quad (1)$$

$$+ \phi_2(1)\phi_3(2)\phi_1(3)[\beta(1)\beta(2)\alpha(3) + \alpha(1)\beta(2)\beta(3)] \quad (2)$$

$$+ \phi_3(1)\phi_1(2)\phi_2(3)[\beta(1)\beta(2)\alpha(3) + \beta(1)\alpha(2)\beta(3)] \quad (3)$$

$$- \phi_3(1)\phi_2(2)\phi_1(3)[\beta(1)\beta(2)\alpha(3) + \beta(1)\alpha(2)\beta(3)] \quad (4)$$

$$- \phi_1(1)\phi_3(2)\phi_2(3)[\beta(1)\beta(2)\alpha(3) + \alpha(1)\beta(2)\beta(3)] \quad (5)$$

$$- \phi_2(1)\phi_1(2)\phi_3(3)[\beta(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\beta(3)] \quad (6)$$

$$\hat{S}_+ \hat{S}_-(1) = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)[\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)]$$

$$= \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)[2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + (\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2))\alpha(3)] \quad (1)'$$

$$\hat{S}_+ \hat{S}_-(2) = \phi_2(1)\phi_3(2)\phi_1(3)[2\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \alpha(2)(\beta(1)\alpha(3) + \alpha(1)\beta(3))] \quad (2)'$$

$$\hat{S}_+ \hat{S}_-(3) = \phi_3(1)\phi_1(2)\phi_2(3)[\alpha(1)(\beta(2)\alpha(3) + \alpha(2)\beta(3)) + 2\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] \quad (3)'$$

$$\hat{S}_+ \hat{S}_- (4) = -\phi_3(1)\phi_2(2)\phi_1(3)[\alpha(1)(\beta(2)\alpha(3) + \alpha(2)\beta(3)) + 2\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] \quad (4)$$

$$\hat{S}_+ \hat{S}_- (5) = -\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)[2\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \alpha(2)(\beta(1)\alpha(3) + \alpha(1)\beta(3))] \quad (5)$$

$$\hat{S}_+ \hat{S}_- (6) = -\phi_2(1)\phi_1(2)\phi_3(3)[2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + (\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2))\alpha(3)] \quad (6)$$

$$\hat{S}_z^2 \phi = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)^2 \phi = \frac{1}{4} \phi, \quad -S_z \phi = \frac{1}{2} \phi \quad (7)$$

归纳(1)-(7)式,得

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \phi &= \left(2 + \frac{1}{4} - \frac{1}{2}\right) \phi \\ &+ \begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_3(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) & \phi_3(2)\alpha(2) \\ \phi_1(3)\beta(3) & \phi_1(3)\alpha(3) & \phi_3(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \\ &+ \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) & \phi_3(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\beta(2) & \phi_3(2)\alpha(2) \\ \phi_1(3)\alpha(3) & \phi_2(3)\beta(3) & \phi_3(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \\ &= \frac{7}{4} \phi + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^1 \hat{P}_{ij} \phi \end{aligned} \quad (8)$$

如果用(13.2-72)式 $\hat{S}^2 = S'(S' + 1) + \nu + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^1 \hat{P}_{ij}$ 作用于 ϕ , 也得到

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \phi &= \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right) + 1 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^1 \hat{P}_{ij} \right] \phi \\ &= \frac{7}{4} \phi + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^1 \hat{P}_{ij} \phi \end{aligned} \quad (9)$$

由此可见, (8)和(9)式作用在 ϕ 的结果相同, 从而验证了(13.2-72)式。

下面我们给出一般的证明。由于只讨论自旋, 为了书写简单计, 我们在 Slater 波函数中只写出自旋。设 u 个电子为+, ν 个

电子为一, 则 Slater 波函数为

$$\Phi(m_{i_1}^+, m_{i_2}^+, \dots, m_{i_u}^+; m_{i_{u+1}}^-, m_{i_{u+2}}^-, \dots, m_{i_{u+v}}^-)$$

已知

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 - \hat{S}_z$$

利用 (11.3-5) 式, 得

$$\hat{S}_- \Phi = \sum_{k=1}^u \Phi(m_{i_1}^+, \dots, m_{i_k}^-, \dots, m_{i_u}^+; m_{i_{u+1}}^-, \dots, m_{i_{u+v}}^-)$$

其中 $m_{i_k}^-$ 是 $m_{i_k}^+$ 被 \hat{S}_- 作用的结果。

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ \hat{S}_- \Phi &= \sum_{k=1}^u \sum_{i=1}^v \Phi(m_{i_1}^+, \dots, m_{i_k}^-, \dots, m_{i_u}^+; \\ &\quad m_{i_{u+1}}^-, \dots, m_{i_{u+i}}^-, \dots, m_{i_{u+v}}^-) \\ &\quad + \sum_{k=1}^u \Phi(m_{i_1}^+, \dots, m_{i_k}^+, \dots, m_{i_u}^+; \\ &\quad m_{i_{u+1}}^-, \dots, m_{i_{u+i}}^-, \dots, m_{i_{u+v}}^-) \\ &= \sum_{k=1}^u \sum_{i=1}^v \hat{P}_{ki}' \Phi + u \Phi \end{aligned}$$

又知

$$\hat{S}_z^2 \Phi = \frac{1}{2} (u - v)^2 \Phi$$

$$\hat{S}_z \Phi = \frac{1}{4} (u - v)^2 \Phi$$

所以

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \Phi &= \left[\frac{1}{4} (u - v)^2 - \frac{1}{2} (u - v) + u + \sum_{k=1}^u \sum_{i=1}^v \hat{P}_{ki}' \right] \Phi \\ &= \left[S'(S' + 1) + v + \sum_{k=1}^u \sum_{i=1}^v \hat{P}_{ki}' \right] \Phi \end{aligned}$$

其中 $S' = \frac{1}{2} (u - v)$, 故得

$$\hat{S}^2 = S'(S' + 1) + v + \sum_{k=1}^u \sum_{i=1}^v \hat{P}_{ki}'$$

11. 证明 $\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{UHF}}$ 和 $\langle \hat{S}' \rangle_{\text{UHF}}$ 的表达式 [(13.2-73) 和 (13.2-77) 式].

解: 设 α 电子的轨道为 $\{\phi_i, \phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i}^{\alpha} \chi_{\mu}\}$, β 电子的轨道为 $\{\phi_j, \phi_j = \sum_{\nu} c_{\nu j}^{\beta} \chi_{\nu}\}$, $\{\chi\}$ 为正交归一基组, $\{\phi_i\}$ 和 $\{\phi_j\}$ 各自是正交归一的, 而两者之间满足以下关系:

$$\int \phi_i \phi_j d\tau = T_i \delta_{ij} \quad (1)$$

在 UHF 中, 这样的轨道组总可以求得, 通常称为对应轨道 [参阅 T. Amos and L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1773 (1964)]. 分子轨道形式的选择并不影响密度矩阵, 而且以上选择可使讨论简化.

设

$$\Psi_{\text{UHF}} = |\phi_1(1)\alpha(1) \cdots \phi_p(p)\alpha(p) \phi_{p+1}(p+1)\beta(p+1) \cdots \phi_q(p+q)\beta(p+q)|$$

根据 Slater 的行列式矩阵元计算规则, 可得

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{S}^2 | \Psi_{\text{UHF}} \rangle &= \langle \Psi_{\text{UHF}} | S'(S' + 1) + q + \sum_{i_1}^a \sum_{i_2}^b \hat{P}_{i_1 i_2} | \Psi_{\text{UHF}} \rangle \\ &= S'(S' + 1) + q \\ &\quad + \langle \Psi_{\text{UHF}} | \sum_{i_1}^a \sum_{i_2}^b \hat{P}_{i_1 i_2} | \Psi_{\text{UHF}} \rangle \\ &= S'(S' + 1) + q - \sum_{i=1}^q T_i \end{aligned}$$

另一方面, 由 (1) 式有

$$\begin{aligned} \int \phi_i \phi_j d\tau &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i}^{\alpha} c_{\nu j}^{\beta} \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i}^{\alpha} c_{\nu j}^{\beta} \delta_{\mu\nu} \\ &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^{\alpha} c_{\mu j}^{\beta} = T_i \delta_{ij} \end{aligned}$$

而且

$$\begin{aligned} \text{tr}(\mathbf{P}^a \mathbf{P}^b) &= \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l c_{ij}^a c_{ik}^b c_{kj}^a c_{il}^b \\ &= \sum_i \sum_j \left(\sum_k c_{ij}^a c_{kj}^a \right) \left(\sum_l c_{ij}^b c_{il}^b \right) \\ &= \sum_i \sum_j T_{ij}^a T_{ij}^b = \sum_i T_i^a T_i^b \end{aligned}$$

故

$$\langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\mathbf{S}}^2 | \Psi_{\text{UHF}} \rangle = S'(S' + 1) + q - \text{tr}(\mathbf{P}^a \mathbf{P}^b)$$

类似地有

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{\text{UHF}} &= \langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\mathbf{S}}^2 \cdot \hat{\mathbf{S}}^2 | \Psi_{\text{UHF}} \rangle \\ &= \langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\mathbf{S}}^2 | (S'(S' + 1) + q) \Psi_{\text{UHF}} \rangle \\ &\quad + \langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\mathbf{S}}^2 \left(\sum_{i_1}^a \sum_{i_2}^b \hat{\mathbf{P}}_{i_1 i_2}^a \right) \Psi_{\text{UHF}} \rangle \\ &= (S'(S' + 1) + q)^2 \\ &\quad - 2(S'(S' + 1) + q) \sum_{i=1}^q T_i^a \\ &\quad + \langle \Psi_{\text{UHF}} | \sum_{i_1}^a \sum_{i_2}^b \sum_{i_3}^a \sum_{i_4}^b \hat{\mathbf{P}}_{i_1 i_2}^a \hat{\mathbf{P}}_{i_3 i_4}^b | \Psi_{\text{UHF}} \rangle \\ &= (S'(S' + 1) + q)^2 \\ &\quad - 2(S'(S' + 1) + q) \text{tr}(\mathbf{P}^a \mathbf{P}^b) \\ &\quad + \langle \Psi_{\text{UHF}} | \sum_{i_1}^a \sum_{i_2}^b \sum_{i_3}^a \sum_{i_4}^b \hat{\mathbf{P}}_{i_1 i_2}^a \hat{\mathbf{P}}_{i_3 i_4}^b | \Psi_{\text{UHF}} \rangle \end{aligned}$$

上式第三项可化简为

$$\begin{aligned} &\langle \Psi_{\text{UHF}} | \sum_{i_1}^a \sum_{i_2}^b \sum_{i_3}^a \sum_{i_4}^b \hat{\mathbf{P}}_{i_1 i_2}^a \hat{\mathbf{P}}_{i_3 i_4}^b | \Psi_{\text{UHF}} \rangle \\ &= \langle \Psi_{\text{UHF}} | \sum_{i_2}^b \sum_{i_4}^b \hat{\mathbf{P}}_{i_2 i_4}^b \hat{\mathbf{P}}_{i_2 i_4}^b | \Psi_{\text{UHF}} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \langle \Psi_{\text{UHF}} | \sum_{i_1, j_1}^q \sum_{i_2, j_2}^p \hat{P}_{i_1, j_1}^{\dagger} \hat{P}_{i_2, j_2} | \Psi_{\text{UHF}} \rangle \\
& + \langle \Psi_{\text{UHF}} | \sum_{i_1 \neq i_2}^q \sum_{j_1, j_2}^q \hat{P}_{i_1, j_1}^{\dagger} \hat{P}_{i_2, j_2} | \Psi_{\text{UHF}} \rangle \\
& + \langle \Psi_{\text{UHF}} | \sum_{i_1 \neq i_2}^q \sum_{j_1, j_2}^p \hat{P}_{i_1, j_1}^{\dagger} \hat{P}_{i_2, j_2} | \Psi_{\text{UHF}} \rangle \\
& = pq - (p + q - 2) \sum_i T_i^2 + 2 \sum_i \sum_{i' \neq i} T_i^{\dagger} T_{i'} \\
& = pq - (p + q - 2) \text{tr}(\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta}) \\
& \quad + 2\{\text{tr}^2(\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta}) - \text{tr}(\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta})\}
\end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}
\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{UHF}} & = [S'(S' + 1) + q]^2 + pq \\
& \quad + 2\{\text{tr}^2(\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta}) - \text{tr}(\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta})\} \\
& \quad - \{2(S'(S' + 1) + q) \\
& \quad \quad + (p + q - 2)\} \text{tr}(\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta})
\end{aligned}$$

12. 推导消除 $S = S' + 1$ 态后的“纯” S' 态的密度矩阵 \mathbf{P}_{α} 和 \mathbf{P}_{β} 的表达式 (13.2-82).

解: 设

$$\Psi_{\text{UHF}} = \sum_{S=S'}^{S'+q} c_S \Psi_S$$

湮灭 $S = S' + 1$ 成分的算符为

$$\hat{A}_{S'+1} = \hat{S}^2 - (S' + 1)(S' + 2)$$

显然, 它是 Hermite 算符. 湮灭 $S' + 1$ 自旋态后算符 $\hat{\theta}$ 的期望值为

$$\langle \hat{\theta} \rangle_{\alpha} = \frac{\langle \hat{A}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\theta} | \hat{A}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} \rangle}{\langle \hat{A}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} | \hat{A}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} \rangle}$$

对于实波函数, 在一级近似范围内

$$\langle \hat{\theta} \rangle_{\alpha} = 2 \langle \hat{\theta} \rangle_{\alpha 0} - \langle \hat{\theta} \rangle_{\text{UHF}}$$

其中

$$\langle \hat{\theta} \rangle_{\text{ave}} = \frac{\langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\theta} | \mathbf{A}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\mathbf{A}}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} \rangle}$$

证明如下:

$$\begin{aligned} & \langle \hat{\mathbf{A}}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\theta} | \hat{\mathbf{A}}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} \rangle \\ &= 4(S'+1)^2 c_s^2 \langle \Psi_{S'} | \hat{\theta} | \Psi_{S'} \rangle \\ &\quad - 8(S'+1)(S'+2) c_{S'} c_{S'+2} \langle \Psi_{S'} | \hat{\theta} | \Psi_{S'+2} \rangle + O(c_{S'+2}^2) \end{aligned}$$

故

$$\langle \hat{\mathbf{A}}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\mathbf{A}}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} \rangle = 4(S'+1)^2 c_s^2 + O(c_{S'+2}^2)$$

$$\langle \hat{\theta} \rangle_{\text{ave}} = \langle \Psi_{S'} | \hat{\theta} | \Psi_{S'} \rangle + O\left(\frac{c_{S'+2}}{c_{S'}}\right)$$

$$\langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\theta} | \hat{\mathbf{A}}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} \rangle$$

$$\begin{aligned} &= -2(S'+1) c_s^2 \langle \Psi_{S'} | \hat{\theta} | \Psi_{S'} \rangle \\ &\quad - 2(S'+1) c_{S'} c_{S'+1} \langle \Psi_{S'+1} | \hat{\theta} | \Psi_{S'} \rangle \\ &\quad - 2(S'+1) c_{S'} c_{S'+2} \langle \Psi_{S'+2} | \hat{\theta} | \Psi_{S'} \rangle \\ &\quad + 2(S'+2) c_{S'+2} c_{S'} \langle \Psi_{S'} | \hat{\theta} | \Psi_{S'+2} \rangle \\ &\quad + 2(S'+2) c_{S'+2} c_{S'+1} \langle \Psi_{S'+1} | \hat{\theta} | \Psi_{S'+2} \rangle + O(c_{S'+2}^2) \end{aligned}$$

$$\langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\mathbf{A}}_{S'+1} | \Psi_{\text{UHF}} \rangle = 2(S'+1) c_s^2 + O(c_{S'+2}^2)$$

故

$$\langle \hat{\theta} \rangle_{\text{ave}} = \langle \Psi_{S'} | \hat{\theta} | \Psi_{S'} \rangle + \frac{c_{S'+1}}{c_{S'}} \langle \Psi_{S'+1} | \hat{\theta} | \Psi_{S'} \rangle + O\left(\frac{c_{S'+2}}{c_{S'}}\right)$$

$$\langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\theta} | \Psi_{\text{UHF}} \rangle$$

$$\begin{aligned} &= c_s^2 \langle \Psi_{S'} | \hat{\theta} | \Psi_{S'} \rangle + 2 c_{S'} c_{S'+1} \langle \Psi_{S'} | \hat{\theta} | \Psi_{S'+1} \rangle \\ &\quad + O(c_{S'+1}^2) \langle \Psi_{\text{UHF}} | \Psi_{\text{UHF}} \rangle \\ &= c_s^2 + O(c_{S'+1}^2) \end{aligned}$$

故

$$\langle \hat{\theta} \rangle_{\text{UHF}} = \langle \Psi_{S'} | \hat{\theta} | \Psi_{S'} \rangle$$

$$+ 2 \frac{c_{S'+1}}{c_{S'}} \langle \Psi_{S'} | \hat{\theta} | \Psi_{S'+1} \rangle + O\left(\left(\frac{c_{S'+1}}{c_{S'}}\right)^2\right)$$

于是得

$$\langle \hat{\theta} \rangle_{\text{ave}} = 2 \langle \hat{\theta} \rangle_{\text{ave}} - \langle \hat{\theta} \rangle_{\text{UHF}}$$

设

$$\Psi_{\text{UHF}} = |\phi_1(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \cdots \phi_p(\mathbf{r}_p) \alpha(p) \phi_1(\mathbf{r}_{p+1}) \beta(p+1) \cdots$$

$$\phi_q(\mathbf{r}_{p+q})\beta(p+q)$$

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i}^a \chi_{\mu} \quad \phi_j = \sum_{\nu} c_{\nu j}^b \chi_{\nu}$$

$\{\chi_{\mu}\}$ 为正交归一基组, $\{\phi_i\}$ 和 $\{\phi_j\}$ 各自是正交归一的, 但

$$\int \phi_i \phi_j d\tau = T_{ij}$$

于是, 湮灭 $S' + 1$ 自旋态后的密度矩阵 $\mathcal{Y}(\mathbf{x}' | \mathbf{x})_{aa}$ 为

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}(\mathbf{x}' | \mathbf{x})_{aa} &= 2\mathcal{Y}(\mathbf{x}' | \mathbf{x})_{aaa} - \mathcal{Y}(\mathbf{x}' | \mathbf{x})_{UHF} \\ &= 2\mathcal{Y}(\mathbf{x}' | \mathbf{x})_{aaa} - \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^a \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}') \alpha(1) \alpha(1') \\ &\quad - \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^b \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}') \beta(1) \beta(1') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}(\mathbf{x}' | \mathbf{x})_{aaa} &= M^{-1} \left[\Psi_{UHF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{p+q}) \hat{A}_{S'+1} \Psi_{UHF} \right. \\ &\quad \times (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{p+q}) d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_{p+q} \\ &= \frac{1}{2} M^{-1} \left[\int \Psi_{UHF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{p+q}) \hat{A}_{S'+1} \right. \\ &\quad \times \Psi_{UHF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{p+q}) d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_{p+q} \\ &\quad \left. + \int \hat{A}_{S'+1} \Psi_{UHF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{p+q}) \right. \\ &\quad \left. \times \Psi_{UHF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{p+q}) d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_{p+q} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M &= \int \Psi_{UHF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{p+q}) \hat{A}_{S'+1} \Psi_{UHF} \\ &\quad \times (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{p+q}) dx_1 dx_2 \cdots dx_{p+q} \\ \hat{A}_{S'+1} &= \hat{S}^2 - (S' + 1)(S' + 2) \\ &= q - 2(S' + 1) + \sum_i^a \sum_j^b \hat{P}_{ij} \end{aligned}$$

参考上题结果, 可得

$$M = q - 2(S' + 1) + \text{tr}(\mathbf{P}^a \mathbf{P}^b)$$

$$M \mathcal{Y}(\mathbf{x}' | \mathbf{x})_{aaa} = [q - 2(S' + 1)]$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[\sum_{i=1}^q \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \alpha(1') \right. \\
& \left. + \sum_{i=1}^q \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \beta(1) \beta(1') \right] \\
& - \frac{1}{2} \sum_i [\phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) + \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1)] \\
& \times T_i [\alpha(1) \alpha(1') + \beta(1) \beta(1')] \\
& - \sum_i \left[\sum_{i \neq i'} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_{i'}(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \alpha(1') \right. \\
& \left. + \sum_{i \neq i'} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_{i'}(\mathbf{r}_1) \beta(1) \beta(1') \right] T_i^2 \\
& = [q - 2(S' + 1)] \\
& \times \left[\sum_{i=1}^p \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \alpha(1') \right. \\
& \left. + \sum_{i=1}^q \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \beta(1) \beta(1') \right] \\
& - \frac{1}{2} \sum_i [\phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) + \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1)] \\
& \times T_i [\alpha(1) \alpha(1') + \beta(1) \beta(1')] \\
& - \left[\sum_i \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \alpha(1') \right. \\
& \left. + \sum_i \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \beta(1) \beta(1') \right] \sum_i T_i^2 \\
& + \sum_i [\phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \alpha(1') \\
& + \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \beta(1) \beta(1')] T_i^2
\end{aligned}$$

注意到

$$\begin{aligned}
\sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^{\alpha} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) &= \sum_{i=1}^p \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \\
\sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^{\beta} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) &= \sum_{i=1}^q \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left\{ \sum_{\mu} \sum_{\nu} [P_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta}] \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \right\} \alpha \mathbf{P} \cdot \mathbf{P}^{\beta} \\
& - \left[\sum_i \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) + \sum_i \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \right] \sum_i T_i^{\alpha} \\
& \sum_{\mu} \sum_{\nu} (\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha})_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) - \sum_i \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) T_i^{\alpha} \\
& \sum_{\mu} \sum_{\nu} (\mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta})_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) - \sum_i \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) T_i^{\beta} \\
& \sum_{\mu} \sum_{\nu} (\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta})_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) - \sum_i \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) T_i^{\alpha} \\
& \sum_{\mu} \sum_{\nu} (\mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha})_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) - \sum_i \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) T_i^{\beta}
\end{aligned}$$

上式可变成

$$\begin{aligned}
M \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1)_{\alpha\alpha} &= \{ [q - 2(S' + 1)] - \alpha \mathbf{P} \cdot \mathbf{P}^{\beta} \} \\
& \times \left[\sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^{\alpha} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \alpha(1') \right. \\
& \left. + \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^{\beta} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \beta(1) \beta(1') \right] \\
& - \frac{1}{2} \left[\sum_{\mu} \sum_{\nu} (\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} + \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha})_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \right] \\
& \times [\alpha(1) \alpha(1') + \beta(1) \beta(1')] \\
& - \sum_{\mu} \sum_{\nu} (\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha})_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \alpha(1') \\
& + \sum_{\mu} \sum_{\nu} (\mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta})_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \beta(1) \beta(1')
\end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}
\gamma(\mathbf{x}_1 | \mathbf{x}_1)_{\alpha\alpha} &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^{\alpha} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \alpha(1') \\
& + \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^{\beta} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \beta(1) \beta(1') \\
& + \frac{2}{M} \left\{ \sum_{\mu} \sum_{\nu} (\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha})_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \alpha(1') \right. \\
& \left. + \sum_{\mu} \sum_{\nu} (\mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta})_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \beta(1) \beta(1') \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} (\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} + \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha})_{\mu\nu} \\
& \times \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \alpha(1') \\
& -\frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} (\mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha} + \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta})_{\mu\nu} \\
& \times \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \beta(1) \beta(1')
\end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品，
请尊重相关知识产权！

由此即得

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_{\alpha}^2 &= \mathbf{P}^{\alpha} + 2 \left\{ \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha} - \frac{1}{2} (\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} + \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha}) \right\} / M \\
\mathbf{P}_{\beta}^2 &= \mathbf{P}^{\beta} + 2 \left\{ \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} - \frac{1}{2} (\mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha} + \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta}) \right\} / M
\end{aligned}$$

用 $M = -X$ 代入上式即为书中的 (13.2-82) 式。

13. 推导消除最低自旋激发态污染后的能量表达式 (13.2-84)。

解：根据上两题的做法，容易得到

$$\langle E \rangle_{\text{iso}} \equiv \langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{H} | \hat{\mathbf{A}}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} \rangle / \langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\mathbf{A}}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} \rangle$$

$$\langle E \rangle_{\text{iso}} = \langle E \rangle_{\text{UHF}} - Q/ZX$$

其中

$$\begin{aligned}
Q &= 2 \text{tr} \{ (\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha} + \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} - 2 \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta}) \mathbf{h} \} \\
&+ \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \{ (\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha} + \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} \\
&- 2 \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^{\alpha} + \mathbf{P}^{\beta})_{\lambda\sigma} \\
&+ (\mathbf{P}^{\alpha} - \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta})_{\lambda\mu} (\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} - \mathbf{P}^{\beta})_{\nu\sigma} \\
&- (\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha})_{\lambda\mu} \mathbf{P}_{\nu\sigma}^{\alpha} - (\mathbf{P}^{\beta} \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta})_{\lambda\mu} \mathbf{P}_{\nu\sigma}^{\beta} \\
&+ (\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{P}^{\beta})_{\lambda\mu} (\mathbf{P}^{\alpha} + \mathbf{P}^{\beta})_{\nu\sigma} \} (\mu\nu | \lambda\sigma)
\end{aligned}$$

正确到 $(c_{S'+1}/c_{S'})^2$ 级的能量期望值是

$$\langle E \rangle_{\text{iso}} = 2 \langle E \rangle_{\text{iso}} - \langle E \rangle_{\text{UHF}} / c_{S'}^2 + \left(\frac{c_{S'+1}}{c_{S'}} \right)^2 E_{S'+1}$$

其中

$$E_{S'+1} = \langle \Psi_{S'+1} | \hat{H} | \Psi_{S'+1} \rangle$$

令
则

$$E_{S'+1} = \langle E \rangle_{\text{UHF}} + \delta$$

$$\langle E \rangle_{\text{aa}} = \langle E \rangle_{\text{UHF}} - Q/X + \left(\frac{c_{S'+1}}{c_{S'}} \right)^2 \delta$$

因为 δ 是最低自旋激发态能量与 $\langle E \rangle_{\text{UHF}}$ 之差, 其值不会大, $(c_{S'+1}/c_{S'})^2 \delta$ 项可弃去, 故得

$$\langle E \rangle_{\text{aa}} = \langle E \rangle_{\text{UHF}} - Q/X$$

将 $\langle E \rangle_{\text{UHF}}$ 与 Q 用 $\mathbf{P}_{\text{aa}}^{\alpha}$, $\mathbf{P}_{\text{aa}}^{\beta}$ 表示, 就得到

$$\langle E_{\text{aa}} \rangle = [\text{tr}(\mathbf{P}_{\text{aa}}^{\alpha} + \mathbf{P}_{\text{aa}}^{\beta})\mathbf{h} + \text{tr}(\mathbf{P}_{\text{aa}}^{\alpha}\mathbf{F}^{\alpha}) + \text{tr}(\mathbf{P}_{\text{aa}}^{\beta}\mathbf{F}^{\beta})] \frac{1}{2} + Y$$

其中

$$Y = - \left\{ \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} (\mathbf{P}^{\alpha} - \mathbf{P}^{\alpha}\mathbf{P}^{\beta})_{\lambda\mu} \times (\mathbf{P}^{\alpha}\mathbf{P}^{\beta} - \mathbf{P}^{\beta})_{\nu\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) \right\} \frac{1}{X}$$

$$X = 2(S' + 1) - q + \text{tr}(\mathbf{P}^{\alpha}\mathbf{P}^{\beta})$$

显然, 上式中的第一大项相当于用上题得到的 $\mathbf{P}_{\text{aa}}^{\alpha}$ 和 $\mathbf{P}_{\text{aa}}^{\beta}$ 计算能量的结果, Y 来自更高级的校正项。

14. 证明: 闭壳层组态的 Fock 算符和开壳层组态 RHF 方法的 Fock 算符具有分子所属对称性群完全的对称性。

解: Fock 算符中的单粒子部分 (电子动能和核吸引势能) 具有分子骨架的对称性质是显然的 (参阅原书 399 页)。问题是电子之间的相互作用势能, 我们知道

$$\sum_i \phi_i^*(2)\phi_i(1) \text{ 和 } \sum_i \phi_i^*(1)\phi_i(2)$$

对于求和涉及的轨道范围内的酉变换是不变的 [参阅原书 685 页, (12.1-28) 和 (12.1-29) 式]。在闭壳层组态的 Fock 算符或开壳层组态的 RHF 方法的 Fock 算符中, 对轨道的求和遍及各占据亚层中的全部轨道。分子所属点群的对称操作的作用导致分子轨道在各自所属的亚层之内进行酉变换, 此时

$$\sum_i \phi_i^*(2)\phi_i(1) \text{ 和 } \sum_i \phi_i^*(2)\phi_i(2)$$

不变, Fock 算符中的双粒子部分也就不变. 这样, Fock 算符对于对称操作导致的酉变换是不变的, 所以它属于分子所属对称群的恒等表示, 亦即具有与分子几何构型一样的对称性质.

