



Some things Strange

作者: Astolfo

Too young too simple, sometimes naive.

目录

第 1 章 量子化学初步	4
1.1 需要自学的数学	4
1.1.1 一元、多元微积分与常微分方程	4
1.1.2 线性代数	4
1.1.3 变量分离	4
1.1.4 球坐标下的拉普拉斯算符展开	4
1.2 算符与表象	5
1.2.1 算符	5
1.2.1.1 厄密矩阵	5
1.2.1.2 对易	7
1.2.2 表象	8
1.3 自由粒子	8
1.4 平动量子化——势箱	9
1.4.1 一维势箱	9
1.4.2 三维势箱 Box[a,b,c]	10
1.5 振动量子化——谐振子	11
1.6 转动量子化——刚性转子	12
1.7 氢原子	13
1.7.1 氢原子薛定谔方程求解	13
1.7.2 实、复轨道?	14
1.8 单核多电子体系	14
1.8.1 波恩-奥本海默近似	14
1.8.2 平均场近似	15
1.8.3 粒子全同性与泡利不相容原理	16
1.8.4 电子自旋	17
1.8.5 slater 行列式	19
1.8.6 氮原子	19
1.9 原子光谱	21
1.9.1 Hund 规则	21
1.10 多核粒子体系——线性变分法	21
1.11 计算化学入门前的垫脚石上的 ⁺⁺	24
1.11.1 Hartree-Fock 方法	24
1.11.2 Hartree-Fock-Roothaan 方法	25
1.11.3 部分基组	27
1.12 分子光谱	29
1.12.1 双原子分子光谱实例	30
1.13 附录 I: 氢原子薛定谔方程求解 (级数解法)	31
1.13.1 Φ 方程的求解	32
1.13.2 Θ 方程的求解	32
1.13.3 R 方程的求解	34
1.13.4 小结	36

第 2 章 核磁初步	37
2.1 一维核磁	37
2.1.1 磁自旋动量、磁矩和磁矩的能量	37
2.1.2 磁场下的核自旋能级	38
2.1.3 化学位移	38
2.1.4 宏观磁矩、拉莫尔方程、核磁共振原理	38
2.1.5 弛豫过程	40
2.1.6 核磁共振谱的宽度	41
2.1.7 脉冲-傅里叶变换核磁共振	41
2.2 Nuclear Overhauser effect	41
2.3 二维核磁	42
2.3.1 自旋回波及其脉冲序列	42
2.3.1.1 无耦合时的自旋回波	42
2.3.1.2 异核耦合体系的自旋回波	42
2.3.1.3 同核耦合体系的自旋回波	43
2.3.1.4 核磁信号的相位被化学位移所调制	43
2.3.1.5 BIRD 脉冲序列	43
2.3.1.6 自旋锁定	43
2.3.1.7 等频混合	43
2.3.2 一些二维核磁谱	44
2.3.2.1 COSY	44
2.3.2.2 HETCORE	44
2.3.2.3 HMQC	44
2.3.2.4 HMBC	44
2.3.2.5 INADEQUATE	45
2.3.2.6 TOCSY,HOHAHA	45
2.3.2.7 NOESY,ROESY	45
第 3 章 傅里叶变换	46
3.1 傅里叶变换的部分相关概念及性质	46
3.1.1 傅里叶级数	46
3.1.2 傅里叶积分定理	47
3.1.3 傅里叶变换的概念	47
3.1.4 δ 函数及其傅里叶变换	48
3.1.5 傅里叶变换的性质	49
3.1.6 卷积与卷积定理	50
3.1.7 相关函数	50
3.2 傅里叶变换的应用	51
3.2.1 周期函数与离散频谱	51
3.2.2 非周期函数与连续频谱	51
第 4 章 Embedding Theory	52
4.1 Density Matrix Embedding Theory (DMET)	52
第 5 章 杂碎	54
5.1 二阶线性常微分方程找特解	54

5.2	Wronskian 行列式找特解	55
5.3	TST 推导	57
5.4	随机游走均方末端距	58
5.5	一阶微扰理论	60
5.5.1	一阶非简并定态微扰理论	60
5.5.2	一阶 k 重简并定态微扰理论	61
5.5.3	一阶含时微扰理论	62
5.5.4	比尔-朗伯定律	64
5.6	<i>Legendre</i> 变换	65
5.7	绝热表象和透热表象	68
第 6 章	讨论题	69
6.1	如何理解原子、分子上电子运动范围和能量的关系	69

第 1 章 量子化学初步

1.1 需要自学的数学

1.1.1 一元、多元微积分与常微分方程

1.1.2 线性代数

1.1.3 变量分离

变量分离是解偏微分方程的常用方法，其核心是假设偏微分方程的解可以由几个以不同变量（组）为自变量的函数共同表示，即：

$$y(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots) = y_1(\vec{x}_1)y_2(\vec{x}_2) \cdots$$

这里，我们以含时薛定谔方程为例简要介绍一下变量分离，下列方程即为含时薛定谔方程：

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi := \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi$$

这里，我们假设解出的波函数 $\psi(\vec{x}, t)$ 可以被分成以下形式：

$$\psi(\vec{x}, t) = \Psi(\vec{x})\phi(t)$$

那么含时薛定谔方程可以改写成：

$$i\hbar \phi \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \phi \nabla^2 \Psi + V \Psi \phi$$

显然，除了平凡解 $\psi = 0$ 外，我们可以认为解出的波函数仅在有限个点上取值为零，不考虑这些奇异点，我们将方程两边同时除以 ϕ ：

$$i\hbar \frac{1}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\Psi} \nabla^2 \Psi + V$$

显然我们可以给出参数 E 使得原方程可以写成以下方程组：

$$\begin{cases} i\hbar \frac{1}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} = E \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\Psi} \nabla^2 \Psi + V = E \end{cases}$$

对方程 1，我们可以得到其解：

$$\phi(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

对方程 2，我们可以引入哈密顿算符 \hat{H} 将其简化：

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= E\Psi \\ \hat{H} &:= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \end{aligned}$$

1.1.4 球坐标下的拉普拉斯算符展开

在直角坐标系下的拉普拉斯算子 Δ 可以表示成如下形式：

$$\Delta = \nabla \cdot \nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \right) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

但我们并不能直接将球坐标系下的梯度做点乘得到球坐标下的拉普拉斯算子：

$$\Delta \neq \nabla \cdot \nabla = \left(\frac{\partial}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \vec{e}_\phi \right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \vec{e}_\phi \right)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \neq \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

因此，在我们所学范围内，我们只能从最基本的链式法则出发给出球坐标系下拉普拉斯算子的表达式：

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \quad (x_i = x, y, z)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right)$$

后续的计算详见参考文献，通过计算，我们最终可以得到球坐标下的拉普拉斯算子：

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

1.2 算符与表象

1.2.1 算符

1.2.1.1 厄密矩阵

本小节旨在介绍量子化学乃至量子力学中常用的部分数学语言，并不完全作为后续章节的铺垫。

在讨论算符与表象空间之前，我们先来看看量子力学以及量子化学处理的对象在数学上的抽象，在后续的内容中我们最经常碰到的运算是：

$$\int_E \Psi_i^* \Psi_j d\tau \quad \int_E \Psi_i^* \hat{A}_{ij} \Psi_j d\tau$$

实际上这是函数类等价类空间 $L^2(E)$ 上的内积运算， $L^2(E)$ 空间定义的正规赋范与欧氏空间的模具有相同形式：

$$\|f - g\| = \left(\int_E (f - g)^2 d\tau \right)^{\frac{1}{2}} \quad \|f - g\| = \sqrt{\sum_{i=1}^n (f_i - g_i)^2}$$

同时，许多欧氏空间的性质都可以自然推广到 $L^2(E)$ 空间上。我们把定义了内积的 $L^2(E)$ 空间称为 *Hilbert* 空间，该内积可以由 L^2 范数通过平行四边形法则诱导出：

$$(f, g) := \int_E f \cdot g d\tau$$

我们在结构化学以及量子基础两门课中碰到的函数都是定义在实数域 (或空间) \mathbb{R} 上的，如果我们只考虑品优波函数的话，那么我们处理的对象全体将属于 $L^2(\mathbb{R})$ 空间的一个子空间，我们记作 \mathbb{E} ，同时，我们不限函数是实值的还是复值的。那么此时，内积运算需要修改成以下形式，同时引入狄拉克符号：

$$\langle f | g \rangle = (f, g) := \int_E f^* \cdot g d\tau$$

内积具有对称性，即：

$$\langle f | g \rangle^* = \langle g | f \rangle$$

在定义内积后，下一个重要的定义是算子，也称算符：

我们称 \hat{A} 为算符，如果它满足：

$$\hat{A}f = f' \quad f, f' \in \mathbb{E}$$

可以将 \hat{A} 看成一种映射法则，将一个函数映射成另外一个函数：

$$\mathbb{E} \rightarrow \mathbb{E}$$

$$f \mapsto f'$$

因此, 对算符 \hat{A} 我们可以进行下列运算, 实质上就是考虑了复合上算符 \hat{A} 的内积:

$$\langle g|f'\rangle = \langle g|\hat{A}|f\rangle = \langle g|\hat{A}f\rangle = \int_E g^* \cdot \hat{A}f d\tau$$

对于上述表示, 如果考虑有限维表象, 那么算符 \hat{A} 将变为矩阵, 函数 f, g 将变为基向量的某个元素。如果我们的算符是线性的, 那么, 将会有以下性质:

$$\hat{A}(f+g) = \hat{A}f + \hat{A}g \quad \hat{A}cf = c\hat{A}f \quad (f, g \in \mathbb{E}, c \in \mathbb{C})$$

这里, 我们将引入第一个我们比较关注的性质——算符的厄米性:

注意到, 内积是有对称性的, 同时内积也是可以复合上映射的, 那么我们自然而然地会考虑到, 考虑到算符的复合后, 对算符有什么样的要求才会保持内积的对称性呢? 即:

$$\langle g|\hat{A}|f\rangle^* = \langle f|\hat{A}|g\rangle$$

我们可以如下思考, 下列的式子不是严格地推导, 只是展现一种思考:

$$\langle g|\hat{A}|f\rangle^* = \left(\int_E g^* \cdot \hat{A}f d\tau \right)^* = \int_E g \cdot (\hat{A}f)^* d\tau = \int_E (\hat{A}f)^* \cdot g d\tau = \int_E f^* \hat{A}^\dagger \cdot g d\tau = \langle f|\hat{A}^\dagger|g\rangle$$

即希望他满足 $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ (不严谨), 其中 \dagger 表示算符的共轭。

实际上对于有这样性质的算子就是复的希尔伯特空间上的自伴算子:

$$(g, \hat{A}f) = (\hat{A}g, f)$$

在量子化学中, 算子一般是无穷维的, 但是我们 (包括计算机) 都无法处理无穷维的算符计算, 一般来说我们都是通过有限的基组来展开算符, 将偏微分方程转化为线性方程组来求解。那么算子的自伴就变成了矩阵的共轭转置。

如, 一维动量算符 \hat{p}_x 是厄米算符:

$$\begin{aligned} \hat{p}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} f^* \hat{p}_x g dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} f^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) g dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} f^* \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right) dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} f^* dg \\ &= -i\hbar fg \Big|_{-\infty}^{+\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} g df^* = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^* f^* g dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{p}_x f)^* g dx \end{aligned}$$

如果我们考虑一个厄密算符, 我们声明 (我不想证明) 厄密算符都可以做正交对角化, 且其特征值一定为实数, 下面将会讨论厄密算符特征值和特征函数的一些性质:

一、所有特征值均为实数。

$$\hat{A}f = af \quad (a \in \mathbb{R})$$

$$\langle f|\hat{A}|f\rangle = a\langle f|f\rangle \quad \langle f|\hat{A}|f\rangle^* = a^*\langle f|f\rangle$$

$$(a - a^*)\langle f|f\rangle = 0$$

$$\langle f|f\rangle \geq 0 \Leftrightarrow a = a^*$$

二、对应不同特征值的特征函数相互正交。

$$\hat{A}f = af \quad \hat{A}g = bg \quad (a \neq b, a, b \in \mathbb{R})$$

$$\langle g|\hat{A}|f\rangle = a\langle g|f\rangle \quad \langle f|\hat{A}|g\rangle = b\langle f|g\rangle$$

$$\langle g|\hat{A}|f\rangle^* = a^*\langle g|f\rangle^* = a\langle f|g\rangle = \langle f|\hat{A}|g\rangle = b\langle f|g\rangle$$

$$(a - b)\langle f|g\rangle = 0 \Leftrightarrow \langle f|g\rangle = 0$$

1.2.1.2 对易

定义算符对易，若两算符 \hat{A} 、 \hat{B} 满足如下结果则称两算符对易：

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$$

对易反映的是算符的可交换性，如果两算符对易，他们将拥有相同的本征函数集。

我们将观测过程描述为某一算符对波函数作用得到一个新的函数，如果该函数恰为其特征函数，那么该次观测得到的结果是特征值数乘上其特征函数。

$$\hat{A}f_i = a_i f_i$$

如果我们说两个观测 A 、 B 对易，也即使说这两个操作不改变观测对象的状态。换成数学的语言来说就是，不论对应两种观测 A 、 B 的两个算符 \hat{A} 、 \hat{B} 谁先和观测对象（本征函数集 $\{f_i\}$ ）作用，都不会改变本征函数集的组成，即：

$$\hat{A}\hat{B}f_i = \hat{A}b_i f_i = b_i \hat{A}f_i = b_i a_i f_i = \hat{B}a_i f_i = \hat{B}\hat{A}f_i \quad ([\hat{A}, \hat{B}] = 0)$$

对易还有以下关系：

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}] &= -[\hat{B}, \hat{A}] \\ [\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \\ [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} \\ [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \\ [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{A}, \hat{C}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] &= 0 \end{aligned}$$

对任意两对不对易的算符，都满足不确定性原理 (*Uncertainty principle*):

$$\Delta\hat{A}\Delta\hat{B} \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|$$

下面给出两种证明：

一、利用内积的非负性：

定义 $|\varphi\rangle = (\delta\hat{A} + i\lambda\delta\hat{B})|f\rangle$ ，其中， \hat{A} 、 \hat{B} 为两不对易的厄米算符， $\delta\hat{A}$ 、 $\delta\hat{B}$ 为：

$$\delta\hat{A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \quad \delta\hat{B} = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle$$

则：

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \langle f | (\delta\hat{A} - i\lambda\delta\hat{B})(\delta\hat{A} + i\lambda\delta\hat{B}) | f \rangle = \langle (\delta\hat{A})^2 \rangle + i\lambda \langle [\delta\hat{A}, \delta\hat{B}] \rangle + \langle \lambda^2 (\delta\hat{B})^2 \rangle \geq 0$$

上式子左侧为 λ 的二次式，根据初中数学我们知道：

$$\left| i \langle [\delta\hat{A}, \delta\hat{B}] \rangle \right|^2 - 4 \langle (\delta\hat{A})^2 \rangle \langle (\delta\hat{B})^2 \rangle \leq 0$$

即：

$$\langle (\delta\hat{A})^2 \rangle \langle (\delta\hat{B})^2 \rangle \geq \left| \frac{i}{2} \langle [\delta\hat{A}, \delta\hat{B}] \rangle \right|^2 = \frac{1}{4} |\langle [\delta\hat{A}, \delta\hat{B}] \rangle|^2$$

依照定义显然有如下关系：

$$[\delta\hat{A}, \delta\hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}]$$

代入上式得：

$$(\Delta\hat{A})^2 (\Delta\hat{B})^2 = \langle (\delta\hat{A})^2 \rangle \langle (\delta\hat{B})^2 \rangle \geq \frac{1}{4} |\langle [\delta\hat{A}, \delta\hat{B}] \rangle|^2 = \frac{1}{4} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|^2$$

两边开方得到：

$$\Delta\hat{A}\Delta\hat{B} \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|$$

二、利用施瓦兹不等式：

施瓦兹不等式为：

$$\langle a|a \rangle \langle b|b \rangle \geq \langle a|b \rangle \langle b|a \rangle$$

定义 $|a\rangle = \hat{A}'|f\rangle$, $|b\rangle = \hat{B}'|f\rangle$, 代入不等式得到：

$$\langle \hat{A}'^2 \rangle \langle \hat{B}'^2 \rangle \geq \langle \hat{A}'\hat{B}' \rangle \langle \hat{B}'\hat{A}' \rangle = \langle \hat{A}'\hat{B}' \rangle^2$$

再定义反对易子 $\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$, 则：

$$\hat{A}'\hat{B}' = \frac{1}{2} [\hat{A}', \hat{B}'] + \frac{1}{2} \{\hat{A}', \hat{B}'\}$$

故：

$$\langle \hat{A}'^2 \rangle \langle \hat{B}'^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \left| \langle [\hat{A}', \hat{B}'] \rangle + \langle \{\hat{A}', \hat{B}'\} \rangle \right|^2$$

分别对对易子及反对易子取复共轭可知，对易子是纯虚数而反对易子是纯实数：

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}]^\dagger &= \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger \hat{B}^\dagger = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = -[\hat{A}, \hat{B}] \\ \{\hat{A}, \hat{B}\}^\dagger &= \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger + \hat{A}^\dagger \hat{B}^\dagger = \hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B} = \{\hat{A}, \hat{B}\} \end{aligned}$$

故上式可以继续展开：

$$\langle \hat{A}'^2 \rangle \langle \hat{B}'^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \left| \langle [\hat{A}', \hat{B}'] \rangle \right|^2 + \frac{1}{4} \left| \langle \{\hat{A}', \hat{B}'\} \rangle \right|^2 \geq \frac{1}{4} \left| \langle [\hat{A}', \hat{B}'] \rangle \right|^2$$

两边开方得到：

$$\Delta\hat{A}\Delta\hat{B} \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|$$

举个例子，以动量和坐标为例， $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$, 则：

$$\Delta\hat{x}\Delta\hat{p}_x \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{x}, \hat{p}_x] \rangle| = \frac{\hbar}{2}$$

1.2.2 表象

简单来说，表象就是积分空间的坐标，表象变换其实就是积分空间的变换，还是以动量和坐标为例，采用坐标表象，那么坐标和动量可以表示为：

$$\hat{x} = x \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

反之，如果采用动量表象，那么坐标和动量可以表示为：

$$\hat{p}_x = p_x \quad \hat{x} = -i\hbar \frac{d}{dp_x}$$

1.3 自由粒子

对自由粒子，其受到的势能 V 为 0, 其薛定谔方程可以简化为：

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = E\Psi$$

利用分离变量法，我们可以将上式分离成三个单变量常微分方程求解，这里以 x 方向为例：

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

容易解出其解：

$$\Psi = C_1 \exp\left(i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + C_2 \exp\left(-i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)$$

品优波函数要求**单值、连续、平方可积**(复共轭可积, 根据物理意义波函数范数的平方是概率, 则要求要可归一化), 当然如果需要满足薛定谔方程, 连续条件需要从 $C(E)$ 提高到 $C^2(E)$, 显然自由粒子波函数并不是品优波函数, 因为它不平方可积:

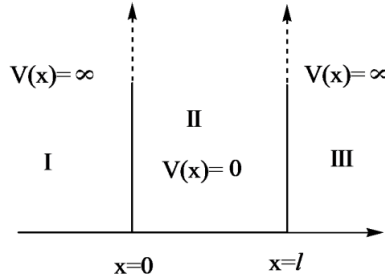
$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi &= C_1 C_2 \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(i \frac{2\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + \exp\left(-i \frac{2\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) dx \right) + C_1^2 + C_2^2 \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi &= C_1 C_2 \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \sin\left(\frac{2\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + \cos\left(\frac{2\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) dx \right) + C_1^2 + C_2^2 = ? \end{aligned}$$

品优波函数中三个条件分别对应了对波函数不同方面的要求, 第一点单值是对函数本身性质的要求; 第二点连续是算符对波函数的微分性质提出的要求, 算符经常会涉及到微分操作, 这对波函数的可导性具有一定要求; 第三点平方可积是波函数物理意义对波函数积分性质提出的要求, 为了可归一性, 波函数的 L^2 范数要有限。

1.4 平动量子化——势箱

1.4.1 一维势箱

上面提过, 不平方可积意味着概率不存在, 也即这个模型没有实际的物理意义, 即没有真正意义上的自由粒子, 因此我们引入势箱模型, 边界条件的引入保证了波函数平方可积性, 这也表明局部自由粒子是可以存在的。



我们给定一维势箱, 粒子的势能 $V(x)$ 为分段函数:

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & x < 0 \\ 0 & 0 \leq x \leq l \\ +\infty & x > l \end{cases}$$

由薛定谔方程, 我们可以变形得到:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi &= E\Psi \\ \Psi &= \frac{\hbar^2}{2m(V-E)} \nabla^2 \Psi \end{aligned}$$

