Quantum Chemistry Notes

Szabo's

Cunxi Gong[1]

COC, Zhengzhou University
Institute of Theoretical Chemistry

E-mail: cunxigong@stu.zzu.edn.cn

[1] *My Personal email*

目录

PART

I

Mathithical Review

1 Linear Algebra

1.1 Three-Dimensional Vector Algebra

$$a = \vec{e}_1 a_1 + \vec{e}_2 a_2 + \vec{e}_3 a_3 = \sum_i^n \vec{e}_i a_i \tag{1.1}$$

这里是一个三维空间的向量表示，它是完备的，基向量称为 basis，任何三维空间的向量都可以用这个 basis 集合来表示，但是我们知道这个空间里面可以有很多的 basis 表示方法，也就是说，basis not unique！

一般来说，可以把一个向量投射到基向量上称为 component，也就是说可以用一个列向量来表示一个向量！

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} in\ the\ basis\{\vec{e}_i\}$$

The scalaror dot product can be:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \sum_i \sum_j \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j a_i b_j$$

对于 basis vector, 可以用 Kronecker delta symbol δ or 或者说 Dirac delta function 来表示。一般说这个有两个值，0, 1。i=j 时，为 1，其他为 0.

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}$$

对于这样的 basis 就叫作正交归一化，orthonormality 有了它之后

$$\vec{e}_j \cdot \vec{a} = \sum_i \vec{e}_j \cdot \vec{e}_i a_i = \sum_i \delta_{ij} a_i = a_j$$

同样，可以重写 1.1 为

$$\vec{a} = \sum_i \vec{e}_i \cdot \vec{e}_i \cdot = \overleftrightarrow{1} \cdot \vec{e}_j$$

在这里 $\overleftrightarrow{1}$ 是并矢张量，unit dyadic。同时也有 identity operator。

$$\hat{1} = \sum_i |a_i >< a_i|$$

Definition 1.1. Operactor$L$ 作用在一个向量上，把一个向量转化成另一个向量。

$$L\vec{a} = \vec{b}$$

这里算符可以说是线性（Linear）所以可以说

$$\hat{L}(x\vec{a} + y\vec{b}) = x\hat{L}\vec{a} + y\hat{L}\vec{b}$$

由于向量可以用 basis 表示且算符可以转化向量为新向量所以，可以写作

$$\hat{L}\vec{e}_i = \sum_{j=1}^{3} \vec{e}_j \mathbf{O}_{oj}\mathbf{O_{ij}} = \begin{pmatrix} \mathbf{O}_{11} & \mathbf{O}_{21} & \mathbf{O}_{31} \\ \mathbf{O}_{21} & \mathbf{O}_{22} & \mathbf{O}_{32} \\ \mathbf{O}_{31} & \mathbf{O}_{32} & \mathbf{O}_{33} \end{pmatrix}$$

我们说$\mathbf{O}$就是算符$\hat{L}$ 的矩阵表示

如果$\mathbf{A}$和$\mathbf{B}$是算符$\hat{A}$和$\hat{B}$的矩阵表示，且$\hat{L} = \hat{A}\hat{B}$那么我们可以这么写：

$$\hat{L}\vec{e}_j = \sum_i \vec{e}_i C_{ij} \tag{1.2}$$

$$= \hat{A}\hat{B}\vec{e}_j \tag{1.3}$$

$$= \hat{A}\sum_k \vec{e}_k \mathbf{B}_{kj} \tag{1.4}$$

$$= \sum_{ik} \vec{e}_i \mathbf{A}_{ik}\mathbf{B}_{kj} \tag{1.5}$$

[1] so that

$$\mathbf{C}_{ij} = \sum_k \mathbf{A}_{ik}\mathbf{B}_{kj}$$

所以说算符的乘积就是其所代表的矩阵的乘积算符的作用顺序是至关

[1] 我大概理解这几个式子，算符作用向量 $\vec{a}$ 生成向量 $\vec{b}$，向量可以用基向量完备线性表出。我理解张量是映射，或者说基向量转换。基向量转换需要列向量。$\mathbf{C}_{ij}$ 就是向量转置需要的矩阵。现在一个算子是两个算子的乘积。$\mathbf{A}$ $\mathbf{B}$ $\vec{e}_{jj}$，算子从右到左作用，会有两个映射用矩阵相乘，它等同于单个算子的

重要的！

一般来说 $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}, or AB \neq BA$

Definition 1.2.

$$commutator, \text{交换子} \tag{1.6}$$
$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \tag{1.7}$$
$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA} \tag{1.8}$$
$$anticommutator, \text{反交换子} \tag{1.9}$$
$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}\{\mathbf{A}, \mathbf{B}\} \quad = \mathbf{AB} + \mathbf{BA} \tag{1.10}$$

1.2 Matrix

不需要废话，直接开始。

一般都是复元素的矩阵！M 个$\{a_i\}$的集合，$\mathbf{M}$一般写作列，column matrix!

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{a}_M \end{pmatrix}$$

记$\mathbf{A}$是一个$N \times$ N 的矩阵