15. 论证: UHF 方法的 Fock 算符一般不具有分子点群完全的对称性. 在什么条件下可以有完全的对称性?

解: 根据本章 14 题的讨论可知, 若 UHF 波函数中不包括某一开壳层的全部轨道(在一般情况下如此), 则其 Fock 算符在群对称操作作用下将不能维持不变, 亦即不具有分子点群完全的对称性. 显然, 若开壳层是半充满的, 则其最高自旋多重态谱项的 UHF Fock 算符将具有分子点群完全的对称性.

16. 考察虚轨道的物理意义. 在什么条件下才可合理地取为近似的激发轨道?

解: 在自洽场方法中, 分子的占据轨道是一个电子在其它电荷产生的势场中运动的状态函数(在单粒子近似下). 而虚轨道则是一个假想的, 实际上并不存在的检验电子在体系全部电荷产生的势场中运动的状态函数. 因此, 虚轨道并不代表分子的激发轨道. 可以说一个分子的虚轨道更接近于该分子的一价负离子的激发轨道, 或者说一个分子的一价正离子的虚轨道更接近该分子的激发轨道.

17. 证明正确波函数一定满足歧点条件

$$\left[\left(\frac{\partial f_{lm}}{\partial r_{iA}} \right) / f_{lm} \right]_{r_{iA} \rightarrow 0} = -Z_A / l + 1$$

$$f_{lm} = r_{iA}^{-l} \int Y_{lm}(\Omega_A) \phi_{lm} d\Omega_A$$

验证 STO 满足这一条件, GTO 不满足这一条件.

解: Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

其中

$$\hat{H} = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right]$$

$$+ \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} Z_A Z_B \frac{1}{R_{AB}} \quad (2)$$

对于 $r_{iA} \rightarrow 0$ 的情况(其它的 r_{iB} 和 r_{ij} 都不为零), 有

$$\begin{aligned} \lim_{r_{iA} \rightarrow 0} r_{iA} \hat{H} \psi &= \lim_{r_{iA} \rightarrow 0} r_{iA} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - Z_A \frac{1}{r_{iA}} \right) \psi \\ &\equiv \hat{b}(i) \psi = 0 \end{aligned}$$

可见 ψ 是本征值为零的算符 $\hat{b}(i)$ 的本征波函数。算符

$$\hat{b}(i) = \lim_{r_{iA} \rightarrow 0} r_{iA} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - Z_A \frac{1}{r_{iA}} \right) \quad (3)$$

任何正确的波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 都可用球谐函数在 A 点的展开式表示

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} r_{iA}^l Y_{lm}(\Omega_{iA}) f_{lm}(r_{iA}) \quad (4)$$

其中 $f_{lm}(r_{iA})$ 在 $r_{iA} = 0$ 是有限的。

$$f_{lm}(r_{iA}) = r_{iA}^{-l} \int Y_{lm}(\Omega_{iA})^* \psi d\Omega_{iA} \quad (5)$$

故

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi &= \sum_{l,m} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_{iA}^2} - \frac{1}{r_{iA}} \frac{\partial}{\partial r_{iA}} + \frac{l(l+1)}{2r_{iA}^2} \right) \\ &\quad \times r_{iA}^l f_{lm}(r_{iA}) Y_{lm}(\Omega_{iA}) \\ &= \sum_{l,m} r_{iA}^l Y_{lm}(\Omega_{iA}) \\ &\quad \times \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_{iA}^2} - \frac{l+1}{r_{iA}} \frac{\partial}{\partial r_{iA}} \right] f_{lm}(r_{iA}) \quad (6) \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} r_{iA}^{-l} \int Y_{lm}(\Omega_{iA})^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi \right] d\Omega_{iA} \\ = \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_{iA}^2} - \frac{l+1}{r_{iA}} \frac{\partial}{\partial r_{iA}} \right] f_{lm}(r_{iA}) \quad (7) \end{aligned}$$

将此式代入 (3) 式, 并注意到 (6) 式, 得

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} r_{iA}^{-l} \int Y_{lm}(\Omega_{iA})^* \left[-\frac{1}{2} r_{iA} \nabla^2 - Z_A \right] \psi d\Omega_{iA} = 0 \quad (8)$$

即

$$\lim_{r_{1A} \rightarrow 0} \left[(l+1) \frac{\partial}{\partial r_{1A}} + Z_A \right] f_{lm} = 0 \quad (9)$$

可得

$$\left[\frac{\partial f_{lm}}{\partial r_{1A}} \right]_{r_{1A} \rightarrow 0} = - \frac{Z_A}{l+1} f_{lm}$$

或

$$\left[\frac{\partial \ln f_{lm}}{\partial r_{1A}} \right]_{r_{1A} \rightarrow 0} = - \frac{Z_A}{l+1}$$

歧点条件的实质是 $\left(\frac{\partial f_{lm}}{\partial r} \right)_{r \rightarrow 0} \neq 0$.

对于 STO 函数, 满足歧点条件

$$\left[\frac{\partial e^{-\zeta r}}{\partial r} \right]_{r \rightarrow 0} = -\zeta \neq 0$$

对于 GTO 函数, 不满足歧点条件.

$$\left(\frac{\partial e^{-\zeta r^n}}{\partial r} \right)_{r \rightarrow 0} = (-2\zeta r e^{-\zeta r^n})_{r \rightarrow 0} = 0$$

18. 在分子计算中用单中心函数作基组或平面波函数作基组的效果都不好, 收敛很慢, 试探讨其原因.

解: 这是因为正确的分子波函数在各原子核所在点有歧性. 平面波函数没有歧点, 单中心函数除中心所在点外也没有歧点. 用没有歧点的函数的叠加去逼近有歧点的函数, 收敛总是很慢. 这在 Fourier 展开理论中是人们熟知的.

19. 找出包含有分子积分 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 的 \mathbf{G} 矩阵的矩阵元.

解: $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ 四个符号都是同一套原子轨道 $\{\phi\}$ 的不同下标. 它们各自独立地在 $1, 2, 3, \dots, n$ 中取值 (n 为原子轨道个数).

(1) 设 $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ 四个下标都不同, 则它出现在六个 \mathbf{G} 矩阵的矩阵元中

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\sigma\lambda} P_{\sigma\lambda} [2(\underline{\mu\nu|\lambda\sigma}) - (\mu\sigma|\lambda\nu)] \quad (a)$$

$$G_{\lambda\sigma} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} [2(\underline{\lambda\sigma|\nu\mu}) - (\lambda\mu|\nu\sigma)] \quad (b)$$

$$G_{\nu\sigma} = \sum_{\mu\lambda} P_{\mu\lambda} [2(\underline{\nu\sigma|\lambda\mu}) - (\nu\mu|\lambda\sigma)] \quad (c)$$

$$G_{\nu\lambda} = \sum_{\mu\sigma} P_{\mu\sigma} [2(\underline{\nu\lambda|\sigma\mu}) - (\nu\mu|\sigma\lambda)] \quad (d)$$

$$G_{\mu\sigma} = \sum_{\nu\lambda} P_{\nu\lambda} [2(\underline{\mu\sigma|\lambda\nu}) - (\mu\nu|\lambda\sigma)] \quad (e)$$

$$G_{\mu\lambda} = \sum_{\nu\sigma} P_{\nu\sigma} [2(\underline{\mu\lambda|\sigma\nu}) - (\mu\nu|\sigma\lambda)] \quad (f)$$

(2) 四个下标中有两个相同的, 设为 $(\mu\mu|\lambda\sigma)$. 则有四个 \mathbf{G} 矩阵的矩阵元具有 $(\mu\mu|\lambda\sigma)$ 积分, 即 $G_{\mu\mu}$, $G_{\lambda\sigma}$, $G_{\mu\sigma}$ 和 $G_{\mu\lambda}$. 这是因为对于 (a), (c), (d) 三式, 只要令 $\nu = \mu$, 即得三个具有积分 $(\mu\mu|\lambda\sigma)$ 的 \mathbf{G} 矩阵的矩阵元 $G_{\mu\mu}$, $G_{\mu\sigma}$, $G_{\mu\lambda}$. 对于 (b), (e), (f) 三式, 当加和号中 ν 到 μ 时就出现积分 $(\mu\mu|\lambda\sigma)$, 这就又有三个 \mathbf{G} 矩阵的矩阵元 $G_{\lambda\sigma}$, $G_{\mu\sigma}$, $G_{\mu\lambda}$. 所以去掉重复的只剩下四个 \mathbf{G} 的矩阵元 $G_{\mu\mu}$, $G_{\mu\sigma}$, $G_{\mu\lambda}$, $G_{\lambda\sigma}$.

(3) 设积分为 $(\mu\mu|\mu\sigma)$, 则有 $G_{\mu\mu}$, $G_{\mu\sigma}$ 两个矩阵元包含此积分.

(4) 设积分为 $(\mu\mu|\mu\mu)$, 只有一个 $G_{\mu\mu}$ 包含此积分.

(5) 设积分为 $(\mu\mu|\lambda\lambda)$, 则有三个 $G_{\mu\mu}$, $G_{\mu\lambda}$, $G_{\lambda\lambda}$ 矩阵元包含此积分.

20. 由 $\mathbf{V}^{(n)'} = \mathbf{V}^{(n)} + b \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{bmatrix}$ 导出 (13.4-93) 和 (13.4-94) 式.

解: 由 (13.4-82) 式可知

$$\mathbf{V}^{(n)} = \mathbf{e}^{(n-1)\mathbf{H}} \mathbf{F}^{(n)} \mathbf{e}^{(n-1)}$$

故

$$\mathbf{F}^{(n)} = \mathbf{e}^{(n-1)} \mathbf{V}^{(n)} \mathbf{e}^{(n-1)\mathbf{H}}$$

令

$$\mathbf{c}^{(n-1)} \equiv (\mathbf{c}_g^{(n-1)} ; \mathbf{c}_s^{(n-1)})$$

设基函数的数目为 m ，占据分子轨道的数目为 m_1 ，空分子轨道的数目为 $m_2 = m - m_1$ ，则 $\mathbf{c}^{(n-1)}$ 为 $m \times m$ 方阵， $\mathbf{c}_g^{(n-1)}$ 和 $\mathbf{c}_s^{(n-1)}$ 分别为 $m \times m_1$ 和 $m \times m_2$ 的矩阵。

现在，本题已给出

$$\mathbf{V}^{(n')} = \mathbf{V}^{(n)} + b \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{pmatrix}$$

其中 \mathbf{I} 为 m_2 阶单位方阵，则应有

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{(n')} &= \mathbf{c}^{(n-1)} \mathbf{V}^{(n')} \mathbf{c}^{(n-1)H} \\ &= \mathbf{c}^{(n-1)} \mathbf{V}^{(n)} \mathbf{c}^{(n-1)H} + b \mathbf{c}^{(n-1)} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{pmatrix} \mathbf{c}^{(n-1)H} \\ &= \mathbf{F}^{(n)} + b \mathbf{c}^{(n-1)} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{pmatrix} \mathbf{c}^{(n-1)H} \end{aligned} \quad (1)$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

按照矩阵块乘法规则，可得

$$\begin{aligned} \text{上式第二项} &= b [\mathbf{c}_g^{(n-1)} ; \mathbf{c}_s^{(n-1)}] \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{c}_g^{(n-1)H} \\ \dots \\ \mathbf{c}_s^{(n-1)H} \end{bmatrix} \\ &= b [\mathbf{c}_g^{(n-1)} ; \mathbf{c}_s^{(n-1)}] \begin{bmatrix} 0 \\ \mathbf{c}_s^{(n-1)H} \end{bmatrix} \\ &= b \mathbf{c}_s^{(n-1)} \mathbf{c}_s^{(n-1)H} \end{aligned}$$

另一方面

$$\begin{aligned} \mathbf{c}^{(n-1)} \mathbf{c}^{(n-1)H} &= [\mathbf{c}_g^{(n-1)} ; \mathbf{c}_s^{(n-1)}] \begin{bmatrix} \mathbf{c}_g^{(n-1)H} \\ \dots \\ \mathbf{c}_s^{(n-1)H} \end{bmatrix} \\ &= \mathbf{c}_g^{(n-1)} \mathbf{c}_g^{(n-1)H} + \mathbf{c}_s^{(n-1)} \mathbf{c}_s^{(n-1)H} \end{aligned}$$

但是

$$\mathbf{c}^{(n-1)} \mathbf{c}^{(n-1)H} = \mathbf{I}$$

其中 \mathbf{I} 是 $m \times m$ 方阵，又知

$$\mathbf{c}_g^{(n-1)} \mathbf{c}_g^{(n-1)H} = \frac{1}{2} \mathbf{P}^{(n-0)}$$

其中 \mathbf{P} 是密度矩阵, 故第二项可写成 $b \left(\mathbf{I} - \frac{1}{2} \mathbf{P}^{(s-1)} \right)$, 所以(1)式可写成

$$\mathbf{F}^{(n)'} = \mathbf{F}^{(n)} + b \left(\mathbf{I} - \frac{1}{2} \mathbf{P}^{(s-1)} \right)$$

这就是 (13.4-93) 式。

当用非正交时, 其重叠矩阵为 \mathbf{S} , 而不是单位矩阵 \mathbf{I} , 用 Löwdin 的对称正交化方法, 将基组正交化

$$\chi_{\text{正交}} = \chi \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$$

就可以转化为正交基组问题处理。非正交基组的 Fock 矩阵 $\mathbf{F}_{\text{非正交}}$ 与正交基组的 Fock 矩阵的关系为

$$(\mathbf{S}^{\frac{1}{2}})^T \mathbf{F} \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} = \mathbf{F}_{\text{非正交}}$$

将 (13.4-93) 左乘 $(\mathbf{S}^{\frac{1}{2}})^T$ 右乘 $\mathbf{S}^{\frac{1}{2}}$, 得

$$\begin{aligned} (\mathbf{S}^{\frac{1}{2}})^T \mathbf{F}^{(n)'} \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} &= (\mathbf{S}^{\frac{1}{2}})^T \mathbf{F}^{(n)} \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \\ &+ b \left[(\mathbf{S}^{\frac{1}{2}})^T \mathbf{I} (\mathbf{S}^{\frac{1}{2}}) - \frac{1}{2} (\mathbf{S}^{\frac{1}{2}})^T \mathbf{P}^{(s-1)} \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \right] \end{aligned}$$

从而得 (13.4-94) 式

$$\mathbf{F}_{\text{非正交}}^{(n)'} = \mathbf{F}_{\text{非正交}}^{(n)} + b \left[\mathbf{S} - \frac{1}{2} (\mathbf{S}^{\frac{1}{2}})^T \mathbf{P}^{(s-1)} \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \right]$$

21. 试证明: $\{Y_{lm}\}$ 子空间的基可取为 $(2l+1)$ 个取向不同的 Y_{l0} 型函数。

解: $\{Y_{lm}\}$ 子空间是 $2l+1$ 维的, m 取 $-l, -l+1, \dots, l-1, l$ 等 $2l+1$ 个值, 就得到它的 $2l+1$ 个线性独立的基函数。但也可以在这个子空间内取另外任意 $2l+1$ 个线性独立的函数作为它的基函数。 Y_{l0} 是圆轴型函数, 它的取向由 z 轴的取向决定。设想先给定一组基函数 $\{Y_{lm}\}$, $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ 。旋转 Y_{l0} 函数到不同的空间取向, 旋转角为 $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$, 记为 $Y_{l0}^{(i)}$ ($i = 1, \dots, 2l+1$), 则根据 Wigner 的旋转矩阵公式 (参考 M. E. 洛斯著, 万乙译《角动量理论》, 上海科学技术出版

超星阅读器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

社, 第 52 页) 可以写出 $\{Y_{lm}^{(0)}\}$ 用 $\{Y_{lm}\}$ 表示的公式。在一般情况下, 这 $2l + 1$ 个 $Y_{lm}^{(0)}$ 型函数是线性独立的, 所以可以取为 $\{Y_{lm}\}$ 子空间的一组基函数。最简单的例子是由 $\{Y_{1,-1}, Y_{10}, Y_{11}\}$ 张成的子空间, 它的三个基函数可选择为沿 x, y, z 轴取向的三个

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

征矢矩阵 (非对角元 $\leq 10^{-5}$).

解: 第一轮变换

$$\mathbf{F}^{(0)} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 & 3 \\ 1 & 9 & -1 & 2 \\ 2 & -1 & 7 & 3 \\ 3 & 2 & 3 & 12 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_1^2 = F_{11}^{(0)2} + F_{22}^{(0)2} + F_{33}^{(0)2} = 3^2 + 2^2 + 3^2 = 22$$

$$\sigma_1 = \sqrt{22} = 4.69042$$

$$\mathbf{U}_1 = \begin{bmatrix} 3 \\ 2 \\ F_{13}^{(0)} - \sigma_1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3 \\ 2 \\ -1.69042 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{U}_1^T = [3, 2, -1.69042, 0]$$

$$H_1 = \frac{1}{2} \mathbf{U}_1^T \mathbf{U}_1 = \frac{1}{2} [3 \ 2 \ -1.69042 \ 0] \begin{bmatrix} 3 \\ 2 \\ -1.69042 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$= \frac{1}{2} \times 15.85752 = 7.92876$$

$$\mathbf{P}_1 = \frac{\mathbf{F}^{(0)} \mathbf{U}_1}{H_1} = \begin{bmatrix} 0.2042135 \\ 2.861787 \\ -0.987915 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$k_1 = \mathbf{U}_1^T \mathbf{P}_1 / 2H_1 = 0.504884$$

$$\mathbf{q}_1 = \mathbf{P}_1 - \mathbf{U}_1 k_1 = \begin{bmatrix} -1.3104385 \\ 1.8520193 \\ -0.13445 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{F}^{(1)} = \mathbf{F}^{(0)} - \mathbf{U}_1 \mathbf{q}_1^T - \mathbf{q}_1 \mathbf{U}_1^T$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$= \begin{bmatrix} 8.862632 & -1.9351809 & 0.18816 & 0 \\ -1.9351809 & 1.5919228 & 2.3995905 & 0 \\ 0.18816 & 2.3995905 & 6.545446 & 4.69042 \\ 0 & 0 & 4.69042 & 12 \end{bmatrix}$$

第二轮变换

$$\sigma_2^2 = F_{31}^{(1)2} + F_{32}^{(1)2} = 0.18816^2 + 2.3995905^2 = 5.7934388$$

$$\sigma_2 = 2.4069563$$

$$\mathbf{U}_2 = \begin{bmatrix} F_{31}^{(1)} \\ F_{32}^{(1)} - \sigma_2 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.1886 \\ -0.007366 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{U}_2^T = [0.1886 \quad -0.07366 \quad 0 \quad 0]$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \mathbf{U}_2^T \mathbf{U}_2 = 0.0178121$$

$$\mathbf{p}_2 = \mathbf{F}^{(1)} \mathbf{U}_2 / H_2 = \begin{bmatrix} 94.64055 \\ -21.14756 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$k_2 = \mathbf{U}_2^T \mathbf{p}_2 / 2H_2 = 505.41432$$

$$\mathbf{q}_2 = \mathbf{p}_2 - \mathbf{U}_2 k_2 = \begin{bmatrix} -0.6805898 \\ -17.424678 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{F}^{(2)} = \mathbf{F}^{(1)} - \mathbf{U}_2 \mathbf{q}_2^T - \mathbf{q}_2 \mathbf{U}_2^T$$

$$= \begin{bmatrix} 9.1193504 & -1.35613 & 0 & 0 \\ -1.35613 & 1.335223 & 2.414323 & 0 \\ 0 & 2.414323 & 6.545446 & 4.69042 \\ 0 & 0 & 4.69042 & 12 \end{bmatrix}$$

这已经是三对角化了。

再用 QL 法可算得本征值和本征矢如下：

本征值	-0.070675	4.898593	9.360786	14.811296
本征矢	0.958038	-0.120934	-0.036099	-0.257362
	-0.091386	-0.39566	0.871020	-0.276440
	0.211629	-0.76896	-0.425247	-0.358397
	-0.170368	-0.487369	-0.067448	-0.853775

24. 设求解 Hartree-Fock-Roothaan 方程已得出本征值和本征矢。如何确定其所属不可约表示？试以 NH_3 为例子说明之。

解：用限制性 H-F-R 方法计算得到的分子轨道应是分子所属对称性群的不可约表示的基。一组简并轨道的能级值应相同。根据各分子轨道在对称操作作用时的变换性质可以确定它们所属的不可约表示。通常只要求出与该分子轨道联系的分子所属点群的生成元的特征标就足以辨认出它属于哪个不可约表示了。对于 NH_3 分子，本征值和本征矢如原书 785 页所示， NH_3 分子属于 C_{3v} 群，共有三个不可约表示 a_1 , a_2 和 e 。我们用 C_{3v} 群生成元 C_3 和 σ_v 作用于 $1a_1$, $2a_1$, $3a_1$ 和 $4a_1$ 四个本征矢，其结果各自仍为 $1a_1$, $2a_1$, $3a_1$ 和 $4a_1$ ，故这四个本征矢都属于不可约表示 a_1 。将 C_3 和 σ_v 作用于 $1e$ 的两个本征矢，其结果是作用后的两个矢都分别是 $1e$ 的两个本征矢的线性组合，故 $1e$ 的两个本征矢属于不可约表示 e 。对于 $2e$ 本征矢也一样。

25. 计算 $\text{C}_6\text{H}_6(D_{6h})$ 和 $\text{MnO}_4^-(T_d)$ 取最小基组时非零独立分子积分的数目。

解： C_6H_6 有 36 个基函数 $\{\phi_i\}$ ，其特征标如下页表所示。

求非零独立单电子积分的数目

对 $\{\phi_i\}$ 进行不可约表示的分解，其展开系数为

$$n_{A_{1g}} = n_{B_{1g}} = n_{E_{1g}} = n_{E_{2g}} = n_{A_{1u}} = n_{B_{1u}} = 1$$

$$n_{A_{1g}} = n_{B_{1u}} = 4$$

$$n_{E_{1g}} = n_{E_{1u}} = 5$$

$$n_{B_{1g}} = n_{A_{1u}} = 0$$

所以 36 个 $\{\phi_i\}$ 基函数被分解为下列不可约表示的子空间

	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_6$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
H												
6个 $1s$	6	0	0	0	2	0	0	0	0	6	0	2
C												
6个 $1s$	6	0	0	0	2	0	0	0	0	6	0	2
6个 $2s$	6	0	0	0	2	0	0	0	0	6	0	2
6个 $2p_x$	6	0	0	0	2	0	0	0	0	6	0	2
6个 $2p_y$	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	6	0	-2
6个 $2p_z$	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2
$\chi(R)$	36	0	0	0	4	0	0	0	0	24	0	8
$\chi(R')$	36	0	0	36	36	36	36	0	0	36	36	36

$$\{\psi_i\} = A_{2u} \oplus B_{2g} \oplus E_{1g} \oplus E_{2u} \oplus 4A_{1g} \oplus A_{2g} \\ \oplus 5E_{2g} \oplus 4B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus 5E_{1u}$$

所以非零独立单电子积分的数目为

$$\Sigma_1 = \frac{1}{2} [1 \times 2 + 1 \times 2 + 1 \times 2 + 1 \times 2 + 4 \times 5 \\ + 1 \times 2 + 5 \times 6 + 4 \times 5 + 1 \times 2 + 5 \times 6] \\ = 56 \text{ 个}$$

求非零独立双电子积分的数目

36个 $\{\psi_i\}$ 对称积的特征标为

$$\chi(R)_{\text{对称}} = \frac{1}{2} [\chi(R)^2 + \chi(R^2)]$$

分解成不可约表示的系数为

$$n_{A_{1g}} = 56, \quad n_{A_{2g}} = 28, \quad n_{E_{1g}} = 12, \quad n_{E_{2g}} = 18, \\ n_{E_{1u}} = 30, \quad n_{E_{2u}} = 84, \quad n_{A_{1u}} = 12, \quad n_{A_{2u}} = 18, \\ n_{B_{1u}} = 44, \quad n_{B_{2u}} = 34, \quad n_{E_{1u}} = 78, \quad n_{E_{2u}} = 30$$

所以非零独立双电子积分的数目为

$$\Sigma_2 = \frac{1}{2} (56 \times 57 + 28 \times 29 + 12 \times 13 + 18 \times 19 \\ + 30 \times 31 + 84 \times 85 + 12 \times 13 + 18 \times 19)$$

$$+ 44 \times 45 + 34 \times 35 + 78 \times 79 + 30 \times 31) \\ = 11666 \text{ 个}$$

MnO_4^- 的 35 个基函数可约化成不可约表示的基, 如下表所示.