显然, 我们能得到:

$$\lim_{V \rightarrow +\infty} \Psi = 0$$

因此, 粒子波函数只可能出现在 $x \in [0, l]$ 的范围内, 且为保证连续性, 波函数还需满足满足下列边界条件, 在这种意义下势箱波函数可以看成是一种驻波:

$$\Psi(0) = 0 \quad \Psi(l) = 0$$

边界条件的引入也就是梦开始的地方, 我们在自由粒子中看不到任何跟量子化有关系的地方, 但是在接下

来的内容以及后续的内容中我们会发现，量子化的出现都不是来源于量子力学的基本方程也即薛定谔方程，而是来源于各种的边界条件：

利用边界条件 $\Psi(0) = 0$:

$$\Psi(0) = C_1 \sin 0 + C_2 \cos 0 = 0 \Rightarrow C_2 = 0$$

再利用边界条件 $\Psi(l) = 0$ ，我们得到一维势箱能量量子化：

$$\Psi(l) = C_1 \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}l\right) = 0 \Rightarrow E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2} = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$$

归一化：

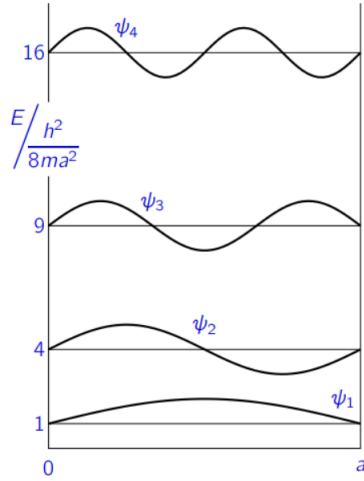
$$\int_0^l \Psi^* \Psi = C_1^2 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi}{l}x\right) dx = \frac{C_1^2}{2} \int_0^l \left(1 - \cos\left(\frac{2n\pi}{l}x\right)\right) dx = \frac{C_1^2 l}{2} = 1$$

故：

$$C_1 = \sqrt{\frac{2}{l}}$$

最终我们得到归一化一维势箱波函数及能量表达式：

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \quad E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$



Wavefunctions for a particle in a box

1.4.2 三维势箱 Box[a,b,c]

三维势箱在利用分离变量的方法可以看成三个一维势箱的乘积，这里我们简单介绍一下分离变量法在势箱中的应用，假设三维势箱三个坐标相互独立，则三维势箱波函数可以写成：

$$\Psi(x, y, z) := X(x)Y(y)Z(z)$$

则，不考虑边界点，势箱波函数可以写成：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(YZ \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + XZ \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + XY \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right) = EXYZ$$

显然，除了平凡解 $\psi = 0$ 外，我们可以认为解出的波函数仅在有限个点上取值为零，不考虑这些奇异点，我们将方程两边同时除以 XYZ ：

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

同样的，我们定义：

$$E := E_x + E_y + E_z$$

因此，我们可以将上述三维势箱薛定谔方程写成三个一维势箱薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X}{dx^2} = E_x X \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E_y Y \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Z}{dz^2} = E_z Z$$

解得三个波函数及能量：

$$X = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{l} x\right) \quad Y = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_y \pi}{l} y\right) \quad Z = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{n_z \pi}{l} z\right)$$

$$E_{x,n} = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad E_{y,n} = \frac{n_y^2 \hbar^2}{8mb^2} \quad E_{z,n} = \frac{n_z^2 \hbar^2}{8mc^2}$$

$$(n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \dots)$$

合并波函数及能量：

$$\Psi = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{l} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{l} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{l} z\right)$$

$$E_{x,n} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

$$(n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \dots)$$

1.5 振动量子化——谐振子

对势箱中的振动系统，我们可以把哈密顿量构造为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V$$

对势能部分 $V(r)$ （内坐标表示），我们在平衡位置进行泰勒展开：

$$V(r) = V(r_e) + V'(r)(r - r_e) + \frac{1}{2} V''(r)(r - r_e)^2 + \frac{1}{6} V'''(r)(r - r_e)^3 \dots = \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{V^{(i)}(r_e)}{i!} (r - r_e)^i$$

对谐振子系统，其势能项可以为：

$$V(r) = V(r_e) + \frac{1}{2} V''(r)(r - r_e)^2$$

因此，势箱中的谐振子薛定谔方程可以描述为：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(r_e) + \frac{1}{2} V''(r)(r - r_e)^2 \right) \Psi = E \Psi$$

考虑质心系

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r_e) + \frac{1}{2} V''(r)(r - r_e)^2 \right) \Psi = E \Psi$$

这里，我们不再求解该方程，有兴趣的可以自己上网查，这边直接给出解的形式：

则，解为：

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left(\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} x \right) \exp \left(-\frac{\mu\omega}{2\hbar} x^2 \right) \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

能量为：

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

其中：

$$H_n(q) = (-1)^n e^{q^2} \frac{d}{dx} e^{-q^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

$$H_0(q) = 1 \quad H_1(q) = 2q \quad H_2(q) = 4q^2 - 2$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

当然,对一般的振动系统,谐振子近似经常是不够的,这时我们会引入非谐校正,比如,引入 *Morse potential*:

$$V(r) = D_e \left[1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right]^2$$

同样对其进行展开得到:

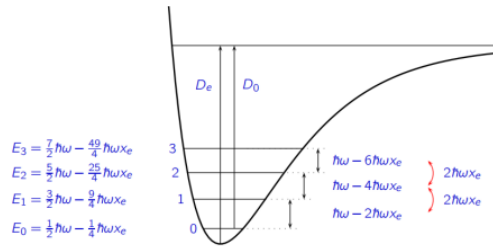
$$V(r) = D_e \left[\beta^2(r-r_e)^2 - \beta^3(r-r_e)^3 + \dots \right]$$

因此,对应于谐振子的力常数 k 有如下关系:

$$k = 2\beta^2 D_e$$

其能量可以用以下表达式给出:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \hbar\omega x_e \quad x_e = \frac{\hbar\beta^2}{2\mu\omega} = \frac{\hbar\omega}{4D_e}$$



1.6 转动量子化——刚性转子

由之前的讨论,我们知道,一个粒子的哈密顿量可以表示成:

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

因此,我们可以考虑两个粒子组成的刚性转子哈密顿量为:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + V_{12}$$

考虑势箱中的刚性转子, $V_{12} = 0$:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right)$$

定义内坐标:

$$\begin{cases} x = x_1 - x_2 \\ y = y_1 - y_2 \\ z = z_1 - z_2 \end{cases}$$

则刚性转子的哈密顿量可以写成:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

在球坐标下展开:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

已知其中 r 为常数,则哈密顿量可以继续简化成:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

将哈密顿量对波函数作用,我们稍作变形:

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \Psi = E\Psi$$

$$-\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} (\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) \Psi = 2\mu r^2 E \Psi$$

稍微回顾一下经典力学，考虑两个质点 m_1 、 m_2 和轻轴组成的刚性旋转子，两质点间距为 r ，则此系统的质心坐标、转动惯量和角动量及能量可以表示成：

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{m_2}{m_1 + m_2} r & r_2 &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \\ I &= I_1 + I_2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \\ L &= I\omega & E &= \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I} \end{aligned}$$

则，我们可以将上述薛定谔方程改写成：

$$-\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} (\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) \Psi = L^2 \Psi$$

定义角动量平方算符，它反映的是波函数在空间中的角度部分延展程度：

$$\hat{J}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} (\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right)$$

因此有：

$$\hat{J}^2 \Psi = L^2 \Psi$$

如果我们去解这个方程，我们会得到（我爬了，我实在不想再解一遍，想看的自己去附录求解氢原子薛定谔方程里找类似的部分，这里提供两个解的思路：一是级数法解微分方程，另外是利用升降算符）：

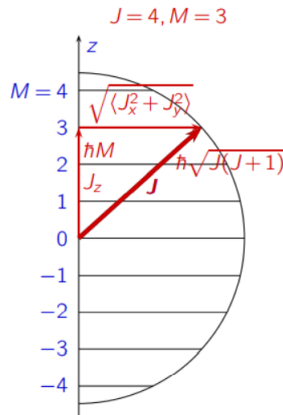
$$\hat{J}^2 \Psi = l(l+1)\hbar^2 \Psi$$

其中 l 为角量子数。

当然，既然有了 \hat{J}^2 利用角动量模的平方表征波函数的角度部分，当然也会有利用角动量在某方向上的投影表征波函数的角度部分的算符，我们取投影方向为 z ：

$$\hat{J}_z \Psi = l\hbar \Psi$$

值得一提的是，量子力学中大部分算符是沿用经典力学的算符，比如角动量算符可以通过 $\mathbf{J} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 得到。



1.7 氢原子

1.7.1 氢原子薛定谔方程求解

想看自己看附录 I

1.7.2 实、复轨道?

举个例子, 求解氢原子薛定谔方程我们能得到 $n = 2, l = 1, m = -1, 0, 1$ 三个轨道波函数的表达式:

$$\begin{aligned} 2p_0 &= N_{2p} z e^{-\frac{r}{2}} \quad (m = 0) \\ 2p_1 &= -N_{2p} \frac{\sqrt{2}}{2} (x + iy) e^{-\frac{r}{2}} \quad (m = 1) \\ 2p_{-1} &= N_{2p} \frac{\sqrt{2}}{2} (x - iy) e^{-\frac{r}{2}} \quad (m = -1) \end{aligned}$$

这些轨道与我们所熟知的 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 有如下关系:

$$2p_z = 2p_0 = N_{2p} z e^{-\frac{r}{2}} \quad 2p_x = \frac{\sqrt{2}}{2} (2p_{-1} - 2p_1) = N_{2p} x e^{-\frac{r}{2}} \quad 2p_y = \frac{\sqrt{2}i}{2} (2p_{-1} + 2p_1) = N_{2p} y e^{-\frac{r}{2}}$$

插句题外话, 由于能量简并, 这几个轨道的线性组合得到的任意波函数都是哈密顿量的本征函数, 如果轨道能量不简并的话, 轨道线性组合的结果将并不会是哈密顿量的本征函数 (具体理由详见线性代数), 其对算符作用后得到的也不是本征值而是平均值。

1.8 单核多电子体系

1.8.1 波恩-奥本海默近似

理论上对于一个微观体系, 只要我们确定了粒子组成及其相互作用, 我们就能写出该体系的哈密顿量, 利用基本假设薛定谔方程去求解体系的波函数。但是实际上你解个氢原子都解得要死要活的了, 甚至氢分子你都不能精确解 (这里指给出解析解, 理论上来说只要你数值解的精度无穷大也可以认为是给出了精确解, 但显然做不到), 那么引入一些近似在不降低太多准确度的前提下大幅提高计算的速度就显得尤为重要。

这里我们介绍一个基本的也是最普遍的近似——波恩-奥本海默近似, 至于为什么不是最基本的, 等一下你就知道还有比他更底层的近似了。

哈密顿量可以写成动能部分和势能部分, 那么我们还能继续拆下去吗, 该怎么拆呢? 一个自然而然的想法就是我们能不能把核的运动和电子的运动分离开呢? 于是我们就假设核跟电子的运动无关, 进而可以将动能项拆成核动能部分和电子动能部分:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad \hat{T} = \hat{T}_n + \hat{T}_e$$

于是在介绍波恩-奥本海默近似前我们其实用了一个更基本的近似。

结合上面的假设对一个分子体系, 我们可以把哈密顿量写成:

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_{n,i}} \nabla_{n,i}^2 - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e,j}^2 + \sum_{i,j} V_{i,j}$$

我们假设电子的波函数 $\psi(Q, q)$ 和核的波函数 $\varphi(Q)$ 可以分离, 于是波函数可以写成如下形式, 其中 Q 为核坐标, q 为电子坐标:

$$\Psi(Q, q) = \psi(Q, q) \varphi(Q)$$

正如波恩-奥本海默近似 **Born-Oppenheimer approximation** 的另一个名字定核近似, 简单理解, 电子相对于核运动太快, 波恩-奥本海默近似就是认为核不动, 当然这是不对的, 波恩-奥本海默近似认为的是电子相较于原子核运动很快所以认为电子的总体分布在核外基本不变, 所以有:

$$\nabla_n^2 \psi(Q, q) \approx 0 \quad \nabla_n \psi(Q, q) \approx 0$$

将哈密顿量作用在波函数上, 先看动能部分:

$$\hat{T}\Psi(Q, q) = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_{n,i}} \nabla_{n,i}^2 (\psi(Q, q) \varphi(Q)) - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e,j}^2 (\psi(Q, q) \varphi(Q))$$

考虑核动能部分：

$$\hat{T}_n \Psi(Q, q) = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_{n,i}} (\nabla_{n,i}^2 \psi(Q, q) \cdot \varphi(Q) + 2 \nabla_{n,i} \psi(Q, q) \cdot \nabla_{n,i} \varphi(Q) + \psi(Q, q) \cdot \nabla_{n,i}^2 \varphi(Q))$$

$$\hat{T}_n \Psi(Q, q) \approx - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_{n,i}} \psi(Q, q) \cdot \nabla_{n,i}^2 \varphi(Q) = - \psi(Q, q) \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_{n,i}} \nabla_{n,i}^2 \varphi(Q)$$

考虑电子动能部分：

$$\hat{T}_e \Psi(Q, q) = - \varphi(Q) \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e,j}^2 \psi(Q, q)$$

合并整个哈密顿量，可以将薛定谔方程改写成如下形式：

$$\hat{H} \Psi = - \psi \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_{n,i}} \nabla_{n,i}^2 \varphi - \varphi \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e,j}^2 \psi + \sum_{i,j} V_{i,j} \psi \varphi = E \psi \varphi$$

波恩-奥本海默近似其实也是一种分离变量，接下来的处理我们将不做多余的文字说明：

$$-\frac{1}{\varphi(Q)} \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_{n,i}} \nabla_{n,i}^2 \varphi(Q) - \frac{1}{\psi(Q, q)} \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e,j}^2 \psi(Q, q) + \sum_{i,j} V_{i,j} = E$$

$$-\frac{1}{\varphi(Q)} \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_{n,i}} \nabla_{n,i}^2 \varphi(Q) := E - U(Q) \quad (a)$$

$$-\frac{1}{\psi(Q, q)} \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e,j}^2 \psi(Q, q) + \sum_{i,j} V_{i,j} := U(Q)$$

$$-\sum_j \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e,j}^2 \psi(Q, q) + \sum_{i,j} V_{i,j} \psi(Q, q) = U(Q) \psi(Q, q) \quad (b)$$

(a) 式即为该分子体系的核薛定谔方程，(b) 式即为该分子体系的电子薛定谔方程，也即我们遇见的最常见的薛定谔方程。顺便一提，重新定义的 $U(Q)$ 即为 **Potential Energy Surface (PES)**，也即我们常说的势能面。电子结构所关心的是 (b) 式，解出对应核构型下的电子分布，而动力学 (化学反应) 求解的是 (a) 式，认为给定核构型下的电子结构是已知的，某种意义上理论化学考虑化学反应是与电子无关的，这与某有机化学教授所说的“化学反应其实是电子的反应”相抵触 (乐)

一个有意思的事是，实际上我们求解氢原子的波函数时用的是只含电子项的薛定谔方程，但是我们依然说这个是精确解，这是为什么呢？因为波恩-奥本海默近似本质上是假定变量可分离，因此对实际上确实可分离的体系这就不是一种近似。上述视角是从波函数出发，如果我们从哈密顿量开始看，波恩-奥本海默近实际上将核动能从电子哈密顿量中剔除，很容易被误认为是假设核不动。

1.8.2 平均场近似

至此，我们开始接触多电子体系，需要注意的是现在我们其实还是不能直接处理这样的多电子体系，主要的原因是电子-电子相互作用我们处理不了，所以我们需要考虑进一步近似把多电子体系近似成我们能处理的单电子体系。

考虑一个多电子原子，其电子哈密顿量可以表示成：

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i \frac{q_i q_n}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

在平均场近似 **Central field approximation** 下，把其他电子对某电子的双体算符 (势能) 近似成其他电子对该电子产生的势场 (单体算符)，并且利用独立粒子近似 **Independent-particle approximation**，把体系哈密顿量近似成单粒子哈密顿量的加和，其中 V_i 为其他粒子对第 i 个粒子产生的平均势场：

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i \quad \text{where} \quad \hat{H}_i = - \frac{\hbar^2}{2m_i} + V_i$$

同理，电子波函数也近似成各个单电子波函数的乘积：

$$\Psi = \prod_i \Psi_i$$

利用分离变量法，我们将原体系总波函数写成单体波函数：

$$\hat{H}_i \Psi_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} + V_i \right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

平均场近似下，我们一般配合自洽场方法 **Self-Consistent Field (SCF)** 进行求解，自洽场方法的基本思路是利用一套初始的猜测轨道计算势场 V_i ，然后将 V_i 代入方程重新计算轨道，然后不断迭代最终得到稳定解：

我们从电子 1（只是我们人为的编号，不代表粒子是可区分的）开始：

某电子的电荷密度可以用下式描述：

$$\rho_i = -e|\Psi_i|^2 \quad (i = 1, 2, 3 \cdots n)$$

其对电子 1 产生的势场为：

$$V_{1i} = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_i}{r_{1i}} d\tau_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\Psi_i|^2}{r_{1i}} d\tau_i \quad (i = 2, 3, 4 \cdots n)$$

故电子 1 受到的势场 V_1 为：

$$V_i = \sum_{i=2}^n V_{1i} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} = \sum_{i=2}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\Psi_i|^2}{r_{1i}} d\tau_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}$$

故，粒子 1 的单电子薛定谔方程可以构建成：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} + V_1 \right) \Psi_1 = \varepsilon_1 \Psi_1$$

求解该方程我们可以得到更新的轨道 Ψ_1 ，利用其我们可以进入粒子 2 的运算，如此往复一直迭代至收敛至稳定解。

1.8.3 粒子全同性与泡利不相容原理

全同性应该是微观粒子与宏观物体最不同的地方之一。

简单来说，对两个宏观物体 A、B，除了速度、位置外，我们还有大小、颜色之类的特征作为区分物体 A、B，这也即表面在经典物理框架下，并没有全同性这一说法。但对于微观粒子 A、B，我们似乎只有速度和位置这类无法区分粒子的可观测量。

除了质量，电荷这种不能区分粒子的性质外，我们只知道微观粒子的自旋状态以及其所在的能级或者说单粒子空间轨道（如果我们认为多粒子波函数可以被单粒子波函数展开的话），可以合并两者成单粒子的自旋轨道，他同样也不能区分粒子。这就意味着你只能把一堆不可区分的粒子放在不同的状态上，**对同一类粒子（质量，电荷，总自旋角动量 S^2 ）而言，你只能区分态而不能区分粒子本身**。你舌头上的电子跟野兽先辈林檎上的电子就是全同的。

相关的拓展内容可以请大家阅读一些关于“吉布斯佯谬”的相关论述，理解一些传统统计力学与量子统计力学的一些差异。

接下来，我们的表述将在全同性这一基本假设下展开。

首先定义对换算符 \hat{P}_{ij} ：

$$\hat{P}_{ij}\Psi(\cdots, i, \cdots, j, \cdots) = \Psi(\cdots, j, \cdots, i, \cdots)$$

基于全同性，就一个多粒子体系而言，我们调换一对同类型的粒子，显然其分布概率并不会被改变（有经典对应的物理量在埃伦费斯特定理 (Ehrenfest's theorem) 的保证下符合经典物理的行为，故在选取被观测量的时候我们会尽量选择有经典对应的物理量)：

$$|\Psi(\cdots, i, \cdots, j, \cdots)|^2 = |\Psi(\cdots, j, \cdots, i, \cdots)|^2$$

$$\Psi(\cdots, i, \cdots, j, \cdots) = \pm \Psi(\cdots, j, \cdots, i, \cdots)$$

依据上述描述，对换算符和哈密顿算符必然是对易的：

$$[\hat{P}_{ij}, \hat{H}] = 0$$

对应，上述两种波函数行为，我们定义两类粒子——玻色子和费米子，玻色子函数对对换对称，费米子对对换反对称：

$$\begin{aligned} \text{Boson} \quad \Psi(\cdots, i, \cdots, j, \cdots) &= \Psi(\cdots, j, \cdots, i, \cdots) & \text{symmetric} \\ \text{Fermion} \quad \Psi(\cdots, i, \cdots, j, \cdots) &= -\Psi(\cdots, j, \cdots, i, \cdots) & \text{antisymmetric} \end{aligned}$$

玻色子自旋为整数，费米子自旋为半整数。

考虑电子，电子是费米子，所以电子的波函数应该是反对称的。

当然除了一次换电子，我们也可以考虑一次对换多个电子，我们将其记为 \hat{P}_k ，称为置换算符，在行列式的定义中其实已经用到过该算符。利用置换算符我们还可以构造对称算符 \hat{S} 以及反对称算符 \hat{A} ，其中 τ 为任意 n 元排列 k 的逆序数， k 的个数为 $n!$ ：

$$\hat{S} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_k \hat{P}_k \quad \hat{A} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_k (-1)^\tau \hat{P}_k$$

用这两个算符，我们可以构造出多满足泡利不相容原理的玻色子或费米子体系的波函数，以双粒子双能级体系为例，粒子用 1, 2 区分，能级用 a, b 区分：

$$\begin{aligned} \text{Boson} \quad \hat{S}\Psi_{ab}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2!}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \\ \text{Fermion} \quad \hat{A}\Psi_{ab}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2!}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \end{aligned}$$