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6\sigma_d$
Mn					
$1s \ A_1$	1	1	1	1	1
$2s \ A_1$	1	1	1	1	1
$3s \ A_1$	1	1	1	1	1
$4s \ A_1$	1	1	1	1	1
d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$ } E	2	-1	2	0	0
$2p_x$ $2p_y$ $2p_z$ } T_2	3	0	-1	-1	1
d_{xy} d_{xz} d_{yz} } T_2	3	0	-1	-1	1
$3p_x$ $3p_y$ $3p_z$ } T_2	3	0	-1	-1	1
4个O					
4个 $1s'$ { A_1 T_2 }	1 3	1 0	1 -1	1 -1	1 1
4个 $2s'$ { A_1 T_2 }	1 3	1 0	1 -1	1 -1	1 1
4个 $2p_{\sigma}'$ { A_1 T_2 }	1 3	1 0	1 -1	1 -1	1 1
8个 $2p_{\pi}'$ { E T_1 T_2 }	2 3 3	-1 0 0	2 -1 -1	0 1 -1	0 -1 -1
$\chi(R)$	35	5	3	1	13
$\chi(R^2)$	35	5	35	3	35

由此表可知

$$n_{A_1} = 7, \quad n_E = 2, \quad n_{T_1} = 1, \quad n_{T_2} = 7$$

故非零独立单电子积分的数目为

$$\Sigma_1 = \frac{1}{2} (7 \times 8 + 2 \times 3 + 1 \times 2 + 7 \times 8) = 60 \text{ 个}$$

将对称积特征标分解,得

$$n_{A_1} = 60, \quad n_{A_2} = 8, \quad n_E = 53, \quad n_{T_1} = 51, \quad n_{T_2} = 101$$

所以非零独立双电子积分的数目为

$$\begin{aligned} \Sigma_2 &= \frac{1}{2} (60 \times 61 + 8 \times 9 + 53 \times 54 \\ &\quad + 51 \times 52 + 101 \times 102) \\ &= 9774 \text{ 个} \end{aligned}$$

26. 设 NH_3 分子中各原子的坐标按图 13.5-2 确定, 请作出对称操作表并找出与 $(63|21)$, $(64|63)$, $(72|62)$, $(74|66)$, $(81|76)$ 等值的积分。

解: NH_3 分子属 C_{3v} 群, 设 N 原子和三个 H 原子轨道的编号为

$$\begin{array}{cccccccc} 1s & 2s & 2p_x & 2p_y & 2p_z & 1s_a & 1s_b & 1s_c \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \end{array}$$

八个轨道在 C_{3v} 的对称操作下的变换如下表所示¹⁾

	1	2	3	4	5	6	7	8
E	1	2	3	4	5	6	7	8
C_3	1	2	4	5	3	7	8	6
C_3^2	1	2	5	3	4	8	6	7
σ_1	1	2	4	3	5	7	6	8
σ_2	1	2	3	5	4	6	8	7
σ_3	1	2	5	4	3	8	7	6

根据变换表就可以得到下列等值分子积分表, 表中每一行内

1) 为简明计, 此表是基于这样的坐标系, 三个 H 原子分别在 x , y , z 轴上; N 原子在三个 H 原子所成平面的上方并保持三个 N—H 键长相等处。

的分子积分值彼此相等。

	C_3	C_2	σ_1	σ_2	σ_3
(63 21)	(74 21)	(85 21)	(74 21)	(63 21)	(85 21)
(64 63)	(57 74)	(83 85)	(37 74)	(65 63)	(84 85)
(72 62)	(82 72)	(62 82)	(62 72)	(82 62)	(72 82)
(74 66)	(85 77)	(63 88)	(63 77)	(85 66)	(74 88)
(81 76)	(61 87)	(71 68)	(81 67)	(71 86)	(61 78)

27. NH_3 的基态组态为 $(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(1e)^4$ 。要求出一组定域轨道,其中三个 N—H 键是等价的,另有一个内层轨道和一个孤对电子。

(1) 按 E-R 定域标准写出要求解的方程组。

(2) 写出用迭代方法求解的公式。

(3) 作出 N 原子的不等性 sp^3 杂化轨道。试讨论它和定域轨道的联系。

解: (1) 设五个定域轨道为

$$u_1 = c_{11}\phi_1(1a_1) + c_{21}\phi_2(2a_1) + c_{31}\phi_3(e^{(1)}) + c_{41}\phi_4(e^{(2)}) + c_{51}\phi_5(3a_1)$$

$$u_2 = c_{12}\phi_1(1a_1) + c_{22}\phi_2(2a_1) + c_{32}\phi_3(e^{(1)}) + c_{42}\phi_4(e^{(2)}) + c_{52}\phi_5(3a_1)$$

$$u_3 = c_{13}\phi_1(1a_1) + c_{23}\phi_2(2a_1) + c_{33}\phi_3(e^{(1)}) + c_{43}\phi_4(e^{(2)}) + c_{53}\phi_5(3a_1)$$

$$u_4 = c_{14}\phi_1(1a_1) + c_{24}\phi_2(2a_1) + c_{34}\phi_3(e^{(1)}) + c_{44}\phi_4(e^{(2)}) + c_{54}\phi_5(3a_1)$$

$$u_5 = c_{15}\phi_1(1a_1) + c_{25}\phi_2(2a_1) + c_{35}\phi_3(e^{(1)}) + c_{45}\phi_4(e^{(2)}) + c_{55}\phi_5(3a_1)$$

使这套波函数满足以下条件:

正交化: $\langle u_i | u_j \rangle = 0, i < j, i, j = 1, 2, 3, 4, 5$ 。共有十个方程。

归一化: $\langle u_i | u_i \rangle = 1, i = 1, 2, 3, 4, 5$ 。共有五个方程。

定域化: $\langle u_j u_i | u_i u_j \rangle = \langle u_i u_j | u_i u_j \rangle$, $i < j$, $i, j = 1, 2, 3, 4, 5$. 共有十个方程.

总共有 25 个方程, 可解出 25 个系数 c_{ij}

(2) 在五个 $\{\phi_i\}$ 中任意挑选两个轨道, 例如, 一对 $\phi_1(1a_1)$ 和 $\phi_2(2a_1)$, 由公式 (13.6-22)~(13.6-30) 可算得

$$A_{12} \equiv \langle \phi_1 \phi_2 | \phi_1 \phi_2 \rangle - \frac{1}{4} \langle \phi_1^2 - \phi_2^2 | \phi_1^2 - \phi_2^2 \rangle$$

$$B_{12} \equiv \langle \phi_1^2 - \phi_2^2 | \phi_1 \phi_2 \rangle$$

$$\cos 4\alpha_0 = - \frac{A_{12}}{(A_{12}^2 + B_{12}^2)^{\frac{1}{2}}}$$

于是可求得满足条件 $\sin 4\alpha_0 = 4 \cos \alpha_0 \sin \alpha_0 (\cos^2 \alpha_0 - \sin^2 \alpha_0)$ 的一对 $(\sin \alpha_0, \cos \alpha_0)$, 即

$$\begin{cases} \cos \alpha_0 = \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ 1 \pm \left[\frac{1}{2} (1 + \cos 4\alpha_0) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}} \\ \sin \alpha_0 = \sqrt{1 - \cos^2 \alpha_0} \end{cases}$$

从而得最大的

$$D_{\text{max}}^{(1)}(u_1, u_2) = D(\phi_1, \phi_2) + A_{12} + (A_{12}^2 + B_{12}^2)^{\frac{1}{2}}$$

相应的 (ϕ_1, ϕ_2) 与 (u_1, u_2) 两对波函数之间的变换为

$$\begin{cases} u_1^{(1)} = \phi_1 \cos \alpha_0 + \phi_2 \sin \alpha_0 \\ u_2^{(1)} = -\phi_1 \sin \alpha_0 + \phi_2 \cos \alpha_0 \end{cases}$$

这个变换矩阵为

$$\mathbf{T}^{(1)} = \begin{bmatrix} \cos \alpha_0 & \sin \alpha_0 & 0 & 0 & 0 \\ -\sin \alpha_0 & \cos \alpha_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

继续任意挑两个 ϕ , 如 (ϕ_1, ϕ_3) , 重复上述步骤, 以求得更大的 D . 将全部 (ϕ_1, ϕ_4) , (ϕ_1, ϕ_5) , (ϕ_2, ϕ_3) , (ϕ_2, ϕ_4) , (ϕ_2, ϕ_5) , (ϕ_3, ϕ_4) , (ϕ_3, ϕ_5) , (ϕ_4, ϕ_5) 处理完一遍后, 再作第二遍逐对变换, 直到 D 的增量都小于某一数值为止. 将变换过程的矩阵乘起

正则分子轨道系数矩阵

CMO \ AO	$1a_1$	$2a_1$	e_y	e_x	$3a_1$
N_{1z}	1.00036	-0.0498	0.0000	0.0000	-0.0181
N_{2z}	0.0182	0.6436	0.0000	0.0000	-0.4386
N_{2y}	2.7904×10^{-3}	0.1444	0.0000	0.0000	0.9041
N_{2x}	0.0000	0.0000	0.0000	0.6335	0.0000
N_{2y}	0.0000	0.0000	0.6335	0.0000	0.0000
$H_{1z}^{(1)}$	-2.332×10^{-3}	0.1809	0.4959	0.0000	0.1096
$H_{1z}^{(2)}$	-2.332×10^{-3}	0.1809	-0.2479	0.4294	0.1096
$H_{1z}^{(3)}$	-2.332×10^{-3}	0.1809	-0.2479	-0.4294	0.1096

CMO-LMO 变换矩阵

CMO \ LMO	N_H	σ_{NH}	$\sigma_{NH''}$	$\sigma_{NH''''}$	l_{eN}
$1a_1$	0.9926	0.0548	0.0548	0.0548	0.0756
$2a_1$	-0.1141	0.5437	0.5437	0.5437	0.31675
e_y	0.0000	0.8166	-0.4082	-0.4082	0.0000
e_x	0.0000	0.0000	0.7072	-0.7072	0.0000
$3a_1$	-0.0411	-0.1865	-0.1865	-0.1865	0.9455

AO-LMO 变换矩阵

AO \ LMO	N_H	σ_{NH}	$\sigma_{NH''}$	$\sigma_{NH''''}$	l_{eN}
N_{1z}	0.9979	0.0244	0.0244	0.0244	0.0769
N_{2z}	-0.0734	0.2691	0.2691	0.2691	-0.6199
N_{2y}	0.0235	-0.0900	-0.0900	-0.0900	-0.8089
N_{2x}	0.0000	0.0000	0.4479	-0.4479	0.0000
N_{2y}	0.0000	0.5172	-0.2586	-0.2586	0.0000
$H_{1z}^{(1)}$	-0.0185	0.0838	-0.0838	-0.0838	-0.0465
$H_{1z}^{(2)}$	-0.0185	-0.0838	0.0838	-0.0838	-0.0465
$H_{1z}^{(3)}$	-0.0185	-0.0838	-0.0838	0.5236	-0.0465

来, 即得正则分子轨道 (CMO) 到定域分子轨道 (LMO) 的变换矩阵。

上页表是 NH_3 轨道定域化的具体计算结果, 坐标取法是, z 轴垂直纸面向上, $\text{H}^{(1)}, \text{H}^{(2)}, \text{H}^{(3)}$ 所成平面平行于 $x-y$ 平面并在其上面 $\text{H}^{(1)}$ 在 $y-z$ 平面上。

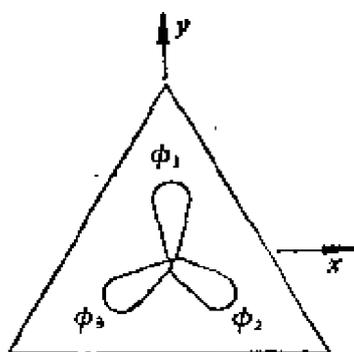
(3) NH_3 的杂化轨道

NH_3 分子具有 C_{3v} 群的对称性, 其表示矩阵如下表所示。

	E	C_3	C_3^2	σ'	σ''	σ'''
E	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	-1

设三个等性杂化轨道为 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 , 一个孤对电子轨道为 ϕ_4 。

下面用投影算符从 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ 造出 C_{3v} 群的不可约表示基函数(已归一化)。



$$|2a_1\rangle = \hat{P}^{A_1} \phi_1$$

$$= \frac{1}{6} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$$

$$|e_x\rangle = \hat{P}_{11}^E \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3)$$

$$|e_y\rangle = \hat{P}_{22}^E \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$$

$$|3a_1\rangle = \hat{P}^{A_1} \phi_4 = \phi_4$$

令

$$|e_x\rangle \sim p_x, \quad |e_y\rangle \sim p_y$$

$$|2a_1\rangle \sim (\sqrt{1-\alpha} s + \sqrt{\alpha} p_z)$$

$$|3a_1\rangle \sim (\sqrt{\alpha} s - \sqrt{1-\alpha} p_z)$$

得

$$\begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ \sqrt{1-\alpha} s + \sqrt{\alpha} p_z \\ \sqrt{\alpha} s - \sqrt{1-\alpha} p_z \end{bmatrix}$$

因变换矩阵是酉阵,故得

$$\begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ \sqrt{1-\alpha} s + \sqrt{\alpha} p_z \\ \sqrt{\alpha} s - \sqrt{1-\alpha} p_z \end{bmatrix}$$

所以杂化轨道 $\phi_1 \sim \phi_4$ 为

$$\begin{cases} \phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{1-\alpha} s + \sqrt{2} p_y + \sqrt{\alpha} p_z) \\ \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{1-\alpha} s + \sqrt{\frac{3}{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y + \sqrt{\alpha} p_z \right) \\ \phi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{1-\alpha} s - \sqrt{\frac{3}{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y + \sqrt{\alpha} p_z \right) \\ \phi_4 = \sqrt{\alpha} s - \sqrt{1-\alpha} p_z \end{cases}$$

其中 α 由实验可知, $\alpha = 0.226$, 代入上式得到的四个杂化轨道的具体组成为

$$\begin{cases} \phi_1 = 0.5079s + 0.8165p_y + 0.2745p_x \\ \phi_2 = 0.5079s + 0.7071p_x - 0.4082p_y + 0.2745p_x \\ \phi_3 = 0.5079s - 0.7071p_x - 0.4082p_y + 0.2745p_x \\ \phi_4 = 0.4754s - 0.8788p_x \end{cases}$$

比较上面得到的定域轨道和杂化轨道，可以看出它们在组成和空间分布方面有明显的联系。

28. 氧的 STO 指数为 $\zeta(1s) = 7.70$, $\zeta(2s) = 2.275$ 。请用 Schmidt 方法, Löwdin 方法使之正交化。并用 E-R 方法使之定域。求出四种情况下的交换能和 Coulomb 能的值。比较各自定域的情况。

解: 归一化 STO 轨道为

$$\begin{cases} \phi_1^0(1s) = [\zeta_1^3/\pi]^{1/2} e^{-\zeta_1 r} & (\zeta_1 = 7.70) \\ \phi_2^0(2s) = [\zeta_2^3/3\pi]^{1/2} r e^{-\zeta_2 r} & (\zeta_2 = 2.275) \end{cases}$$

Schmidt 正交化

设正交化的轨道为 ϕ_1^{0c} 和 ϕ_2^{0c}

令

$$\phi_1^{0c} \equiv \phi_1^0(1s) \equiv \phi_1^c, \quad \phi_2^0(2s) \equiv \phi_2^c$$

则与 ϕ_1^c 正交的 $\phi_2^{0c'}$ 为

$$\phi_2^{0c'} = \phi_2^c - \langle \phi_2^c | \phi_1^c \rangle \phi_1^c = \phi_2^c - \langle \phi_2^c | \phi_1^c \rangle \phi_1^c = \phi_2^c - S_{21} \phi_1^c$$

式中重叠积分

$$S_{21} = S_{12} = \int \phi_1^c \phi_2^c d\tau$$

$\phi_2^{0c'}$ 的归一化如下:

$$\begin{aligned} \langle \phi_2^{0c'} | \phi_2^{0c'} \rangle &= \int (\phi_2^c - S_{21} \phi_1^c)^2 d\tau \\ &= \int \phi_2^{c2} d\tau + S_{21}^2 \int \phi_1^{c2} d\tau - 2S_{21} \int \phi_1^c \phi_2^c d\tau \\ &= 1 + S_{21}^2 - 2S_{21}^2 \\ &= (1 - S_{21}^2) \end{aligned}$$

所以归一化后的

$$\phi_2^c = \frac{1}{\sqrt{1 - S_{21}^2}} \phi_1^c$$

故 Schmidt 正交归一化的轨道为

$$\begin{cases} \phi_1^c = \phi_1^i \\ \phi_2^c = \frac{1}{\sqrt{1 - S_{21}^2}} (\phi_2^i - S_{21}\phi_1^i) \\ = -0.24008\phi_1^i + 1.02842\phi_2^i \end{cases}$$

超星浏览器提醒您：
使用本软件时，
请尊重相关知识产权！

Löwdin 正变化

设 ϕ_1^i 和 ϕ_2^i 间的重叠矩阵为

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{21} & 1 \end{bmatrix}$$

为了获得对称的 $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ ，要作下列变换。设使 \mathbf{S}^{-1} 对角化的变换为 \mathbf{V} ，则

$$\mathbf{B} = \mathbf{V}^H(\mathbf{S}^{-1})\mathbf{V}$$

于是

$$\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{V}(\mathbf{B}^{\frac{1}{2}})\mathbf{V}^H$$

这个等式可验证如下：

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^{-1} &= \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{V}(\mathbf{B}^{\frac{1}{2}})\mathbf{V}^H\mathbf{V}(\mathbf{B}^{\frac{1}{2}})\mathbf{V}^H \\ &= \mathbf{V}\mathbf{B}\mathbf{V}^H = \mathbf{V}\mathbf{V}^H\mathbf{S}^{-1}\mathbf{V}\mathbf{V}^H = \mathbf{S}^{-1} \end{aligned}$$

容易求得 \mathbf{S} 矩阵的逆矩阵

$$\mathbf{S}^{-1} = \frac{1}{1 - S_{12}^2} \begin{bmatrix} 1 & -S_{12} \\ -S_{12} & 1 \end{bmatrix}$$

现在再求 \mathbf{V} (参看原书 49 页)

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix}$$

其中 θ 满足下式

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{-2S_{12}}{1 - 1} \frac{1}{1 - S_{12}^2} = \infty$$

故

$$\theta = 45^\circ$$

所以

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

于是

$$\mathbf{B} = \mathbf{V}^H \mathbf{S}^{-1} \mathbf{V}$$

$$\begin{aligned} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{1-S_{12}^2} & -\frac{S_{12}}{1-S_{12}^2} \\ -\frac{S_{12}}{1-S_{12}^2} & \frac{1}{1-S_{12}^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{2(1-S_{12}^2)} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -S_{12} \\ -S_{12} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \frac{1}{1-S_{12}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{1+S_{12}} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

故

$$\mathbf{B}^{\frac{1}{2}} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{1-S_{12}}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{1+S_{12}}} \end{bmatrix}$$

从而

$$\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{V}(\mathbf{B}^{\frac{1}{2}})\mathbf{V}^H$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{1-S_{12}}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{1+S_{12}}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \\ &\equiv \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{bmatrix} \end{aligned}$$

超星阅读器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

其中

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1-S_{12}}} + \frac{1}{\sqrt{1+S_{12}}} \right) = 1.02129 \\ \beta = \frac{1}{2} \left(\frac{-1}{\sqrt{1-S_{12}}} + \frac{1}{\sqrt{1+S_{12}}} \right) = -0.12088 \end{cases}$$

显然, $S^{-\frac{1}{2}} = (S^{-\frac{1}{2}})^T$, 故 Löwdin 对称正交化轨道为

$$\begin{cases} \phi_1^L = \alpha\phi_1^S + \beta\phi_2^S = 1.0219\phi_1^S - 0.12088\phi_2^S \\ \phi_2^L = \beta\phi_1^S + \alpha\phi_2^S = -0.12088\phi_1^S + 1.02129\phi_2^S \end{cases}$$

定域化

由 (13.6-28) 式可求得由 Slater 轨道定域化的轨道为

$$u_1 = \cos\alpha_0\phi_1^S + \sin\alpha_0\phi_2^S = 1.02248\phi_1^S - 0.13142\phi_2^S$$

$$u_2 = -\sin\alpha_0\phi_1^S + \cos\alpha_0\phi_2^S = -0.110322\phi_1^S + 1.01998\phi_2^S$$

交换能

利用单中心积分可以算出:

Slater 轨道交换能为

$$\langle \phi_1^S \phi_2^S | \phi_2^S \phi_1^S \rangle = 0.1246 \text{ a.u.} = 3.39 \text{ eV}$$

Schmidt 轨道交换能为

$$\langle \phi_1^S \phi_2^S | \phi_1^S \phi_2^S \rangle = 0.0703 \text{ a.u.} = 1.91 \text{ eV}$$

Löwdin 轨道交换能为

$$\langle \phi_1^L \phi_2^L | \phi_2^L \phi_1^L \rangle = 0.0141 \text{ a.u.} = 0.384 \text{ eV}$$

由 Slater 轨道定域化的轨道交换能为

$$\langle u_1 u_2 | u_2 u_1 \rangle = 0.0138 \text{ a.u.} = 0.376 \text{ eV}$$

由此可见, 定域化轨道比非定域化 Slater 轨道的交换能约小五倍。Löwdin 正交化轨道交换能已接近定域化的交换能。

同样, 也可以算出各种轨道的 Coulomb 能。这里不再详述。

第十四章 电子相关问题

1. 概述电子相关作用的起因及目前对稳态体系电子相关作用的几种主要处理方法。

解：通常说的电子相关作用是指电子间通过 Pauli 排斥和 Coulomb 排斥产生的相关作用对于 Hartree-Fock 模型的偏离，它反映出这一模型的缺陷。这种缺陷表现为两种情况。一种情况是单粒子图象不是一种好的近似，例如，对于最高占据轨道和最低空轨道接近于简并的体系。对于这种体系，电子在最高占据轨道和最低空轨道上以可以相比拟的几率出现，把电子指定给其中的一个轨道而空出另一个是不合理的，一定会导致较大的误差。这种情况下的电子相关作用称为非动态相关。另一种情况是 Hartree-Fock 模型基本上是好的近似，但它只考虑了电子之间的时间平均相互作用，实际上，当一个电子存在于空间某一点时，其它电子由于 Coulomb 排斥必然以较小的几率出现在该点的周围。Hartree-Fock 模型没有考虑这个因素也导致相关误差，这称为动态相关作用。这两种相关作用有不同的特点，但不能截然区分，本质上它们是相同的；从数学上说，都是由于 Hartree-Fock 空间只是组态空间中的一个子空间，是不完备的。

目前对稳态体系电子相关作用的处理方法可分为两大类。一类是基于变分原理，例如，多组态自洽场方法、组态相互作用方法及其各种简化方案(电子对相关理论、独立电子对近似、偶合电子对近似等)。另一类是基于微扰理论的方法，其中以 Brueckner-Goldstone 的多体微扰理论最得好评。

2. 推导 MCSCF 方程中 Fock 矩阵元用分子积分表示的式子。

解：设 $\Psi = \sum_i C_i \Phi_i$ ， Φ_i 为自旋对称性匹配的组态函数，则

能量期望值为

$$W \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_i \sum_j c_i c_j \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$$

按计算行列式函数矩阵元的 Slater 规则, 不难将 $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$ 表达为分子积分的函数, 在固定 $\{c_i\}$ 的条件下, 对分子轨道组成系数 $\{c_{pi}\}$ 变分, 即可写出 Fock 算符用分子积分表示的式子。详细式子可参考 W. I. Salmon and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **57**, 2776 (特别是 2781) (1972)。

3. 简述 CI 方法的原理, 从数学和物理两方面分析它收敛特别慢的原因。

解: CI 方法就是在组态空间中的线性变分法, 它收敛特别慢的原因, 从数学上说是因为波函数在 $r_{12} \rightarrow 0$ 时存在歧点(静电作用在 $r_{12} \rightarrow 0$ 时趋于无限大, 故波函数在 $r_{12} \rightarrow 0$ 时须满足一定条件)。对于存在歧点的函数, 用连续函数展开收敛是很慢的, 正如 δ 型函数的 Fourier 展开收敛很慢一样。从物理图象考虑, 在 CI 方法中, 组态函数是按对于基态组态函数的激发等级来分类的, 随着激发程度的增加, 组态函数的数目增加极快。但部分高级激发组态函数对相关能的贡献实际上来自低级激发组态函数的乘积。这一部分贡献可以扩展到较高级的激发组态函数中。要得到这部分对相关能的贡献就要包括所有高级激发组态函数。这样展开式很长, 也就是收敛极慢了。

4. 简述 CI 计算的步骤, 主要困难及其优缺点。

解: CI 计算主要包括以下步骤:

(1) 确定分子几何构型, 选择基函数组, 计算分子积分和造出分子轨道基组。

(2) 造出组态函数空间的基矢, 即选择对相关能有较重要贡献的组态函数。

(3) 造出 Hamilton 矩阵

(4) 把 Hamilton 矩阵对角化, 并计算近似的自然轨道等。

CI 计算的主要困难在于它收敛很慢, 为了提高效率, 必须仔

细选择对相关能有较重要贡献的组态函数而舍弃其余部分。对于非完全的 CI 计算，某一形式的组态函数对相关能的贡献是与分子轨道基组的选择有关的。进行这两项工作，目前尚无严格确定的方法可循，在相当大的程度上靠物理直觉和计算经验。CI 方法的主要缺点就是收敛慢。它的主要优点是原理简单可靠，计算得到的能量值有上界性质。对于完全的（或完全类的）CI 计算，结果还具有对于分子轨道基组的线性变换不变的性质。由于它的结果可靠，常用于校核其它方法的结果。

5. 以 H_2 和 He_2 体系为例，说明价键理论与 MCSCF（或 SCF-CI）方法的联系与差异。

解：为了简单起见，只考虑价轨道。 H_2 体系有两个空间轨道，可以组合成四个自旋轨道。暂不管空间轨道的形式，以 ϕ_1, ϕ_2 标志之。两个电子放在四个自旋轨道中，共有 $4!/2!2! = 6$ 种方式，可组成六个组态函数如下：

$$\begin{aligned} D_1 &= |\phi_1\alpha\phi_2\beta| & D_2 &= |\phi_1\beta\phi_2\alpha| \\ D_3 &= |\phi_1\alpha\phi_2\beta| & D_4 &= |\phi_2\alpha\phi_1\beta| \\ D_5 &= |\phi_1\alpha\phi_2\alpha| & D_6 &= |\phi_1\beta\phi_2\beta| \end{aligned}$$

可以组合出 \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 的本征函数如下：

$$\begin{aligned} \Phi_1(0, 0) &= N_1(D_1 - D_2) \\ \Phi_2(0, 0) &= D_3 \\ \Phi_3(0, 0) &= D_4 \\ \Phi_4(1, 0) &= N_1(D_5 + D_6) \\ \Phi_5(1, 1) &= D_5 \\ \Phi_6(1, 1) &= D_6 \end{aligned}$$

上式中括号内数字为 \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 的本征值， N_1 为归一化系数。假定考虑基态 ${}^1\Sigma_g^+$ ，按组态相互作用方法，波函数为

$$\Psi({}^1\Sigma_g^+) = c_1\Phi_1(0, 0) + c_2\Phi_2(0, 0) + c_3\Phi_3(0, 0)$$

由变分计算可求得 c_1, c_2, c_3 。现在考虑 ϕ_1, ϕ_2 的形式。若令 $\phi_1 = a$ 为原子 A 的 $1s$ 轨道， $\phi_2 = b$ 为原子 B 的 $1s$ 轨道，则具体计

算表明, $c_1 \approx 1$, c_2, c_3 很小, 若将 c_2, c_3 忽略不计, 则

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{AO}}(^1\Sigma_g^+) &\approx c_1\Phi_1(0, 0) \\ &= N_1(D_1 - D_2) \\ &= N_1[a(1)b(2) + b(1)a(2)] \\ &\quad \times [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}\end{aligned}$$

这正好是 Heitler-London 所用的价键函数。若令 ϕ_1 和 ϕ_2 分别为 H_2 分子的成键轨道和反键轨道, 则具体计算表明, $c_2 \approx 1$, c_1, c_3 很小。若忽略 c_1, c_3 , 则

$$\Psi_{\text{MO}}(^1\Sigma_g^+) \approx c_2\Phi_2 = D_3$$

容易看出, 上式中的函数 $\Psi_{\text{MO}}(^1\Sigma_g^+)$ 正好是 H_2 的自洽场波函数。由此可见, 从 CI 计算的观点考虑, 价键理论与分子轨道理论之不同, 只在于选取的组成组态函数的轨道不同和选取的组态函数不同。如果我们作完全的 CI 计算, 则不论从价键理论或分子轨道理论出发, 结果一样。但如果我们不作完全的 CI 计算, 结果将有所不同。价键理论取原子轨道作为轨道空间的基矢, 组态函数的组合系数比较分散。SCF-CI 方法取 SCF-MO 为轨道空间的基矢, SCF 组态的系数接近于 1, 其余组态的系数很小。若只取一个组态函数为近似波函数, 则 SCF 的结果将是最好的, 但它完全不包括相关能的贡献, 在体系基态能级与低激发态能级很接近的情况下, SCF 方法不能给出合理的结果, 而价键法却能给出至少定性正确的结果。

对于 He_2 , 四个电子放在四个自旋轨道上, 只能构成一个组态函数, 价键理论与分子轨道理论处理完全一样。 He_2 是不能稳定存在的分子。从价键理论看, 是因为两个 He 原子没有价轨道可以化合了。从分子轨道理论看, 是因为成键和反键轨道都填充了两个电子, 净成键作用等于零。

6. 叙述 Hartree-Fock 轨道、自然轨道和 Brueckner 轨道的定义和关系, 一个好的相关轨道应该满足什么条件?

解: Hartree-Fock 轨道是自洽场轨道, 对于闭壳层分子, SCF

轨道是好的近似，SCF 组态的系数接近于 1，根据 Brillouin 定理，单激发组态对 SCF 组态的 Hamilton 矩阵元等于零，对于相关能没有贡献，作 CI 计算时不必考虑，这是它的优点。但 SCF 虚轨道一般分布过于分散，不能有效地起相关轨道的作用。自然轨道是能使一级密度矩阵对角化的轨道，或者说是一级密度算符的本征函数。在作 CI 计算时，理论上用自然轨道应该有最高的收敛速度。自然轨道能较有效地起相关轨道的作用。但精确的自然轨道只能从精确波函数得到，一般只能用近似的自然轨道。用自然轨道作 CI 计算的一个缺点是 Hamilton 矩阵的对角化较困难一些。Brueckner 轨道是使精确的 CI 展开式中单激发组态的系数等于零的轨道。由 Brueckner 轨道构成的单组态波函数与精确波函数具有最大的重叠，所以 Brueckner 轨道是实现最优一级 CI 展开的一种轨道。对于闭壳层组态分子，Brueckner 轨道很接近于 Hartree-Fock 轨道。对于一级组态相互作用强烈的体系，它的定义比 Hartree-Fock 轨道的明确。精确的 Brueckner 轨道自然也是得不到的。通常使用近似的 Brueckner 轨道——使近似 CI 展开式中单激发组态函数的系数为零的轨道。

通常好的相关轨道应分布在主占据分子轨道的同一空间范围并具有较多的节面，因此它并不类似于真实的比较弥散的激发分子轨道。

7. 简述 CI 计算中选择组态函数的必要性和选择方法。

解：由于 CI 展开收敛很慢，而计算量随组态函数数目的增加而迅速增长，所以必须仔细选择组态函数才能以较小的计算量取得较好的结果。选择的标准就是各组态函数对相关能贡献的大小。目前尚无严格可靠的选择方法。一般根据 Rayleigh-Schrödinger 微扰理论来估计。按此微扰理论，展开式中组态函数 ϕ_i 的一级展开系数 c_i 为

$$c_i = \frac{H_{0i}}{H_{00} - H_{ii}}$$

对于二级微扰能的贡献为

$$\Delta E_I = \frac{|H_{0I}|^2}{H_{00} - H_{II}}$$

因此, 根据 H_{0I} 等有关 Hamilton 矩阵元即可估计 c_I 和 ΔE_I 的大小, 从而判断组态函数 Φ_I 的相对重要性. 有时按两种标准判断的结论可能不一致. 按哪种标准选择视具体情况决定. 一般说来, 如果 c_I 的数值比较大, 尤其是在确定根组态空间时, 应按 c_I 选择, 否则可按 ΔE_I 选择.

8. BH_2 的基态电子组态为 $1a_1^2 2a_1^2 1b_1^2 3a_1^1$. 设有六个相关轨道, 试计算总共有多少单重激发和双重激发组态? 若做完全的 CI 计算, 共有多少个组态? 若只考虑 $S = \frac{1}{2}$ 的自旋态, 有多少组态?

解: 这里共有十个轨道, 放置七个电子, 可能构成的 Slater 行列式有 $20! / 7! 3! = 77520$ 个, 这就是作完全 CI 计算时组态函数的数目. 若只考虑 $S = \frac{1}{2}$ 的组态, 则组态函数的数目为

$$\begin{aligned} n\left(7, \frac{1}{2}, 10\right) &= \frac{2 \times \frac{1}{2} + 1}{10 + 1} \binom{10 + 1}{\frac{1}{2}(7 - 1)} \binom{10 + 1}{\frac{1}{2}(7 + 1) + 1} \\ &= 13860 \text{ 个} \end{aligned}$$

单激发组态的数目为

$$7 \times 13 = 91 \text{ 个}$$

双激发组态的数目为

$$\frac{7!}{2! 5!} \times \frac{13!}{2! 11!} = 1638 \text{ 个}$$

9. 水分子的电子组态为 $1a_1^2 2a_1^2 3a_1^1 1b_1^2 1b_2^2$. 设用两个相关轨道 $4a_1$ 和 $2b_2$. 假定 $1a_1^2$ 和 $2a_1^2$ 的电子不激发, 写出 1A_1 态的单重激发组态和双重激发组态函数.

解: 注意 $a_1 \otimes a_1 = A_1$, $b_2 \otimes b_2 = A_1$, $b_1 \otimes b_1 = A_1$
单重激发 1A_1 组态是

$$[1a_1^2 2a_1^2][3a_1 \alpha 1b_1^2 1b_2^2 4a_1 \beta - 3a_1 \beta 1b_1^2 1b_2^2 4a_1 \alpha]$$

$$[1a_1^2 2a_1^2][3a_1^2 1b_{2\alpha} 1b_1^2 2b_{2\beta} - 3a_1^2 1b_{2\beta} 1b_1^2 2b_{2\alpha}]$$

双重激发组态是

$$\begin{aligned} & [1a_1^2 2a_1^2]1b_2^2 1b_1^2 4a_1^2 \\ & [1a_1^2 2a_1^2]1b_2^2 1b_1^2 2b_2^2 \\ & [1a_1^2 2a_1^2]3a_1^2 1b_1^2 4a_1^2 \\ & [1a_1^2 2a_1^2]3a_1^2 1b_1^2 2b_2^2 \\ & [1a_1^2 2a_1^2]3a_1^2 1b_2^2 4a_1^2 \\ & [1a_1^2 2a_1^2]3a_1^2 1b_2^2 2b_2^2 \\ & [1a_1^2 2a_1^2]3a_{1\alpha} 1b_{2\beta} 1b_1^2 4a_{1\alpha} 2b_{2\beta} \\ & [1a_1^2 2a_1^2]3a_{1\alpha} 1b_{2\beta} 1b_1^2 4a_{1\beta} 2b_{2\alpha} \\ & [1a_1^2 2a_1^2]3a_{1\beta} 1b_{2\alpha} 1b_1^2 4a_{1\alpha} 2b_{2\beta} \\ & [1a_1^2 2a_1^2]3a_{1\beta} 1b_{2\alpha} 1b_1^2 4a_{1\beta} 2b_{2\alpha} \\ & [1a_1^2 2a_1^2]3a_{1\beta} 1b_{2\beta} 1b_1^2 4a_{1\alpha} 2b_{2\alpha} \\ & [1a_1^2 2a_1^2]3a_{1\alpha} 1b_{2\alpha} 1b_1^2 4a_{1\beta} 2b_{2\beta} \end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

共 12 个组态函数，其中前六个已具有 1A_1 对称性。后六个属于 A_1 空间对称性，但只是 \hat{S}_z 的本征函数，还不是 \hat{S}^2 的本征函数，用造价键型自旋函数的方法，可造出两个属于 $S = 0$ 的独立线性组合如下：

$$\begin{aligned} & 1a_1(1)\alpha 1a_1(2)\beta 2a_1(3)\alpha 2a_1(4)\beta 3a_1(5) \\ & \quad \times 1b_2(6)1b_1(7)\alpha 1b_1(8)\beta 4a_1(9)2b_2(10) \\ & \quad \times [\alpha(5)\beta(6) - \beta(5)\alpha(6)] \\ & \quad \times [\alpha(9)\beta(10) - \beta(9)\alpha(10)] \\ & 1a_1(1)\alpha 1a_1(2)\beta 2a_1(3)\alpha 2a_1(4)\beta 3a_1(5) \\ & \quad \times 1b_2(6)1b_1(7)\alpha 1b_1(8)\beta 4a_1(9)2b_2(10) \\ & \quad \times [\alpha(5)\beta(10) - \beta(5)\alpha(10)] \\ & \quad \times [\alpha(6)\beta(9) - \beta(6)\alpha(9)] \end{aligned}$$

对应的组态函数还不正交归一，可进一步使之正交归一化。

10. 造出电子组态为 $1a_1^2 2a_1^2 3a_1 1b_2 1b_1^2 4a_1 2b_2$ 的 H_2O 分子的所有独立的自旋匹配组态函数（一个 $S = 2$ ，三个 $S = 1$ ，两个 $S = 0$ ），并计算它们的 Hamilton 矩阵元。

解: $S = 0, M_s = 0$ 的两个已如上题所示, $S = 1, M_s = 1$ 的三个如下:

$$(1) [1a_1^2][2a_1^2][1b_1^2][3a_1(7)1b_2(8)][4a_1(9)[2b_2(10)]$$

由此得

$$\Phi_3 = \hat{A}1a_1^2 2a_1^2 1b_1^2 3a_1(7)1b_2(8)4a_1(9)2b_2(10) \\ \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(7)\beta(8) - \beta(7)\alpha(8)]\alpha(9)\alpha(10)$$

$$(2) [1a_1^2][2a_1^2][1b_1^2][3a_1(7)[1b_2(8)4a_1(9)][2b_2(10)]$$

由此得

$$\Phi_4 = \hat{A}1a_1^2 2a_1^2 1b_1^2 3a_1(7)1b_2(8)4a_1(9)2b_2(10) \\ \times \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(7)\alpha(10)[\alpha(8)\beta(9) - \beta(8)\alpha(9)]$$

$$(3) [1a_1^2][2a_1^2][1b_1^2][3a_1(7)[1b_2(8)[4a_1(9)2b_2(10)]]$$

由此得

$$\Phi_5 = \hat{A}1a_1^2 2a_1^2 1b_1^2 3a_1(7)1b_2(8)4a_1(9)2b_2(10) \\ \times \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(7)\alpha(8)[\alpha(9)\beta(10) - \beta(9)\alpha(10)]$$

$S = 2, M_s = 2$ 的一个如下:

$$[1a_1^2][2a_1^2][1b_1^2][3a_1(7)[1b_2(8)[4a_1(9)[2b_2(10)]]]$$

由此得

$$\Phi_6 = \hat{A}1a_1^2 2a_1^2 1b_1^2 3a_1(7)1b_2(8)4a_1(9)2b_2(10)\alpha(7)\alpha(8)\alpha(9)\alpha(10)$$

较低 M_s 值的组态函数可通过角动量降算符作用在自旋函数上获得。

需要计算的 Hamilton 矩阵元有 $3+6+1=10$ 个, 设用 g, b, c, d, e, f, g 分别代表 $1a_1, 2a_1, 1b_1, 3a_1, 1b_2, 4a_1, 2b_2$, 则有

$$(1) \begin{matrix} \Phi_1 & [\overline{aa}] & [\overline{bb}] & [\overline{cc}] & [\overline{de}] & [\overline{fg}] \\ & || & || & || & || & || \\ \Phi_1 & [\underline{aa}] & [\underline{bb}] & [\underline{cc}] & [\underline{de}] & [\underline{fg}] \end{matrix}$$

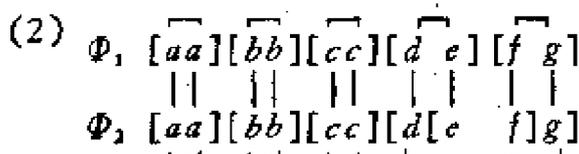
$\sigma = \sigma' = 0, c = 5, J = 0, S = 0, \Gamma = 1, Q_i = Q_{ii} = 1$
(对于所有 i, j), $R = 1, q_{1,2} = q_{3,4} = q_{5,6} = 0, q_{7,8} = q_{9,10} = 1,$

$q_{ii} = -\frac{1}{2}$ (i, j 在不同环时), 故

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle &= \sum_{i=1}^{10} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle \\ &+ \sum_{i<j}^{10} \left[\left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \right. \\ &\left. + q_{ij} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_j \phi_i \right\rangle \right] \end{aligned}$$

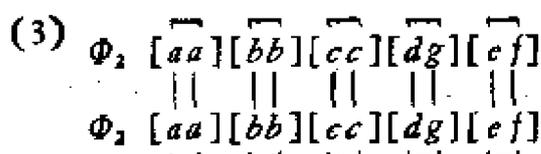
超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

式中 $\{\phi_i\}$ 代表分子轨道。



$\sigma = \sigma' = 0, c = 4, J = 0, S = 0, \Gamma = -\frac{1}{2}, Q_i = Q_{ij} = 1$ (对于所有 i, j), $R = 1, q_{1,2} = q_{3,4} = q_{5,6} = 0, q_{7,8} = q_{9,10} = q_{7,10} = q_{8,9} = 1, q_{7,9} = q_{8,10} = -2, q_{ii} = -\frac{1}{2}$ (i, j 在不同环时)。故

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle &= -\frac{1}{2} \left\{ \sum_i^{10} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle \right. \\ &+ \sum_{i<j}^{10} \left[\left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \right. \\ &\left. \left. + q_{ij} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_j \phi_i \right\rangle \right] \right\} \end{aligned}$$



$\sigma = \sigma' = 0, c = 5, J = 0, S = 0, \Gamma = 1, Q_i = Q_{ij} = 1$ (对于所有 i, j), $R = 1, q_{1,2} = q_{3,4} = q_{5,6} = 0, q_{7,8} = q_{9,10} = 1, q_{ii} = -\frac{1}{2}$ (i, j 在不同环时)

$$\begin{aligned} \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle &= \sum_{i=1}^{10} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle \\ &+ \sum_{i < j}^{10} \left[\left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \right. \\ &\left. + q_{ij} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \right] \end{aligned}$$

注意: $\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle$ 与 $\langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle$ 虽然形式上相同, 但其值不等, 因为 ϕ_i, ϕ_j 等指不同轨道。

请尊重相关知识

$$(4) \begin{array}{c} \Phi_1, \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \overline{aa} & \overline{bb} & \overline{cc} & \overline{de} & \overline{f} & \overline{g} \\ \hline \end{array} \\ \Phi_2, \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \overline{aa} & \overline{bb} & \overline{cc} & \overline{de} & \overline{f} & \overline{g} \\ \hline \end{array} \end{array}$$

$\sigma = \sigma' = 0, c = \phi, J = 0, S = 1, \Gamma = 1, Q_i = Q_{ii} = 1$
(对于所有 i, j), $R = 1, q_{1,2} = q_{3,4} = q_{5,6} = 0, q_{7,8} = 1, q_{9,10} = -1,$
 $q_{ii} = -\frac{1}{2}$ (其余 i, j 对)。故

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle &= \sum_{i=1}^{10} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle \\ &+ \sum_{i < j}^{10} \sum_{i < j}^{10} \left[\left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \right. \\ &\left. + q_{ij} \times \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \right] \end{aligned}$$

$$(5) \begin{array}{c} \Phi_1, \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \overline{aa} & \overline{bb} & \overline{cc} & \overline{d} & \overline{e} & \overline{f} & \overline{g} \\ \hline \end{array} \\ \Phi_2, \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \overline{aa} & \overline{bb} & \overline{cc} & \overline{d} & \overline{e} & \overline{f} & \overline{g} \\ \hline \end{array} \end{array}$$

$\sigma = \sigma' = 0, c = 3, J = 0, S = 1, \Gamma = -\frac{1}{2}, Q_i = Q_{ii} = 1$
(对于所有 i, j), $R = 1, q_{1,2} = q_{3,4} = q_{5,6} = 0, q_{7,8} = q_{8,9} = 1, q_{7,9} =$
 $-2, q_{7,10} = q_{9,10} = -1, q_{8,10} = 0, q_{ii} = -\frac{1}{2}$ (其余 i, j)

$$\begin{aligned} \langle \Phi_3 | \hat{H} | \Phi_4 \rangle &= -\frac{1}{2} \left\{ \sum_i \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle \right. \\ &\quad + \sum_{i < j} \left[\langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i \phi_j \rangle \right. \\ &\quad \left. \left. + q_{ij} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i \phi_j \rangle \right] \right\} \end{aligned}$$

浏览器提醒您：
本复制品
尊重相关知识产权！

$$(6) \begin{array}{l} \Phi_3, [\overline{aa}][\overline{bb}][\overline{cc}][\overline{d} \ \overline{e}] \begin{array}{|l} | \\ | \\ | \\ | \\ | \\ | \\ | \\ | \\ | \\ | \end{array} [j] [g] \\ \Phi_4, [\overline{aa}][\overline{bb}][\overline{cc}][\overline{d} \ \overline{e} \ \overline{f} \ \overline{g}] \end{array}$$

$$\sigma = \sigma' = 0, c = 3, J = 0, S = 1, \Gamma = -\frac{1}{2}, Q_i = Q_{ii} = 1$$

(对于所有 i, j), $R = 0, q_{1,2} = q_{3,4} = q_{5,6} = 0, q_{1,3} = q_{1,4} = q_{1,5} =$

$$q_{1,6} = q_{2,3} = q_{2,4} = q_{2,5} = q_{2,6} = q_{3,5} = q_{3,6} = q_{4,5} = q_{4,6} = -\frac{1}{2},$$

$q_{7,9} = q_{8,10} = 1, q_{7,10} = q_{8,9} = -1$, 其余 $q_{ij} = 0$. 故

$$\langle \Phi_3 | \hat{H} | \Phi_4 \rangle = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i < j} q_{ij} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i \phi_j \rangle \right\}$$

$$(7) \Phi_4, [\overline{aa}][\overline{bb}][\overline{cc}][\overline{d} \ \overline{ef}] [g] \rightarrow$$

$$[\overline{aa}][\overline{bb}][\overline{cc}][\overline{ef}] [d] [g]$$

$$(8) \Phi_5, [\overline{aa}][\overline{bb}][\overline{cc}][\overline{d} \ \overline{e} \ \overline{fg}] \rightarrow$$

$$[\overline{aa}][\overline{bb}][\overline{cc}] [\overline{fg}] [d] [e]$$

故 $\langle \Phi_4 | \hat{H} | \Phi_4 \rangle$ 与 $\langle \Phi_5 | \hat{H} | \Phi_5 \rangle$ 和 $\langle \Phi_3 | \hat{H} | \Phi_3 \rangle$ 有形式上相同的表达式, 但数值不同, 因为轨道标志不同.

$$(9) \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \Phi_4, [\overline{aa}][\overline{bb}][\overline{cc}][\overline{ef}] [d] [g] \\ \Phi_5, [\overline{aa}][\overline{bb}][\overline{cc}][\overline{d} \ \overline{ef} \ \overline{g}] \end{array} \right. \\ \left\{ \begin{array}{l} \Phi_4, [\overline{aa}][\overline{bb}][\overline{cc}][\overline{d} \ \overline{ef}] [g] \\ \Phi_5, [\overline{aa}][\overline{bb}][\overline{cc}][\overline{d} \ \overline{e} \ \overline{fg}] \end{array} \right. \end{array}$$

$$\sigma = \sigma' = 0, c = 3, J = 0, S = 1, \Gamma = -\frac{1}{2}, Q_i = Q_{ii} = 1$$

(对于所有 i, j), $R = 1, q_{1,2} = q_{3,4} = q_{5,6} = 0, q_{8,9} = q_{9,10} = 1, q_{3,10} = -2,$

$q_{7,8} = q_{7,10} = -1$, $q_{7,9} = 0$, $q_{ii} = -\frac{1}{2}$ (其余 i, j). 故

$$\begin{aligned} \langle \Phi_7 | \hat{H} | \Phi_7 \rangle &= -\frac{1}{2} \left\{ \sum \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle \right. \\ &\quad + \sum_{i < j} \left[\left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \right. \\ &\quad \left. \left. + q_{ij} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_j \phi_i \right\rangle \right] \right\} \end{aligned}$$

(10)

$$\begin{array}{ccccccc} \Phi_6 & [aa] & [bb] & [cc] & [d] & [e] & [f] & [g] \\ & || & || & || & | & | & | & | \\ \Phi_6 & [aa] & [bb] & [cc] & [d] & [e] & [f] & [g] \\ & || & || & || & | & | & | & | \end{array}$$

$\sigma = \sigma' = 0$, $c = 3$, $J = 0$, $S = 2$, $\Gamma = 1$, $Q_i = Q_{ij} = 1$ (对于所有 i, j), $R = 1$, $q_{1,2} = q_{3,4} = q_{5,6} = 0$, $q_{7,8} = q_{7,9} = q_{7,10} = q_{8,9} = q_{8,10} = q_{9,10} = -1$, $q_{ii} = -\frac{1}{2}$ (其余 i, j)

$$\begin{aligned} \langle \Phi_6 | \hat{H} | \Phi_6 \rangle &= \sum \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{i < j} \left[\left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + q_{ij} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_j \phi_i \right\rangle \right] \end{aligned}$$

11. 设氟分子的电子组态为 $[1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$, 相关轨道为 $3\sigma_u$, $2\pi_g$, $2\pi_u$. 若只考虑价层轨道的单重激发和双重激发, 有多少个组态函数? 其中 $S = 0$ 的组态函数有多少个?

解: π 轨道是二重简并的, 故有五个相关轨道, 单重激发组态有 $10 \times 10 = 100$ 个, 双重激发组态有 $\frac{10!}{2!8!} \times \frac{10!}{2!8!} = 2025$ 个, $S = 0$ 的组态函数中, 单重激发组态有 $\frac{10 \times 5}{2} = 25$ 个, 双重激发组态函数的数目是 325 个, 按以下方式考虑, 可得: 从一个轨道取出一对, 放入另一个轨道, 有 $5 \times 5 = 25$ 种方式. 从一个轨道取出一对, 放入另两个轨道, 有 $5 \times 5 \times 4 = 100$ 种 $M_S = 0$ 的态. 其中属于 $S = 0$ 的态有 50 个. 从两个轨道中取出一对反平行电子. 放入

另一个轨道中,有 $5 \times 4 \times 5 = 100$ 种 $M_s = 0$ 的态,其中属于 $S = 0$ 的态有 50 个。从两个轨道中取出一对平行电子,平行自旋放入另一对轨道,共有 $2 \times \frac{5!}{2!3!} \times \frac{5!}{2!3!} = 200$ 个 $M_s = 0$ 的态。从两个轨道取出一对反平行电子,反平行地放入另一对轨道中,共有 $5 \times 4 \times 5 \times 4 = 400$ 个 $M_s = 0$ 的态。从这后 600 个 $M_s = 0$ 的态中可组合出 200 个 $S = 0, M_s = 0$ 的态。故 $S = 0$ 的组态函数共有 $25 + 50 + 50 + 200 = 325$ 个。

也可按另一种方式考虑,从一个基态轨道激发到另一个轨道,有 $S = 0$ 的态 $5 \times 5 = 25$ 个。从一个基态轨道激发到一对轨道,共有 $5 \times 5 \times 4$ 种方式。但 $\alpha(i)\beta(j)$ 和 $\beta(i)\alpha(j)$ 组合, $[\alpha(i) \cdot \beta(j) + \beta(i)\alpha(j)]$ 属于 $S = 1$ 的 $M_s = 0$ 态, $[\alpha(i)\beta(j) - \beta(i) \cdot \alpha(j)]$ 属于 $S = 0$ 的 $M_s = 0$ 态。故有 $5 \times 5 \times 4 / 2 = 50$ 种 $S = 0$ 的态。从一对基态轨道激发到一个轨道,同上理由,有 50 个 $S = 0$ 的态。从一对轨道激发到另一对轨道,共有 $\frac{5!}{2!3!} \times \frac{5!}{2!3!} = 100$ 种组合方式,每组包含两个基态轨道 (ϕ_1, ϕ_2) 和两个激发态轨道 ϕ_3^*, ϕ_4^* , 具有 $\phi_1 \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \phi_2 \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \phi_3^* \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \phi_4^* \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$ 的形式,每组包含六个 $M_s = 0$ 的组态函数。其中一个来自 $S = 2$, 三个来自 $S = 1$, 两个来自 $S = 0$ 。故由 600 个 $M_s = 0$ 的组态函数可组合出 200 个属于 $S = 0, M_s = 0$ 的函数。于是 $S = 0$ 的组态函数共有 $25 + 50 + 50 + 200 = 325$ 个。

12. 设有五个轨道,其中放置六个电子,请作出 $S = 1$ 的所有独立的价键型自旋函数。

解: 设轨道为 a, b, c, d, e , 由于有六个电子,必有一个是双占据的,先设 a 双占据,其余 4 个电子放在 b, c, d, e 四个轨道, $S = 1, M_s = 1$ 的组态函数共有 $\frac{3 \times 4!}{4!1!} = 3$ 个,即

$$\begin{aligned} & [aa][bc][d[e \\ & [aa][b[cd]][e \end{aligned}$$

$$[aa][b[cd]e]$$

分别令双占据轨道为 b, c, d, e , 即可写出其余 12 个 $S=1, M_s=1$ 的组态函数

$$\begin{array}{ll} [bb][ac][d[e] & [dd][ab][c[e] \\ [bb][a[cd]][e] & [dd][a[bc]][e] \\ [bb][a[c[de]] & [dd][a[b[ce]] \\ [cc][ab][d[e] & [ee][ab][c[d] \\ [cc][a[bd]][e] & [ee][a[bc]][d] \\ [cc][a[b[de]] & [ee][a[b[cd]] \end{array}$$

根据以上式子, 按规则即易于写出组态函数的表达式, 例如, 第一个是

$$\begin{aligned} & a(1)a(2)b(3)c(4)d(5)e(6) \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\beta(2)\alpha(5)\alpha(6) \\ & \times \{\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)\} \end{aligned}$$

余类推.

13. 按所给的规则, 核算表 14.1-1 中最末一列所给的参数.

解: (1)

轨道序号	①	②	③	④
p_i	-1	1	-1	1
$[ab][cd]$	$\overbrace{[a \quad b]}$		$\overbrace{[c \quad d]}$	
$[ad][bc]$				
	$\overbrace{[a \quad [b \quad c] \quad d]}$			

没有不偶合轨道, $\sigma = \sigma' = 0$, 环的数目 $c = 1$, 没有 $\phi_i = \phi_j$ 和 $\phi_i \approx \phi_j$ (或相反) 的情况, $J = 0$, 自旋量子数 $S = 0$, $\Gamma = (-1)^0 \left(-\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}-0-1} 2^{\frac{0}{2}} = -\frac{1}{2}$. 所有 $\phi_i = \phi_j$, $Q_i = Q_{ij} = 1$ (对于所有 i, j), 12, 14, 23, 34 的 $p_i p_j = -1$, 在同一个环, 故 $q_{12} = q_{14} = q_{23} = q_{34} = 1$, 13, 24 的 $p_i p_j = 1$, 在同一个环, 故 $q_{13} = q_{24} = -2$

(2)

轨道序号	①	②	③	④
p_i	-1	+1	-1	-1
$[ab][c][d]$	$[d$	$[a$	$b]$	$[c$
$[ad][e][f]$	$[d$	$a]$	$[e$	$f]$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

Φ 的不耦合轨道交换一次位置, $\sigma=1$, Φ' 的不耦合轨道位置不变, $\sigma'=0$, 没有环, $c=0$, 没有 $\phi_i = \phi_j$, $\phi_i \approx \phi_j$ 的情况, $J=0$, 自旋量子数 $S=1$,

$$\Gamma = (-1)^1 \left(-\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}-1-0} 2^{\frac{0}{2}} = \frac{1}{2}$$

两个 ϕ_i 不同于 ϕ'_i , $Q_i=0$, 除 ϕ_3 , ϕ_4 不同于 ϕ'_3 , ϕ'_4 外, 其余 ϕ_i 与 ϕ'_i 相同, $Q_{ii}=1$, 其余 $Q_{ij}=0$. $p_3 p_4 = 1$, 而 3, 4 在不同奇链, $q_{34} = -1$, 其余 q_{ij} 不必计算(因 $Q_{ij}=0$).