考虑一件有意思的事情，如果所有粒子处于同一个量子态，玻色子和费米子会有什么样的行为？

我们这里继续使用上述的两个算符构造：

$$\begin{aligned} \hat{S}\Psi_1(1, 2, 3 \cdots) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_k \hat{P}_k \Psi_1(1, 2, 3 \cdots) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \cdot n! \prod_{i=1}^n \varphi_1(i) = \sqrt{n!} \prod_{i=1}^n \varphi_1(i) \\ \hat{A}\Psi_1(1, 2, 3 \cdots) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_k (-1)^\tau \hat{P}_k \Psi_1(1, 2, 3 \cdots) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{n!}{2} \prod_{i=1}^n \varphi_1(i) - \frac{n!}{2} \prod_{i=1}^n \varphi_1(i) \right) = 0 \end{aligned}$$

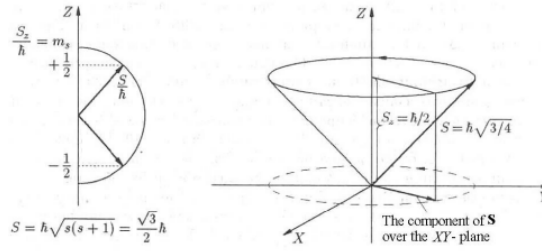
这就是常听说的同态玻色子倾向于聚集而同态费米子倾向于远离的数学表述。

1.8.4 电子自旋

非相对论量子力学体系下，电子自旋被认为是电子的内禀性质，强行跟轨道角动量类比得到：

$$\begin{array}{ll} \hat{J}(\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z) & \hat{S}(\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z) \\ L = \sqrt{l(l+1)}\hbar & S = \sqrt{s(s+1)}\hbar \\ i = 0, 1, 2 \cdots & s = \frac{1}{2} \\ J_z = m_l \hbar & S_z = m_s \hbar \\ m_l - \text{magnetic number,} & m_s - \text{magnetic spin number,} \\ \hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 & \hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \\ \left[\hat{J}^2, \hat{J}_n \right] = 0 \ (n = x, y, z) & \left[\hat{S}^2, \hat{S}_n \right] = 0 \ (n = x, y, z) \\ \left[\hat{J}_x, \hat{J}_y \right] = i\hbar \hat{J}_z & \left[\hat{S}_x, \hat{S}_y \right] = i\hbar \hat{S}_z \\ \left[\hat{J}_z, \hat{J}_x \right] = i\hbar \hat{J}_y & \left[\hat{S}_z, \hat{S}_x \right] = i\hbar \hat{S}_y \\ \left[\hat{J}_y, \hat{J}_z \right] = i\hbar \hat{J}_x & \left[\hat{S}_y, \hat{S}_z \right] = i\hbar \hat{S}_x \end{array}$$

虽然电子的自旋被认为是电子场的自然结论，但我们不打算在这里介绍相对论量子力学（我暂时也不会）。本小节我们只介绍电子自旋的一些物理性质并讨论其部分算符以及可观测量，在下一章节我们会介绍电子自旋对原子的物理性质如光谱的影响。



总结一下我们至今碰到的算符，这里我们采用量子数形式的狄拉克表示符号代替波函数：

$$\begin{aligned}
 |nlm_l m_s\rangle &= R_{nl}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)\sigma_{m_s} \\
 \hat{H} |nlm_l m_s\rangle &= E_{nl} |nlm_l m_s\rangle \\
 \hat{J}^2 |nlm_l m_s\rangle &= l(l+1)\hbar^2 |nlm_l m_s\rangle \\
 \hat{J}_z |nlm_l m_s\rangle &= m_l\hbar |nlm_l m_s\rangle \\
 \hat{S}^2 |nlm_l m_s\rangle &= s(s+1)\hbar^2 |nlm_l m_s\rangle \\
 \hat{S}_z |nlm_l m_s\rangle &= m_s\hbar |nlm_l m_s\rangle
 \end{aligned}$$

如果我们对一个双电子体系进行考察，其自旋可以采用如下四种状态：

$$\sigma_{12} = \sigma_1\sigma_2 = \alpha_1\alpha_2, \alpha_1\beta_2, \beta_1\alpha_2, \beta_1\beta_2$$

我们定义该体系的总自旋角动量 z 投影算符为：

$$\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$$

将其作用在该体系上：

$$\hat{S}_z\sigma_{12} = \hat{S}_{1z}\sigma_1\sigma_2 + \hat{S}_{2z}\sigma_1\sigma_2 = (m_{s1} + m_{s2})\sigma_{12} := M_s\sigma_{12}$$

显然 M_s 可以取值 $-1, 0, 1$ ，分别对应正交归一化波函数：

$$\begin{cases} M_s = 1 & \sigma_{12} = \alpha_1\alpha_2 \\ M_s = 0 & \sigma_{12} = \alpha_1\beta_2, \beta_1\alpha_2 \\ M_s = -1 & \sigma_{12} = \beta_1\beta_2 \end{cases}$$

但总感觉上式有什么不对的地方。我们会发现当 $M_s = 0$ 时出现的自旋波函数对称性不满足我们在全同性中给出的要求（不对称的乘上什么都是不对称的），为此，我们需要讲这两个波函数进行线性组合使之满足对称性及归一化的要求，组合的合理性详见线性代数关于简并特征值的描述。

关于归一化，我们在这里补充一点说明，由于电子自旋假设，电子波函数可以写成，其中 φ 为轨道波函数， σ 为自旋波函数，在之前的章节中，我们已经介绍了轨道波函数是归一的：

$$\Psi = \varphi\sigma$$

介绍一种简单的表示方法——狄拉克表示：

$$\begin{cases} \langle\Psi| := \Psi^* \\ |\Psi\rangle := \Psi \\ \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle := \int_E \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \\ \langle\Psi|\Psi\rangle := \int_E \Psi^* \Psi d\tau \end{cases}$$

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \langle\varphi\sigma|\varphi\sigma\rangle = \langle\varphi|\varphi\rangle \langle\sigma|\sigma\rangle = 1 \cdot 1 = 1$$

回到上述问题，我们假设：

$$\sigma_{0,1} = C_1\alpha_1\beta_2 + C_2\beta_1\alpha_2 \quad (C_1, C_2 \in \mathbb{R})$$

并构造 $\sigma_{0,1}$ 的正交向量 $\sigma_{0,2}$ ，在 $\alpha_1\beta_2, \beta_1\alpha_2$ 张成的二维空间中，与 $\sigma_{0,1}$ 正交的向量有且只有：

$$\sigma_{0,2} = \pm(C_1\alpha_1\beta_2 - C_2\beta_1\alpha_2)$$

考虑常数的任意性,不妨取:

$$\sigma_{0,2} = C_1\alpha_1\beta_2 - C_2\beta_1\alpha_2$$

$\sigma_{0,1}$ 、 $\sigma_{0,2}$ 满足条件:

$$\langle \sigma_{0,i} | \sigma_{0,i} \rangle = C_1^2 \langle \alpha_1\beta_2 | \alpha_1\beta_2 \rangle + C_2^2 \langle \beta_1\alpha_2 | \beta_1\alpha_2 \rangle + 2C_1C_2 \langle \alpha_1\beta_2 | \beta_1\alpha_2 \rangle = C_1^2 + C_2^2 = 1 \quad (i = 1, 2)$$

$$\langle \sigma_{0,1} | \sigma_{0,2} \rangle = C_1^2 \langle \alpha_1\beta_2 | \alpha_1\beta_2 \rangle - C_2^2 \langle \beta_1\alpha_2 | \beta_1\alpha_2 \rangle = C_1^2 - C_2^2 = 0$$

取系数 C_1 、 C_2 为正,得到:

$$\sigma_{0,1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \quad \sigma_{0,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)$$

故 M_s 取值 $-1, 0, 1$ 分别对应正交归一化波函数为:

$$\begin{cases} M_s = 1 & \sigma_{12} = \alpha_1\alpha_2 \\ M_s = 0 & \sigma_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2), \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \\ M_s = -1 & \sigma_{12} = \beta_1\beta_2 \end{cases}$$

考虑对称性,我们可以讲上述四个轨道分为两类:

symmetric : antisymmetric :

$$\begin{aligned} & \alpha_1\alpha_2 \\ & \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \\ & \beta_1\beta_2 \end{aligned}$$

类似于上述的讨论,关于双粒子的轨道波函数,我们也能构造出对称于反对称的正交归一波函数:

$$\begin{aligned} & \text{symmetric :} & \text{antisymmetric :} \\ & \frac{1}{\sqrt{2!}}[\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] & \frac{1}{\sqrt{2!}}[\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \end{aligned}$$

将两者组合,为满足电子波函数反对称化的要求,我们只能这么组合:

$$\begin{aligned} \Psi_{singlet} &= \frac{1}{\sqrt{2!}}[\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \times \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \\ \Psi_{triplet} &= \frac{1}{\sqrt{2!}}[\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \times \begin{cases} \alpha_1\alpha_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \\ \beta_1\beta_2 \end{cases} \end{aligned}$$

至此,我们也顺便组合出了单重态和三重态的电子波函数。

1.8.5 slater 行列式

slater 行列式是一种构造反对称波函数的表示方式,这里以锂原子为例,数字为电子编号,其 slater 行列式为:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(1)\alpha(2) \\ 1s(1)\alpha(3) & 1s(1)\beta(3) & 2s(1)\alpha(3) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} 1s(1) & \overline{1s(1)} & 2s(1) \\ 1s(2) & \overline{1s(2)} & 2s(2) \\ 1s(3) & \overline{1s(3)} & 2s(3) \end{vmatrix}$$

或者,我们可以换一种更简洁的表示方式:

$$\Phi = \hat{A}\Psi_{a_1,a_2,a_3\dots}(1,2,3\dots) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_k (-1)^\tau \Psi_{a_k}(k)$$

1.8.6 氦原子

根据上面的讨论,我们可以得到氦原子的 $1s2s$ 激发单重态轨道波函数:

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2!}}[\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)]$$

久违地考虑一下能量，写出氦原子的电子哈密顿算符：

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^2 \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

定义，球形势场下的单电子体系哈密顿算符为 \hat{h} 与能量 ε ，由之前的讨论我们知道该体系是可以精确求解的（下面的运算均在原子单位下表示，简洁）：

$$E = \langle \Psi_+ | \hat{H} | \Psi_+ \rangle = \langle \Psi_+ | \hat{h}_1 | \Psi_+ \rangle + \langle \Psi_+ | \hat{h}_2 | \Psi_+ \rangle + \langle \Psi_+ | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_+ \rangle = 2\varepsilon_1 + \langle \Psi_+ | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_+ \rangle$$

可以发现，阻止我们精确求解多电子体系的主要障碍来源于电子——电子相互作用项：

$$\langle \Psi_+ | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_+ \rangle$$

更准确的说是轨道——轨道相互作用，因为电子自旋部分与积分坐标无关且正交归一：

$$\langle \Psi_+ | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_+ \rangle = \langle \varphi_+ \sigma_{singlet} | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_+ \sigma_{singlet} \rangle = \langle \varphi_+ | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_+ \rangle \langle \sigma_{singlet} | \sigma_{singlet} \rangle = \langle \varphi_+ | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_+ \rangle$$

具体来看它：

$$\begin{aligned} \langle \varphi_+ | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_+ \rangle &= \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3 \times 2} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)]^* \frac{1}{r_{12}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] d\tau_1 d\tau_2 \\ \langle \varphi_+ | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_+ \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3 \times 2} \left([\varphi_a(1)\varphi_b(2)]^* \frac{1}{r_{12}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2)] + [\varphi_a(1)\varphi_b(2)]^* \frac{1}{r_{12}} [\varphi_a(2)\varphi_b(1)] \right) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

定义库伦积分 J 和交换积分 K ，显然这两个积分都是正的：

$$\begin{aligned} J &:= \int_{\mathbb{R}^3 \times 2} [\varphi_a(1)\varphi_b(2)]^* \frac{1}{r_{12}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2)] d\tau_1 d\tau_2 \\ K &:= \int_{\mathbb{R}^3 \times 2} [\varphi_a(1)\varphi_b(2)]^* \frac{1}{r_{12}} [\varphi_a(2)\varphi_b(1)] d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

可以看出，库伦积分与经典物理中的定义相符，而交换积分更像是经典物理中“凭空冒出来”的。

最后，我们得到：

$$\langle \Psi_+ | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_+ \rangle = J + K$$

对三重态：

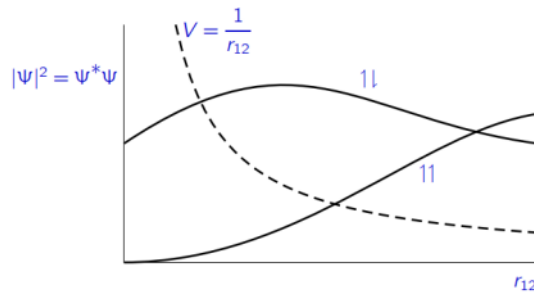
$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)]$$

同理有：

$$\langle \Psi_- | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_- \rangle = J - K$$

可见同电子排布下，三重态能量一般是要比单重态低，验证洪特规则。

观察三重态和单重态波函数分布概率对 r_{12} 变化的行为：



在 7.3 中我们已经介绍了当 $r_{12} = 0$ 时的情况，三重态电子在 $r_{12} = 0$ 时分布概率为 0，且从图像上来看，自旋平行的电子在空间上倾向于相互远离。而单重态电子在 $r_{12} = 0$ 时仍有分布，最大分布概率对应的 r_{12} 存在，也即我们一般认识的轨道半径。三重态在 $r_{12} = 0$ 的情况被称作 **Fermi hole**。

1.9 原子光谱

对于原子的实际哈密顿量 \hat{H} ，我们可以把它拆成以下三个部分：平均场近似下的 \hat{H}_0 ，平均场近似带来的与实际哈密顿量的势能误差项 \hat{H}' ，以及填入电子后电子自旋与轨道自旋耦合带来的哈密顿量 \hat{H}_{SO} 。

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_i \\ \hat{H}' &= \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i V_i \\ \hat{H}_{SO} &= \sum_i \xi(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i\end{aligned}$$

旋轨耦合来源于哪里？其源头来自于量子纠缠，在原子分子尺度下，组成其的微粒——原子核/电子的德布罗意波强烈耦合，波函数无法独立区分，体系的物理量不能通过每个粒子的物理量进行加和得到。

$$\Psi(x_1, x_2) \neq \psi(x_1)\psi(x_2) \quad \hat{A}\Psi(x_1, x_2) \neq (\hat{A}_1 + \hat{A}_2)\psi(x_1)\psi(x_2) = (a_1 + a_2)\psi(x_1)\psi(x_2)$$

表示方法（光谱项，光谱支项）：

$$^{2S+1}L \quad ^{2S+1}L_J$$

其中：

$$S = \sum_i \vec{m}_s(i)$$

$$L = \sum_i \vec{m}_l(i)$$

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} \quad J = L + S, L + S - 1, \dots |L - S|$$

光谱支项多重度：

$$(2S + 1)(2L + 1)$$

每个光谱支项的简并度：

$$m_j := 2J + 1$$

1.9.1 Hund 规则

- 1、同电子组态，S 越大越稳定；
- 2、S 相同，L 越大越稳定；
- 3、L、S 相同，若电子数小于半满，J 越小越稳定；若电子数大于半满，J 越大越稳定。

1.10 多核粒子体系——线性变分法

对一些复杂的多核粒子体系，我们没有办法通过精确求解薛定谔方程得到其能量与波函数，但是我们可以利用现有的精确求解波函数猜测其实际波函数的办法来近似实际体系。一般而言自然体系都会倾向于使得某态的能量尽可能低，所以我们可以利用猜测轨道得到的能量来衡量近似的质量。当然该不等式可能需要要求猜测波函数是正交归一的。

$$\langle \tilde{E} \rangle = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_0$$

这里介绍一下基于原子轨道线性组合 (LCAO) 得到的猜测分子波函数 LCAO-MO 进行变分的过程，选用线性组合主要也是因为运算简单。

利用态叠加原理，现定义猜测波函数 Φ ，下表达式中， c_i 为系数， f_i 为已知波函数，波函数组张成的空间称为变分空间：

$$\Phi = \sum_i c_i f_i$$

代入我们的判据：

$$\langle \tilde{E} \rangle = \frac{\sum_{i,j} c_i c_j \langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle}{\sum_{i,j} c_i c_j \langle f_i | f_j \rangle}$$

这里再定义几个符号：

$$H_{ij} := \langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle \quad S_{ij} := \langle f_i | f_j \rangle \quad \sum := \sum_{i,j}$$

则：

$$\langle \tilde{E} \rangle = \frac{\sum c_i c_j H_{ij}}{\sum c_i c_j S_{ij}}$$

为了找到再已有函数下使得 $\langle \tilde{E} \rangle$ 最小的系数组 c_i ，我们需要 $\langle \tilde{E} \rangle$ 对系数组 c_i 的偏导值等于 0，二阶偏导矩阵正定。

为方便处理，我们做以下变形：

$$\langle \tilde{E} \rangle \sum c_i c_j S_{ij} = \sum c_i c_j H_{ij}$$

对 c_i 求偏导：

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \tilde{E} \rangle}{\partial c_i} \sum c_i c_j S_{ij} + 2 \langle \tilde{E} \rangle \sum_j c_j S_{ij} &= 2 \sum_j c_j H_{ij} \\ \frac{\partial \langle \tilde{E} \rangle}{\partial c_i} &= \frac{2}{\sum c_i c_j S_{ij}} \left(\sum_j c_j H_{ij} - \langle \tilde{E} \rangle \sum_j c_j S_{ij} \right) = \frac{2}{\sum c_i c_j S_{ij}} \left(\sum_j (H_{ij} - \langle \tilde{E} \rangle S_{ij}) c_j \right) \\ \frac{\partial \langle \tilde{E} \rangle}{\partial c_i} &= 0 \Leftrightarrow \sum_j (H_{ij} - \langle \tilde{E} \rangle S_{ij}) c_j = 0 \quad (i = 1, 2, 3 \dots) \end{aligned}$$

合并上式：

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \langle \tilde{E} \rangle S_{11} & H_{12} - \langle \tilde{E} \rangle S_{12} & \dots & H_{1n} - \langle \tilde{E} \rangle S_{1n} \\ H_{21} - \langle \tilde{E} \rangle S_{21} & H_{22} - \langle \tilde{E} \rangle S_{22} & \dots & H_{2n} - \langle \tilde{E} \rangle S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - \langle \tilde{E} \rangle S_{n1} & H_{n2} - \langle \tilde{E} \rangle S_{n2} & \dots & H_{nn} - \langle \tilde{E} \rangle S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = 0$$

要使得上述齐次方程有解，需要其系数矩阵行列式为 0：

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \langle \tilde{E} \rangle S_{11} & H_{12} - \langle \tilde{E} \rangle S_{12} & \dots & H_{1n} - \langle \tilde{E} \rangle S_{1n} \\ H_{21} - \langle \tilde{E} \rangle S_{21} & H_{22} - \langle \tilde{E} \rangle S_{22} & \dots & H_{2n} - \langle \tilde{E} \rangle S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - \langle \tilde{E} \rangle S_{n1} & H_{n2} - \langle \tilde{E} \rangle S_{n2} & \dots & H_{nn} - \langle \tilde{E} \rangle S_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

求解上述行列式我们能得到能量的估计最小值 $\langle \tilde{E} \rangle$ 。

下面举个例子，如果我们考虑两个波函数张成的变分空间的线性变分：

$$\begin{aligned} \Phi &= \sum_{i=1}^2 c_i f_i \\ \langle \tilde{E} \rangle &= \frac{\sum c_i c_j H_{ij}}{\sum c_i c_j S_{ij}} \end{aligned}$$

$$\langle \tilde{E} \rangle \sum_{i=1}^2 c_i c_j S_{ij} = \sum_{i=1}^2 c_i c_j H_{ij}$$

对 c_i 求偏导:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \tilde{E} \rangle}{\partial c_i} \sum c_i c_j S_{ij} + 2 \langle \tilde{E} \rangle \sum_{i=1}^2 c_j S_{ij} &= 2 \sum_{i=1}^2 c_j H_{ij} \\ \frac{\partial \langle \tilde{E} \rangle}{\partial c_i} &= \frac{2}{\sum c_i c_j S_{ij}} \left(\sum_{i=1}^2 c_j H_{ij} - \langle \tilde{E} \rangle \sum_{i=1}^2 c_j S_{ij} \right) = \frac{2}{\sum c_i c_j S_{ij}} \left(\sum_j (H_{ij} - \langle \tilde{E} \rangle S_{ij}) c_j \right) \\ \frac{\partial \langle \tilde{E} \rangle}{\partial c_i} &= 0 \Leftrightarrow \sum_{i=1}^2 (H_{ij} - \langle \tilde{E} \rangle S_{ij}) c_j = 0 \quad (i = 1, 2) \\ \begin{pmatrix} H_{11} - \langle \tilde{E} \rangle S_{11} & H_{12} - \langle \tilde{E} \rangle S_{12} \\ H_{21} - \langle \tilde{E} \rangle S_{21} & H_{22} - \langle \tilde{E} \rangle S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} &= 0 \\ \begin{vmatrix} H_{11} - \langle \tilde{E} \rangle S_{11} & H_{12} - \langle \tilde{E} \rangle S_{12} \\ H_{21} - \langle \tilde{E} \rangle S_{21} & H_{22} - \langle \tilde{E} \rangle S_{22} \end{vmatrix} &= 0 \end{aligned}$$