(3)

轨道序号	①	②	③	④	⑤
p_i	-1	+1	-1	+1	-1
$[aa][bc][d]$	$[a$	$a]$	$[b$	$c]$	$[d$
$[ab][cd][e]$	$[e$	$[a$	$b]$	$[c$	$d]$

Φ 和 Φ' 只有一个不耦合轨道, $\sigma = \sigma' = 0$, 没有环, $c=0$, 有一个 $\phi_i(a) = \phi_j(a)$, $\phi'_i(e) \approx \phi'_j(a)$ 的情况, $J=1$, 自旋量子数 $S = \frac{1}{2}$.

$$\Gamma = (-1)^0 \left(-\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}-0} (2)^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{2}}{4}$$

除 $\phi_1 \approx \phi'_1$ 以外, 其余 $\phi_i = \phi'_i$, 故 $Q_i = Q_{ii} = 1$ (所有 i), $Q_i = Q_{ij} = 0$ (所有 $i, j \neq 1$). $\phi_1(a) = \phi_2(a)$, $\phi'_1(e) \approx \phi'_2(a)$, $q_{12}=0$, $p_1 p_2 = -1$, 14 在同一奇链, $q_{14} = 1$, 13, 15 在同一奇链, $p_1 p_3 = p_1 p_5 = 1$, 故 $q_{13} = q_{15} = -2$.

(4)

轨道序号	①	②	③	④	⑤	⑥
p_i	-1	+1	-1	+1	-1	+1
$[ab][cd][c][f]$	[f	[a	b]	[e	[c	d]
$[af][gh][c][d]$	[f	a]	[g	h]	[c	d]

Φ 中 $[c, [f]$ 换一次位置, $\sigma = 1$. Φ' 中 $[c, [d]$ 没有换位置, $\sigma' = 0$. 没有环, $c = 0$, 没有 $\phi_i = \phi_j$, $\phi'_i \cong \phi'_j$ 的情况, $J = 0$. 自旋量子数 $S = 1$.

$$\Gamma = (-1)^1 \left(-\frac{1}{2}\right)^{\frac{6}{2}-1-0} (2)^{\frac{0}{2}} = -\frac{1}{4}.$$

两条偶链, $R = 0$, Φ, Φ' 有两个不同轨道, $Q_i = 0$, $Q_{34} = 1$, 其余 $Q_{ij} = 0$. 3, 4 在同一偶链, $q_{34} = 0$. 其余 q_{ij} 不必计算, 因相应的 $Q_{ij} = 0$.

(5)

轨道序号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
p_i	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1
$[aa][bc][de][f]$	[a	a]	[c	b]	[e	d]	[f
$[ab][cc][df][g]$	[a	[c	c]	b]	[g	[d	f]

Φ 和 Φ' 只有一个不偶合轨道, $\sigma = \sigma' = 0$. 一个环, $c = 1$. 有一个 $\phi_1(a) = \phi_2(a)$, $\phi'_1(a) \cong \phi'_2(c)$ 和一个 $\phi_2(a) \cong \phi_3(c)$, $\phi'_2(c) = \phi'_3(c)$ 的情况, $J = 2$. 自旋量子数 $S = \frac{1}{2}$.

$\Gamma = (-1)^0 \left(-\frac{1}{2}\right)^{\frac{7}{2}-\frac{1}{2}-1} (2)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}$. Φ, Φ' 有两个不同轨道, $Q_i = 0$ (所有 i). 除 $\phi_2 \cong \phi'_2$, $\phi_3 \cong \phi'_3$ 以外, 其余 $\phi_i = \phi'_i$. $Q_{23} = 1$, 其余 $Q_{ij} = 0$. $p_2 p_3 = -1$. ϕ_2 在环, ϕ_3 在奇链, $q_{23} = -\frac{1}{2}$, 其余 q_{ij} 不必计算, 因相应的 $Q_{ij} = 0$.

14. 推导 (14.4-17), (14.4-18) 以及 (14.4-30), (14.4-31)

式.

解: (14.4-17) 式为

$$\gamma_{KL}(\mathbf{x}'|\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}') \phi_l(\mathbf{x}) S_{KL}(\tilde{\phi}_k|\tilde{\phi}_l)$$

(14.4-18) 式为

$$\begin{aligned} \Gamma_{KL}(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2) &= \frac{1}{2} \sum_{i < k}^N \sum_{l < m}^N \\ &\times \begin{vmatrix} \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}_1)\tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_1) & \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_1)\tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_1) \\ \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}_2)\tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_2) & \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_2)\tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \\ &\times S_{KL}(\tilde{\phi}_i\tilde{\phi}_k|\tilde{\phi}_l\tilde{\phi}_m) \end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$S_{KL}(\phi_k|\phi_l)$ 和 $S_{KL}(\tilde{\phi}_i\tilde{\phi}_k|\tilde{\phi}_l\tilde{\phi}_m)$ 分别为重叠矩阵 S_{KL} 的行列式的一阶和二阶代数余子式。先看行列式函数的重叠积分。设有两个行列式为

$$D_K = |\tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1)\tilde{\phi}_2(\mathbf{x}_2)\cdots\tilde{\phi}_j(\mathbf{x}_j)\cdots\tilde{\phi}_k(\mathbf{x}_k)\cdots|$$

$$D_L = |\tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1)\tilde{\phi}_2(\mathbf{x}_2)\cdots\tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_l)\cdots\tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_m)\cdots|$$

假设 $\{\tilde{\phi}_k\}\{\tilde{\phi}_l\}$ 各自是正交归一的轨道组，但两组轨道之间不一定正交，则其重叠积分为

$$\begin{aligned} \langle D_K|D_L \rangle &= \frac{1}{N!} \int \det\{\tilde{\phi}_1^*(\mathbf{x})\cdots\tilde{\phi}_j^*(\mathbf{x}_j)\cdots\tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_k)\} \\ &\times \det\{\tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1)\cdots\tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_l)\cdots\tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_m)\} d\mathbf{x}_1\cdots d\mathbf{x}_N \\ &= \frac{1}{N!} \int \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P\hat{P}} \\ &\times [\tilde{\phi}_1^*(\mathbf{x}_1)\cdots\tilde{\phi}_j^*(\mathbf{x}_j)\cdots\tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_k)] \\ &\times (-1)^{P'\hat{P}'} [\tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1)\cdots\tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_l)\cdots \\ &\times \tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_m)] d\mathbf{x}_1\cdots d\mathbf{x}_N \end{aligned}$$

若对所有积分变量作置换 \hat{P}^{-1} ，积分值是不变的，故

$$\begin{aligned} \langle D_K|D_L \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_P \sum_{P'} \int \hat{P}^{-1} \\ &\times \{(-1)^{P\hat{P}'} [\tilde{\phi}_1^*(\mathbf{x}_1)\cdots\tilde{\phi}_j^*(\mathbf{x}_j^*)\cdots\tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_k)]\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times (-1)^{P'} \hat{\mathbf{P}}' [\tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1) \cdots \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_l) \cdots \tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_m)] d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_l \\ & - \frac{1}{N!} \sum_P \int \tilde{\phi}_1^*(\mathbf{x}_1) \cdots \tilde{\phi}_l^*(\mathbf{x}_l) \cdots \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_k) \\ & \times \sum_{P'} (-1)^P (-1)^{P'} \{\hat{\mathbf{P}}^{-1} \hat{\mathbf{P}}' \\ & \times [\tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1) \cdots \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_l) \cdots \tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_m)]\} d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N \end{aligned}$$

因为 $\hat{\mathbf{P}}'$ 遍及所有指标的置换, $\hat{\mathbf{P}}^{-1} \hat{\mathbf{P}}'$ 也遍及所有指标的置换, 而 $\hat{\mathbf{P}}^{-1}$ 与 $\hat{\mathbf{P}}$ 的奇偶性相同, 所以不论 $\hat{\mathbf{P}}$ 是什么, $\sum_{P'} (-1)^{P+P'} \hat{\mathbf{P}}^{-1} \hat{\mathbf{P}}'$ 的作用相当于 $\sum_{P'} (-1)^{P'} \hat{\mathbf{P}}'$ 的作用, 故

$$\begin{aligned} & \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \hat{\mathbf{P}}^{-1} \hat{\mathbf{P}}' \{\tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1) \cdots \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_l) \cdots \tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_m)\} \\ & = \sum_{P'} (-1)^{P'} \hat{\mathbf{P}}' \{\tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1) \cdots \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_l) \cdots \tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_m)\} \\ & = \det[\tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1) \cdots \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_l) \cdots \tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_m)] \end{aligned}$$

与 P 无关, 于是上式可写成

$$\begin{aligned} \langle D_K | D_L \rangle & = \int [\tilde{\phi}_1^*(\mathbf{x}_1) \cdots \tilde{\phi}_l^*(\mathbf{x}_l) \cdots \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_k)] \\ & \quad \times \det\{\tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1) \cdots \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_l) \cdots \tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_m)\} \\ & \quad \times d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \end{aligned}$$

根据行列式乘以数的规则, 我们可以把

$\tilde{\phi}_1^*(\mathbf{x}_1) \cdots \tilde{\phi}_l^*(\mathbf{x}_l) \cdots \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_k)$ 分别乘入行列式中对应的各行,

得

$\langle D_K | D_L \rangle$

$$\begin{aligned} & = \int \begin{vmatrix} \tilde{\phi}_1^*(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1) & \cdots & \tilde{\phi}_1^*(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_l) & \cdots & \tilde{\phi}_1^*(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_m) & \cdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \tilde{\phi}_l^*(\mathbf{x}_l) \tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1) & \cdots & \tilde{\phi}_l^*(\mathbf{x}_l) \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_l) & \cdots & \tilde{\phi}_l^*(\mathbf{x}_l) \tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_m) & \cdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_k) \tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1) & \cdots & \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_k) \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_l) & \cdots & \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_k) \tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_m) & \cdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \\ & \quad \times d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N \end{aligned}$$

积分后得

$$S_{KL}(k|l) = \Delta_k \delta_{kl} \quad (14.4-30)$$

$$S_{KL}(jk|lm) = \Delta_{jl} \delta_{jk} \delta_{lm} \quad (14.4-31)$$

式中

$$\begin{cases} \Delta_k = 1 & \text{抽去 } \tilde{\phi}_k \text{ 和 } \tilde{\phi}_l \text{ 以后, } \Phi_K \text{ 和 } \Phi_L \text{ 之间没有不同轨道} \\ \Delta_k = 0 & \text{其它情况} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Delta_{jl} = 1 & \text{抽去 } \tilde{\phi}_j, \tilde{\phi}_k \text{ 和 } \tilde{\phi}_l, \tilde{\phi}_m \text{ 以后, } \Phi_K \text{ 和 } \Phi_L \text{ 之间没有} \\ & \text{不同轨道.} \\ \Delta_{jl} = 0 & \text{其它情况} \end{cases}$$

$$\delta_{ij} = (-1)^{i+j}$$

因为若 Φ_K 和 Φ_L 已预先作适当排列, 使相同轨道处于相同的行(或列), 则 S_{KL} 为一对角矩阵, 对角元为 1 或零. 若 Φ_K 和 Φ_L 有两个以上的轨道不同, 则对角元中有两个以上为零, S_{KL} 的一阶代数余子式必为零, 若 Φ_K 和 Φ_L 只有一个轨道不同, 则只有一个对角元为零, $S_{KL}(k|l)$ 是从 S_{KL} 中取掉这个零对角元后余下的子行列式, 其值为 1. 把 Φ_K 和 Φ_L 中的不同轨道移到相对应的位置, 产生因子 $\delta_{kl} = (-1)^{k+l}$.

类似的推理给出 (14.4-31) 式.

15. 对分子总能量推导出与 (14.4-44) 类似的式子.

解: 利用以原子基组表示的密度矩阵元, 分子的电子总能量可表示为

$$E = \sum_{k,l} \rho_{lk} \langle x_k | \hat{h} | x_l \rangle + \sum_{kk'} \sum_{ll'} \left\langle x_k x_{k'} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| x_l x_{l'} \right\rangle \rho_{ll',kk'}$$

为了简单起见, 假定只有 A, B 两个原子, 原子基组分属于 A, B, 则

$$E = \left(\sum_k^A \sum_l^A + \sum_k^B \sum_l^B + \sum_k^B \sum_l^A + \sum_k^A \sum_l^B \right) \times (\rho_{lk} \langle x_k | \hat{h} | x_l \rangle)$$

$$\begin{aligned}
& + \left(\sum_k^A \sum_l^A \sum_{k'}^A \sum_{l'}^A + \sum_k^B \sum_l^B \sum_{k'}^B \sum_{l'}^B \right. \\
& + \sum_k^A \sum_l^A \sum_{k'}^B \sum_{l'}^B + \sum_k^B \sum_l^B \sum_{k'}^A \sum_{l'}^A \\
& + \sum_k^A \sum_l^A \sum_{k'}^A \sum_{l'}^B + \sum_k^A \sum_l^A \sum_{k'}^B \sum_{l'}^A \\
& + \sum_k^A \sum_l^B \sum_{k'}^A \sum_{l'}^A + \sum_k^B \sum_l^A \sum_{k'}^A \sum_{l'}^A \\
& + \sum_k^B \sum_l^B \sum_{k'}^B \sum_{l'}^A + \sum_k^B \sum_l^B \sum_{k'}^A \sum_{l'}^B \\
& + \sum_k^B \sum_l^A \sum_{k'}^B \sum_{l'}^B + \sum_k^A \sum_l^B \sum_{k'}^B \sum_{l'}^B \\
& + \sum_k^A \sum_l^B \sum_{k'}^A \sum_{l'}^B + \sum_k^B \sum_l^A \sum_{k'}^A \sum_{l'}^B \\
& \left. + \sum_k^A \sum_l^B \sum_{k'}^B \sum_{l'}^A + \sum_k^B \sum_l^A \sum_{k'}^B \sum_{l'}^A \right) \\
& \times \left(\bar{\rho}_{ll',kk'} \left\langle x_k x_{k'} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| x_l x_{l'} \right\rangle \right)
\end{aligned}$$

上式各项可分别赋予适当的物理意义。例如

$$\begin{aligned}
& \sum_k^A \sum_l^A \bar{\rho}_{lk} \langle x_k | \hat{h} | x_l \rangle \\
& \sum_k^A \sum_l^A \sum_{k'}^A \sum_{l'}^A \left\langle x_k x_{k'} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| x_l x_{l'} \right\rangle \bar{\rho}_{ll',kk'}
\end{aligned}$$

分别代表原子 A 内电子的单电子能量和电子相互作用能。

$$\sum_k^A \sum_l^A \sum_{k'}^A \sum_{l'}^B \bar{\rho}_{kk',ll'} \left\langle x_k x_{k'} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| x_l x_{l'} \right\rangle$$

代表 A, B 原子间的重叠电荷与原子 A 的电荷的作用能,

$$\sum_k^A \sum_l^B \sum_{k'}^A \sum_{l'}^B \bar{\rho}_{ll',kk'} \left\langle x_k x_{k'} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| x_l x_{l'} \right\rangle$$

代表重叠电荷之间的相互作用能等。余类推。

16. 证明 (14.4-48) 和 (14.4-50) 式。

解: (14.4-48) 式为

$$\sum_K |c_K|^2 = 1$$

$$1 \geq \gamma_{kk} = \sum_k^{(k)} |c_K|^2 \geq 0$$

浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

(14.4-50) 式为

$$n_1 \geq \gamma_{kk},$$

$$\sum_{k=1}^P n_k \geq \sum_{k=1}^P \gamma_{kk}$$

式中 γ_{kk} 是一级密度矩阵的第 k 个对角元, n_k 是它的第 k 个本征值。根据一级密度矩阵的定义, 我们有

$$\int \gamma(\mathbf{x}_2 | \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = N = \sum_k \sum_l \gamma_{lk} \int \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1$$

$$= \sum_k \sum_l \gamma_{lk} \delta_{kl} = \sum_k \gamma_{kk}$$

$$\gamma_{kk} = \sum_K^{(k)} \sum_L^{(k)} c_K^* S_{KL}(k|k) c_L$$

$$= \sum_K^{(k)} \sum_L^{(k)} c_K^* c_L \delta_{KL}$$

$$= \sum_K^{(k)} |c_K|^2$$

因为 $\sum_K |c_K|^2 = 1$, 故 $0 \leq \gamma_{kk} \leq 1$ 。

因 γ 是 Hermite 矩阵, 我们可以找到一个酉阵, 使之对角化。令 $\mathbf{U}^H \gamma \mathbf{U} = \mathbf{n} = \text{diag}(n_1, n_2, n_3, \dots)$, 以上证明是与基组的选择无关的, 故仍有 $0 \leq n_k \leq 1$, $\sum_k n_k = N$

对于 Hermite 矩阵, 其最大本征值为其对角元的上界, 证明如下: 我们可以把 Hermite 矩阵看作某个 Hermite 算符 \hat{A} 在一定基组中的表示。设此基组为 $\{\phi_k\}$, $\langle \phi_i | \hat{A} | \phi_i \rangle = A_{ii}$, $[A_{ii}]$

为相应的 Hermite 矩阵。设算符 \hat{A} 有本征值谱 $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3 \cdots \geq \lambda_n \geq \cdots$ ，因为是 Hermite 矩阵，本征值总是实的。相应的本征矢 $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \cdots, \chi_N$ 可取为正交归一集合。设将 ϕ_k 在 $\{\chi_i\}$ 集合上展开为 $\phi_k = \sum_{\mu} c_{\mu k} \chi_{\mu}$ ，则

$$\begin{aligned} \langle \phi_k | \hat{A} - \lambda_1 | \phi_k \rangle &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu k}^* c_{\nu k} (\lambda_{\nu} - \lambda_1) \langle \chi_{\nu} | \chi_{\mu} \rangle \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu k}^* c_{\nu k} (\lambda_{\nu} - \lambda_1) \delta_{\mu\nu} \\ &= \sum_{\mu} |c_{\mu k}|^2 (\lambda_{\mu} - \lambda_1) \leq 0 \end{aligned}$$

因为 λ_1 为最大的本征值，故 $A_{kk} \leq \lambda_1$ ，亦即 Hermite 矩阵的最大本征值大于或等于其任一对角元。可以进一步证明，Hermite 矩阵的前 P 个最大本征值之和大于其 P 个最大的对角元之和。

17. 用 Hartree 乘积波函数和 Slater 行列式波函数作出一级和二级密度矩阵，比较其异同，说明后者反映了 Fermi 孔的存在。

解：Hartree 乘积波函数既不是对称的，也不是反对称的，不符合微观粒子全同性的要求，不能按定义求出它的一级和二级密度矩阵，不过，我们可以根据从它得出的单粒子和双粒子算符的期望值的表达式推求相应的一级和二级密度矩阵的表达式。设 Hartree 乘积波函数为 $\Phi_H = \tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_2(\mathbf{x}_2) \cdots \tilde{\phi}_N(\mathbf{x}_N)$ ，相应的 Slater 行列式波函数为 $\Phi_S = |\tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_2(\mathbf{x}_2) \cdots \tilde{\phi}_N(\mathbf{x}_N)|$ ($\{\tilde{\phi}_i\}$ 为正交归一的自旋轨道)。

由 Hartree 乘积波函数与相应的 Slater 行列式波函数导出的单粒子算符的期望值的表达式是相同的，从而可以认为它们有相同的一级密度矩阵

$$\gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) = \sum_k \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}'_1) \tilde{\phi}_k(\mathbf{x}_1)$$

由 Hartree 乘积波函数求得的双粒子算符的期望值的表达式为

$$\langle \hat{V}^{(2)} \rangle = \frac{1}{2} \iint \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{x}_2) | \hat{V}(1, 2) | \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_j(\mathbf{x}_2)) \right]$$

$$- \sum_{i=1}^N (\tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}_2) | \hat{V}(1,2) | \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_2)) \Big| d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

可以看出，当 $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2$ 时，上式的被积函数不为零。因此，虽然 Hartree 注意扣除了一个电子对其自身的作用，但并不排除不同电子在空间同一点出现的可能性，即各粒子是完全独立地运动的。没有与上式对应的二级密度矩阵，不过，我们可以给它定义一个平均的二级 Hartree 密度矩阵

$$\Gamma_H(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{N} \right) [\gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) \gamma(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_2)]$$

这里用

$$\frac{1}{N} [\gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) \gamma(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_2)] = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}'_1) \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{x}'_2) \tilde{\phi}_j(\mathbf{x}_2)$$

代替了 $\sum_i \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}'_1) \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}'_2) \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_2)$ 。

当 $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2$ 时， $\Gamma_H \approx 0$ ，亦即两个电子可以在空间同一点出现。这说明 Hartree 乘积波函数完全没有反映出电子运动的相关作用。

由 Slater 行列式波函数求得的二级密度矩阵为

$$\Gamma(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \frac{1}{2} [\gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) \gamma(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_2) - \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_2) \gamma(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1)]$$

当 $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2$ 时， $\Gamma(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = 0$ 。这说明，两个电子同时在空间一点出现的几率为零。根据 $\Gamma(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2)$ 的连续性可知，在 \mathbf{x}_1 的紧邻， $\Gamma(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) \xrightarrow{\mathbf{x}_2 \rightarrow \mathbf{x}_1} 0$ 。这说明，任何一个电子的周围，相

同自旋的另一个电子出现的几率很小，好象在这个电子周围有一个其它电子不可入的“孔”存在一样。这个孔是由波函数的反对称性质引出来的，反映了相同自旋的费米子之间的相关作用，故称为 Fermi 孔。

18. 证明：对于单行列式波函数 $|\tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_2(\mathbf{x}_2) \cdots \tilde{\phi}_N(\mathbf{x}_N)|$ ，

$$\gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) = \sum_{k=1}^N \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}'_1) \tilde{\phi}_k(\mathbf{x}_1)$$

$$\Gamma(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) & \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_2) \\ \gamma(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1) & \gamma(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_2) \end{vmatrix}$$

进而证明, 在 Hartree-Fock 近似范围内, 所有高级密度矩阵皆由一级密度矩阵决定.

解: 假设轨道是正交归一的[不正交归一的情况, 请参考: P. O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1479, 1490 (1955); 唐敖庆等, 《量子化学》, 科学出版社, 174(1982)]. 将行列式波函数

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_2(\mathbf{x}_2) \cdots \tilde{\phi}_N(\mathbf{x}_N)\}$$

代入 $\gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1)$ 和 $\Gamma(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2)$ 的定义式, 注意将行列式通过它的一阶或二阶代数余子式表示, 直截了当的计算, 即可得出

$$\gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_2) = \sum_{k=1}^N \tilde{\phi}_k(\mathbf{x}'_1) \tilde{\phi}_k(\mathbf{x}_2)$$

$$\begin{aligned} \Gamma(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j [\tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}'_1) \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}'_2) \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_j(\mathbf{x}_2) \\ &\quad - \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}'_1) \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{x}'_2) \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_2) \tilde{\phi}_j(\mathbf{x}_1)] \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left(\sum_i \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}'_1) \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_1) \right) \right. \\ &\quad \times \left(\sum_j \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{x}'_2) \tilde{\phi}_j(\mathbf{x}_2) \right) \\ &\quad - \left(\sum_i \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}'_1) \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_2) \right) \\ &\quad \times \left. \left(\sum_j \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{x}'_2) \tilde{\phi}_j(\mathbf{x}_1) \right) \right\} \\ &= \frac{1}{2} [\gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) \gamma(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_2) - \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_2) \gamma(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1)] \\ &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) & \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_2) \\ \gamma(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1) & \gamma(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

下面, 一般地证明对于高级密度矩阵的类似关系式. 对于 N

级密度矩阵,我们有

$$\Gamma^{(N)}(\mathbf{x}'_1 \cdots \mathbf{x}'_N | \mathbf{x}_1 \cdots \mathbf{x}_N) = \Phi^*(\mathbf{x}'_1, \cdots, \mathbf{x}'_N) \Phi(\mathbf{x}_1, \cdots, \mathbf{x}_N)$$

直截了当的代数运算,注意两个矩阵的行列式之积等于两个矩阵之积的行列式,并利用

$$\gamma(\mathbf{x}'_i | \mathbf{x}_i) = \sum_k \bar{\phi}_k(\mathbf{x}'_i) \bar{\phi}_k(\mathbf{x}_i)$$

可得

$$\Gamma^{(N)}(\mathbf{x}'_1 \cdots \mathbf{x}'_N | \mathbf{x}_1 \cdots \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1} \det\{\gamma(\mathbf{x}'_i | \mathbf{x}_j)\}$$

比 $\Gamma^{(N)}$ 低级的约化密度矩阵可用归纳法证明具有同样形式,设第 p 级约化密度矩阵的形式为

$$\begin{aligned} & \Gamma^{(p)}(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \cdots \mathbf{x}'_p | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_p) \\ &= \frac{1}{p!} \begin{vmatrix} \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) & \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_2) \cdots \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_p) \\ \gamma(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1) & \gamma(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_2) \cdots \gamma(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_p) \\ \cdots & \cdots \cdots \cdots \\ \gamma(\mathbf{x}'_p | \mathbf{x}_1) & \gamma(\mathbf{x}'_p | \mathbf{x}_2) \cdots \gamma(\mathbf{x}'_p | \mathbf{x}_p) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

显然,对于 $p = N$,它是正确的.现在按最末一列展开上式,令 $\mathbf{x}'_p = \mathbf{x}_p$,积分,并利用 $\gamma(\mathbf{x}'_i | \mathbf{x}_i)$ 的等幂性

$$\int \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}'_3) \gamma(\mathbf{x}'_3 | \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}'_3 = \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_2)$$

我们可以看出, $\Gamma^{(p-1)}$ 相当于从上式划去第 p 行第 p 列并乘以 p ,故与 $\Gamma^{(p)}$ 有完全类似的形式。(证毕)

显然,关于一级和二级密度矩阵的式子是其特例.

19. 证明: Hartree-Fock 解满足以下方程:

$$\begin{aligned} & \hat{O}_1 \gamma_1(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) + 2 \int (\hat{O}_2 + \hat{O}_{12}) \gamma_1(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}_2 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \\ & + 3 \int \hat{O}_{23} \gamma_3(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_3 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_3) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 = E \gamma_1(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) \end{aligned}$$

式中 \hat{O}_i 和 \hat{O}_{ii} 分别是单粒子算符和双粒子算符, γ_1 为一级密度矩阵,

$$\gamma_2 = \frac{1}{2!} \det[\gamma_1(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_2)]$$

$$\gamma_3 = \frac{1}{3!} \det[\gamma_1(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1)\gamma_1(\mathbf{x}'_2|\mathbf{x}_2)\gamma_1(\mathbf{x}'_3|\mathbf{x}_3)]$$

解: (参看 L. Cohn and C. Frishberg, *Phys. Rev. A.*, **13**, 297 (1976).) 令 $\gamma_N = \psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N)\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, 由 $\hat{H}\psi = E\psi$, 乘以 ψ^* , 令 $\mathbf{x}'_{s+1} = \mathbf{x}_{s+1}, \dots, \mathbf{x}'_N = \mathbf{x}_N$, 并对 $\mathbf{x}_{s+1}, \dots, \mathbf{x}_N$ 积分, 得

$$\int \hat{H} \gamma_N d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{x}_N = E \binom{N}{S} \gamma_s$$

对于 \hat{H} 中的单粒子算符部分, 得

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \int \hat{O}(i) \gamma_N d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \sum_{i=1}^s \hat{O}(i) \int \gamma_N d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{x}_N \\ &+ \int \sum_{i=s+1}^N \hat{O}(i) \gamma_N d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \binom{N}{S}^{-1} \sum_{i=1}^s \hat{O}(i) \gamma_s + (N-s) \\ &\quad \times \binom{N}{S+1}^{-1} \int \hat{O}(S+1) \gamma_{S+1} d\mathbf{x}_{S+1} \end{aligned}$$

对于双粒子部分, 可以写成 (\sum' 表示求和中不包括 $i=j$ 项)

$$\begin{aligned} & \sum_{ii'}^N \int \hat{O}_{ii'} \gamma_N d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \binom{N}{S}^{-1} \sum_{ii'}^s \hat{O}_{ii'} \gamma_s + \sum_{\substack{i \leq s \\ i' > s}} \int \hat{O}_{ii'} \gamma_N d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{x}_N \\ &\quad + \sum_{\substack{i > s \\ i' \leq s}} \int \hat{O}_{ii'} \gamma_N d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \binom{N}{S}^{-1} \sum_{ii'}^s \hat{O}_{ii'} \gamma_s + \binom{N}{S+1}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times (N-S) \sum_{i=1}^S \int \hat{O}_{i,S+1} \gamma_{S+1} d\mathbf{x}_{S+1} \\ & + \binom{N}{S+2}^{-1} \frac{(N-S)(N-S-1)}{2} \\ & \times \int \hat{O}_{S+1,S+2} \gamma_{S+1} d\mathbf{x}_{S+1} d\mathbf{x}_{S+2} \end{aligned}$$

记 $\hat{H}_S = \sum_{i=1}^S \hat{O}(i) + \sum_{ij} \hat{O}_{ij}$, $\hat{H}_1 = \hat{O}(1) \equiv \hat{O}(i)$, 则

$$\begin{aligned} & \hat{H}_S \gamma_S + (S+1) \left\{ \left(\hat{O}_{S+1} + \sum_{i=1}^S \hat{O}_{i,S+1} \right) \gamma_{S+1} d\mathbf{x}_{S+1} \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} (S+2)(S+1) \int \hat{O}_{S+1,S+2} \gamma_{S+1} d\mathbf{x}_{S+1} d\mathbf{x}_{S+2} \right\} \\ & = E \gamma_S \end{aligned}$$

取 $S=1$, 即得

$$\hat{O}_1 \gamma_1 + 2 \int (\hat{O}_2 + \hat{O}_{12}) \gamma_2 d\mathbf{x}_2 + 3 \int \hat{O}_{23} \gamma_2 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 = E \gamma_1 \quad (1)$$

这是一个关于一、二、三级密度矩阵的严格的方程(对于 N 级密度矩阵的方程就是 Schrödinger 方程). 对于 Fock-Dirac 矩阵及由它导出的高级矩阵

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) = \sum_{i=1}^N \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}'_1) \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_1)$$

$$\gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \frac{1}{2!} \begin{vmatrix} \gamma_1(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) & \gamma_1(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_2) \\ \gamma_1(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1) & \gamma_1(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_2) \end{vmatrix}$$

$$\gamma_3(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \mathbf{x}'_3 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_3) = \frac{1}{3!} \begin{vmatrix} \gamma_1(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) & \gamma_1(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_2) & \gamma_1(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_3) \\ \gamma_1(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1) & \gamma_1(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_2) & \gamma_1(\mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_3) \\ \gamma_1(\mathbf{x}'_3 | \mathbf{x}_1) & \gamma_1(\mathbf{x}'_3 | \mathbf{x}_2) & \gamma_1(\mathbf{x}'_3 | \mathbf{x}_3) \end{vmatrix}$$

上式自然也是成立的. 将以上 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ 的表达式代入 (1) 式, 即可得出 Hartree-Fock 方程, 证明如下. 将 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ 的表达式代入 (1) 式以后, 用 $\tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}'_1)$ 乘方程两边并积分, 得

$$\begin{aligned}
& \hat{O}_1 \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_1) + \left[\sum_{k=1}^N \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_2) \hat{O}_{12} \tilde{\phi}_k(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_1) \\
& - \sum_{l=1}^N \left(\int \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}_2) \hat{O}_{12} \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right) \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_1) \\
& + \sum_{k=1}^N \langle k | \hat{O} | k \rangle \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_1) - \sum_{k=1}^N \langle k | \hat{O} | i \rangle \tilde{\phi}_k(\mathbf{x}_1) \\
& + \frac{1}{2} \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_1) \left\{ \sum_{l,k} \langle lk | \hat{O}_{12} | lk \rangle - \langle lk | \hat{O}_{12} | kl \rangle \right. \\
& \left. - \sum_{l,k} \tilde{\phi}_k(\mathbf{x}_1) (\langle kl | \hat{O}_{12} | il \rangle - \langle kl | \hat{O}_{12} | li \rangle) \right\} \\
& = E \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_1)
\end{aligned}$$

此处

$$\langle i | \hat{O} | k \rangle = \int \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}) \hat{O} \tilde{\phi}_k(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

$$\langle ij | \hat{O}_{12} | kl \rangle = \int \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{x}_2) \hat{O}_{12} \tilde{\phi}_k(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

上式左边头三项就是 Fock 算符作用在 $\tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_1)$ 上。因为

$$E = \int \hat{O}_1 r_1 d\mathbf{x}_1 + \int \hat{O}_{12} r_2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

把 r_1, r_2 的表达式代入, 可得 Hartree-Fock 能量 E 为

$$E = \sum_k \langle k | \hat{O} | k \rangle + \sum_{l < k} (\langle lk | \hat{O}_{12} | lk \rangle - \langle lk | \hat{O}_{12} | kl \rangle)$$

定义

$$\epsilon_{ik} = \langle k | \hat{O} | i \rangle + \sum_l (\langle lk | \hat{O}_{12} | il \rangle - \langle lk | \hat{O}_{12} | li \rangle)$$

就得出 Hartree-Fock 方程

$$\hat{F} \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}_1) = \sum_k \epsilon_{ik} \tilde{\phi}_k(\mathbf{x}_1)$$

20. 证明: 单重激发组态影响一级密度矩阵, 从而影响单电子性质。双重激发组态对一级密度矩阵影响较小, 因而对单电子性质影响很小。

解: 假定轨道是正交归一的, 根据 CI 波函数的一级密度矩

阵表达式

$$\begin{aligned} \gamma(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}_1) &= \sum_K \sum_L c_K^* \gamma_{KL}(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}_1) c_L \\ &= \sum_K \sum_I \tilde{\phi}_K^*(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_I(\mathbf{x}_1) \gamma_{IK} \\ \gamma_{IK} &= \sum_K^{(K)} \sum_L^{(I)} c_K^* S_{KL}(\tilde{\phi}_K|\tilde{\phi}_I) c_L \end{aligned}$$

和在正交归一基组下 $S_{KL}(\tilde{\phi}_K|\tilde{\phi}_I)$ 的表达式(14.4-30)和(14.4-31)式可知,单重激发组态与基态组态间的 γ_{KL} 不为零,所以对 γ_{IK} 有直接的贡献。单电子性质是由一级密度矩阵决定的,故单重激发组态直接影响单电子性质。双重激发组态与基态组态间的 $\gamma_{IK} = 0$,它与单重激发组态间的 γ_{IK} 不等于零,但由于两者的 CI 组合系数都很小, γ_{IK} 一定很小,故它对一级密度矩阵的影响较小,对单电子性质的影响也较小。若选用 Brueckner 轨道,则由于单重激发组态的 CI 展开系数为零,单重激发组态对于一级密度矩阵和单电子性质也没有影响。

21. 证明: CI 展开系数与相关簇展开系数的关系式(14.5-7)。

解: $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N$

$$\begin{aligned} &= \sum_i \hat{t}^{(i)} + \sum_{i < j} \hat{t}^{(i,j)} + \sum_{i < j < k} \hat{t}^{(i,j,k)} + \dots \\ \hat{T}_2 &= \sum_i \sum_j \hat{t}^{(i)} \hat{t}^{(j)} + 2 \sum_i \sum_{j < k} \sum_l \hat{t}^{(i)} \hat{t}^{(j,k,l)} \\ &\quad + \sum_{i < j} \sum_{k < l} \sum_m \hat{t}^{(i,j)} \hat{t}^{(k,l,m)} \\ &\quad + 2 \sum_i \sum_{j < k < l} \sum_m \hat{t}^{(i)} \hat{t}^{(j,k,l,m)} + \dots \\ \hat{T}_3 &= \sum_i \sum_j \sum_k \hat{t}^{(i)} \hat{t}^{(j)} \hat{t}^{(k)} \\ &\quad + 3 \sum_i \sum_j \sum_{k < l} \hat{t}^{(i)} \hat{t}^{(j)} \hat{t}^{(k,l)} + \dots \\ \hat{T}_4 &= \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \hat{t}^{(i)} \hat{t}^{(j)} \hat{t}^{(k)} \hat{t}^{(l)} + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\psi &= e^{\hat{T}} \phi_0 = \left(1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots \right) \phi_0 \\
&= \phi_0 + \sum_i \hat{t}^{(i)} \phi_0 + \left(\sum_{i < j} \hat{t}^{(i,j)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \hat{t}^{(i)} \hat{t}^{(j)} \right) \phi_0 \\
&\quad + \left(\sum_{i < j < k} \hat{t}^{(i,j,k)} + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_{j < k} \hat{t}^{(i)} \hat{t}^{(j,k)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k \hat{t}^{(i)} \hat{t}^{(j)} \hat{t}^{(k)} \right) \phi_0 \\
&\quad + \left(\frac{1}{2!} \sum_{i < j} \sum_{k < l} \hat{t}^{(i,j)} \hat{t}^{(k,l)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{2}{2!} \sum_i \sum_{j < k < l} \hat{t}^{(i)} \hat{t}^{(j,k,l)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{3}{3!} \sum_i \sum_j \sum_{k < l} \hat{t}^{(i)} \hat{t}^{(j)} \hat{t}^{(k,l)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4!} \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \hat{t}^{(i)} \hat{t}^{(j)} \hat{t}^{(k)} \hat{t}^{(l)} \right) \phi_0 + \dots
\end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

注意 $\sum_i \hat{t}^{(i)} \phi_0 = \sum_i \sum_a d_i^a \phi_i^a$ 等定义式, 于是得

基态项为 ϕ_0

单重激发组态项为 $\sum_i \sum_a d_i^a \phi_i^a$

双重激发组态项为

$$\begin{aligned}
&\sum_{i < j} \sum_{a < b} d_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_a \sum_b d_i^a d_j^b \phi_i^a \phi_j^b \\
&= \sum_{i < j} \sum_{a < b} (d_{ij}^{ab} + d_i^a d_j^b - d_i^b d_j^a) \phi_{ij}^{ab} \\
&= \sum_{i < j} \sum_{a < b} \left(d_{ij}^{ab} + A_{ij}^{ab} \left[\frac{d_i^a d_j^b}{2!} \right] \right) \phi_{ij}^{ab}
\end{aligned}$$

三重激发组态项为

$$\sum_{i < j < k} \sum_{a < b < c} d_{ijk}^{abc} \phi_{ijk}^{abc}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i < j < k} \sum_{a < b < c} \sum_{d} (d_i^a d_j^b d_k^c - d_i^a d_j^c d_k^b \\
& + d_i^a d_j^c d_k^b - d_i^b d_j^c d_k^a + d_i^b d_j^a d_k^c - d_i^c d_j^a d_k^b \\
& + d_i^c d_j^b d_k^a - d_i^c d_j^a d_k^b + d_i^a d_j^b d_k^c) \Phi_{ijk}^{abc} \\
& + \sum_{i < j < k} \sum_{a < b < c} \sum_{d} (d_i^a d_j^b d_k^c - d_i^a d_j^c d_k^b \\
& - d_i^b d_j^c d_k^a + d_i^b d_j^a d_k^c + d_i^c d_j^a d_k^b - d_i^c d_j^b d_k^a) \Phi_{ijk}^{abc} \\
& - \sum_{i < j < k} \sum_{a < b < c} \sum_{d} \left(d_{ijk}^{abc} \right. \\
& \left. + A_{ijk}^{abc} \left[\frac{d_i^a d_j^b d_k^c}{2!2!} + \frac{d_i^a d_j^c d_k^b}{3!} \right] \right) \Phi_{ijk}^{abc}
\end{aligned}$$

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

至此,我们可以总结一下计算规律:在两组求和号之间,求和指标是相互独立的,各自独立取值,两组求和指标之间可以相互置换产生求和项。在一组求和号之内,因为已经固定指标间的关系,所以只有唯一的一项。将上、下指标作排列处理得到的和式中,由于同一组求和号内的指标排列产生的项是相同的,故应除以该组求和号的排列数,才得到正确的和式。这样,我们可以直接写出四重激发组态项为

$$\begin{aligned}
& \sum_{i < j < k < l} \sum_{a < b < c < d} \sum_{e} \sum_{f} \left(d_{ijkl}^{abcd} + A_{ijkl}^{abcd} \left[\frac{1}{4!} d_i^a d_j^b d_k^c d_l^d \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{2!} \frac{d_i^a d_j^b d_{kl}^{cd}}{(2!)^2} + \frac{d_i^a d_{jkl}^{bce}}{(3!)^2} + \frac{d_{ijl}^{ab} d_{kl}^{cd}}{2!(2!)^2(2!)^2} \right] \right) \Phi_{ijkl}^{abcd}
\end{aligned}$$

与 Φ 的 CI 展开式比较,即得 (14.5-7) 式。

22. 简述不同精确度的电子对相关理论中所作的主要近似。

解:电子对相关理论中,假定电子相关作用是在一对电子之间发生的,隔离电子对把 N 电子体系的电子分成 $N/2$ 对,只考虑一对电子内部的相关作用,完全不考虑不同对电子之间的相关作用。由于电子对函数之间加上强正交条件的限制,一对电子内部的相关作用也是考虑不完全的。独立电子对近似考虑任意两个电子之间的相关作用,但不考虑任意两对电子之间的相关偶合。偶合电子对近似则既考虑任意两个电子之间的相关作用,也考虑任

意两对电子之间的相关偶合。由于没有考虑多电子相关，一对电子内部的相关与两对电子间的偶合相关的计算也不能完全精确，它的结果仍是近似的，但一般说来这样得到的结果已经相当精确了。

23. 试将独立电子对近似的方程组 [(14.5-27) 式] 简化到以分子积分表示的形式。

解：将 $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$ ， $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle$ 和 $\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle$ 用分子积分表示出来，即得到以分子积分表示的独立电子对近似变分方程组。假定分子轨道是正交归一的， Φ_0 为 Slater 行列式函数，则按计算行列式矩阵元的 Slater 规则，即易于写出组态函数间的 Hamilton 矩阵元

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = & \sum_{i=1}^N \langle \tilde{\phi}_i | \hat{h} | \tilde{\phi}_i \rangle + \sum_{i < j}^N \left[\langle \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j | \frac{1}{r_{12}} | \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \rangle \right. \\ & \left. - \langle \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j | \frac{1}{r_{12}} | \tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_i \rangle \right] \end{aligned} \quad (1)$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle = \langle \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_a | \frac{1}{r_{12}} | \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_b \rangle - \langle \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_a | \frac{1}{r_{12}} | \tilde{\phi}_b \tilde{\phi}_i \rangle$$

若 $a = c$ ， $b = d$ ，则 $\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle$ 的表达式与 (1) 式类似，但需将与 a ， b (c ， d) 对应的分子轨道换成 $\tilde{\phi}_a$ ， $\tilde{\phi}_b$ 。

若 $a = c$ ， $b \neq d$ ，则

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ac} \rangle = & \langle \tilde{\phi}_b | \hat{h} | \tilde{\phi}_d \rangle \\ & + \sum_a \left[\langle \tilde{\phi}_a \tilde{\phi}_b | \frac{1}{r_{12}} | \tilde{\phi}_a \tilde{\phi}_d \rangle \right. \\ & \left. - \langle \tilde{\phi}_a \tilde{\phi}_b | \frac{1}{r_{12}} | \tilde{\phi}_d \tilde{\phi}_a \rangle \right] \end{aligned}$$

若 $a \neq c$ ， $b = d$ ，则

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{ij}^{cb} \rangle = & \langle \tilde{\phi}_a | \hat{h} | \tilde{\phi}_c \rangle \\ & + \sum_b \left[\langle \tilde{\phi}_a \tilde{\phi}_b | \frac{1}{r_{12}} | \tilde{\phi}_c \tilde{\phi}_b \rangle \right. \\ & \left. - \langle \tilde{\phi}_a \tilde{\phi}_b | \frac{1}{r_{12}} | \tilde{\phi}_b \tilde{\phi}_c \rangle \right] \end{aligned}$$

若 $a \rightleftharpoons c, b \rightleftharpoons d$, 则

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{ij}^{cd} \rangle = \left[\langle \tilde{\phi}_a \tilde{\phi}_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \tilde{\phi}_c \tilde{\phi}_d \rangle - \langle \tilde{\phi}_a \tilde{\phi}_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \tilde{\phi}_d \tilde{\phi}_c \rangle \right]$$

式中 $\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}$.

若 Φ_0, Φ_{ij}^{ab} 等是以自旋匹配组合的形式 (价键型自旋函数) 给出的, 则按规则也易于写出其矩阵元 (参考习题 10 和 13). 将组态函数的 Hamilton 矩阵元的表达式代入方程组 [(14.5-27) 式], 即得到所需结果.

24. 设对 Be 原子进行独立电子对近似计算, 基组取为 $1s, 2s, 3s, 4s, 5s, 2p, 3p, 4p, 5p, 3d, 4d$, SCF 轨道. (1) 写出独立电子对的变分函数. (2) 写出自旋匹配轨道对的变分函数. 若为 PSNO 轨道, 情况如何?

解: (1) 基态 Be 原子有 6 个独立电子对 $(1s\alpha, 1s\beta), (1s\alpha, 2s\alpha), (1s\alpha, 2s\beta), (1s\beta, 2s\alpha), (1s\beta, 2s\beta), (2s\alpha, 2s\beta)$. $(1s\alpha, 1s\beta)$ 对的变分函数为

$$\Phi_{1s\alpha 1s\beta} = |1s\alpha 1s\beta 2s\alpha 2s\beta| + \sum_{x,y} c_{1s\alpha 1s\beta}^{xy} |xy 2s\alpha 2s\beta|$$

对 x, y 的求和遍及所有 $u\alpha, v\beta$ 轨道, 这里 u, v 是任意的激发轨道, $(1s\alpha, 2s\alpha)$ 对的变分函数为

$$\Psi_{1s\alpha 2s\alpha} = |1s\alpha 1s\beta 2s\alpha 2s\beta| + \sum_{x \neq y} c_{1s\alpha 2s\alpha}^{xy} |x 1s\beta y 2s\beta|$$

对 x, y 的求和遍及 $u\alpha, u$ 为任一激发轨道. 其余各对的变分函数不难类推.

(2) 自旋匹配对的变分函数. 基态 Be 原子的 $S=0$ 的自旋匹配对变分函数有三个.

$$\begin{aligned} \Phi_{1s, 2s} = & |1s\alpha 1s\beta 2s\alpha 2s\beta| + \sum_a c_{1s\alpha 1s\beta}^{a\alpha a\beta} |u\alpha u\beta 2s\alpha 2s\beta| \\ & + \sum_{u < v} \sum c_{1s\alpha 1s\beta}^{uv} |uv(\alpha\beta - \beta\alpha) 2s\alpha 2s\beta| \end{aligned}$$

u, v 为任意激发轨道.

$$\Phi_{2s,2t} = |1s\alpha 1s\beta 2s\alpha 2s\beta| + \sum_{\alpha} c_{2s\alpha 2s\beta}^{\alpha\alpha\beta} |1s\alpha 1s\beta u_{\alpha} u_{\beta}|$$

$$+ \sum_{u < v} \sum c_{2s\alpha 2s\beta}^{uv} |1s\alpha 1s\beta uv(\alpha\beta - \beta\alpha)|$$

$$\Phi_{1s,2s} = |1s\alpha 1s\beta 2s\alpha 2s\beta| + \sum_{\alpha} \sum_{\nu} \sum_i c_{1s 2s}^{\alpha\nu i} |1s 2s uv| \theta_{\alpha\nu i}$$

$\theta_{\alpha\nu i}$ 为从 $1s 2s uv$ 型空间轨道乘积造出来的 $S=0$ 自旋函数 (参看习题 9, 10 和 11).

浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识版权。

若为 PSNO 轨道, 则对 u, v 的双重求和变为单重求和.

25. 导出 PSNO-CI 计算的矩阵元表达式.

解: 这里只要注意到两组准自然轨道不正交, 利用计算非正交基下计算单电子算符和双电子算符的矩阵元的 (14.5-39), (14.5-40) 和 (14.5-41) 式即可求得组态函数间的 Hamilton 矩阵元. 由于所有 PSNO 都与基态下的占据轨道正交, 而只考虑到双重激发组态, S_{KL} 矩阵是稀疏的, 最多只有一个 4×4 的子重叠矩阵不是单位矩阵. 设 α, β 和 α', β' 属于不同组的 PSNO, 把它们排在一起, 则此子重叠矩阵的形式为

	α	α'	β	β'
α	1	0	(α, β)	(α, β')
α'	0	1	(α', β)	(α', β')
β	(β, α)	(β, α')	1	0
β'	(β', α)	(β', α')	0	1

在计算矩阵元时, 最多只涉及其中的二阶子重叠矩阵. 当计算 $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{\alpha\alpha'} \rangle$ 时, 由于 $\Phi_{ij}^{\alpha\alpha'}$ 中的 α, α' 与所有基态占据轨道正交, 重叠矩阵为单位阵, 按 (14.5-40) 式, 即得

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{\alpha\alpha'} \rangle = \left\langle ij \left| \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) \right| \alpha\alpha' \right\rangle$$

当计算 $\langle \Phi_{ij}^{\alpha\alpha'} | \hat{H} | \Phi_{kl}^{\beta\beta'} \rangle$ 时, α, α' 来自 (i, j) 对, β, β' 来自 (k, l) 对. 若 $ij = kl$, $\alpha\alpha'$ 和 $\beta\beta'$ 正交, 重叠矩阵仍为单位阵, 矩阵元

实际上按 Slater 规则计算。若 $ij \approx kl$ ，则在计算 Hamilton 矩阵元时涉及子重叠矩阵 $\begin{bmatrix} (\alpha, \beta) & (\alpha, \beta') \\ (\alpha', \beta) & (\alpha', \beta') \end{bmatrix}$ 等。若 i, j 与 k, l 全不相同，则两个组态函数有两个轨道不同，只有一个二阶代数余子式不为零，Hamilton 矩阵元只剩下一项

$$\langle \Phi_{ij}^{\alpha\alpha'} | \hat{H} | \Phi_{kl}^{\beta\beta'} \rangle = [(\alpha, \beta)(\alpha', \beta') - (\alpha, \beta')(\alpha', \beta)]$$

$$\cdot \langle ij | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | kl \rangle$$

浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

因为重叠矩阵具有以下形式的子矩阵

	i	j	β	β'
α	0	0	(α, β)	(α, β')
α'	0	0	(α', β)	(α', β')
k	0	0	0	0
l	0	0	0	0

只有代数余子式

$$S_{KL}(kl|ij) = (\alpha, \beta)(\alpha', \beta') - (\alpha, \beta')(\alpha', \beta) \approx 0$$

若 $(i, j), (k, l)$ 中有一个指标相同，例如 $(i, j), (j, k)$ ，则 Φ_K 和 Φ_L 将有三个不同轨道，有关子重叠矩阵为

	i	β	β'
α	0	(α, β)	(α, β')
α'	0	(α', β)	(α', β')
k	0	0	0

不等于零的代数余子式有

$$S_{KL}(k\alpha' | i\beta') = (\alpha, \beta)$$

$$S_{KL}(k\alpha' | i\beta) = -(\alpha, \beta')$$

$$S_{KL}(k\alpha | i\beta') = -(\alpha', \beta)$$

$$S_{KL}(k\alpha | i\beta) = (\alpha', \beta')$$

$$S_{KL}(li|lk) = [(\alpha, \beta)(\alpha', \beta') - (\alpha, \beta')(\alpha', \beta)]$$

(l ≠ i, k)

另一种可能是 (i, j), (i, k), 有关子重叠矩阵为

	β	i	β'
α	(α, β)	0	(α, β')
α'	(α', β)	0	(α', β')
k	0	0	0

若将 j 列与 β 列调换, i 换以 i , 则它与上一子重叠矩阵相同, 故相应的非零代数余子式为

$$S_{KL}(k\alpha' | j\beta') = -(\alpha, \beta)$$

$$S_{KL}(k\alpha' | i\beta) = (\alpha, \beta')$$

$$S_{SL}(k\alpha | j\beta) = (\alpha', \beta)$$

$$S_{KL}(k\alpha | j\beta) = -(\alpha', \beta')$$

$$S_{KL}(lk | lj) = -[(\alpha, \beta)(\alpha', \beta') - (\alpha, \beta')(\alpha', \beta)]$$

(l ≠ j, k)

将以上结果代入 (14.5-40) 式, 即得所需结果.

26. 证明算符方程

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|}{E - E_i} = \frac{1 - |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|}{E - \hat{H}_0}$$

解: 将 Ψ 在 \hat{H}_0 的本征函数系 ($\{\Phi_i\}$, $\hat{H}_0\Phi_i = E_i\Phi_i$) 上展开, 得

$$\Psi = \sum_{i=0}^{\infty} |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|\Psi\rangle$$

可改写成

$$\begin{aligned} (1 - |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|)\Psi &= \sum_{i=1}^{\infty} |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|\Psi\rangle \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(E - E_i)}{(E - E_i)} |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|\Psi\rangle \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(E - \hat{H}_0)|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|\Psi\rangle}{E - E_i} \end{aligned}$$

$$= (E - \hat{H}_0) \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{E - E_i} |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \psi \rangle$$

因为 E 不是 \hat{H}_0 的本征值, $(E - \hat{H}_0)^{-1}$ 是存在的, 用它作用在上式两边, 得

$$\frac{(1 - |\phi_0\rangle \langle \phi_0|) |\psi\rangle}{(E - \hat{H}_0)^{-1}} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{E - E_i} |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \psi \rangle$$

以上推导对于任意的 ψ 都是成立的, 故得算符方程

$$\frac{1 - |\phi_0\rangle \langle \phi_0|}{(E - \hat{H}_0)^{-1}} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{|\phi_i\rangle \langle \phi_i|}{E - E_i}$$

27. 试从 Brillouin-Wigner 微扰展开式导出 Rayleigh-Schrödinger 微扰展开式.