对同核双原子分子, 重新定义几个符号:

$$\begin{aligned} \alpha &:= H_{11} = H_{22} & \beta &:= H_{12} = H_{21} & S &:= S_{12} = S_{21} & S_{11} = S_{22} &= 1 \\ \begin{vmatrix} \alpha - \langle \tilde{E} \rangle & \beta - \langle \tilde{E} \rangle S \\ \beta - \langle \tilde{E} \rangle S & \alpha - \langle \tilde{E} \rangle \end{vmatrix} &= 0 \end{aligned}$$

整理得到:

$$\begin{aligned} \alpha - \langle \tilde{E} \rangle &= \pm(\beta - \langle \tilde{E} \rangle S) \\ \langle \tilde{E} \rangle &= \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \text{ or } \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \end{aligned}$$

两个能量分别反带回去得到轨道:

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\Psi_1 + \Psi_2) \text{ when } \langle \tilde{E} \rangle = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \\ \Phi &= \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\Psi_1 - \Psi_2) \text{ when } \langle \tilde{E} \rangle = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \end{aligned}$$

现在我们关注一下这两个轨道在空间中的分布情况:

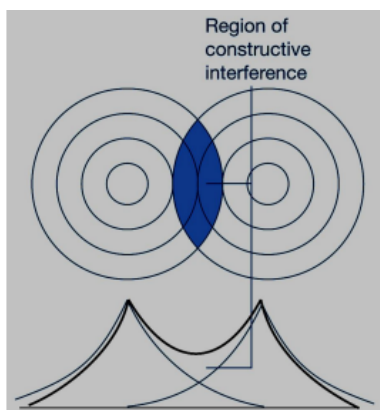
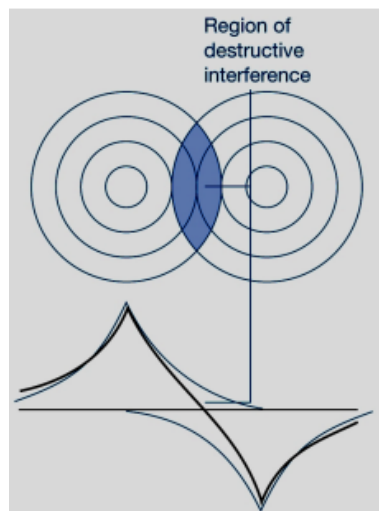
$$\begin{aligned} \rho &= \int_{\mathbb{R}^3} |\Phi|^2 d\tau \\ \rho_+ &= \frac{1}{2+2S} \int_{\mathbb{R}^3} (\Psi_1^2 + \Psi_2^2 + 2\Psi_1\Psi_2) d\tau \quad \text{when } \Phi = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\Psi_1 + \Psi_2) \\ \rho_- &= \frac{1}{2-2S} \int_{\mathbb{R}^3} (\Psi_1^2 + \Psi_2^2 - 2\Psi_1\Psi_2) d\tau \quad \text{when } \Phi = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\Psi_1 - \Psi_2) \end{aligned}$$

值得注意的是, 这两个能量其实并不好直接看出相对高低, 需要直接计算, 注意 α, β, S 的数值大小。但是在波函数上我们可以有更简单的判断方法——通过数节点数, 节点数越多, 波函数变化越剧烈, 动能部分的能量也越高, 根据位里定理 (第二章) 能量也就越高。

有意思的是, 如果考虑了重叠积分, 组成的分子轨道上升的能量比下降的多:

$$\Delta E = \left(\frac{\alpha - \beta}{1 - S} - \alpha \right) - \left(\alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \right) = 2S \cdot \frac{\alpha S - \beta}{1 - S^2}$$

考虑重叠积分 S 一般比较小, 做小量分析, 原式 $\sim 2S \cdot (-\beta) > 0$

图 1.1: ρ_+ 的分布图像图 1.2: ρ_- 的分布图像

1.11 计算化学入门前的垫脚石上的++

1.11.1 Hartree-Fock 方法

我们都知道一个孤立微观系统的哈密顿如下：

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

在 BO 近似后， \hat{T}_N 从电子哈密顿中被移除， \hat{V}_{NN} 给定核位置后是个常数，可以不包含在电子哈密顿中，但一般来说都还是算的。

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_N \frac{Z}{r_{Ni}} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + V_{NN}$$

虽然我们已经把核项给舍去了，但电子部分的哈密顿依然是一个多体哈密顿，还是一个难以求解的问题。我们一般能处理的都是单体问题，比如氢原子的电子薛定谔、谐振子等等，所以我们希望能将多体问题尽可能精确地转换为单体问题来处理，如我们考虑平均场近似，即将其他电子对该电子的两体作用考虑为一个等效场：

$$\hat{H}_{el} \approx \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_N \frac{Z}{r_{Ni}} + \hat{v}_i \right) + V_{NN} := \sum_i \hat{F}_i + V_{NN}$$

如此一来，上述多电子问题就被转换为了单电子问题，多体哈密顿量被转换单体哈密顿量的加和，理所当然，该体系的波函数也变成了几个单体波函数（自旋轨道）的乘积 Hartree 积：

$$\Psi = \psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_n(n) = \prod_i \psi_i(i)$$

由于电子费米子的全同性的要求，上述需要对 Hartree 基做反对称化得到 Slater 行列式：

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \cdots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \cdots & u_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(n) & u_2(n) & \cdots & u_n(n) \end{vmatrix}$$

可以看到上面我们假定了单体波函数组成的体系波函数是精确的，然后认为哈密顿量是不精确的，由此出发，我们会希望通过不断修正哈密顿量来使得结果更精确，于是就有了 MP2、MP4 等微扰方法的出现。另一方面，如果我们认为哈密顿量是精确的，那么就认为波函数是不精确的，从 Slater 行列式出发我们通过变分方法来

求解尽可能精确的波函数，已知能量表达式为：

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

体系波函数满足：

$$\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle = \delta_{ij}$$

体系哈密顿量为：

$$\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_N \frac{Z}{r_{Ni}} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + V_{NN}$$

由 Condon-Slater 规则可知，能量 E 如下所示，其中 $\langle ij | ij \rangle, \langle ij | ji \rangle$ 为库伦积分和交换积分， \hat{h}_i 包括了动能项和核对电子的势能 (单体算符)：

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle)$$

得到了能量，我们接下来顺理成章的就来变分，但这里的变分并不是简单的求极值，而是条件变分，由于波函数的限制我们求变分时需要引入以下条件进行拉格朗日乘数法：

$$\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle - \delta_{ij} = 0$$

定义泛函 $\eta(\lambda_{ij})$ ：

$$\eta(\lambda_{ij}) = E + \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle - \delta_{ij})$$

由 (变分计算量太大而且其他书上有，我就不写了)：

$$\frac{\delta \eta(\lambda_{ij})}{\delta u_i} = \frac{\delta}{\delta u_i} \left(E + \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle - \delta_{ij}) \right) = 0$$

得到的变分结果我们记为：

$$\hat{F} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad \varepsilon_i = \langle u_i | \hat{h} + \hat{J} - \hat{K} | u_i \rangle$$

其中， \hat{F} 为 Fork 算符， ε_i 为轨道能量， φ_i 为正则自旋轨道，Fork 算符表达式为：

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K}$$

$$\hat{J} u_i(1) = \sum_{j \neq i} \left(\int u_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} u_j(2) d\tau_2 \right) u_i(1) \quad \hat{K} u_i(1) = \sum_{j \neq i} \left(\int u_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} u_i(2) d\tau_2 \right) u_j(1)$$

Hartree-Fock 能量如下给出，可以看到其不等于轨道能量之和，原因是因为考虑了电子之间的相互作用。

$$E_{HF} = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle) + V_{NN}$$

当然，单个 Slater 行列式描述一个多体问题也是有误差的，于是我们希望能进一步地精确波函数，于是就有了 CI、CC 等方法。

话说回来，由于我们还是给不出每一个自旋轨道的解析式，所以这个方法我们还没办法直接用。

1.11.2 Hartree-Fock-Roothaan 方法

如上文所说，我们给不出 Hartree-Fock 方程所需的体系波函数，所以我们需要用已知的函数去拟合体系波函数，这里给出 Roothaan 给出的方法，得到的方程称为 Hartree-Fock-Roothaan 方程：

假定体系波函数可以被已知基组展开，下面的公式中同时会展示矩阵表示，基向量采用行向量表示：

$$\psi_i = \sum_{\nu=1} c_{\nu i} f_{\nu} \quad (\Psi = \Phi \mathbf{C}_{\text{coeff}})$$

将基函数带入 Hartree-Fock 方程后可以得到如下表达式:

$$\hat{F} \sum_{\nu=1} c_{\nu i} f_{\nu} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1} c_{\nu i} f_{\nu}$$

对上述方程等式两边同时左乘一个 f_{μ} 可以得到

$$\sum_{\nu=1} c_{\nu i} \langle f_{\mu} | \hat{F} | f_{\nu} \rangle = \varepsilon_i \sum_{\nu=1} c_{\nu i} \langle f_{\mu} | f_{\nu} \rangle \quad \text{where} \quad F_{rs} = \langle f_r | \hat{F} | f_s \rangle \quad \text{and} \quad S_{rs} = \langle f_r | f_s \rangle$$

如果把所有波函数都做上述展开, 则可写成如下 Hartree-Fock-Roothaan 方程

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$$

上述方程组似乎跟我们能解的方程有一点点不一样, 我们能处理的是方程组是厄密矩阵 (这里是实对称阵) 的正交对角化的问题:

$$\mathbf{FC}' = \mathbf{C}'\varepsilon$$

Fock 矩阵也是实对称矩阵, overlap 矩阵也是实对称矩阵, 我们自然会想到能不能将 Hartree-Fock-Roothaan 方程转化成上述方程呢? 考虑如下基的酉变换:

$$\phi_i = \sum_j U_{ji} f_j \quad \Phi = \mathbf{U}\Psi$$

其中 \mathbf{U} 为

$$\mathbf{U} = \mathbf{X}\mathbf{s}^{-1/2} \quad \mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{X} = \mathbf{s}$$

\mathbf{X} , \mathbf{s} 为 \mathbf{S} 正交对角化的变换矩阵和对角阵, $\mathbf{s}^{-1/2}$ 为矩阵 \mathbf{s}^{-1} 的开放, 其定义为 $\mathbf{s}^{-1/2}\mathbf{s}^{-1/2} = \mathbf{s}^{-1}$ 。

做完如下变换之后, Hartree-Fock-Roothaan 方程可以改写成:

$$\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{U}\mathbf{C}' = (\mathbf{X}\mathbf{s}^{-1/2})^{\dagger}\mathbf{S}(\mathbf{X}\mathbf{s}^{-1/2})\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{X}\mathbf{s}^{-1}\mathbf{C}' = \mathbf{s}\mathbf{s}^{-1}\mathbf{C}' = \mathbf{C}', \quad (\mathbf{C}' := \mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{C})$$

$$\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{F}\mathbf{U}\mathbf{C}' = \varepsilon\mathbf{C}' \Rightarrow \mathbf{F}'\mathbf{C}' = \varepsilon\mathbf{C}', \quad (\mathbf{F}' := \mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{F}\mathbf{U})$$

然后我们就能解这样一个变换后的方程了。实际上在 python 中使用 `scipy.linalg.eigh(F,S)` 就能直接解出 \mathbf{C} 。但求解 Hartree-Fock-Roothaan 方程真的只是做一个对角化吗, 如果是这样就好了。我们具体来看每个矩阵的具体形式, 系数矩阵和 overlap 矩阵是简单的, fock 矩阵包含了单电子积分和双电子积分:

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{h} + \hat{J} - \hat{K} | \phi_{\nu} \rangle$$

单电子积分是简单的

$$h_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{h} | \phi_{\nu} \rangle$$

双电子积分我们打包处理

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\mu} | \hat{J} - \hat{K} | \phi_{\nu} \rangle &= \langle \phi_{\mu} | \sum_{j \neq i} \left(\int u_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} u_j(2) d\tau_2 \right) \phi_{\nu}(1) - \sum_{j \neq i} \left(\int u_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \phi_{\nu}(2) d\tau_2 \right) u_j(1) \rangle \\ &= \sum_j \iint \phi_{\mu}^*(1) u_j^*(2) \left[\frac{1}{r_{ij}} (1 - \hat{P}_{12}) \right] u_j(2) \phi_{\nu}(1) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_j c_{\alpha j}^* c_{\beta j} \iint \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\alpha}^*(2) \left[\frac{1}{r_{ij}} (1 - \hat{P}_{12}) \right] \phi_{\beta}(2) \phi_{\nu}(1) d\tau_1 d\tau_2 \\ &:= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} D_{\alpha\beta} \iint \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\alpha}^*(2) \left[\frac{1}{r_{ij}} (1 - \hat{P}_{12}) \right] \phi_{\beta}(2) \phi_{\nu}(1) d\tau_1 d\tau_2 \\ &:= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} D_{\alpha\beta} \langle \phi_{\mu} \phi_{\alpha} | | \phi_{\nu} \phi_{\beta} \rangle \end{aligned}$$

其中 $D_{\alpha\beta}$ 是密度矩阵的矩阵元, 显然我们知道密度矩阵可以由系数矩阵得到 $\mathbf{D} = \mathbf{C}\mathbf{C}^{\dagger}$, 所以事实上, 我们得到的类似矩阵对角化的一个方程实际上也不像是看起来的那么简单, 对这样的方程我们没办法直接求解, 于是我们选择万能的迭代。迭代需要一个初猜, 在这里也就是初始的密度矩阵 (给初猜也是技术活), 然后通过对角

化更新密度矩阵，反复迭代直到密度矩阵不再变化，这也就是 SCF 过程。

$$\mathbf{F}(\mathbf{C}')\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\epsilon$$

关于 Hartree-Fock 方法更多的内容推荐大家阅读 Szabo 前三章，也希望各位能够自己写一个程序来实现 (doge)，这里提供两个实例：大头版 HF (积分算好了) 和 叔叔版 HF (从基组开始喂造)。

Hartree-Fock-Roothaan 方程还有另外一个形式，以密度矩阵形式体现

$$\mathbf{F}\mathbf{P}\mathbf{S} = \mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{F}$$

证明上述方程与 Hartree-Fock-Roothaan 方程等价之前先介绍密度矩阵的几个性质

$$1. \mathbf{P} = \mathbf{P}^\dagger \quad 2. \mathbf{P}\mathbf{S}\mathbf{P} = \mathbf{P} \quad 3. \text{Tr}(\mathbf{P}\mathbf{S}) = N$$

开始证明

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \epsilon\mathbf{S}\mathbf{C} \Rightarrow \mathbf{F}\mathbf{C}(\mathbf{S}\mathbf{C})^\dagger = \epsilon\mathbf{S}\mathbf{C}(\mathbf{S}\mathbf{C})^\dagger \Rightarrow \mathbf{F}\mathbf{P}\mathbf{S} = \epsilon$$

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \epsilon\mathbf{S}\mathbf{C} \Rightarrow \mathbf{F}\mathbf{C}(\mathbf{F}\mathbf{C})^\dagger = \epsilon\mathbf{S}\mathbf{C}(\mathbf{F}\mathbf{C})^\dagger \Rightarrow \mathbf{I} = \epsilon\mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{F} \Rightarrow \mathbf{I} = (\epsilon\mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{F})^\dagger \Rightarrow \mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{F} = \epsilon^\dagger = \epsilon$$

基于上述形式的自洽场方程可以介绍 DIIS 辣！

1.11.3 部分基组

Slater-type orbitals (STO's)

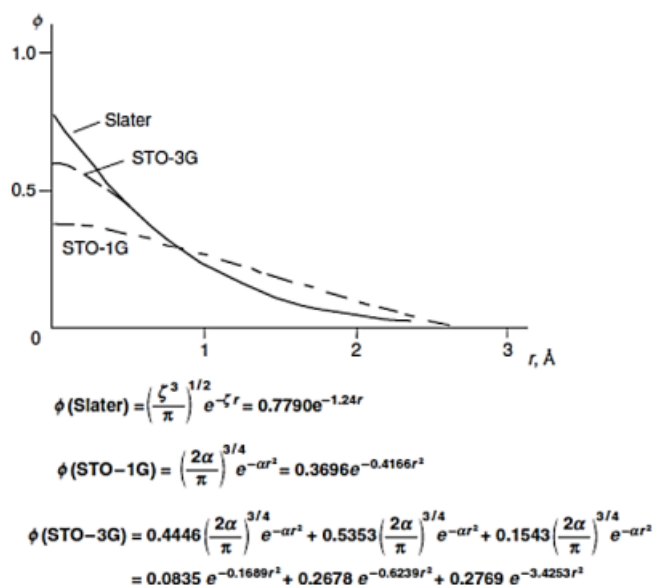
$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r}$$

其中， N 为归一化系数，且 a, b, c 被角动量控制： $a + b + c = L$ ，在远距离与近距离行为拟合实际波函数较好。长得跟氢原子波函数形式相近但是缺乏节点且不完全球谐，且收敛慢。

Gaussian-type orbitals (GTO's)

$$\phi_{abc}^{GTO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r^2}$$

其中， N 为归一化系数，且 a, b, c 被角动量控制： $a + b + c = L$ 。收敛快且有多种方法处理，长得跟氢原子波函数完全不一样。单个函数在近距离行为相较于 Slater 函数拟合实际波函数较差，解决办法是用多个函数来逼近 Slater 函数。



Contracted Gaussian type orbitals (CGTO's)

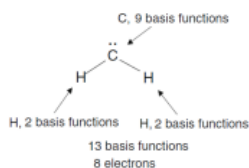
$$\phi_{abc}^{CGTO}(x, y, z) = N \sum_{i=1}^n x^a y^b z^c e^{-\zeta r^2}$$

比较神奇的是，一般我们不叫这个基组 CGTO，而是 STO-nG。

下面给出的是 STO-3G 描述不同原子需要的函数个数，一般而言 STO-3G 都是作为计算体系的极小基：

¹ H 1s 1 function		² He 1s 1 function
	³ Li- ¹⁰ Ne 1s 2s 2p 2p 2p 5 functions	
	¹¹ Na- ¹⁸ Ar 1s 2s 2p 2p 2p 3s 3p 3p 3p 9 functions	
¹⁹ K- ³⁶ Ca 1s 2s 2p 2p 2p 3s 3p 3p 3p 4s 4p 4p 4p 13 functions	²⁷ Sc- ³⁶ Zn 1s 2s 2p 2p 2p 3s 3p 3p 3p 4s 4p 4p 4p 3d 3d 3d 3d 3d 18 functions	³⁷ Ga- ⁵⁴ Kr 1s 2s 2p 2p 2p 3s 3p 3p 3p 4s 4p 4p 4p 3d 3d 3d 3d 3d 18 functions
³⁷ Rb- ⁸⁶ Sr 1s 2s 2p 2p 2p 3s 3p 3p 3p 4s 4p 4p 4p 5s 5p 5p 5p 3d 3d 3d 3d 3d 22 functions	³⁷ Y- ⁴⁸ Cd 1s 2s 2p 2p 2p 3s 3p 3p 3p 4s 4p 4p 4p 5s 5p 5p 5p 3d 3d 3d 3d 3d 4d 4d 4d 4d 4d 27 functions	⁴⁹ In- ⁸⁶ Xe 1s 2s 2p 2p 2p 3s 3p 3p 3p 4s 4p 4p 4p 5s 5p 5p 5p 3d 3d 3d 3d 3d 4d 4d 4d 4d 4d 27 functions

3-21G Split Valence and Double-Zeta Basis Set 在这种基组下，我们把电子分为两种，核层 (core orbitals) 与价层 (valence orbital)，内层的轨道每一个轨道用一个包含三个 Gaussian 函数的基函数描述，价层每个轨道分为内层与外层，内层 (inner shell) 用两个 Gaussian 函数描述，外层 (outer shell) 用一个 Gaussian 函数描述，6-31G 等同理：



thirteen LCAO MO

C 1s: ϕ_1
 C 2s', 2p_x', 2p_y', 2p_z': $\phi_2, \phi_3, \phi_4, \phi_5$ (inner valence shell)
 C 2s'', 2p_x'', 2p_y'', 2p_z'': $\phi_6, \phi_7, \phi_8, \phi_9$ (outer valence shell)
 H₁ 1s': ϕ_{10} (inner shell)
 H₁ 1s'': ϕ_{11} (outer shell)
 H₂ 1s': ϕ_{12} (inner shell)
 H₂ 1s'': ϕ_{13} (outer shell)