解: 这里只讨论能量展开式. Brillouin-Wigner 展开式为

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)} + \varepsilon^{(3)} + \dots \\ \varepsilon^{(1)} &= \langle \phi_0 | \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ \varepsilon^{(2)} &= \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G} \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ \varepsilon^{(3)} &= \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G} \hat{V} \hat{G} \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ &\dots\dots\dots \\ \varepsilon^{(n)} &= \langle \phi_0 | \hat{V} (\hat{G} \hat{V})^{(n-1)} | \phi_0 \rangle \end{aligned}$$

其中 $\hat{G} = \frac{1 - |\phi_0\rangle \langle \phi_0|}{E - \hat{H}_0}$, 由于 \hat{G} 中包含 E , Brillouin-Wigner 展开式中不是按微扰参数 λ 的幂次来区分微扰等级的, 而 Rayleigh-Schrödinger 微扰展开式的特点是按微扰参数 λ 的幂次展开. 我们可以按以下方式从 Brillouin-Wigner 微扰展开式导出 Rayleigh-Schrödinger 展开式. 设 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$, 则

$$\begin{aligned} \hat{H} |\psi\rangle &= E |\psi\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) |\psi\rangle \\ &= (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \sum_{i=0}^{\infty} |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \psi \rangle \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} (E_i + \lambda \hat{V}) |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \psi \rangle \end{aligned}$$

用 $\langle \phi_i |$ 作用于上式两边, 注意, $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = \delta_{ii}$, 得

$$E\langle\phi_i|\psi\rangle = E_i\langle\phi_i|\psi\rangle + \langle\phi_i|\lambda\hat{V}|\psi\rangle$$

$$(E_0 - E_i)\langle\phi_i|\psi\rangle = \langle\phi_i|\lambda\hat{V} + E_0 - E|\psi\rangle$$

$$\langle\phi_i|\psi\rangle = \frac{1}{E_0 - E_i} \langle\phi_i|\lambda\hat{V} + E_0 - E|\psi\rangle$$

$$|\psi\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \langle\phi_i|\psi\rangle|\phi_i\rangle$$

$$= |\phi_0\rangle + \sum_{i=1}^{\infty} |\phi_i\rangle \frac{1}{E_0 - E_i}$$

$$\times \langle\phi_i|(\lambda\hat{V} + E_0 - E)|\psi\rangle$$

$$= |\phi_0\rangle + \frac{(1 - |\phi_0\rangle\langle\phi_0|)}{E_0 - \hat{H}_0} (\lambda\hat{V} + E_0 - E)|\psi\rangle$$

$$= |\phi_0\rangle + \hat{G}_0(\lambda\hat{V} + E_0 - E)|\psi\rangle$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} [\hat{G}_0(\lambda\hat{V} + E_0 - E)]^n |\phi_0\rangle$$

其中

$$\hat{G}_0 = \frac{1 - |\phi_0\rangle\langle\phi_0|}{(E_0 - \hat{H}_0)} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{|\phi_i\rangle\langle\phi_i|}{(E_0 - E_i)}$$

故

$$E = E_0 + \langle\phi_0|\lambda\hat{V}|\psi\rangle$$

$$= E_0 + \sum_{n=0}^{\infty} \langle\phi_0|\lambda\hat{V}[\hat{G}_0(\lambda\hat{V} + E_0 - E)]^n|\phi_0\rangle$$

设

$$E = E_0 + \lambda\varepsilon^{(1)} + \lambda^2\varepsilon^{(2)} + \lambda^3\varepsilon^{(3)} + \dots$$

取到 $n=0$ 项, 上式给出

$$E = E_0 + \langle\phi_0|\lambda\hat{V}|\phi_0\rangle$$

故

$$\varepsilon^{(1)} = \langle\phi_0|\hat{V}|\phi_0\rangle$$

注意 $\hat{G}_0|\phi_0\rangle = 0$, 可得 $n=1$ 项, 即

$$\langle\phi_0|\lambda\hat{V}[\hat{G}_0(\lambda\hat{V} - \Delta E)]|\phi_0\rangle = \lambda^2\langle\phi_0|\hat{V}\hat{G}_0\hat{V}|\phi_0\rangle$$

故

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

$$\varepsilon^{(2)} = \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle$$

$n = 2$ 项为

$$\begin{aligned} & \langle \phi_0 | \lambda \hat{V} [\hat{G}_0 (\lambda \hat{V} - \Delta E)] [\hat{G}_0 (\lambda \hat{V} - \Delta E)] | \phi_0 \rangle \\ &= \lambda^3 \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle - \langle \phi_0 | \lambda \hat{V} \hat{G}_0 \Delta E \hat{G}_0 \lambda \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ &= \lambda^3 (\langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle - \langle \phi_0 | \lambda \hat{V} \hat{G}_0 \langle \hat{V} \rangle \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle) \end{aligned}$$

这里 ΔE 用 $\lambda \langle \hat{V} \rangle \equiv \lambda \langle \phi_0 | \hat{V} | \phi_0 \rangle$ 代替。 ΔE 的更高级校正项将并入 λ 更高级微扰项, 故

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(2)} &= \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle - \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \langle \hat{V} \rangle \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ &= \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 (\hat{V} - \langle \hat{V} \rangle) \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \end{aligned}$$

$n = 3$ 项为

$$\begin{aligned} & \langle \phi_0 | \lambda \hat{V} [\hat{G}_0 (\lambda \hat{V} - \Delta E)]^3 | \phi_0 \rangle \\ &= \lambda^4 \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ &\quad - \lambda^4 \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \Delta E \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ &\quad - \lambda^4 \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \Delta E \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ &\quad + \lambda^4 \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \Delta E \hat{G}_0 \Delta E \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ &= \lambda^4 [\langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ &\quad - \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \langle \hat{V} \rangle \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ &\quad - \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \langle \hat{V} \rangle \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ &\quad + \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \langle \hat{V} \rangle \hat{G}_0 \langle \hat{V} \rangle \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle] \end{aligned}$$

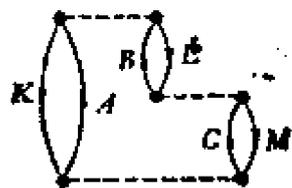
在 $n = 2$ 项中, 若 ΔE 取到二级项, $\Delta E = \lambda \langle \hat{V} \rangle + \lambda^2 \langle \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \rangle$ 则除 λ^3 项外, 还有一个 λ^4 项 $-\lambda^4 \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \langle \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \rangle \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle$, 应加到 $n = 3$ 项的结果中去, 于是得

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(3)} &= \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 (\hat{V} - \langle \hat{V} \rangle) \hat{G}_0 (\hat{V} - \langle \hat{V} \rangle) \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ &\quad - \langle \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \rangle \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \end{aligned}$$

类似地, 可以导出其它更高级微扰项的表达式。

28. 根据所述规则, 导出三级微扰相关能的表达式[(14.6-35) — (14.6-38) 式]。

解: 由图 (A)



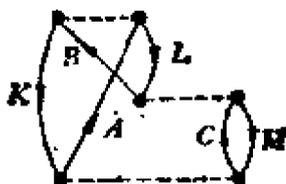
(A)

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

得

$$\sum_{\substack{KLM \\ ABC}} (-1)^6 \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle \langle BM | \hat{g}_{12} | LC \rangle \langle AC | \hat{g}_{12} | KM \rangle}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_K + \varepsilon_M - \varepsilon_A - \varepsilon_C)}$$

由图 (B)

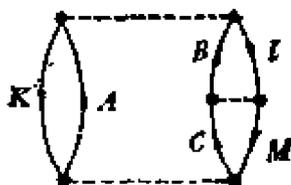


(B)

得

$$\sum_{\substack{KLM \\ ABC}} (-1)^5 \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | BA \rangle \langle BM | \hat{g}_{12} | LC \rangle \langle AC | \hat{g}_{12} | KM \rangle}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_K + \varepsilon_M - \varepsilon_A - \varepsilon_C)}$$

由图 (C)

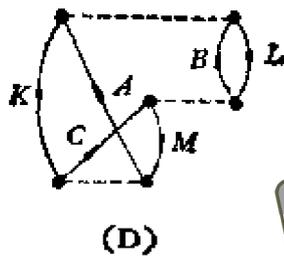


(C)

得

$$\sum_{\substack{KLM \\ ABC}} (-1)^5 \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle \langle BM | \hat{g}_{12} | CL \rangle \langle AC | \hat{g}_{12} | KM \rangle}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_K + \varepsilon_M - \varepsilon_A - \varepsilon_C)}$$

由图 (D)

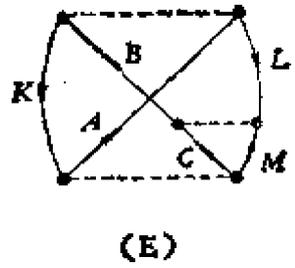


超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

得

$$\sum_{\substack{KLM \\ ABC}} (-1)^s \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle \langle MB | \hat{g}_{12} | CL \rangle \langle CA | \hat{g}_{12} | KM \rangle}{(\epsilon_K + \epsilon_L - \epsilon_A - \epsilon_B)(\epsilon_K + \epsilon_M - \epsilon_A - \epsilon_C)}$$

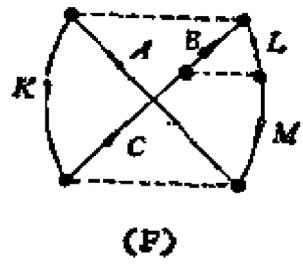
由图 (E)



得

$$\sum_{\substack{KLM \\ ABC}} (-1)^s \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | BA \rangle \langle BM | \hat{g}_{12} | CL \rangle \langle AC | \hat{g}_{12} | KM \rangle}{(\epsilon_K + \epsilon_L - \epsilon_A - \epsilon_C)(\epsilon_K + \epsilon_M - \epsilon_A - \epsilon_C)}$$

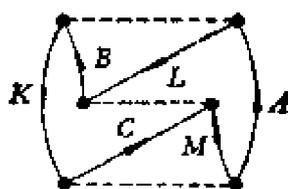
由图 (F)



得

$$\sum_{\substack{ABC \\ KLM}} (-1)^s \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle \langle BM | \hat{g}_{12} | CL \rangle \langle AC | \hat{g}_{12} | KM \rangle}{(\epsilon_K + \epsilon_L - \epsilon_A - \epsilon_B)(\epsilon_K + \epsilon_M - \epsilon_A - \epsilon_C)}$$

由图 (G)



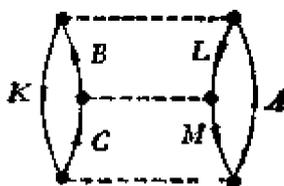
(G)

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

得

$$\sum_{\substack{ABC \\ KLM}} (-1)^s \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | BA \rangle \langle BM | \hat{g}_{12} | LC \rangle \langle CA | \hat{g}_{12} | KM \rangle}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_K + \varepsilon_M - \varepsilon_A - \varepsilon_C)}$$

由图 (H)

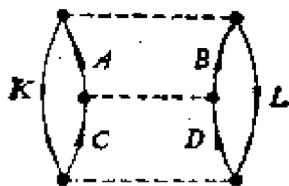


(H)

得

$$\sum_{\substack{ABC \\ KLM}} (-1)^s \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | BA \rangle \langle BM | \hat{g}_{12} | CL \rangle \langle CA | \hat{g}_{12} | KM \rangle}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_K + \varepsilon_M - \varepsilon_A - \varepsilon_C)}$$

由图 (I)

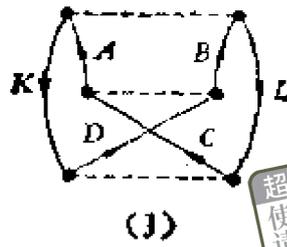


(I)

得

$$\sum_{\substack{ABCD \\ KL}} (-1)^s \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle \langle AB | \hat{g}_{12} | CD \rangle \langle CD | \hat{g}_{12} | KL \rangle}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_C - \varepsilon_D)}$$

由图 (J)

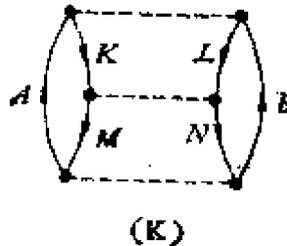


超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

得

$$\sum_{\substack{ABCD \\ KL}} (-1)^3 \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle \langle AB | \hat{g}_{12} | CD \rangle \langle DC | \hat{g}_{12} | KL \rangle}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_C - \varepsilon_D)}$$

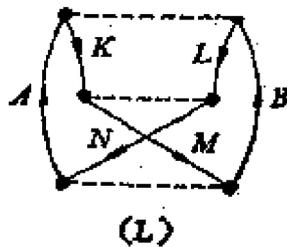
由图 (K)



得

$$\sum_{\substack{KLMN \\ AB}} (-1)^6 \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle \langle MN | \hat{g}_{12} | KL \rangle \langle AB | \hat{g}_{12} | MN \rangle}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_M + \varepsilon_N - \varepsilon_A - \varepsilon_B)}$$

由图 (L)



得

$$\sum_{\substack{KLMN \\ AB}} (-1)^5 \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle \langle MN | \hat{g}_{12} | KL \rangle \langle AB | \hat{g}_{12} | NM \rangle}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_M + \varepsilon_N - \varepsilon_A - \varepsilon_B)}$$

对 (I), (J) 图求和并乘以 $\frac{4}{2^3} = \frac{1}{2}$, 得 [注意: (I) (J) 各

有四个等价图]

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{ABCD \\ KL}} \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle \langle AB | \hat{g}_{12} | CD \rangle (\langle CD | \hat{g}_{12} | KL \rangle - \langle DC | \hat{g}_{12} | KL \rangle)}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_C - \varepsilon_D)}$$

以空间轨道表示的结果为

$$\sum_{\substack{k, l \\ k \neq l}} \frac{\langle kl | \hat{g}_{12} | ab \rangle \langle ab | \hat{g}_{12} | cd \rangle (2 \langle cd | \hat{g}_{12} | kl \rangle - \langle dc | \hat{g}_{12} | kl \rangle)}{(\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_a - \varepsilon_b)(\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_c - \varepsilon_d)}$$

类似地,对(K),(L)图求和并乘以 $\frac{4}{2^2}$, 得

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{KLMN \\ AB}} \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle [\langle AB | \hat{g}_{12} | MN \rangle - \langle AB | \hat{g}_{12} | NM \rangle] \langle MN | \hat{g}_{12} | KL \rangle}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_M + \varepsilon_N - \varepsilon_A - \varepsilon_B)}$$

以空间轨道表示的结果为

$$\sum_{\substack{k, l, m, n \\ k \neq l \\ m \neq n}} \frac{\langle kl | \hat{g}_{12} | ab \rangle [2 \langle ab | \hat{g}_{12} | mn \rangle - \langle ab | \hat{g}_{12} | nm \rangle] \langle mn | \hat{g}_{12} | kl \rangle}{(\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_a - \varepsilon_b)(\varepsilon_m + \varepsilon_n - \varepsilon_c - \varepsilon_d)}$$

对(A)–(H)图求和,得

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{ABC \\ KLM}} \frac{1}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_K + \varepsilon_M - \varepsilon_A - \varepsilon_C)} \\ & \times \{ \langle BM | \hat{g}_{12} | LC \rangle \langle AC | \hat{g}_{12} | KM \rangle [\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle \\ & - \langle KL | \hat{g}_{12} | BA \rangle] + [\langle KL | \hat{g}_{12} | BA \rangle \\ & - \langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle] \langle BM | \hat{g}_{12} | CL \rangle \langle AC | \hat{g}_{12} | KM \rangle \\ & + \langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle \langle CA | \hat{g}_{12} | KM \rangle [\langle BM | \hat{g}_{12} | CL \rangle \\ & - \langle BM | \hat{g}_{12} | LC \rangle] + \langle KL | \hat{g}_{12} | BA \rangle [\langle BM | \hat{g}_{12} | LC \rangle \\ & - \langle BM | \hat{g}_{12} | CL \rangle] \langle CA | \hat{g}_{12} | KM \rangle \} \\ & - \sum_{\substack{ABC \\ KLM}} \frac{1}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_K + \varepsilon_M - \varepsilon_A - \varepsilon_C)} \\ & \times \{ [\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle - \langle KL | \hat{g}_{12} | BA \rangle] \langle AC | \hat{g}_{12} | KM \rangle \} \end{aligned}$$

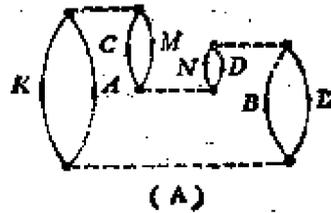
$$\begin{aligned}
& \times [\langle BM | \hat{g}_{12} | LC \rangle - \langle BM | \hat{g}_{12} | CL \rangle] \\
& + [\langle BM | \hat{g}_{12} | LC \rangle - \langle BM | \hat{g}_{12} | CL \rangle] \langle CA | \hat{g}_{12} | KM \rangle \\
& \times [\langle KL | \hat{g}_{12} | BA \rangle - \langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle] \} \\
= & \sum_{\substack{ABC \\ KLM}} \frac{1}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_K + \varepsilon_M - \varepsilon_A - \varepsilon_C)} \\
& \times \{ [\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle - \langle KL | \hat{g}_{12} | BA \rangle] \\
& \times [\langle BM | \hat{g}_{12} | LC \rangle - \langle BM | \hat{g}_{12} | CL \rangle] \\
& \times [\langle AC | \hat{g}_{12} | KM \rangle - \langle CA | \hat{g}_{12} | KM \rangle] \}
\end{aligned}$$

以空间轨道表示的结果为

$$\begin{aligned}
& \sum_{\substack{abc \\ klm}} \frac{1}{(\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_a - \varepsilon_b)(\varepsilon_k + \varepsilon_m - \varepsilon_a - \varepsilon_c)} \\
& \times \{ \langle bm | \hat{g}_{12} | lc \rangle \langle ac | \hat{g}_{12} | km \rangle [8 \langle kl | \hat{g}_{12} | ab \rangle \\
& - 4 \langle kl | \hat{g}_{12} | ba \rangle] + [2 \langle kl | \hat{g}_{12} | ba \rangle \\
& - 4 \langle kl | \hat{g}_{12} | ab \rangle] \langle bm | \hat{g}_{12} | cl \rangle \langle ac | \hat{g}_{12} | km \rangle \\
& + \langle kl | \hat{g}_{12} | ab \rangle \langle ca | \hat{g}_{12} | km \rangle [2 \langle bm | \hat{g}_{12} | cl \rangle \\
& - 4 \langle bm | \hat{g}_{12} | lc \rangle] + \langle kl | \hat{g}_{12} | ba \rangle [2 \langle bm | \hat{g}_{12} | lc \rangle \\
& - 4 \langle bm | \hat{g}_{12} | cl \rangle] \langle ca | \hat{g}_{12} | km \rangle \} \\
= & \sum_{\substack{abc \\ klm}} \frac{1}{(\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_a - \varepsilon_b)(\varepsilon_k + \varepsilon_m - \varepsilon_a - \varepsilon_c)} \\
& \times \{ [2 \langle kl | \hat{g}_{12} | ab \rangle - \langle kl | \hat{g}_{12} | ba \rangle] [2 \langle bm | \hat{g}_{12} | lc \rangle \\
& - \langle bm | \hat{g}_{12} | cl \rangle] 2 \langle ac | \hat{g}_{12} | km \rangle \\
& - 2 [\langle kl | \hat{g}_{12} | ab \rangle - \langle kl | \hat{g}_{12} | ba \rangle] [2 \langle bm | \hat{g}_{12} | lc \rangle \\
& - \langle bm | \hat{g}_{12} | cl \rangle] 2 \langle ca | \hat{g}_{12} | km \rangle \\
& - 3 \langle kl | \hat{g}_{12} | ba \rangle \langle bm | \hat{g}_{12} | cl \rangle \langle ca | \hat{g}_{12} | km \rangle \} \\
= & \sum_{\substack{abc \\ klm}} \frac{1}{(\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_a - \varepsilon_b)(\varepsilon_k + \varepsilon_m - \varepsilon_a - \varepsilon_c)} \\
& \times \{ [2 \langle kl | \hat{g}_{12} | ab \rangle - \langle kl | \hat{g}_{12} | ba \rangle] [2 \langle bm | \hat{g}_{12} | lc \rangle \\
& - \langle bm | \hat{g}_{12} | cl \rangle] [2 \langle ac | \hat{g}_{12} | km \rangle - \langle ca | \hat{g}_{12} | km \rangle] \\
& - 3 \langle kl | \hat{g}_{12} | ba \rangle \langle bm | \hat{g}_{12} | cl \rangle \langle ca | \hat{g}_{12} | km \rangle \}
\end{aligned}$$

29. 写出四级微扰相关能中对应于四重激发中间态图的矩阵元表示式, 证实同类图的矩阵元加在一起可以简化。

解: 由图(A)



超星浏览器提醒您:
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

得

$$(A_1) = \sum_{\substack{ABCD \\ KLMN}} (-1)^8 \\ \times \{ \langle KA \| MC \rangle \langle CM \| DN \rangle \langle ND \| LB \rangle \langle AK \| BL \rangle \} / \\ \{ (\varepsilon_K + \varepsilon_M - \varepsilon_A - \varepsilon_C)(\varepsilon_K + \varepsilon_M + \varepsilon_N + \varepsilon_L \\ - \varepsilon_A - \varepsilon_C - \varepsilon_D - \varepsilon_B)(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B) \}$$

其中

$$\langle KA \| MC \rangle \equiv [\langle KM | \hat{g}_D | AC \rangle - \langle KM | \hat{g}_D | CA \rangle]$$

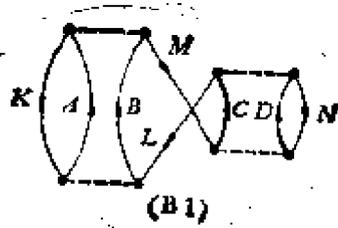
余类推, 作置换 $K \leftrightarrow L, A \leftrightarrow B, M \leftrightarrow N, C \leftrightarrow D$, 上式应不变

$$(A_2) = \sum_{\substack{ABCD \\ KLMN}} (-1)^8 \\ \times \{ \langle KA \| MC \rangle \langle CM \| DN \rangle \langle ND \| LB \rangle \langle AK \| BL \rangle \} / \\ \{ (\varepsilon_N + \varepsilon_L - \varepsilon_D - \varepsilon_B)(\varepsilon_K + \varepsilon_M + \varepsilon_N + \varepsilon_L \\ - \varepsilon_A - \varepsilon_C - \varepsilon_D - \varepsilon_B)(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B) \}$$

故

$$(A) = \frac{1}{2} [(A_1) + (A_2)] = \frac{1}{2} \sum_{\substack{ABCD \\ KLMN}} \\ \times \{ \langle KA \| MC \rangle \langle CM \| DN \rangle \langle ND \| LB \rangle \langle AK \| BL \rangle \} / \\ \{ (\varepsilon_K + \varepsilon_M - \varepsilon_A - \varepsilon_C)(\varepsilon_N + \varepsilon_L - \varepsilon_D - \varepsilon_B) \\ \times (\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B) \}$$

由图 (B1)

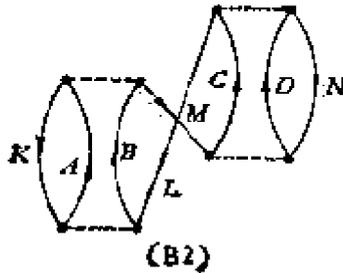


超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

得

$$\frac{1}{4} \sum_{\substack{ABCD \\ KLMN}} (-1)^f \times \{ \langle KA \parallel MB \rangle \langle LC \parallel ND \rangle \langle CM \parallel DN \rangle \langle AK \parallel BL \rangle \} / \{ (\varepsilon_K + \varepsilon_M - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_K + \varepsilon_L + \varepsilon_M + \varepsilon_N - \varepsilon_A - \varepsilon_B - \varepsilon_C - \varepsilon_D)(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B) \}$$

由图 (B2)



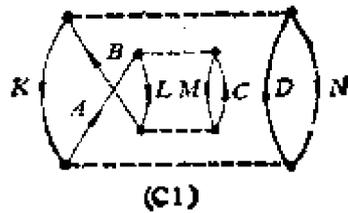
得

$$\frac{1}{4} \sum_{\substack{ABCD \\ KLMN}} (-1)^f \times \{ \langle KA \parallel MB \rangle \langle LC \parallel ND \rangle \langle CM \parallel DN \rangle \langle AK \parallel BL \rangle \} / \{ (\varepsilon_L + \varepsilon_N - \varepsilon_C - \varepsilon_D)(\varepsilon_K + \varepsilon_L + \varepsilon_M + \varepsilon_N - \varepsilon_A - \varepsilon_B - \varepsilon_C - \varepsilon_D)(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B) \}$$

$$[(B1) + (B2)] = - \frac{1}{4} \sum_{\substack{ABCD \\ KLMN}} \{ \langle KA \parallel MB \rangle \langle LC \parallel ND \rangle \times \langle CM \parallel DN \rangle \langle AK \parallel BL \rangle \} /$$

$$\begin{aligned} & \{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B) \\ & \times (\varepsilon_K + \varepsilon_M - \varepsilon_A - \varepsilon_B) \\ & \times (\varepsilon_L + \varepsilon_N - \varepsilon_C - \varepsilon_D)\} \end{aligned}$$

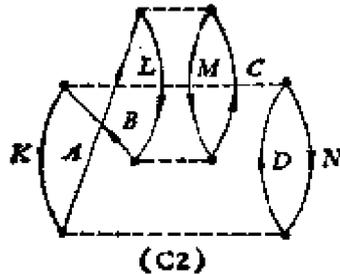
由图 (C1)



得

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4} \sum_{\substack{ABCD \\ KLMN}} (-1)^r \\ & \times \{ \langle KB \parallel ND \rangle \langle LA \parallel MC \rangle \langle BL \parallel CM \rangle \langle AK \parallel DN \rangle \} / \\ & \{ (\varepsilon_K + \varepsilon_N - \varepsilon_D - \varepsilon_B) (\varepsilon_K + \varepsilon_L + \varepsilon_M + \varepsilon_N \\ & - \varepsilon_A - \varepsilon_B - \varepsilon_C - \varepsilon_D) (\varepsilon_K + \varepsilon_N - \varepsilon_A - \varepsilon_D) \} \end{aligned}$$

由图 (C2)



得

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4} \sum_{\substack{ABCD \\ KLMN}} (-1)^r \\ & \times \{ \langle KB \parallel ND \rangle \langle LA \parallel MC \rangle \langle BL \parallel CM \rangle \langle AK \parallel DN \rangle \} / \\ & \{ (\varepsilon_L + \varepsilon_M - \varepsilon_A - \varepsilon_C) (\varepsilon_K + \varepsilon_L + \varepsilon_M + \varepsilon_N \\ & - \varepsilon_A - \varepsilon_B - \varepsilon_C - \varepsilon_D) (\varepsilon_K + \varepsilon_N - \varepsilon_A - \varepsilon_D) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [(C1) + (C2)] &= -\frac{1}{4} \sum_{\substack{ABCD \\ KLMN}} \{ \langle KB \| ND \rangle \langle LA \| MC \rangle \\
 &\quad \times \langle BL \| CM \rangle \langle AK \| DN \rangle \} / \\
 &\quad \{ (\varepsilon_L + \varepsilon_M - \varepsilon_A - \varepsilon_C) \\
 &\quad \times (\varepsilon_K + \varepsilon_N - \varepsilon_D - \varepsilon_B) \\
 &\quad \times (\varepsilon_K + \varepsilon_N - \varepsilon_A - \varepsilon_D) \}
 \end{aligned}$$

类似地

$$\begin{aligned}
 [(D1) + (D2)] &= \frac{1}{16} \sum_{\substack{ABCD \\ KLMN}} \{ \langle KA \| LB \rangle \langle MC \| ND \rangle \\
 &\quad \times \langle KC \| LD \rangle \langle MA \| NB \rangle \} / \\
 &\quad \{ (\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B) \\
 &\quad \times (\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_C - \varepsilon_D) \\
 &\quad \times (\varepsilon_M + \varepsilon_N - \varepsilon_A - \varepsilon_B) \}
 \end{aligned}$$

$$[(E1) + (E2)]$$

$$= \frac{1}{16} \sum_{\substack{KLMN \\ ABCD}} \frac{\langle AK \| BL \rangle^2 \langle MC \| ND \rangle^2}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)^2 (\varepsilon_M + \varepsilon_N - \varepsilon_C - \varepsilon_D)^2}$$

30. 写出相连四重激发中间态图对应的矩阵元之和的表达式, 并说明这些四级图是由二电子相关簇贡献的.

解: 记 $D_{ijAB} = (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_A - \varepsilon_B)^{-1}$, 对四重激发中间态图求和, 得到的它对相关能的贡献是

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cor}}^{(4)} &= \frac{1}{16} \sum_{\substack{AB \\ KL}} \langle AK \| BL \rangle D_{KLAB} \left\{ \sum_{\substack{CD \\ MN}} \langle CM \| DN \rangle \right. \\
 &\quad \times [D_{KLCD} D_{MNAB} \langle KC \| LD \rangle \langle MA \| NB \rangle \\
 &\quad + 8D_{KM\text{AC}} D_{NLDB} \langle KA \| MC \rangle \langle ND \| LB \rangle \\
 &\quad - 4D_{KNAB} D_{LNCD} \langle KA \| MB \rangle \langle LC \| ND \rangle \\
 &\quad \left. - 4D_{NM\text{AC}} D_{KLDB} \langle KD \| LB \rangle \langle NA \| MC \rangle \right\} \quad (1)
 \end{aligned}$$

另一方面, CPMET 方程组是

$$E = E_0 + \sum_{\substack{K>L \\ A>B}} \langle KA \| LB \rangle c_{KL}^{AB} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_{KL}^{AB} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{\substack{M>N \\ C>D}} \langle \Phi_{KL}^{AB} | \hat{H} | \Phi_{MN}^{CD} \rangle c_{MN}^{CD} \\ & + \langle \Phi_{KL}^{AB} | \hat{H} | X_{QE} \rangle = E c_{KL}^{AB} \end{aligned} \quad (3)$$

其中 X_{QE} 指由 $\frac{1}{2} \hat{T}^2$ 作用于 Φ_0 得来的项。

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{KL}^{AB} | \hat{H} | X_{QE} \rangle = & \sum_{\substack{M>N \\ C>D}} \langle MC \| ND \rangle [c_{MN}^{CD} c_{KL}^{AB} \\ & - 2(c_{KL}^{AC} c_{MN}^{BD} + c_{KL}^{BD} c_{MN}^{AC}) \\ & - 2(c_{KM}^{AB} c_{LN}^{CD} + c_{KM}^{CD} c_{LN}^{AB}) \\ & + 4(c_{KM}^{AC} c_{LN}^{BD} + c_{KM}^{BD} c_{LN}^{AC})] \end{aligned} \quad (4)$$

显然,它的第一项是

$$\sum_{\substack{M>N \\ C>D}} \langle MC \| ND \rangle c_{MN}^{CD} c_{KL}^{AB} = (E - E_0) c_{KL}^{AB}$$

可用以消去(3)式右边的 $E c_{KL}^{AB}$, 于是得出以分子积分表示的CPMET方程

$$\begin{aligned} & \langle AK \| BL \rangle - D_{KL}^{-1} A B C_{KL}^{AB} + \sum_{C>D} \langle AB \| CD \rangle c_{KL}^{CD} \\ & + \sum_{M>N} \langle MK \| NL \rangle c_{MN}^{AB} + \sum_{M,C} (-\langle ML \| BC \rangle c_{KM}^{AC} \\ & + \langle ML \| AC \rangle c_{KM}^{BC} + \langle MK \| BC \rangle c_{LM}^{AC} \\ & - \langle MK \| AC \rangle c_{LM}^{BC}) + \sum_{\substack{M>N \\ C>D}} \langle MC \| ND \rangle \\ & \times [c_{KL}^{CD} c_{MN}^{AB} - 2(c_{KL}^{AC} c_{MN}^{BD} + c_{KL}^{BD} c_{MN}^{AC}) \\ & - 2(c_{KM}^{AB} c_{LN}^{CD} + c_{KM}^{CD} c_{LN}^{AB}) \\ & + 4(c_{KM}^{AC} c_{LN}^{BD} + c_{KM}^{BD} c_{LN}^{AC})] = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

(5)式的一级迭代给出 $c_{KL}^{AB} \approx \langle AK \| BL \rangle D_{KL}^{-1}$, 代入(2)式即得出二级微扰能. 若再代入(5)式, 则可得 C_{KL}^{AB} 的二级近似值. 将此二级近似值代入(2)式, 则非线性项对于相关能的贡献为

$$\begin{aligned}
e^{(4)} = & \frac{1}{16} \sum_{\substack{KL \\ AB}} \langle KA \| LB \rangle D_{KLAB} \left\{ \sum_{\substack{MN \\ CD}} \langle MC \| ND \rangle \right. \\
& \times [D_{KLCD} D_{MNAB} \langle KC \| LD \rangle \langle MA \| NB \rangle \\
& - 2(D_{KLAC} D_{MNBD} \langle KA \| LC \rangle \langle MB \| ND \rangle \\
& + D_{KLBD} D_{MNAC} \langle KB \| LD \rangle \langle MA \| NC \rangle) \\
& - 2(D_{KMAB} D_{LNCD} \langle KA \| MB \rangle \langle LC \| ND \rangle \\
& + D_{KMCD} D_{LNAB} \langle KC \| MD \rangle \langle LA \| NB \rangle) \\
& + 4(D_{KMAC} D_{LNBD} \langle KA \| MC \rangle \langle LB \| ND \rangle \\
& \left. + D_{KMBD} D_{LNAC} \langle KB \| MD \rangle \langle LA \| NC \rangle) \right\} \quad (6)
\end{aligned}$$

合并各圆括号内的项以后(6)式与(1)式正好相同,说明四级微扰能中四重激发中间态的贡献完全来自 $\frac{1}{2} \hat{T}_2 \phi_0$ 而不是来自 $\hat{T}_1 \phi_0$ [参考 R. J. Bartlett and G. D. Purvis, *Intern. J. Quantum Chem.*, **14**, 561 (1978)].

31. 推导微扰-变分方法的相关能表示式(14.6-55).

解:按 Rayleigh-Schrödinger 微扰理论,基态波函数为(正确到一级微扰项)

$$|\phi\rangle = |\phi_0\rangle + \frac{1 - |\phi_0\rangle\langle\phi_0|}{(E_0 - \hat{H}_0)} \hat{V} |\phi_0\rangle \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

添加一个变分参数 γ 在微扰项,得

$$|\phi\rangle = |\phi_0\rangle + \gamma \frac{1 - |\phi_0\rangle\langle\phi_0|}{(E_0 - \hat{H}_0)} \hat{V} |\phi_0\rangle$$

能量表达式为

$$\begin{aligned}
E = & \langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle/\langle\phi|\phi\rangle \\
= & \{E_0 + \gamma^2(E_0\langle\phi_0|\hat{V}\hat{G}_0\hat{G}_0\hat{V}|\phi_0\rangle - \langle\phi_0|\hat{V}\hat{G}_0\hat{V}|\phi_0\rangle \\
& + \langle\phi_0|\hat{V}\hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0\hat{V}|\phi_0\rangle + 2\gamma\langle\phi_0|\hat{V}\hat{G}_0\hat{V}|\phi_0\rangle + \langle\phi_0|\hat{V}|\phi_0\rangle\} / \\
& \{\langle\phi_0|\phi_0\rangle + \gamma^2\langle\phi_0|\hat{V}\hat{G}_0\hat{G}_0\hat{V}|\phi_0\rangle\}
\end{aligned}$$

(注意: $\langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{H}_0 \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle = E_0 \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle - \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle$)

由 $\frac{\partial E}{\partial r} = 0$, 得

$$\begin{aligned} & [2r(E_0 \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle - \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ & + \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle) + 2 \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle] \\ & \times (1 + r^2 \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle) \\ & - [E_0 + \langle \phi_0 | \hat{V} | \phi_0 \rangle + r^2(E_0 \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ & - \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle + \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle) \\ & + 2r \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle] \times 2r \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \end{aligned}$$

引用符号

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(2)} &= \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ S &= \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ \varepsilon^{(3)} &= \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 (\hat{V} - \langle \hat{V} \rangle) \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \end{aligned}$$

上式可简化为

$$\begin{aligned} & (2rE_0S - 2r\varepsilon^{(2)} + 2\varepsilon^{(2)} + 2r\varepsilon^{(3)} + 2r\langle \hat{V} \rangle S)(1 + r^2S) \\ & = 2rS[E_0 + r^2E_0S - r^2\varepsilon^{(2)} + r^2\varepsilon^{(3)} \\ & + r^2\langle \hat{V} \rangle S + 2r\varepsilon^{(2)} + \langle \hat{V} \rangle] \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} & r^2\varepsilon^{(2)}S - r\varepsilon^{(3)} + r\varepsilon^{(2)} - \varepsilon^{(2)} = 0 \\ r &= \frac{(\varepsilon^{(3)} - \varepsilon^{(2)}) - [(\varepsilon^{(3)} - \varepsilon^{(2)})^2 + 4\varepsilon^{(2)2}S]^{\frac{1}{2}}}{2\varepsilon^{(2)}S} \end{aligned}$$

另一方面, 我们有

$$\begin{aligned} \langle \phi_0 | \hat{H} | \psi \rangle &= E = \langle \phi_0 | (\hat{H}_0 + \hat{V}) | \phi_0 \rangle + r \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ &= E_0 + \langle \phi_0 | \hat{V} | \phi_0 \rangle + r \langle \phi_0 | \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} | \phi_0 \rangle \\ &= E_0 + \varepsilon^{(1)} + r\varepsilon^{(2)} \end{aligned}$$

故得

$$\varepsilon^{(\text{相关})} = \frac{\varepsilon^{(3)} - \varepsilon^{(2)}}{2S} - \frac{1}{2S} [(\varepsilon^{(3)} - \varepsilon^{(2)})^2 + 4\varepsilon^{(2)2}S]^{\frac{1}{2}}$$

32. 简述超相关方法处理问题的基本线索、数学基础、优点和

存在的困难。

解：我们知道若把电子间的相对坐标 r_{ij} 显示地包括在波函数中，波函数就满足 $r_{ij} \rightarrow 0$ 时的极点条件，能反映出一个电子周围存在一个“Coulomb 孔”的情况，消除相关误差，但直接把 r_{ij} 包括在波函数中，在计算 Hamilton 量的期望值时将出现 $3N$ 维积分而不是象不包含 r_{ij} 时那样只是六维积分了。 $3N$ 维积分十分难于精确计算。超相关方法的基本点就是把 $\{r_{ij}\}$ 坐标显示地包括在波函数中，同时设法将出现的 $3N$ 维电子积分简化为准六维积分。Boys 通过使用权重商方法达到了这个目的，其简单原理如下：

按 Schrödinger 方程，对于精确的波函 ψ ，有

$$(\hat{H} - E)|\psi\rangle = 0$$

若 ψ' 不是精确波函数，则 $(\hat{H} - E)|\psi'\rangle = R \neq 0$ ， R 称为“残余”。所谓权重商方法就是选择 ψ' ，使得对于给定的权重函数 W_r ， R 在平均的意义上为零。即

$$\langle W_r, (\hat{H} - E)|\psi'\rangle = 0 \quad (r = 1, 2, \dots)$$

若 $\{W_r\}$ ($r = 1, 2, \dots$) 构成一个完备的函数空间，则以上方程就意味着 $R = (\hat{H} - E)|\psi'\rangle$ 正交于一个完备的空间， R 必为零， ψ' 就是精确的解。若 $\{W_r\}$ 不是一个完备的空间，则 ψ' 只是一个近似解，但只要 $\{W_r\}$ 足够接近于完备空间， ψ' 将是足够好的近似。当 $\{W_r\}$ 是由 ψ 通过某种适当算符的作用产生时，就是所谓“矩”的方法。

Boys 通过选择 $\{W_r\} = \{C^{-1}\phi_0, C^{-1}\phi_1^*, C^{-1}\phi_2^*, \dots\}$ (C 为显含电子相对坐标 r_{ij} 的相关函数)，使得 Hamilton 量的积分从 $3N$ 维积分简化为以下形式的积分

$$I = \int f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2d\mathbf{r}_3$$

这个积分形式上是九维的，但因对 $\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$ 的积分可以独立进行，计算量比一般的九维积分要少得多，只比六维积分的大一倍左右，故称为准六维积分。

作了这样的简化以后，对实际分子体系的计算就是可能的了。

这个方法的优点是可以用比 CI 方法简单得多的波函数求得包含相当量相关能的结果。缺点是计算得到的能量没有上界性质，只当计算结果相当精确时这个缺点才不突出。另一个缺点是用求得的波函数求其它算符的期望值时，仍会出现 $3N$ 维积分，不能直接进行计算。虽然可以通过利用 Hellmann-Feynman 定理进行计算，但工作量最大，而且难以得到准确的结果。

33. 对于什么样的过程，Hartree-Fock 计算结果对实验偏离较小？

解：普通的 Hartree-Fock 计算结果对实验的偏离来自相关误差和相对论校正。对于涉及内层电子变化的过程，相对论校正的变化是不可忽略的，对于主要涉及外层电子的变化，如化学变化及外层电子的电离、激发等，偏离主要来自相关误差，如果过程的始态和终态的相关误差接近（例如反应物与产物的电子对数相同并且其所处的环境接近，例如，同化学键反应过程），则 Hartree-Fock 计算结果与实验偏离很小，反之（例如，化学键断裂产生游离基），则偏离一般较大。

34. 评述目前较流行的几种计算相关能的近似方法。

解：目前估计电子相关能的近似方法主要有两类。一类的出发点是独立电子对近似，假定分子中处于相似环境的电子对间的相关作用近似不变，相关能对于电子对具有近似的加和性。根据实验数据推出一套各种环境下的电子对相关能参数，就可以按分子中电子对的组成情况来计算近似相关能了。所谓 EPCE-F 2σ 方法就属于这一类。若反应物与产物中电子对的组成情况近似相同，则过程的相关能变化近似为零，Hartree-Fock 计算能给出接近于实验的结果。这种方法不能反映出过程中电子结构的精细变化，因而不可能得出精确的结果。但实际算例表明，作为近似结果还是可以接受的。

另一类方法的出发点是认为电子相关能是电子密度函数的泛函。原则上这个命题是严格成立的，至少对于基态是如此（根据 Hohenberg-Cohn 定理）。问题是我们不知道该泛函的精确形式。

这类近似方法是假定一个相关能对于电子密度函数的经验（或半经验）泛函形式，然后利用由自洽场方法求得的电子密度来计算体系的电子相关能。代表性的工作是 Wigner, Gombas, Clementi 等人做的。显然，这个方法的结果的精确度取决于（半）经验泛函形式的精确度。按目前情况看，这个方法也不可能给出很精确的结果。但是鉴于严格计算电子相关能的困难，能得到适当精确度结果的近似方法仍然值得研究。

附录 化学上重要对称群的特征标表

超星浏览器提醒您：
 请尊重知识产权！

1. 无轴群

C_1	E
A	1

C_2	E	σ_h		C_4	E	i	
A'	1	1	x, y, R_z	A_1	1	1	R_x, R_y, R_z
A''	1	-1	z, R_x, R_y	A_2	1	-1	x, y, z
			x^2, y^2, z^2, xy				$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
			yz, xz				

2. C_n 群

C_2	E	C_2	
A	1	1	z, R_z
B	1	-1	x, y, R_x, R_y
			x^2, y^2, z^2, xy
			yz, xz

C_3	E	C_3	C_3^2		$\theta = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & \theta & \theta^* \\ 1 & \theta^* & \theta \end{Bmatrix}$			$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) (yz, xz)$

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3	
A	1	1	1	1	z, R_z
B	1	-1	1	-1	
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$				$(x, y) (R_x, R_y)$
					(yz, xz)
					$x^2 + y^2, z^2$
					$x^2 - y^2, xy$

C_n 群(续)

C ₅	E C ₂ C ₂ ² C ₂ ² C ₂ ²		$\theta = \exp(2\pi i/5)$
A	1 1 1 1 1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E ₁	$\begin{Bmatrix} 1 & \theta & \theta^2 & \theta^{3*} & \theta^4 \\ 1 & \theta^* & \theta^{2*} & \theta^3 & \theta \end{Bmatrix}$	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, xz)
E ₂	$\begin{Bmatrix} 1 & \theta^2 & \theta^4 & \theta & \theta^{3*} \\ 1 & \theta^{2*} & \theta & \theta^* & \theta^2 \end{Bmatrix}$		$(x^2 - y^2, xy)$

超星浏览器提醒：本站复制品，请尊重知识产权！

C ₆	E C ₂ C ₂ C ₂ C ₂ C ₂ ² C ₂ ²		$\theta = \exp(2\pi i/6)$
A	1 1 1 1 1 1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1 -1 1 -1 1 -1		
E ₁	$\begin{Bmatrix} 1 & \theta & -\theta^* & -1 & -\theta & \theta^* \\ 1 & \theta^* & -\theta & -1 & -\theta^* & \theta \end{Bmatrix}$	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E ₂	$\begin{Bmatrix} 1 & -\theta^* & -\theta & 1 & -\theta^* & -\theta \\ 1 & -\theta & -\theta^* & 1 & -\theta & -\theta^* \end{Bmatrix}$		$(x^2 - y^2, xy)$

C ₇	E C ₂ C ₂ ²		$\theta = \exp(2\pi i/7)$
A	1 1 1 1 1 1 1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E ₁	$\begin{Bmatrix} 1 & \theta & \theta^2 & \theta^3 & \theta^{3*} & \theta^{2*} & \theta^* \\ 1 & \theta^* & \theta^{2*} & \theta^{3*} & \theta^3 & \theta^2 & \theta \end{Bmatrix}$	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E ₂	$\begin{Bmatrix} 1 & \theta^2 & \theta^{2*} & \theta^* & \theta & \theta^3 & \theta^{3*} \\ 1 & \theta^{2*} & \theta^3 & \theta & \theta^* & \theta^{3*} & \theta^2 \end{Bmatrix}$		$(x^2 - y^2, xy)$
E ₃	$\begin{Bmatrix} 1 & \theta^3 & \theta^* & \theta^2 & \theta^{2*} & \theta & \theta^{3*} \\ 1 & \theta^{3*} & \theta & \theta^{2*} & \theta^2 & \theta^* & \theta^3 \end{Bmatrix}$		

C ₈	E C ₂ C ₂ C ₂ C ₂ ² C ₂ ² C ₂ ² C ₂ ²		$\theta = \exp(2\pi i/8)$
A	1 1 1 1 1 1 1 1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1 -1 1 1 1 -1 -1 -1		
E ₁	$\begin{Bmatrix} 1 & \theta & i & -1 & -i & -\theta^* & -\theta & \theta^* \\ 1 & \theta^* & -i & -1 & i & -\theta & -\theta^* & \theta \end{Bmatrix}$	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E ₂	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & 1 & -1 & -i & i & -i \\ 1 & -i & -1 & 1 & -1 & i & -i & i \end{Bmatrix}$		$(x^2 - y^2, xy)$
E ₃	$\begin{Bmatrix} 1 & -\theta & i & -1 & -i & \theta^* & \theta & -\theta^* \\ 1 & -\theta^* & -i & -1 & i & \theta & \theta^* & -\theta \end{Bmatrix}$		

3. D_n 群

D_2	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	x, R_x	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

D_3	E	$2C_2$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	x, R_x	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$

D_4	E	$2C_2$	$C_2 (= C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	x, R_x
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	$(x, y) (R_x, R_y) (xz, yz)$

D_5	E	$2C_5$	$2C_5'$	$5C_2$	
A_1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	x, R_x
E_1	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(x, y) (R_x, R_y) (xz, yz)$
E_2	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	$(x^2 - y^2, xy)$

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	
A_1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	x, R_x
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	-1	1	
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y) (xz, yz)$
E_2	2	-1	-1	2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$

4. C_{3v} 群

C_{3v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_x	xy
E_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
E_2	1	-1	-1	1	y, R_z	yz

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

C_{3v}	E	$2C_2$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_x	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$

C_{3v}	E	$2C_2$	C_3	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_x	
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)

C_{3v}	E	$2C_2$	$2C_3^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	R_x	
E_1	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C_{3v}	E	$2C_2$	$2C_3$	C_4	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_x	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C₂₄ 群(续)

C ₁₂	E	C ₂	C ₃	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₂	C ₁₈	C ₂₄	C ₃	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₂	C ₁₈	C ₂₄	S ₂	S ₃	S ₄	S ₆	S ₈	S ₁₂	S ₂₄	g = exp(2πi/6)
A ₆	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x ² + y ² , x ²
B ₆	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	(x ² , y ²)
E ₁₂	{ 1	g	-g ²	-1	-g	g ²	1	g	-g ²	-1	-g	g ²	1	g	-g ²	-1	-g	g ²	1	-g	g ²	1	g	(x ² , y ²)
E ₁₈	{ 1	-g ²	-g	1	-g ²	-g	1	-g ²	-g	1	-g ²	-g	1	-g ²	-g	1	-g ²	-g	1	-g ²	-g	1	-g ²	(x ² - y ² , xy)
A ₈	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	g
B ₈	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	g
E ₁₆	{ 1	g	-g ²	-1	-g	g ²	-1	-g	g ²	-1	-g	g ²	-1	-g	g ²	-1	-g	g ²	-1	-g	g ²	-1	-g	(x, y)
E ₂₄	{ 1	-g ²	-g	1	-g ²	-g	1	-g ²	-g	1	-g ²	-g	1	-g ²	-g	1	-g ²	-g	1	-g ²	-g	1	-g ²	(x, y)

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

6. D_{2k} 群

D_{2k}	R	$C_2(\sigma)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(x\pi)$	$\sigma(y\pi)$	
A_2	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, x^2$
B_{12}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_x, xy
B_{22}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y, x\pi$
B_{32}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x, y\pi$
A_4	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{14}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{24}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{34}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

D_{2k}	R	$2C_2$	$3C_2$	$-2C_4$	$-2S_2$	$3\sigma_2$	
A_2	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, x^2$
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_4'	1	1	1	-1	-1	-1	
A_4''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y) $(x\pi, y\pi)$

D_{2k}	R	$2C_2$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_2	$2\sigma_2$	$2\sigma_4$	
A_{12}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, x^2$
A_{22}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{12}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_{22}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E_2	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y) $(x\pi, y\pi)$
A_{14}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{24}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{14}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{24}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_4	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

D_{24} 群(续)

D_{24}	R	$2C_3$	$2C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	$3C_2'''$	σ_4	$2S_6$	$2S_8$	$2S_8$	$3C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	$3C_2'''$	$5\sigma_5$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, x^2$	
A_2'	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1	R_2	
E_1'	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	2	$2\cos 72^\circ$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	0	0	0	0	(x, y)	
E_2'	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	2	$2\cos 144^\circ$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	0	0	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$	
A_1''	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	x	
A_2''	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	1	(R_2, R_3)	
E_1''	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	-2	$-2\cos 72^\circ$	-2	$-2\cos 72^\circ$	$-2\cos 144^\circ$	0	0	0	0	0	(xz, yz)	
E_2''	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	-2	$-2\cos 144^\circ$	-2	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0	0	0	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$	
D_{24}	R	$2C_3$	$2C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	$3C_2'''$	σ_4	$2S_6$	$2S_8$	$2S_8$	$3C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	$3C_2'''$	$5\sigma_5$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, x^2$	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	R_2	
E_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	(R_2, R_3)	
E_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	$*$	
E_{3g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	0	0	(xz, yz)	
E_{4g}	2	-1	-1	2	0	0	-2	-1	-1	2	0	0	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$	
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	1		
E_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
E_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
E_{3u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	-1	2	0	0	0	0		
E_{4u}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	-2	0	0	0	0		

超星浏览器提醒您：
 使用本复制品
 请尊重相关知识产权！

7. D_{2d} 群

D_{2d}	E	$2S_4$	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	R_2	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
B_2	1	-1	1	-1	1	σ	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y);$ (R_x, R_y)	(xz, yz)

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重知识产权！

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3C_2'$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_2	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy);$ (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	σ	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_4$	$2C_4$	$2S_4^3$	C_2	$4C_2'$	$4C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1	R_2	
B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	σ	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	-2	0	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{12} 群(续)

D_{12}	E	$2C_2$	$2C_2'$	$5C_2$	I	$2S_6$	$6C_2$	$6C_2'$	$5\sigma_d$	
A_{1g}	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	R_z
E_{1g}	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	(R_x, R_y)
E_{2g}	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	σ
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	σ
E_{1u}	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	-2	$-2\cos 72^\circ$	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 144^\circ$	0	(x, y)
E_{2u}	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	-2	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0	

D_{12}	E	$2S_6$	$2C_2$	$2C_2'$	$2S_6$	$2C_2$	$2C_2'$	$6C_2$	$6C_2'$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	σ	
B_2	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	σ	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	$-\sqrt{3}$	-2	0	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	-1	-2	1	2	0	0	0		
E_3	2	0	-2	0	2	-2	0	0	0		
E_4	2	-1	-1	2	-1	2	0	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	$\sqrt{3}$	-2	0	0	0	(R_x, R_y)	

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

8. S_4 群

S_4	E	S_4	C_2	S_4^2		
A	1	1	1	1	R_x	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	π	$x^2 - y^2, xy$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$				(R_x, R_y)	(xz, yz)

浏览器提醒您：
使用复制、打印、
请尊重相关知识产权！

S_4	E	C_3	C_3^2	i	S_4^2	S_4		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_4	1	1	1	1	1	1	R_x	$x^2 + y^2, z^2$
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$						(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)$ (xz, yz)
A_2	1	i	1	-1	-1	-1	π	
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$						(x, y)	

S_4	E	S_4	C_2	S_4^2	C_2	S_4^2	C_3	S_4^2		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_x	$(x^2 + y^2, z^2)$
B	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	π	
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & i & -\varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & -i & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & -i & -\varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & i & \varepsilon \end{Bmatrix}$								$(x, y);$ (R_x, R_y)	
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i & 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i & 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$									$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon^* & -i & \varepsilon & -1 & \varepsilon^* & i & -\varepsilon \\ 1 & -\varepsilon & i & \varepsilon^* & -1 & \varepsilon & -i & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$									(xz, yz)

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	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$					$(2x^2 - x^2 - y^2,$ $x^2 + y^2)$
T	3	0	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	(x, y, z) (xy, xz, yz)

立方体群(续)

O	E	6C ₄	3C ₂ (=C 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	(2x ² - x ² - y ² , x ² - y ²)
E	2	0	2	-1	0	(xy, xz, yz)
T ₁	3	1	-1	0	-1	(R _{xx} , R _{yy} , R _{zz}) (x, y, z)
T ₂	3	-1	-1	0	1	

O _h	E	8C ₃	6C ₄	6C ₂	3C ₂ (=C ₂)	i	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _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	(2x ² - y ² , x ² - y ²)
E _g	2	-1	0	2	2	0	0	-1	2	0	(xy, yz, xz)
T _{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
T _{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
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	

浏览器提醒您：
使用本产品
请尊重相关知识产权！

10. 线性分子的 $C_{\infty v}$ 群和 $D_{\infty h}$ 群

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	\dots	∞C_2	
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	\dots	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	\dots	-1	(xz, yz)
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\phi$	\dots	0	$(x^2 - y^2, xy)$
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\phi$	\dots	0	
$E_3 \equiv \phi$	2	$2\cos 3\phi$	\dots	0	
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	\dots	∞C_2	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	\dots	∞C_2	
Σ_1^+	1	1	\dots	1	1	1	\dots	1	$x^2 + y^2, z^2$
Σ_2^+	1	1	\dots	-1	1	1	\dots	-1	R_x
Π_g	2	$2\cos\phi$	\dots	0	2	$-2\cos\phi$	\dots	0	(R_x, R_y)
Δ_g	2	$2\cos 2\phi$	\dots	0	2	$2\cos 2\phi$	\dots	0	(xz, yz)
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	$(x^2 - y^2, xy)$
Σ_1^-	1	1	\dots	1	-1	-1	\dots	-1	z
Σ_2^-	1	1	\dots	-1	-1	-1	\dots	1	(x, y)
Π_u	2	$2\cos\phi$	\dots	0	-2	$2\cos\phi$	\dots	0	
Δ_u	2	$2\cos 2\phi$	\dots	0	-2	$-2\cos 2\phi$	\dots	0	
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！



$12C_1$	$20C_1, 15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^*$	$20S_1, 15S_2$	$(R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14})$
1	1 1 1	1	1	1	1 1	$x^2 + y^2$
$\sqrt{5}$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$ 0 -1	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0 -1	$(R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24})$
$\sqrt{5}$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$ 0 -1	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0 -1	
-1	1 0 0	4	-1	-1	1 0	
0	-1 1 1	5	0	0	-1 1	$(2x^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2, xy, xz)$
1	1 1 1	-1	-1	-1	-1 -1	
$\sqrt{5}$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$ 0 -1	-3	$-\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0 1	
$\sqrt{5}$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$ 0 -1	-3	$-\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0 1	
-1	1 0 0	-4	1	1	-1 0	
0	-1 1 1	-5	0	0	1 -1	

浏览器提醒您：
 请勿用本复制品
 尊重相关知识产权！

* 1 , 左上角方框内是特征标表; 当然, 下标 g 应该去掉, 并且 (x, y, z) 被指定为 Γ_1 表示的基.