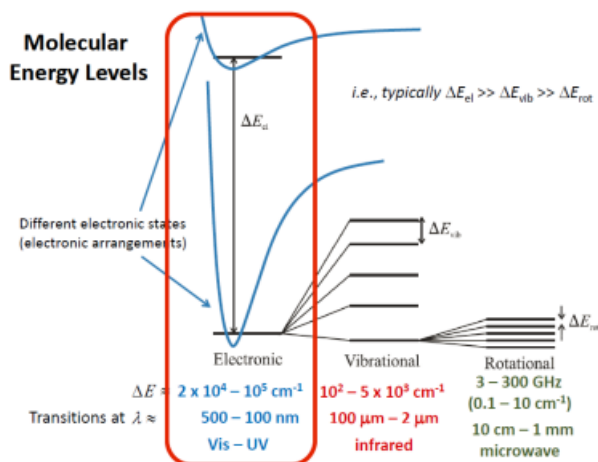
$$\begin{aligned}\psi_1 &= c_{11}\phi_1 + c_{21}\phi_2 + \cdots + c_{13,1}\phi_{13} \\ \psi_1 &= c_{12}\phi_1 + c_{22}\phi_2 + \cdots + c_{13,2}\phi_{13} \\ &\vdots \\ \psi_{13} &= c_{1,13}\phi_1 + c_{2,13}\phi_2 + \cdots + c_{13,13}\phi_{13}\end{aligned}$$

¹ H 1s' 1s'' 2 functions		² He 1s' 1s'' 2 functions
	³ Li- ¹⁰ Ne 1s 2s' 2p' 2p' 2p' 2s'' 2p'' 2p'' 2p'' 9 functions	
	¹¹ Na- ¹⁸ Ar 1s 2s 2p 2p 2p 3s 3p 3p 3p 3s'' 3p'' 3p'' 3p'' 13 functions	
¹⁹ K- ³⁶ Ca 1s 2s 2p 2p 2p 3s 3p 3p 3p 4s' 4p' 4p' 4p' 4s'' 4p'' 4p'' 4p'' 17 functions	²⁷ Sc- ³⁶ Zn 1s 2s 2p 2p 2p 3s 3p 3p 3p 4s' 4p' 4p' 4p' 4s'' 4p'' 4p'' 4p'' 3d 3d 3d 3d 3d 3d'' 3d'' 3d'' 3d'' 3d'' 29 functions	³⁷ Ga- ⁵⁴ Kr 1s 2s 2p 2p 2p 3s 3p 3p 3p 4s' 4p' 4p' 4p' 4s'' 4p'' 4p'' 4p'' 3d 3d 3d 3d 3d 3d'' 3d'' 3d'' 3d'' 3d'' 23 functions
³⁷ Rb- ⁸⁶ Sr 1s 2s 2p 2p 2p 3s 3p 3p 3p 4s 4p 4p 4p 5s' 5p' 5p' 5p' 5s'' 5p'' 5p'' 5p'' 3d 3d 3d 3d 3d 27 functions	³⁷ Y- ⁴⁸ Cd 1s 2s 2p 2p 2p 3s 3p 3p 3p 4s 4p 4p 4p 5s' 5p' 5p' 5p' 5s'' 5p'' 5p'' 5p'' 3d 3d 3d 3d 3d 4d 4d 4d 4d 4d 4d'' 4d'' 4d'' 4d'' 4d'' 39 functions	⁴⁹ In- ⁸⁶ Xe 1s 2s 2p 2p 2p 3s 3p 3p 3p 4s 4p 4p 4p 5s' 5p' 5p' 5p' 5s'' 5p'' 5p'' 5p'' 3d 3d 3d 3d 3d 4d 4d 4d 4d 4d 33 functions

1.12 分子光谱

在化学范围内，我们考虑一个分子的能量由平动、转动、振动、电子能量组成：

$$E = E_{tr} + E_{rot} + E_{vib} + E_{ele}$$



与原子光谱类似，分子光谱也有类似的表达方式：

$$M^S \Lambda_{\Omega}^{(+/-)}$$

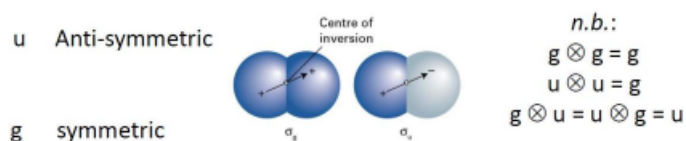
其中， s 、 Λ 、 Ω 由下式给出：

$$S = 2s + 1 \quad \hat{J}_z \Psi = \Lambda \Psi \quad \Omega = |\Lambda + S| \quad \Lambda = \sum_i j_i \quad S = \sum_i S_i$$

Λ 的取值如下，判断的方法是看开壳层电子所在轨道的 j 值的矢量叠加：

$$\begin{aligned} \Lambda = 0 & \quad \Sigma \\ \Lambda = \pm 1 & \quad \Pi \\ \Lambda = \pm 2 & \quad \Delta \\ & \dots \end{aligned}$$

Ω 的结果通常用 g 或者 u 来表示，其取值可以通过判断 u 轨道上的单电子个数来判断——每一个在 u 上的电子其对称性都记为 u ，总的 Ω 取值通过以下方式将各个 u 通过结合运算合成：



分子谱相中右上角的角标 $+/-$ 仅在 Λ 取值为 Σ 时显现，其取值由波函数轨道部分对称或反对称决定：对称时为 $+$ ，反之为 $-$ 。

M 为按能量从低到高用符号 X 、 A 、 B ... 来表示，如： $X^3\Sigma_g^-$ 、 $A^1\Pi_g^2$ 、 $B^1\Sigma_g^+$ 。

谱相的多重度为：

$$\begin{aligned} 2(2s+1) & \quad \text{if } \Lambda \neq 0 \\ 2s+1 & \quad \text{if } \Lambda = 0 \end{aligned}$$

1.12.1 双原子分子光谱实例

如果不考虑将电子激发到其他能级上, O_2 分子可能的开壳层排布为:

state	$\pi_+(\alpha\beta)\pi_-$	$\pi_+(\alpha)\pi_-(\alpha)$	$\pi_+(\alpha)\pi_-(\beta)$	$\pi_+(\beta)\pi_-(\alpha)$	$\pi_+(\beta)\pi_-(\beta)$	$\pi_+\pi_-(\alpha\beta)$
$M_L =$	2	0	0	0	0	-2
$M_S =$	0	1	0	0	-1	0

当然, 这么写是并不完全合理, 由于全同性, 对于对应相同谱相的电子组态我们无法区分, 如 1、6、3、4 三对电子组态, 因此, 在正式确定对应于同一个谱相的电子组态时, 我们需要按照波函数反对称化以及粒子全同性的要求将其两两线性组合。

如对 1、6 这组, 首先写出其价层的 *Slater* 行列式, 并定义简写:

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \pi_{g+}(1)\alpha(1) & \pi_{g+}(1)\beta(1) \\ \pi_{g+}(2)\alpha(2) & \pi_{g+}(2)\beta(2) \end{vmatrix} := \begin{vmatrix} \pi_{g+}(1)\alpha(1) & \pi_{g+}(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\varphi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \pi_{g-}(1)\alpha(1) & \pi_{g-}(1)\beta(1) \\ \pi_{g-}(2)\alpha(2) & \pi_{g-}(2)\beta(2) \end{vmatrix} := \begin{vmatrix} \pi_{g-}(1)\alpha(1) & \pi_{g-}(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

由于我们指定了这两个电子排布在某个确定角动量的轨道上, 这不符合粒子全同性的要求, 当然更本质的原因是这两个波函数不是 \hat{S}^2 的本征函数, 其自旋无意义, 这里需要对两个态进行正交线性组合:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_6) \quad \Psi' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_6)$$

$$|M_L| = 2 \quad |M_S| = 0 \quad g \times g = g$$

故, 这两组电子组态对应的分子谱项为: ${}^1\nabla_g^2$

同理, 对 2、5 组:

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \pi_{g+}(1)\alpha(1) & \pi_{g-}(1)\alpha(1) \\ \pi_{g+}(2)\alpha(2) & \pi_{g-}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \pi_{g+}(1) & \pi_{g-}(1) \\ \pi_{g+}(2) & \pi_{g-}(2) \end{vmatrix} \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\varphi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \pi_{g+}(1)\beta(1) & \pi_{g-}(1)\beta(1) \\ \pi_{g+}(2)\beta(2) & \pi_{g-}(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \pi_{g+}(1) & \pi_{g-}(1) \\ \pi_{g+}(2) & \pi_{g-}(2) \end{vmatrix} \beta(1)\beta(2)$$

这两种状态并不违反粒子全同性, 故无需重新线性组合, 他们对应相同的光谱项。

$$|M_L| = 0 \quad |M_S| = 2 \quad g \times g = g$$

由于轨道波函数部分反对称, 故, 这两组电子组态对应的分子谱项为: ${}^3\Sigma_g^-$

对 3、4 组:

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \pi_{g+}(1)\alpha(1) & \pi_{g-}(1)\alpha(1) \\ \pi_{g+}(2)\beta(2) & \pi_{g-}(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \pi_{g+}(1) & \pi_{g-}(1) \\ \pi_{g+}(2) & \pi_{g-}(2) \end{vmatrix} \alpha(1)\beta(2)$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \pi_{g+}(1)\beta(1) & \pi_{g-}(1)\beta(1) \\ \pi_{g+}(2)\alpha(2) & \pi_{g-}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \pi_{g+}(1) & \pi_{g-}(1) \\ \pi_{g+}(2) & \pi_{g-}(2) \end{vmatrix} \beta(1)\alpha(2)$$

显然, 这样的排布不满足全同性的要求, 重新线性组合得到:

$$\Psi = \frac{1}{2}(\pi_{g+}(1)\pi_{g-}(2) - \pi_{g-}(1)\pi_{g+}(2))(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$$

$$\Psi' = \frac{1}{2}(\pi_{g+}(1)\pi_{g-}(2) + \pi_{g-}(1)\pi_{g+}(2))(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

$$|M_L| = 0 \quad |M_S| = 2 \quad g \times g = g$$

考虑轨道部分, 对 Ψ , 其最外层轨道部分反对称, 故右上角表为-, 同理 Ψ' 右上角表为+, 注意到 Ψ 的自选

部分为三重态, 故其左上角标为 3 而非单重态的 1:

$$\begin{array}{l} \Psi \quad {}^3\Sigma_g^- \\ \Psi' \quad {}^1\Sigma_g^+ \end{array}$$

最后, 按能量高低给氧分子的三个谱相表上相应符号:

$\Lambda =$	-2	2	0	0
$S =$	0	0	0	1
	$a^1\Delta_g$		$b^1\Sigma_g^+$	$X^3\Sigma_g^-$
$E =$	7918 cm ⁻¹		13195 cm ⁻¹	0 cm ⁻¹

1.13 附录 I: 氢原子薛定谔方程求解 (级数解法)

利用分离变量法, 我们假定定态波函数 $\Psi(r, \theta, \varphi)$ 可以表示成如下形式:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

带入定态薛定谔方程:

$$\hat{H}R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) = ER(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

将哈密顿算符展开, 将拉普拉斯算符在极坐标系下展开, 并整理方程, 我们可以得到:

$$\frac{\Theta\Phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R\Phi}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{R\Theta}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = -\frac{2m(E-V)}{\hbar^2} R\Theta\Phi$$

在方程两边同时乘上因子 $\frac{r^2 \sin^2\theta}{R\Theta\Phi}$, 我们可以得到:

$$\frac{\sin^2\theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = -\frac{2m(E-V)}{\hbar^2} r^2 \sin^2\theta$$

再通过移向, 我们得到:

$$\frac{\sin^2\theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{2m(E-V)}{\hbar^2} r^2 \sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2}$$

由于方程两边变量不同, 若满足上述等式, 方程左右两边都应等于同一个常数, 不妨假设该常数为 m^2 , 则我们可以得到两个方程:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (a)$$

$$\frac{\sin^2\theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{2m(E-V)}{\hbar^2} r^2 \sin^2\theta = m^2 \quad (4)$$

将方程 4 两边同时除以 $\sin^2\theta$ 并整理, 我们得到:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m(E-V)}{\hbar^2} r^2 = \frac{m^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right)$$

同样的, 我们假定上述方程左右两边均等于参数 β , 于是我们又得到两个方程:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m(E-V)}{\hbar^2} r^2 = \beta \quad (b)$$

$$\frac{m^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) = \beta \quad (c)$$

至此, 我们将定态薛定谔方程拆分成三个含不同变量的常微分方程 a, b, c 。

1.13.1 Φ 方程的求解

由球坐标中 φ 的范围及其边界条件 $\Phi(x) = \Phi(x + 2\pi)$ 、归一化条件以及方程 a , 我们在这一小节将要处理的对象是柯西问题:

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0 \quad \Phi(x) = \Phi(x + 2\pi), \int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\phi = 1$$

方程 a 的通解形式为:

$$\Phi(\phi) = C_1 e^{im\phi} + C_2 e^{-im\phi}$$

带入上述边界条件, 我们得到上述柯西问题的解:

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots)$$

但显然, 上述解与方程 a 的通解并不相同。但问题不大, 由于微分方程特解的线性叠加性, 我们可以选取一对绝对值为 $|m|$ 的解线性叠加成我们认知中的方程 a 的通解。

1.13.2 Θ 方程的求解

对方程 c , 我们做以下代换:

$$x = \cos\theta \quad \frac{d\Theta}{dx} = \frac{d\Theta}{d\theta} \left(\frac{dx}{d\theta} \right)^{-1} = -\frac{1}{\sin\theta} \frac{d\Theta}{d\theta} \quad y(x) = \Theta(\theta)$$

则方程 c 可以改写成以下形式:

$$\frac{m^2}{1-x^2} - \frac{1}{y} \frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dy}{dx} \right] = \beta$$

经整理, 我们可以将上述方程改写成:

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dy}{dx} \right] + \left(\beta - \frac{m^2}{1-x^2} \right) y = 0$$

上述方程即为连带 *Legendre* 方程。

为了求解上述方程, 我们需要从其简化入手, 下面我们将给出连带 *Legendre* 方程的简化, *Legendre* 方程:

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dy}{dx} \right] + \beta y = 0$$

我们将用级数解法求解该方程, 为了保证级数解法的正确性, 我们引用一定理保证在我们给定条件下的 *Legendre* 方程的解存在且唯一:

定理 如果 $p(z)$ 和 $q(z)$ 在圆 $|z - z_0| < R$ 内单值解析, 则在此圆内二阶线性微分方程的初值问题:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 w}{dx^2} + p(z) \frac{dw}{dx} + q(z) w &= 0 \\ w(z_0) &= a \quad w'(z_0) = b \quad (\forall a, b \in \mathbb{C}) \end{aligned}$$

的解存在且唯一, 并且解 $w(z)$ 在这个圆内单值解析。

下面我们将开始求解 *Legendre* 方程, 其中自变量 x 定义在 $[-1, 1] \subset \mathbb{R}$, 我们首先取 $x_0 = 0$, 显然 0 是 *Legendre* 方程的常点, 因此, 我们假设方程的解在 $x_0 = 0$ 的邻域内可以展开成一下形式:

$$y = \sum_{k=0}^{+\infty} c_k x^k$$

将展开式带入 *Legendre* 方程, 并整理, 我们得到:

$$\sum_{k=0}^{+\infty} \{ (k+2)(k+1)c_{k+2} - [k(k+1) - \beta]c_k \} x^k = 0$$

然后我们得到了递推关系:

$$c_{k+2} = \frac{k(k+1) - \beta}{(k+2)(k+1)} c_k$$

进而:

$$c_{2k} = \prod_{n=1}^k \frac{(2k-1)(2k-2) - \beta}{(2k)(2k-1)} c_0$$

$$c_{2k+1} = \prod_{n=1}^k \frac{(2k)(2k-1) - \beta}{(2k)(2k+1)} c_1$$

因此, 我们可以将方程的解按奇偶项拆开:

$$y(x) = c_1 y_0(x) + c_2 y_1(x)$$

$$y_0(x) = 1 + \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{c_{2k}}{c_0} x^{2k}$$

$$y_1(x) = x + \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{c_{2k+1}}{c_1} x^{2k+1}$$

容易看出当 x 取值 $x = \pm 1$ 时, 无穷级数 $y_0(x)$ 、 $y_1(x)$ 发散, 与边界条件 $|y(\pm 1)| < +\infty$ 矛盾, 为了解决这个问题, 我们将要使得无穷级数 $y_0(x)$ 、 $y_1(x)$ 退化为有限项, 为此, 我们将对特征值 λ 赋值:

$$\beta = l(l+1) \quad l \in \mathbb{N}_+$$

$$y_0(x) = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{2^{2k}}{(2k)!} \frac{\Gamma(k - \frac{l}{2}) \Gamma(\frac{l+1}{2} + k)}{\Gamma(-\frac{l}{2}) \Gamma(\frac{l+1}{2})} x^{2k}$$

$$y_1(x) = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{2^{2k}}{(2k+1)!} \frac{\Gamma(k - \frac{l-1}{2}) \Gamma(\frac{l}{2} + 1 + k)}{\Gamma(-\frac{l-1}{2}) \Gamma(\frac{l}{2} + 1)} x^{2k+1}$$

此时, 无穷级数 $y(x)$ 退化成 $2l$ 项的有限级数 $P_l(x)$, 我们得到了该方程的本征函数解, 也即 *Legendre* 多项式, 在定义域内收敛:

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

回到连带 *Legendre* 方程, 我们容易求出方程在 $x = \pm 1$ 与 $x = \infty$ 的指标为 $\rho = \pm \frac{m}{2}$, 于是我们做以下代换:

$$y = (x^2 - 1)^{\frac{m}{2}} v(x)$$

带入连带 *Legendre* 方程展开整理得:

$$(1-x^2)v'' - 2(m+1)xv' + [\beta - m(m+1)]v = 0 \quad (d)$$

如果我们对 *Legendre* 方程求 m 次导:

$$\frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} \left[(1-x^2) \frac{dy}{dx} \right] + \beta y^{(m)} = 0$$

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

发现其与方程 d 形式相同。

于是, 我们能直接写出连带 *Legendre* 方程的解:

$$y = (x^2 - 1)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_l(x)}{dx^m} = (x^2 - 1)^{\frac{m}{2}} \sum_{k=0}^{[l/2]} (-1)^k \frac{(2l-2k)!}{2^l k! (l-k)! (l-2k)!} x^{l-2k} := (x^2 - 1)^{\frac{m}{2}} P_l^m(x)$$

至此, 方程 b 的解可以写成:

$$\Theta(\theta) = (-1)^m \sin^m(\theta) P_l^m(\cos\theta)$$

同时为了满足归一化条件 e, $\Theta(\theta)$ 最终可以表示成:

$$\int_0^\pi \Theta_{l,m}^*(\theta) \Theta_{l',m'}(\theta) \sin\theta d\theta = \nabla_{l,l'}^2 \cdot \nabla_{m,m'}^2 \quad (e)$$

$$\Theta_{l,m}(\theta) = \sqrt{\frac{(2l-1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta) \quad |m| \leq l$$

此外, *Legendre* 多项式也可以通过 *Rodrigue* 公式定义:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l (x^2 - 1)^l$$

补充说明: 本小节涉及到的 m 为加说明均取绝对值。

1.13.3 R 方程的求解

对方程 b, 我们要处理的是以下柯西问题:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial R}{\partial r}) + \frac{2m(E - V)}{\hbar^2} r^2 = \beta \quad r > 0 \quad V = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r}$$

对上述柯西问题, 我们做以下代换并整理可以得到方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \right) u = Eu$$

容易看出, 当 $r \rightarrow +\infty$ 时,

$$u = Ae^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} r} + Be^{\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} r}$$

当 $E > 0$ 时, 容易看出 u 不收敛于 0, 为非束缚态; 当 $E < 0$ 时, 我们可以取 $B = 0$ 使得当 $r \rightarrow +\infty$ 时 $u \rightarrow 0$, 因此, 我们取 $E < 0$ 。

继续通过代换简化方程形式:

$$\kappa \equiv \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \quad \rho \equiv \kappa r \quad \rho_0 \equiv \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa}$$

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u$$

当 $\rho \rightarrow +\infty$, 原方程近似为:

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = u$$

其解为:

$$u(\rho) = Ae^{-\rho} + Be^{\rho}$$

由 $\lim_{\rho \rightarrow +\infty} u(\rho) = 0$, 得到 $B = 0$, 最终解应近似为:

$$u(\rho) \sim Ae^{-\rho}$$

当 $\rho \rightarrow 0$, 原方程近似为:

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2} u$$

可以验证其解为:

$$u(\rho) = C\rho^{l+1} + D\rho^{-l}$$

由 $\lim_{\rho \rightarrow 0} u(\rho) = 0$, 得到 $D = 0$, 最终解应近似为:

$$u(\rho) \sim C\rho^{l+1}$$

由于 $\rho \rightarrow +\infty$ 与 $\rho \rightarrow 0$ 均在定义域范围内。所以最终 $u(\rho)$ 的解应包含上述的两个部分, 不妨假设 $u(\rho)$ 为以下形式:

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho)$$

于是, 原方程可以展开为:

$$\rho \frac{d^2 v}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dv}{d\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)]v = 0$$

假定 $v(\rho)$ 可以展开成如下泰勒级数:

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{+\infty} c_j \rho^j$$

则原方程可以展开成:

$$\sum_{j=0}^{+\infty} j(j+1)c_{j+1}\rho^j + 2(l+1) \sum_{j=0}^{+\infty} (j+1)c_{j+1}\rho^j - 2 \sum_{j=0}^{+\infty} jc_j\rho^j + [\rho_0 - 2(l+1)] \sum_{j=0}^{+\infty} c_j\rho^j = 0$$

由于 ρ 取值的任意性, 上述方程同阶项系数和应为 0, 即:

$$j(j+1)c_{j+1} + 2(l+1)(j+1)c_{j+1} - 2jc_j + [\rho_0 - 2(l+1)]c_j = 0$$

整理得到:

$$c_{j+1} = \frac{2(l+1+j) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} c_j$$

对上述递推关系做估计, 当 $j \rightarrow +\infty$, 有:

$$c_{j+1} = \frac{2(l+1+j) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} c_j \sim \frac{2j}{(j+1)j} c_j = \frac{2}{(j+1)} c_j$$

那么我们将可以得到:

$$c_j \sim \frac{2^j}{j!} c_0$$

$$v(\rho) \sim c_0 \sum_{j=0}^{+\infty} \frac{2^j}{j!} \rho^j = c_0 e^{2\rho}$$

$$u(\rho) \sim c_0 \rho^{l+1} e^\rho$$

可以看出, 当 $v(\rho)$ 为无穷级数时, $u(\rho)$ 发散, 为了解决这个问题, 我们可以同样利用上一小节的思路, 将无穷级数截断使之退化成有限项级数, 保证其收敛性, 因此必然存在一个 j_{max} 使得:

$$c_{j_{max}+1} = \frac{2(l+1+j_{max}) - \rho_0}{(j_{max}+1)(j_{max}+2l+2)} c_{j_{max}} = 0$$

即:

$$2(l+1+j_{max}) - \rho_0 = 0$$

这时, 我们定义:

$$n \equiv l+1+j_{max}$$

此时, 无穷级数 $v(\rho)$ 退化成了 $n-l$ 项的有限项级数:

$$v(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho)$$

其中 $L_q(x)$ 为 Laguerre 多项式, $L_{q-p}^p(x)$ 为连带 Laguerre 多项式:

$$L_{q-p}^p(x) = (-1)^p \left(\frac{d}{dx} \right)^p L_q(x)$$

$$L_q(x) = e^x \left(\frac{d}{dx} \right)^q (e^{-x} x^q)$$

这里的 n 也就是主量子数, 从其定义式上我们可以很明显的看出角量子数的取值应为:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

我们也能看出：

$$\rho_0 = 2n$$

再结合 ρ_0 与 κ 的定义式，我们可以得到：

$$E_n = - \left[\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2}$$

以及玻尔半径 a ：

$$\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10} m$$

最终，再根据归一化条件，我们可以写出方程 b 的解 $R(r)$ ：

$$R(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l \left[L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na}\right) \right]$$

至此，上述通过分离变量得到的三个方程全部解出。

1.13.4 小结

汇总一下上述三个方程的解：

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l \left[L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na}\right) \right]$$

$$\Theta_{l,m}(\theta) = \sqrt{\frac{(2l-1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta)$$

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

两个角度变量函数还能合并为 $Y_l^m(\theta, \phi)$ ：

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \varepsilon \sqrt{\frac{(2l-1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos\theta)$$

其中，当 $m \geq 0$ 时 $\varepsilon = (-1)^m$ ，当 $m \leq 0$ 时 $\varepsilon = 1$ ，以满足其自动正交性。

因此，氢原子定态波函数的解 $\Psi_{n,l,m}$ 为：

$$\Psi_{n,l,m} = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l \left[L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na}\right) \right] Y_l^m(\theta, \phi)$$

第2章 核磁初步

2.1 一维核磁

2.1.1 磁自旋动量、磁矩和磁矩的能量

在非相对论量子力学框架下，自旋的行为是通过类比角动量的行为来定义的（在学到了量子力学里可以推导），磁自旋动量 M_s 与自旋量子数 S 之间的关系（当考虑电子自旋时，自旋量子数为单电子数 n 的 $\frac{1}{2}$ ）：

$$\begin{aligned} \hat{J}^2\Psi &= M_l^2\Psi & M_s &= \sqrt{l(l+1)}\hbar \\ \hat{S}^2\Psi &= M_s^2\Psi & M_s &= \sqrt{S(S+1)}\hbar \end{aligned}$$

磁自旋动量是一个高维向量，我们并不方便直接去研究其性质，但是我们可以在 \mathbb{R}^3 空间中研究其投影 m_{s_z} ，我们知道磁自旋动量的投影是空间量子化的，每个自旋量子数对应一不同磁自旋动量在空间上的量子化投影，共计 $2S+1$ 个：

$$\hat{S}_z\Psi = m_s\hbar\Psi \quad M_{s_z} := m_s\hbar \quad (m_s = -S, -S+1, \dots, S-1, S)$$

经典力学中带电的旋转体具有磁矩，这点在量子力学中直接被沿用，粒子自旋的磁矩 μ 平行且正比于自旋角动量 M_{s_z} ，比例系数为磁旋比 γ ，这里给出磁矩和磁自旋动量的关系式：

$$\mu = \gamma M_s = \gamma\sqrt{S(S+1)}\hbar = g_N\sqrt{S(S+1)}\mu_N$$

我们这里统一规定磁场方向为 z 轴正向，磁矩的同样也是一个高维向量，其投影同样也是空间量子化的，因此我们对磁矩 μ 做 \mathbb{R}^3 空间的投影：

$$\mu_z = \gamma M_{s_z} = \gamma m_s\hbar \quad (m_s = -S, -S+1, \dots, S-1, S)$$

则磁矩在磁场中的势能可以写成：

$$E = -\mu \cdot B_0 = -\mu_z B_0 = -\gamma m_s\hbar B_0 \quad (m_s = -S, -S+1, \dots, S-1, S)$$

由于核自旋能级跃迁的选律为 $\Delta m = \pm 1$ ，以氢核为例，其 $m_s = \pm\frac{1}{2}$ ，则使其跃迁即发生核磁共振现象的光子频率应为：

$$\nu_0 = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma\hbar B_0}{h} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (\text{a})$$

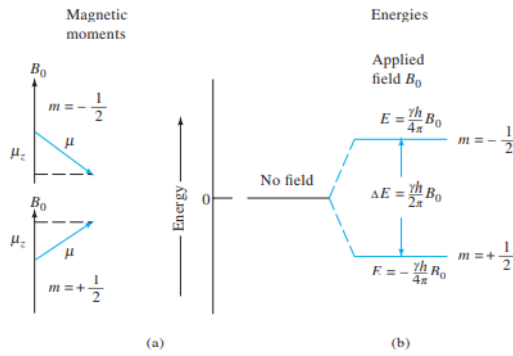


FIGURE 19-1 Magnetic moments and energy levels for a nucleus with a spin quantum number of $1/2$.

2.1.2 磁场下的核自旋能级

核磁得到的数据是一组多次长时间（相对于瞬时而言）累计的信号，因此不同核自旋能级上的离子分部大致满足玻尔兹曼分布：

$$\rho_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q} \quad Q = \sum_{i=1}^{2S+1} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (b)$$

由玻尔兹曼分布可知，与 B_0 同向的核自旋动量对应的进动圆锥面上分布这更多的粒子，不同核自旋动量对应的进动圆锥面上分布着不同数目的粒子。

2.1.3 化学位移

根据（a）式，我们可以关联起磁场与核自旋能差，但实际上，因为原子核并不会单独存在以及原子核并不是在任何情况下均不会发生变化的，分子中的电子云以及少量核自身的变化会产生一个与外加场相反的磁场抵消一部分外加场，使得**原子核感受到的磁场**并非完整的外加场，所以我们可以定义一个屏蔽常数 σ 来描述这种屏蔽效应：

$$\nu = \frac{\gamma B_e}{2\pi} = \frac{\gamma(B_0 - B')}{2\pi} := \frac{\gamma B_0}{2\pi}(1 - \sigma)$$

根据化学位移的定义我们可以有：

$$\delta = \frac{\nu_r - \nu_s}{\nu_s} \times 10^6 = \frac{B_r - B_s}{B_s} \times 10^6 = \frac{\sigma_s - \sigma_r}{1 - \sigma_s} \times 10^6$$

2.1.4 宏观磁矩、拉莫尔方程、核磁共振原理

核磁共振是一个大量分子的行为，那么我们可以知道，对于不同分子对应相同磁量子数的磁矩在空间上的分布应该是均匀的，如果我们把这些磁矩包起来，我们可以得到一个圆锥面，我们将这个圆锥面称之为进动圆锥面，采用这个命名这也许比较显然，因为原子核磁自旋轴向与磁矩重合，因此歪掉的磁矩在磁场会使得原子核发生进动。

由玻尔兹曼分布我们知道，粒子在不同进动圆锥面分布不均，因此，我们定义一个宏观磁矩 \mathbf{M} ，其等于单位体积内所有粒子的磁矩的矢量和：

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}$$

定义单位体积磁矩而非整体磁矩主要的考虑是，为保证核磁能源源不断产生信号，粒子核自旋分布必须时刻保持近玻尔兹曼分布，即朝上的自旋始终多于朝下的自旋，因此整体核自旋方向应保持近平行于 z 轴，所以我们选取给出信号后被激发的部分或者所有粒子为一个整体做为对象。

对其进行正交分解得到沿着磁场方向的矢量和垂直磁场方向的矢量：

$$\vec{M} = \vec{M}_{par} + \vec{M}_{prep}$$

当无外加信号场时， $\vec{M}_{prep} \approx 0$ ，此时认为仅有沿磁场方向的 \vec{M}_{par} ，显然 $\vec{M}_{par} > 0$ ，记此时的 \vec{M}_{par} 为 \vec{M}_0 。

当未发生核磁共振的时候，在外加场的作用下，核自旋运动会产生核的进动（联想歪掉的陀螺），核自旋轴（单个核磁矩）进动围绕着 z 轴（磁力线），其进动的角速度和磁场有以下关系（虽然线性外加场下单个磁矩是歪的，但宏观磁矩依然是沿 z 轴正方向的）：

$$\omega = \gamma B \quad (c)$$

此关系成为拉莫尔方程，这种进动也称之为拉莫尔进动。所谓核磁共振也就是**外加场在与某种拉莫尔进动同频的情况下为该拉莫尔进动提供能量**。下面我们来证明这个方程：

简单证明：

在外加场 B_0 存在时，核自旋进动的频率为：

$$\nu = \frac{\gamma B}{2\pi}$$

故进动的角速度为：

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi \cdot \frac{\gamma B}{2\pi} = \gamma B$$

或者我们可以再严谨一点：

在均匀磁场 B 中，每单位体积磁矩所受力矩 M 为：

$$M = \mu \times B$$

于是根据角动量定理，得：

$$\frac{dL}{dt} = -M = -\mu \times B = -\gamma L \times B = \omega \times L$$

故：

$$\omega = -\gamma B$$

更进一步，我们甚至还能算出磁旋比 γ ，假定样品质点比荷都是 e/m ，把物体划分为许多体积元 $d\tau$ ，则每个体积元的质量与电荷可表示为 $de = \frac{e}{m} dm$ ，以 v 表示该体积元的速度，则电流密度 j 可表示为 $j = v \frac{e}{m} \frac{dm}{d\tau}$ ，于是磁矩：

$$\mu = \frac{1}{2} \int r \times j d\tau = \frac{1}{2} \int r \times v \frac{e}{m} \frac{dm}{d\tau} d\tau = \frac{1}{2} \int r \times v \frac{e}{m} dm = \frac{e}{2m} \int r \times v dm = \frac{e}{2m} L$$

故磁旋比 γ ：

$$\gamma = \frac{e}{2m}$$

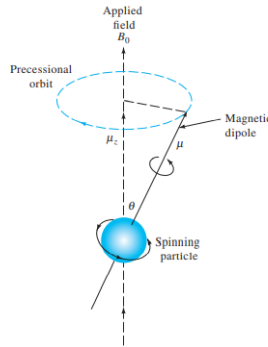


FIGURE 19-2 Precession of a rotating particle in a magnetic field.

拉莫尔方程告诉我们，带电体（这里是核自旋）在外磁场的存在下会绕外磁场进动，自然而然，我们可以知道宏观磁矩也会绕外磁场进动，在不发生核磁共振时外加场与宏观磁矩重合，可以认为宏观磁矩“零距离”绕磁场进动，这件事意味着我们只需要讨论磁场的取向就能较好地表述核磁共振。

这里给个例子，我们在三维直角坐标系里 xOy 平面上给定两个单位圆并记其上的一条半径分别为 a 、 b ，标记半径为 a 的圆以角速度 ω 顺时针转动，标记半径为 b 的圆也以角速度 ω 逆时针转动，两圆均以速度 v 朝 z 轴正方向运动，刚开始时 a 、 b 均与 x 轴正半轴重合。设半径 a 、 b 与圆周交点分别为 $A(x_1, y_1, vt)$ 、 $B(x_2, y_2, vt)$ ，可以写出 A 、 B 两点带时间参数的坐标：

$$A = (\cos(\omega t), -\sin(\omega t), vt) \quad B = (\cos(\omega t), \sin(\omega t), vt)$$

考虑 A 、 B 中点 O ，则可以写出 O 点带时间参数的坐标：

$$O = (\cos(\omega t), 0, vt)$$

这时，我们会发现 O 点在曲线 $x = \cos(\frac{\omega z}{v})$ 上运动，这意味着我们用两个运动速度相同方向相反的圆偏振合成出了交变线偏振，当然同样的我们也可以将线性交变线偏振拆成两个方向相反的圆偏振。

因为磁场也是一种电磁波，有了上面的例子，我们可以知道：给原子核加上一个线偏振磁场相当于给原子核加上两个角速度方向相反、大小与某磁自旋量子数对应进动相同、垂直于原外加场的圆偏振磁场：

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}' = \vec{B}_0 + \vec{B}_{perp} + -\vec{B}_{perp}$$

因为与进动方向相反的圆偏振磁场与进动在时域上正交，所有其对宏观磁矩的进动是没有贡献的，因此，我们可以给出对宏观磁矩的有效磁场 B_e ：

$$\vec{B}_e = \vec{B}_0 + \vec{B}_{perp}$$

在实验室坐标系 $O\text{-}xyz$ 下，宏观磁矩在旋转，磁场 \vec{B}_{perp} 也在旋转，当然我们也可以选定一个绕 z 轴旋转的坐标系固定磁场和宏观磁矩。所以在旋转坐标系 $O\text{-}x'y'z'$ 中对宏观磁矩的有效磁场 B_e 在该坐标系下表达式为：

$$\vec{B}_e = \vec{B}_0 + \vec{B}_{perp} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \quad (d)$$

在旋转坐标系 $O\text{-}x'y'z'$ 中 \vec{B}_{perp} 是固定的，便于处理，这也是为什么我们选择旋转坐标系的原因，这里，我们不妨将 \vec{B}_{perp} 固定在 x' 轴正方向。

共振时 $\omega = \omega_0 = 2\pi\nu_0$ ， $\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} = 0$ ，则有：

$$\vec{B}_e = \vec{B}_{perp} \quad (e)$$

不共振时，我们也能改写上式为：

$$\vec{B}_e = \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} + \vec{B}_{perp} = \frac{\omega_0 + \omega}{\gamma} + \vec{B}_{perp}$$

其中 ω_0 与 B_0 同向， ω 与 B_0 反向。

根据上面的讨论，我们知道，当发生核磁共振时，在旋转坐标系 $O\text{-}x'y'z'$ 中，宏观磁矩 M 绕着 x' 轴转动，也就是发生从 z' 轴正方向到 y' 轴的偏转，其垂直外加场 B_0 的分量 $M_{perp} \neq 0$ ，当撤去外加场 B' ，歪掉的宏观磁矩 M 会通过弛豫过程回复到原先方向。在实验室坐标系 $O\text{-}xyz$ 下，在这个回复的过程中宏观磁矩 M 依旧在旋转，依然会继续切割外加场 B_0 产生信号直至其垂直外加场 B_0 的分量 $M_{perp} = 0$ 。通过检测弛豫信号，我们可以去推断这个原子核的自旋情况及其外部电子云的分布，当然对这个时域上的弛豫信号我们可以对其傅里叶变换研究其频域谱，这也就是我们常见的一维谱。

2.1.5 弛豫过程

我们都知道每一张核磁谱都是多次信号累加平均后得到的，这就意味着每次激发后激发态的原子需要回复到基态，我们把恢复到基态的这个过程称之为弛豫 (relaxation)。从直观上来说，弛豫过程就是将倾斜的宏观磁矩扶正，我们有两个过程实现这个过程：

- 1、将 M_{par} 的数值回复到 M_0 ；
- 2、将 M_{perp} 的数值减小至 0；

第一种过程称为纵向弛豫，又称自旋-晶格耦合 (spin-lattice relaxation)，这里的晶格指的是环境，第二种过程称为横向弛豫。

对于纵向弛豫，核磁共振时，宏观矢量 \vec{M} 倾倒， B_e 沿外加场分量变小，核自旋跃迁的能隙也变小，由于激发未饱和，基态的分子数多与激发态的分子数，能隙的变小意味着分子从磁场中吸收能量，这与核磁共振现象的描述是自洽的。纵向弛豫这是上述过程的逆过程——宏观矢量 \vec{M} 回正， B_e 沿外加场分量变大，核自旋跃迁的能隙也变大，分子向磁场中释放能量。

对于横向弛豫，核磁共振的激发使得宏观矢量分量 \vec{M}_{perp} 不再为 0，在横向上磁场分布不再均匀，这时，分子通过横向弛豫回复宏观矢量的过程是熵驱动的，分子本身不均匀的磁矩也有一定的贡献。

一般来说，纵向弛豫的耗时会大于等于横向弛豫。

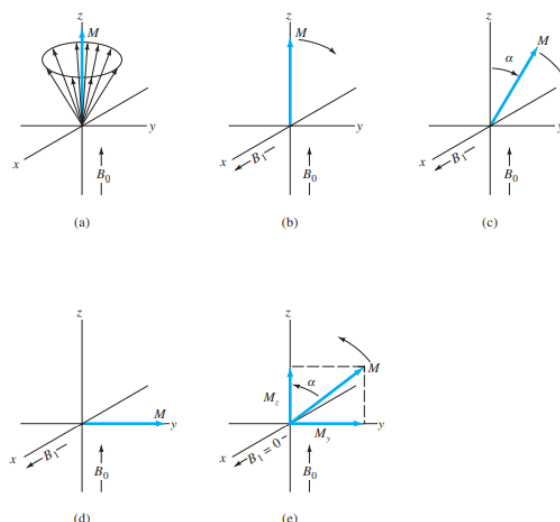


FIGURE 19-6 Behavior of magnetic moments of nuclei in a rotating field of reference, 90° pulse experiment: (a) magnetic vectors of excess lower-energy nuclei just before pulse; (b), (c), (d) rotation of the sample magnetization vector M during lifetime of the pulse; (e) relaxation after termination of the pulse.

2.1.6 核磁共振谱的宽度

依据海森堡测不准原理，我们有以下结论：

$$\Delta E \Delta t \sim h \quad (f)$$

(f) 式中， t 为横向弛豫用时。

$$\Delta \nu = \frac{\Delta E}{h} \sim \frac{1}{\Delta t} \quad (g)$$

2.1.7 脉冲-傅里叶变换核磁共振

我们知道，有效磁场 \vec{B}_e 的大小为：

$$|\vec{B}_e| = \frac{1}{\gamma} \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma B_{\text{perp}})^2}$$

当满足条件 $(\gamma B_{\text{perp}})^2 \gg (\omega_0 - \omega)^2$ 时，我们可以得到：

$$|\vec{B}_e| \approx |B_{\text{perp}}|$$

这意味着当 B_{perp} 足够大时，一定范围内所有的原子都能发生共振，不需要连续进行扫场或者扫频，打谱时间大大缩短 (保证信噪比 $\frac{S}{N} \propto \sqrt{n}$ 足够大)，当然这也意味着需要使用短而强的脉冲进行核磁共振。

脉冲-傅里叶变换核磁共振具有以下优点：

- 1、不论同种原子同位素处于分子何处、何种官能团上，都能同时共振；
- 2、用时短，一次测量大概在微秒量级；
- 3、分时装置，接受装置在发射装置后；
- 4、可以使用不同种类的脉冲。

前三点保证了脉冲-傅里叶变换核磁共振用量少、用时短的优点，后两点则使得脉冲-傅里叶变换核磁共振可以完成许多 CW(连续波) 仪器做不到的事，比如开辟了二维核磁甚至多维核磁的利用。

2.2 Nuclear Overhauser effect

对分子中空间相距比较近 ($<5 \text{ \AA}$) 的两核之一经行辐照，使之达到跃迁的饱和状态，此时记录另一和的核磁共振峰，可发现无此照射时的谱峰强度有所变化，这即使 NOE 效应，两个核在空间内足够接近是 NOE 效应的必要条件。

在以谱学方法研究立体化学时核磁共振是最有力的工具，以核磁共振研究立体化学时有以下几种方法：化学位移 δ 值的变化、耦合常数 J （与二面角 ϕ 的关系）、NOE 等。其中 NOE 是最有效的方法。

NOE 产生的机制是磁性核之间的偶极耦合 (dipole coupling)，而通过化学键相连的磁性核的自旋-自旋耦合称为标量耦合 (scalar coupling)，磁性核有磁矩，磁矩与磁矩之间的相互作用正比于 $\frac{1}{r^6}$ ，这也是为什么当两核空间上充分接近时才会有较强的 NOE 效应的重要原因。

2.3 二维核磁

在一维核磁的部分中，我们知道样品中的磁性核（有磁矩的核）在静电场 B_0 的作用下产生了宏观磁化矢量（宏观磁矩），为使核磁共振发生，需要一个频率恰当的电磁波。射频电磁波是线偏振磁场，可以分解为两个旋转方向相反的圆偏振磁场。其中之一与原子核进动方向相同，该旋转磁场与宏观磁化矢量 M 有相互作用。采用旋转坐标系，旋转坐标系中的旋转磁场 B_{perp} 是相对静止的，沿着 x' 轴正方向。 M 在 B_{perp} 的作用下，绕着 x' 轴转动，偏离 z 轴，产生了横向磁化矢量 M_{perp} 。

当我们使用合适的脉冲，我们可以将宏观磁矩旋转 90° 至 y' 轴上，这样做的好处是宏观磁矩的垂直磁场分量达到最大，在检测信号时更加明显，同时这样也方便检测横向弛豫时间。由于分子内各个方向的磁矩不相同，总有一部分分子运动得快，另一部分分子运动的慢，在绕着磁场进动时，所有分子不都以角速度 $2\pi\nu$ 转动，但所有宏观磁矩都以 $2\pi\nu$ 为对称轴在一定角速度内均匀分布，这样的差异将称为我们分析分子中不同精细结构的重要信息。如何利用这些信息，将涉及到自旋回波的内容。

2.3.1 自旋回波及其脉冲序列

首先给出自旋回波的脉冲序列：

$$90^\circ_{x'} - DE - 180^\circ_{x'} - DE, AQT$$

接下来我们将分 3 种情况讨论自旋回波并介绍一些特殊的自旋模式：

2.3.1.1 无耦合时的自旋回波

当施加一个脉冲使得宏观磁矩绕 x' 轴转 90° 到 y' 轴上后，给其一段时间让其在实验室坐标系下绕 z 轴旋转，由上部分内容可知，我们设转得最快的宏观磁矩为 F 、最慢的为 S ，当施加一个脉冲使得宏观磁矩绕 x' 轴转 180° 到 $x'Oy'$ 平面 y' 负半轴区域后， S 、 F 两者位置反转，下一个 DE 即为第一个 DE 的逆过程，在 DE 的最后时刻 S 、 F 都重合于 y 的负半轴。这样对称的过程可以消除由于外磁场不均匀带来的误差。同样的，自旋回波还能使化学位移不同的同位素核化学位移重新聚集，这点在后面两种情况依然成立。

我们可以优化一下这个脉冲序列：

$$90^\circ_{x'} - DE - 180^\circ_{y'} - DE, AQT$$

这个优化后的脉冲序列原理于原先的基本一直，但其优势在于经过偶数次 DE 后宏观磁矩都在 y' 轴正方向上。我们都知道脉冲让宏观磁矩偏转的角度 θ 由脉冲作用的宽度（时间） t_p 调制，但实验中 t_p 不能完全准确，实际的脉冲角度应该为 $180 \pm \theta'$ ，所以，经过偶数次的 DE ，我们可以消除这一误差来源。

2.3.1.2 异核耦合体系的自旋回波

异核耦合体系 AX 的自旋回波基本于无耦合时类似，方便起见，我们只讨论其中的一个原子，对两个不同种的原子核其共振频率相差极大。

假设另外一个核对该原子核的耦合常数为 J ，我们只需将无耦合时的 F 换成 $2\pi\nu + \frac{J}{2}$ ， S 换成 $2\pi\nu - \frac{J}{2}$ 即可。同样的我们也可以发现自旋回波能将同种原子的不同耦合裂分峰重新聚焦。

2.3.1.3 同核耦合体系的自旋回波

与异核耦合体系不同，同核体系 AA 两者的核磁共振频率很相近，这就使得同核耦合体系的自旋回波与异核耦合体系的自旋回波有不同，直接给结论：同核耦合体系在经过一个自旋回波过程后，两宏观磁矩的垂直分量关于 y' 轴负半轴堆成，且均与之成角 $2\pi J \cdot DE$ 。因为核磁共振信号强度为 \vec{B}_{perp} 在 y' 轴上的投影，所以在此条件下，核磁共振信号强度被 $\cos(2\pi J \cdot DE)$ 调制 (modulated)，而与化学位移无关，这是后面讨论同核 J 谱的基础，就这样，我们开始一步步接近核磁共振二维谱了。

2.3.1.4 核磁信号的相位被化学位移所调制

对异核体系 AX，其中 A 为采集核，X 为非采集核，我们讨论以下脉冲序列：

$$90_{x',A}^\circ - DE - 180_X^\circ - DE, AQT$$

脉冲序列中 180° 的脉冲仅作用在非采集核上，绕 x' 轴和绕 y' 轴作用类似。

到第一个 DE 为止都与之前的情况类似，在对非采集核的 180_X° 后， $2\pi\nu + \frac{J}{2}$ 与 $2\pi\nu - \frac{J}{2}$ 的位置互换，再经过一个 DE，两者重新聚合，这时，核磁共振信号强度将被 $\cos(2\pi\nu \cdot DE)$ 调制，即被化学位移调制，而与耦合常数无关。这时讨论异核位移相关谱的基础。

2.3.1.5 BIRD 脉冲序列

BIRD 是 bilinear rotational decoupling 的缩写，译作双线性去耦合。其脉冲序列如下所示：

$$^1H : \quad 90_{x'}^\circ - DE - 180_{x'}^\circ - DE - 90_{x'}^\circ, AQT$$

$$^{13}C : \quad 180_{x'}^\circ, AQT$$

对 1H 和对 ^{13}C 的 $180_{x'}^\circ$ 脉冲是同时加上去的，BIRD 脉冲具有以下作用：

- 1、区分 $^{13}C - ^1H$ 和 $^{12}C - ^1H$ ；
- 2、区分与 ^{13}C 直接相连的氢（与 $^1J_{CH}$ 相关）和与 ^{13}C 间接相连的氢（与 $^2J_{CH}$ 、 $^3J_{CH}$ 相关）；

2.3.1.6 自旋锁定

自旋锁定 (spin locking) 的模型较为简单，大致为对原子核施加一个 $90_{x'}^\circ$ 的脉冲使得宏观磁矩转到 y' 轴正方向，这时，将 \vec{B}_{perp} 转到 y' 轴正方向，由于磁矩与磁场重合，他们之间的力矩为 0，宏观磁矩不再转动，但弛豫过程还是在发生，所以宏观磁矩的长度会逐渐减小，所以理论上自旋锁定可以用来测定横向弛豫时间。

上面是对孤立磁矩的讨论，下面我们讨论二旋体系的情形：与 NOE 类似，这两个宏观磁矩都被固定在 y' 轴上，由于空间上足够接近，两磁矩间存在相互作用，因而构成旋转坐标系下的 NOE，称为 ROE(rotationg frame Overhauser effect)，由 ROE 产生的二维谱称为 ROESY。

2.3.1.7 等频混合

在了解等频混合之前我们首先要了解 Hartmann-Hahn 匹配 (matching) 和交叉极化 (cross ing-polarization) Hartmann-Hahn 匹配 (matching) 的具体内容为：

$$^1H : \quad 90_{x'}^{circ} - CP - decoupling$$

$$^{13}C : \quad CP, AQT$$

在 1H 通道首先应用一个 $90_{x'}^{circ}$ 将磁矩转到 y' 轴后，立即加一个磁场将其固定住，同时打开 ^{13}C 通道，并调节此通道的射频功率 B_{1C} 满足：

$$\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C} \quad (h)$$

(h) 式称为 **Hartmann-Hahn** 匹配条件, 在此条件下 ^{13}C 核与 ^1H 核交换能量: 由于 ^1H 核磁旋比大、丰度高, 因此此条件下将检测 ^{13}C 核将得到增强性质, 检测 ^1H 核则相反。两核传递能量的过程为交叉极化。

我们知道, 不同官能团由于环境的不同, 同种同位素的核对应的宏观磁矩旋转频率 (即化学位移) ν_i 不同, 其在旋转坐标系下的旋转频率 $\Delta\nu_i := \nu_0 - \nu_i$ 又称为偏置频率, 也不同, 这意味着其感受到的相同的射频功率 B_{1i} 不同, 因此将交叉极化推广到同核体系, 由于同核体系只有一个射频功率 B_1 , 不同官能团上的同位素核有不同的偏置频率, **Hartmann-Hahn** 匹配条件难以达到。当然我们知道如果体系越接近 **Hartmann-Hahn** 匹配条件的要求, 其交叉极化传递越好。

现在考虑两 ^1H 核 A、X: 当满足 $\nu_0 \gg \nu_A$ or ν_X 时, ν_A 、 ν_X 可以有以下近似¹:

$$\nu_A = \nu_0 + \frac{\Delta\nu_A^2}{2\nu_0} \quad \nu_X = \nu_0 + \frac{\Delta\nu_X^2}{2\nu_0}$$

因此我们可以得到:

$$\nu_A - \nu_X = \frac{\Delta\nu_A^2 - \Delta\nu_X^2}{2\nu_0}$$

当

$$\left| \frac{\Delta\nu_A^2 - \Delta\nu_X^2}{2\nu_0} \right| < |J_{AX}| \quad (\text{i})$$

满足时: A 和 X 之间能有效传递磁化矢量。其物理意义为: 采用强自旋锁定场时, 化学位移偏差的影响小于耦合作用的影响, AX 体系趋向于 AA' 体系, 即形成一个强耦合体系。对于一个大的耦合体系来说, 此耦合体系的各种磁化矢量能通过耦合常数充分相互影响, 此时单个自旋模式 (single spin mode) 已经不复存在, 取而代之的是集体自旋模式 (collective spin mode)。

由上可知, 为实现等频混合, 自旋锁定场强度要比 ROE 强得多。

上述讨论的等频混合是 HOHAHA 和 TOCSY 等全相关谱的基础。

2.3.2 一些二维核磁谱

2.3.2.1 COSY

又叫 $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY, 一般反映 $^3J_{HH}$ 耦合关系, 少数情况会有长程耦合的相关峰, 当 3J 较小 (二面角接近 90°) 时可能没有相关峰。

2.3.2.2 HETCORE

又叫 $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ COSY, 对 ^{13}C 采集信号, 一般反映 $^1J_{CH}$ 耦合关系, 不能反映季碳, 不能反映 $^nJ_{CH}$ 耦合关系。

2.3.2.3 HMQC

又叫 HSQC, $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ COSY, 对 ^1H 采集信号, 一般反映 $^1J_{CH}$ 耦合关系, 季碳无相关峰, 归属完剩下的峰为活泼氢, 对于区分非等价亚甲基、解析氢谱重叠有奇效。

2.3.2.4 HMBC

类似 $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ COSY, 对 ^1H 采集信号, 一般反映 $^nJ_{CH}$ 耦合关系。

¹Davis D G, Bax A. J Am Chem Soc, 1985,107:2820-2821

2.3.2.5 INADEQUATE

反映 $^1J_{CC}$ ，准对角线 $\omega_1 = 2\omega_2$ ，耦合（相邻）的一对碳 ω_1 (横着的) 相同，水平等距得分布在准对角线两侧，其 ω_2 值对应其 δ 值。

2.3.2.6 TOCSY,HOHAHA

全相关谱，啥都有 ($^nJ_{HH}$)。

2.3.2.7 NOESY,ROESY

只要空间相近的两个氢原子就会出峰，与 $^1H-^1H$ COSY 有相似性，NOESY 主要用于生物大分子，ROESY 主要用于小分子。

第3章 傅里叶变换

3.1 傅里叶变换的部分相关概念及性质

3.1.1 傅里叶级数

我们知道，当一个函数 $f(x)$ 满足 **迪利克雷 (Dirichlet) 条件** 即在区间 $[-\frac{T}{2}, \frac{T}{2}]$ 上满足：

- 1、 $f(x)$ 在区间 $[-\frac{T}{2}, \frac{T}{2}]$ 上连续或者只有有限个第一间断点；
- 2、 $f(x)$ 在区间 $[-\frac{T}{2}, \frac{T}{2}]$ 上只有有限个极值点。

$f(x)$ 就可以展开成傅里叶级数：

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{+\infty} (a_n \cos(n\omega x) + b_n \sin(n\omega x)) \quad (a)$$

其中：

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{2\pi}{T} & a_0 &= \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(x) dx \\ a_n &= \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(x) \cos(n\omega x) dx & b_n &= \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(x) \sin(n\omega x) dx \\ & & (n &= 1, 2, 3, \dots) \end{aligned} \quad (b)$$

将 $\cos(n\omega x)$ 、 $\sin(n\omega x)$ 写成复指数形式：

$$\cos(n\omega x) = \frac{e^{in\omega x} + e^{-in\omega x}}{2} \quad \sin(n\omega x) = \frac{e^{in\omega x} - e^{-in\omega x}}{2i} \quad (c)$$

则 (a) 式可以写成以下形式：

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{+\infty} \left(\frac{a_n - ib_n}{2} e^{in\omega x} + \frac{a_n + ib_n}{2} e^{-in\omega x} \right) \quad (d)$$

我们令：

$$\begin{aligned} c_0 &= \frac{a_0}{2} = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(x) dx \\ c_n &= \frac{a_n - ib_n}{2} = \frac{1}{T} \left(\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(x) (\cos(n\omega x) dx - i \sin(n\omega x)) dx \right) = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(x) e^{-in\omega x} dx \\ c_{-n} &= \frac{a_n + ib_n}{2} = \frac{1}{T} \left(\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(x) (\cos(n\omega x) dx + i \sin(n\omega x)) dx \right) = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(x) e^{in\omega x} dx \\ & & (n &= 1, 2, 3, \dots) \end{aligned}$$

合并写成：

$$c_n = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(x) e^{-in\omega x} dx \quad (n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \quad (e)$$

则 (a) 式可以写成：

$$f(x) = c_0 + \sum_{n=1}^{+\infty} (c_n e^{i\omega_n x} + c_{-n} e^{-i\omega_n x}) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{i\omega_n x} \quad (\omega_n := n\omega) \quad (f)$$

最终，我们得到 $f(x)$ 复指数形式的傅里叶级数：

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(y) e^{-i\omega_n y} dy \right) e^{i\omega_n x} \quad (g)$$

3.1.2 傅里叶积分定理

在实际的应用中，我们得到的信号曲线不一定是一个周期函数，那么我们有没有办法将一个非周期的函数展开成傅里叶级数呢？

对于一个定义在实数轴上的非周期的函数，我们可以认为它的周期是无穷大，对此我们将把能展开成傅里叶级数的周期函数延拓到整个实数轴上，再将其周期取为无穷大。

将 $f(x)$ 按周期 T 在实数域上做延拓的到函数 $f_T(x)$ ：

$$f_T(x) := \begin{cases} f(x) & \text{if } x \in [-\frac{T}{2}, \frac{T}{2}] \\ f_T(x \pm T) & \text{if } x \notin [-\frac{T}{2}, \frac{T}{2}] \end{cases}$$

当 $T \rightarrow \infty$ 时，我们可以得到：

$$\lim_{T \rightarrow \infty} f_T(x) = f(x)$$

则，由 (g) 式可知，对于一个可以展开成傅里叶级数且其周期 T 无穷大的函数，其傅里叶级数可以写成：

$$f(x) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left(\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(y) e^{-i\omega_n y} dy \right) e^{i\omega_n x} \quad (h)$$

这里，我们定义一个新的量 $\Delta\omega$ ：

$$\Delta\omega := \omega_n - \omega_{n-1} = \omega = \frac{2\pi}{T}$$

则 (h) 式可以写成：

$$f(x) = \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left(\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(y) e^{-i\omega_n y} dy \right) e^{i\omega_n x} \Delta\omega \quad (i)$$

由积分的定义式我们可以知道 (i) 式最终可以写成：

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} f(y) e^{-i\omega y} dy \right) e^{i\omega x} d\omega \quad (j)$$

上面我们不严格地推导处理傅里叶积分公式，下面我们给出傅里叶积分公式的严格定义：

傅里叶积分定理

若 $f(x)$ 在 $(-\infty, +\infty)$ 满足：

在任一有限区间上满足迪利克雷条件；

在 $(-\infty, +\infty)$ 上绝对可积（即 $\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)| dx$ 收敛）；

当 $f(x)$ 在点 $x = x_0$ 处连续时，则有：

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} f(y) e^{-i\omega y} dy \right) e^{i\omega x_0} d\omega = f(x_0)$$

当 $f(x)$ 在点 $x = x_0$ 处不连续时，则有：

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} f(y) e^{-i\omega y} dy \right) e^{i\omega x_0} d\omega = \frac{1}{2} \left(\lim_{x \rightarrow x_0^-} f(x) + \lim_{x \rightarrow x_0^+} f(x) \right)$$

3.1.3 傅里叶变换的概念

定义 如果 $f(t)$ 满足傅里叶积分定理，设：

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (1)$$

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2)$$

则称 $F(\omega)$ 为 $f(t)$ 的象函数，称 (1) 式为 $f(t)$ 的傅里叶变换式，记为：

$$F(\omega) = \mathcal{F}[f(t)]$$

则称 $f(t)$ 为 $F(\omega)$ 的象原函数，称 (2) 式为 $F(\omega)$ 的傅里叶逆变换式，记为：

$$f(t) = \mathcal{F}^{-1}[F(\omega)]$$

3.1.4 δ 函数及其傅里叶变换

单位脉冲函数是英国物理学家狄拉克 (*Dirac*) 在 20 世纪 20 年代引入的，用于描述瞬间或空间几何点上的物理量。例如，瞬时的冲击力、脉冲电流或电压等急速变化的物理量，以及质点的质量分布、点电荷的电量分布等在空间或时间上高度集中的物理量。脉冲函数也称 δ 函数。

定义 若在一维空间中，自变量为时间 t 的函数 $\delta(t)$ ，满足下述两个条件：

$$\delta(t) = \begin{cases} 0 & \text{if } t \neq 0 \\ 1 & \text{if } t = 0 \end{cases} \quad (1)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t) dt = 1 \quad (2)$$

不论是 δ 函数还是有延时的 δ 函数 ($\delta(t - t_0)$)，都有如下重要的性质（筛选性质）：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t - t_0) f(t) dt = f(t_0) \quad (k)$$

利用这个性质，我们可以对单位脉冲函数求其傅里叶变换及傅里叶逆变换：

$$F(\omega) = \mathcal{F}[\delta(t - t_0)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t - t_0) e^{-i\omega t} dt = e^{-i\omega t_0}$$

令 $F(\omega) = 2\pi\delta(\omega - \omega_0)$ 则有：

$$f(t) = \mathcal{F}^{-1}[2\pi\delta(\omega - \omega_0)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} 2\pi\delta(\omega - \omega_0) e^{i\omega t} d\omega = e^{i\omega_0 t}$$

这是我们得到两对傅里叶变换对：

$$\delta(t - t_0) \text{ and } e^{-i\omega t_0}, \quad e^{i\omega_0 t} \text{ and } 2\pi\delta(\omega - \omega_0) \quad (l)$$

特别的，我们令 $t_0 = 0, \omega_0 = 0$ ，则有以下两个重要的傅里叶变换对：

$$\delta(t) \text{ and } 1, \quad 1 \text{ and } 2\pi\delta(\omega) \quad (m)$$

此外 δ 函数还有另一个性质：

定义 设函数 $u(t)$ 为单位阶跃函数，即：

$$u(t) = \begin{cases} 1 & \text{if } t > 0 \\ 0 & \text{if } t < 0 \end{cases}$$

则我们可以获得以下关系式：

$$\frac{d}{dt} u(t) = \delta(t)$$

$$F(\omega) = \mathcal{F}[u(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 + \operatorname{sgn}(t)}{2} e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{i\omega} + \pi\delta(\omega)$$

$$u(t) = \mathcal{F}^{-1}[F(\omega)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{i\omega} + \pi\delta(\omega) \right) e^{i\omega t} d\omega = \frac{1}{2} + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin\omega}{\omega} d\omega \quad (n)$$

δ 函数并不是严格意义上数域到数域的函数，而是个定义在函数空间上的泛函，它的引入扩充了傅里叶变换的适用范围，使得一些不满足条件 $\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|dx < +\infty$ 的函数，如常值函数、符号函数、单位阶跃函数、正弦函数、余弦函数都能进行广义傅里叶变换。

例如下面两个例子以及上面的常值函数以及单位阶跃函数：

$$\mathcal{F}[\cos(\omega_0 t)] = \pi[\delta(\omega + \omega_0) + \delta(\omega - \omega_0)] \quad (\text{o1})$$

$$\mathcal{F}[\sin(\omega_0 t)] = i\pi[\delta(\omega + \omega_0) - \delta(\omega - \omega_0)] \quad (\text{o2})$$

3.1.5 傅里叶变换的性质

这一小节我们介绍傅里叶变换的几个性质，为方便起见，我们规定在该小节中处理的函数均满足傅里叶积分定理的条件。

1. 线性性质

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[af_1(t) + bf_2(t)] &= a\mathcal{F}[f_1(t)] + b\mathcal{F}[f_2(t)] \\ \mathcal{F}^{-1}[af_1(t) + bf_2(t)] &= a\mathcal{F}^{-1}[f_1(t)] + b\mathcal{F}^{-1}[f_2(t)] \\ (a, b &\in \mathcal{R})\end{aligned}$$

2. 位移性质

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[f(t \pm t_0)] &= e^{\pm i\omega t_0} \mathcal{F}[f(t)] \\ \mathcal{F}^{-1}[f(t \pm t_0)] &= e^{\mp i\omega t_0} \mathcal{F}^{-1}[f(t)]\end{aligned}$$

3. 微分性质

若 $f^{(k)}(x)$ 在 $(-\infty, +\infty)$ ($k = 0, 1, 2, \dots, n-1$) 连续或者只有有限个间断点，且满足

$$\lim_{|t| \rightarrow +\infty} f^{(k)}(t) = 0$$

则有：

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[f^{(n)}(t)] &= (i\omega)^n \mathcal{F}[f(t)] \\ \frac{d^n}{d\omega^n} \mathcal{F}[f(t)] &= (-i)^n \mathcal{F}[t^n f(t)]\end{aligned}$$

4. 积分性质

当 $t \rightarrow +\infty$ 时， $\int_{-\infty}^t f(t)dt \rightarrow 0$ ，则：

$$\mathcal{F}\left[\int_{-\infty}^t f(t)dt\right] = \frac{1}{i\omega} \mathcal{F}[f(t)]$$

5. 乘积定理

若 $F_1(\omega) = \mathcal{F}[f_1(t)]$ ， $F_2(\omega) = \mathcal{F}[f_2(t)]$ ，则：

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} \overline{f_1(t)} f_2(t) dt &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{F_1(\omega)} F_2(\omega) d\omega \\ \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(t) \overline{f_2(t)} dt &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F_1(\omega) \overline{F_2(\omega)} d\omega\end{aligned}$$

6. 能量积分

Parseval 等式 若 $F(\omega) = \mathcal{F}[f(t)]$ ，则：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [f(t)]^2 dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} [F(\omega)]^2 d\omega := \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) d\omega$$

3.1.6 卷积与卷积定理

若已知函数 $f_1(t)$ 、 $f_2(t)$ ，则我们定义卷积为：

$$f_1(t) * f_2(t) := \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(\tau) f_2(t - \tau) d\tau \quad (\text{p})$$

容易验证卷积运算满足：

1. 交换律： $f_1(t) * f_2(t) = f_2(t) * f_1(t)$
2. 结合律： $(f_1(t) * f_2(t)) * f_3(t) = f_1(t) * (f_2(t) * f_3(t))$
3. 对加法的分配律： $f_1(t) * (f_2(t) + f_3(t)) = f_1(t) * f_2(t) + f_1(t) * f_3(t)$

此外，卷积运算还满足以下性质：

卷积的数乘：

$$a[f_1(t) * f_2(t)] = [af_1(t)] * f_2(t) = f_1(t) * [af_2(t)] \quad (a \in \mathcal{R})$$

卷积的微分：

$$\frac{d}{dx}[f_1(t) * f_2(t)] = \left[\frac{d}{dx}f_1(t)\right] * f_2(t) = f_1(t) * \frac{d}{dx}[f_2(t)]$$

卷积的积分：

$$\int_{-\infty}^t [f_1(\phi) * f_2(\phi)] d\phi = \left[\int_{-\infty}^t f_1(\phi) d\phi\right] * f_2(t) = f_1(t) * \left[\int_{-\infty}^t f_2(\phi) d\phi\right]$$

卷积不等式：

$$|f_1(t) * f_2(t)| \leq |f_1(t)| * |f_2(t)|$$

与 δ 函数相关的性质：

$$f(t) * \delta(t) = f(t)$$

卷积定理 若 $f_1(t)$ 和 $f_2(t)$ 满足傅里叶积分定理的条件，则有：

$$\mathcal{F}[f_1(t) * f_2(t)] = \mathcal{F}[f_1(t)] \cdot \mathcal{F}[f_2(t)]$$

3.1.7 相关函数

给定两函数 $f_1(t)$ 、 $f_2(t)$ ，则定义互相关函数：

$$R_{12}(\tau) := \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(t) f_2(t + \tau) dt \quad R_{21}(\tau) := \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(t + \tau) f_2(t) dt$$

当 $f_1(t) = f_2(t)$ 时，则定义自相关函数：

$$R(\tau) := \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) f(t + \tau) dt$$

关于互相关函数有如下性质：

$$R_{21}(\tau) = R_{12}(-\tau)$$

若令乘积定理中实函数 $f_1(t) = f_1(t), f_2(t) = f_2(t + \tau)$, 则有 :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(t)f_2(t + \tau)dt &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{F_1(\omega)}F_2(\omega)e^{i\tau\omega}d\omega := \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S_{12}(\omega)e^{i\tau\omega}d\omega \\ R_{12}(\tau) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S_{12}(\omega)e^{i\tau\omega}d\omega \quad S_{12}(\omega) = \overline{S_{21}(\omega)} \end{aligned} \quad (q)$$

当 $f_1(t) = f_2(t)$ 时 (q) 式可做出相应的简化。

3.2 傅里叶变换的应用

3.2.1 周期函数与离散频谱

对一个周期为 T 的函数 $f(t)$ 其傅里叶级数为 :

$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} g(n)e^{in\omega_0 t}$$

对上式两边同时取傅里叶变换, 并认为系数项不为时间 t 的函数, 由此可得 :

$$F(\omega) = \mathcal{F}[f(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\sum_{n=-\infty}^{+\infty} g(n)e^{in\omega_0 t} \right] e^{-i\omega t} dt = 2\pi \sum_{n=-\infty}^{+\infty} g(n)\delta(\omega - n\omega_0) \quad (r)$$

3.2.2 非周期函数与连续频谱

对非周期函数 $f(t)$, 若其满足傅里叶积分定理条件, 则在 $f(t)$ 的连续点处, 有 :

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega)e^{i\omega t}d\omega$$

其傅里叶变换式为:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-i\omega t}dt$$

在频谱分析中, 傅里叶变换式 $F(\omega)$ 又称为 $f(t)$ 的频谱函数, 频谱函数的模 $|F(\omega)|$ 称为 $f(t)$ 的振幅频谱 (亦可简称为频谱)。在傅里叶积分中当 $n \rightarrow +\infty$ 时, 频率间隔 $\Delta\omega$ 成为 $d\omega$, ω 为连续变量, 故称 $|F(\omega)|$ 为连续频谱。对一个时间函数 $f(t)$ 做傅里叶变换, 就是求 $f(t)$ 的频谱。

第 4 章 Embedding Theory

4.1 Density Matrix Embedding Theory (DMET)

我们知道孤立体系 BO 近似后，其电子 *Hamiltonian* 量很容易写出

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_N} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i>j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I>J}^{N_N} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (1)$$

假设我们拿到了满足包含上述 *Hamiltonian* 量的薛定谔方程的波函数 $|\Psi_e\rangle$:

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}) |\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = E_{e;n}(\mathbf{R}) |\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$$

在二次量子化的语言下， $|\Psi_e\rangle$ 可以被写成:

$$|\Psi_e\rangle = a_1^\dagger a_2^\dagger \cdots a_n^\dagger | \rangle$$

整个系统中我们感兴趣的部分可能只与一小部分电子有关 (就算是关系能量之类的整体性质也能拆成小块遍历 (也许可能大概)，记为 **fragment** $|\alpha_p\rangle = \alpha_p^\dagger | \rangle$ ($p = 1, 2, \dots, m$)，其余部分记为 **environment** $|\beta_p\rangle = \beta_p^\dagger | \rangle$ ($p = m+1, m+2, \dots, n$)。那么自然而然，系统在粒子数表象下的总 **Fock** 空间可以被 **fragment** 和 **environment** 的两个子空间张量积表示:

$$V_{f+e} = V_f \otimes V_e$$

则全空间的中的一个多电子波函数 (在 **mean field** 语境下是一个行列式) 可以被如下表示:

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^m \sum_{j=m+1}^n c_{ij} |\alpha_i\rangle \otimes |\beta_j\rangle$$

我们可以发现该波函数在这个基底下的系数矩阵 $\mathbf{C} = [c_{ij}]_{m \times (n-m)}$ ，可以做 **SVD** 分解:

$$\mathbf{C} = \mathbf{U} \mathbf{\Lambda} \mathbf{V}^\dagger, \quad c_{ij} = \sum_{p=1}^{\min\{m, n-m\}} U_{ip} \Lambda_{pp} V_{jp}^*$$

我们一般希望 $m \ll n$ (废话，于是我们可以进一步进行变换

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^m \sum_{j=m+1}^n \sum_{p=1}^m U_{ip} \Lambda_{pp} V_{jp}^* |\alpha_i\rangle \otimes |\beta_j\rangle = \sum_{p=1}^m \Lambda_{pp} \left(\sum_{i=1}^m U_{ip} |\alpha_i\rangle \right) \otimes \left(\sum_{j=1}^{n-m} V_{jp}^* |\beta_j\rangle \right) = \sum_{p=1}^m \Lambda_{pp} |f_p\rangle \otimes |b_p\rangle$$

上述变换没有任何近似，这意味着除了 **fragment** 只与 **environment** 中数量相同的粒子有直接纠缠，我们可以以一种更紧凑的方式表达波函数。则密度矩阵可以表示为:

$$\hat{D} = |\Psi\rangle \langle \Psi| = \sum_{p=1}^m \sum_{q=1}^m \Lambda_{pp} |f_p\rangle \otimes |b_p\rangle \Lambda_{qq} \langle f_q| \otimes \langle b_q|$$

出于算得动的考虑，我们将 **mean-field** 波函数作初始波函数，比如 **HF** 波函数。

因为实际计算中，**HF** 一般会使用 **1-RDM** 进行运算，所以我们在 **1-RDM** 中进行操作。出于方便考虑，我们可以选取变换使得 $\{|f_p\rangle \otimes |b_p\rangle\}$ 正交归一，叫做 **embedding basis (EO)**，则 **1-RDM** 算符在该表象下为:

$$\hat{D} = \sum_i^{\text{occ}} n_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \sum_{p=1}^m \Lambda_p^2 |f_p\rangle \otimes |b_p\rangle \langle f_p| \otimes \langle b_p|$$

更进一步，如果我们一开始就使用 **localization** 或者 **orthonormal orbitals** 作为 **1-RDM** 的基底，那么可以直接取 $|f_p\rangle = |\alpha_p\rangle$ ，即 $\mathbf{U} = \mathbf{I}$ ，直接计算矩阵元，这里用了 $\Lambda_p^2 = 0, 1$ 是 $|f_p\rangle, |b_p\rangle$ 在偏迹算符下的共同本征值:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_f &= \sum_k \langle b_k | \Psi \rangle \langle \Psi | b_k \rangle = \sum_k |f_k\rangle \Lambda_{b,k}^2 \langle f_k| \\ \hat{\rho}_b &= \sum_k \langle f_k | \Psi \rangle \langle \Psi | f_k \rangle = \sum_k |b_k\rangle \Lambda_{f,k}^2 \langle b_k| \end{aligned}$$

因为施密特分解要求 $\{|f_k\rangle\}, \{|b_k\rangle\}$ 正交归一，所以可以放心插入下标：

$$\langle \alpha_i | \hat{D} | \alpha_j \rangle = \sum_{kl} \langle \alpha_i | f_k \rangle \langle f_k | \hat{D} | f_l \rangle \langle f_l | \alpha_j \rangle = \Lambda_{f,i}^2 \delta_{ij}$$

$$\langle \beta_i | \hat{D} | \beta_j \rangle = \sum_{kl} \langle \beta_i | b_k \rangle \langle b_k | \hat{D} | b_l \rangle \langle b_l | \beta_j \rangle = \Lambda_{b,i}^2 \delta_{ij}$$

$$\langle \alpha_i | \hat{D} | \beta_j \rangle = \sum_{kl} \langle \alpha_i | f_k \rangle \langle f_k | \hat{D} | b_l \rangle \langle b_l | \beta_j \rangle = \Lambda_{f,i} \Lambda_{b,j} V_{ij}$$

$$\langle \beta_i | \hat{D} | \alpha_j \rangle = \sum_{kl} \langle \beta_i | b_k \rangle \langle b_k | \hat{D} | f_l \rangle \langle f_l | \alpha_j \rangle = \Lambda_{b,i} \Lambda_{f,j} V_{ij}^\dagger$$

从 LO $\{|\alpha_p\rangle \otimes |\beta_p\rangle\}$ 变换到 EO $\{|f_p\rangle \otimes |b_p\rangle\}$ 如下图所示。

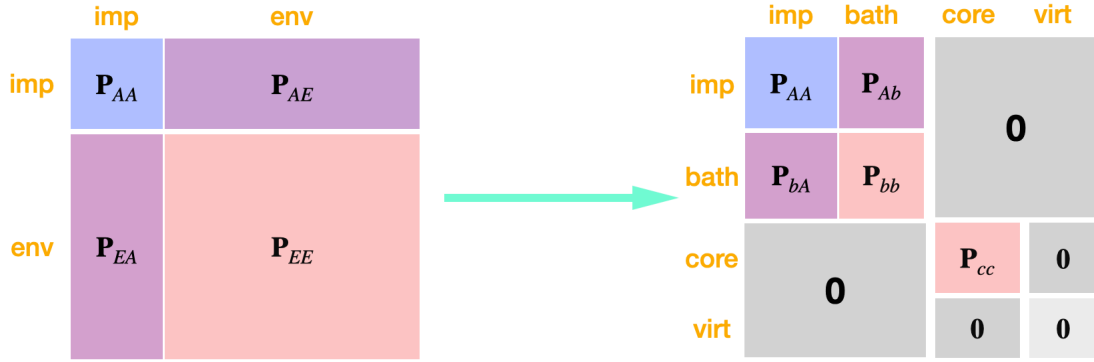


图 4.1: DMET 对从 LO 到 EO 的变换示意图

如果直接对 1-RDM 中 P_{AE} 部分的 SVD 分解，则有 (SVD 分解不唯一，所以从 1-RDM 做分解和从系数矩阵做分解是等价的操作)

$$P_{AE} = U_{new} \Lambda_{new} V_{new}^\dagger = \Lambda_f \Lambda_b V$$

至此我们统一了两种常见的 DMET 表述方式。

第5章 杂碎

5.1 二阶线性常微分方程找特解

Now, we want to find a special solution for following ordinary differential equation :

$$\frac{d^2y}{dx^2} + p(x)\frac{dy}{dx} + q(x)y = f(x) \quad (a)$$

Assume the general solution of this ordinary differential equation is $y(x) = c_1 y_1(x) + c_2 y_2(x)$.

Then we assume the special solution of this ordinary differential equation is $y^*(x) = c_1(x) y_1(x) + c_2(x) y_2(x)$.

Bringing this special solution $y^*(x)$ into the equation (a), we can get :

$$\begin{aligned} \sum_1^2 \left(\frac{d^2 c_i}{dx^2} y_i + 2 \frac{dc_i}{dx} \frac{dy_i}{dx} + c_i \frac{d^2 y_i}{dx^2} + p \left(\frac{dc_i}{dx} y_i + c_i \frac{dy_i}{dx} \right) + q c_i y_i \right) &= f(x) \\ \sum_1^2 \left(\left(\frac{d^2 c_i}{dx^2} y_i + 2 \frac{dc_i}{dx} \frac{dy_i}{dx} + p \frac{dc_i}{dx} y_i + (c_i \frac{d^2 y_i}{dx^2} + p c_i \frac{dy_i}{dx} + q c_i y_i) \right) \right) &= f(x) \quad (b) \end{aligned}$$

Since the solutions of this ordinary differential equation satisfy following equation :

$$\sum_1^2 \left(\frac{d^2 y_i}{dx^2} + p(x) \frac{dy_i}{dx} + q(x) y_i \right) = f(x) \quad (c)$$

We can simplify the equation (b) :

$$\sum_1^2 \left(\frac{d^2 c_i}{dx^2} y_i + 2 \frac{dc_i}{dx} \frac{dy_i}{dx} + p(x) \frac{dc_i}{dx} y_i \right) = f(x) \quad (d)$$

It doesn't matter that we can assume :

$$\sum_1^2 \frac{dc_i}{dx} y_i = 0 \quad (e)$$

We can also get following equation from equation (e) :

$$\sum_1^2 \left(\frac{d^2 c_i}{dx^2} y_i + \frac{dc_i}{dx} \frac{dy_i}{dx} \right) = 0 \quad (f)$$

Bring equation (e) and (f) into equation (d), we can get :

$$\sum_1^2 \frac{dc_i}{dx} \frac{dy_i}{dx} = f(x) \quad (g)$$

Combine equation (e) and equation (g), we can get :

$$\begin{pmatrix} y_1 & y_2 \\ y_1' & y_2' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1' \\ c_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ f(x) \end{pmatrix} \quad (h)$$

Solve this system of equations, we can work out following two equations:

$$c_1' = \frac{\begin{pmatrix} 0 & y_2 \\ f(x) & y_2' \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} y_1 & y_2 \\ y_1' & y_2' \end{pmatrix}} = \frac{-y_2 f(x)}{y_1 y_2' - y_2 y_1'} \quad (\text{i1})$$

$$c_2' = \frac{\begin{pmatrix} y_1 & 0 \\ y_1' & f(x) \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} y_1 & y_2 \\ y_1' & y_2' \end{pmatrix}} = \frac{y_1 f(x)}{y_1 y_2' - y_2 y_1'} \quad (\text{i2})$$

Finally, we can get the special solution of equation (a) :

$$y^* = \int \frac{-y_2 f(x)}{y_1 y_2' - y_2 y_1'} y_1 + \int \frac{y_1 f(x)}{y_1 y_2' - y_2 y_1'} y_2 \quad (\text{j})$$

5.2 Wronskian 行列式找特解

找特解的时候我们一般采用常数变易法，我们假设我们要处理的线性非齐次常系数微分方程为

$$\sum_{i=0}^n a_i y^{(i)} = f \quad (\text{记 } y^{(0)} = y) \quad (*)$$

我们记对应齐次方程 (无简并特征根) 的通解的常数易变为，其中 $y_i(t)$ 满足齐次方程。

$$y(t) = \sum_{j=1}^n v_j(t) y_j(t) \quad (1)$$

将 (1) 代入 (*) 式，得到

$$\sum_{i=0}^n a_i \sum_{j=1}^n \left(\sum_{k=0}^i C_i^k v_j^{(k)} y_j^{(i-k)} \right) = f$$

按照 $v_j^{(i)}$ 做整理得到

$$\sum_{j=1}^n \sum_{i=0}^n v_j^{(i)} \left(\sum_{k=i}^n a_k C_k^i y_j^{(k-i)} \right) = f$$

我们会发现，所以含 $v_i^{(0)}$ 的项抵消了，因为 $v_i^{(0)}$ 项的系数是下式

$$\sum_{j=1}^n v_j^{(0)} \left(\sum_{k=0}^n a_k y_j^{(k-i)} \right) = 0$$

所以有

$$\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n v_j^{(i)} \left(\sum_{k=i}^n a_k C_k^i y_j^{(k-i)} \right) = f$$

我们取含 v_j' 的项为 f ，其余的项为 0。

$$\sum_{j=1}^n v_j' \left(\sum_{k=1}^n a_k C_k^1 y_j^{(k-1)} \right) = f \quad \sum_{j=1}^n v_j^{(i)} \left(\sum_{k=i}^n a_k C_k^i y_j^{(k-i)} \right) = 0 \quad (i = 2, 3, \dots, n)$$

改写方程

$$\sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n v_j' \left(a_k C_k^1 y_j^{(k-1)} \right) = f$$

容易看出，上式可以进一步改写成

$$\begin{pmatrix} a_1 C_1^1 y_1 & a_1 C_1^1 y_2 & \cdots & a_1 C_1^1 y_n \\ a_2 C_2^1 y'_1 & a_2 C_2^1 y'_2 & \cdots & a_2 C_2^1 y'_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_n C_n^1 y_1^{(n-1)} & a_n C_n^1 y_2^{(n-1)} & \cdots & a_n C_n^1 y_n^{(n-1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v'_1 \\ v'_2 \\ \vdots \\ v'_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ f \end{pmatrix}$$

根据线性方程组的性质，我们知道，上式和下式的解相同：

$$\begin{pmatrix} y_1 & y_2 & \cdots & y_n \\ y'_1 & y'_2 & \cdots & y'_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_1^{(n-1)} & y_2^{(n-1)} & \cdots & y_n^{(n-1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v'_1 \\ v'_2 \\ \vdots \\ v'_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ f' \end{pmatrix} \quad \text{where } f' = \frac{f}{a_n C_n^1} = \frac{f}{na_n}$$

为了保有方程的形式，我们可以重新将系数 na_n 并入一开始求算的通解中，即

$$y_j := na_n y_j \quad (j = 1, 2, \dots, n)$$

则方程组可以写成

$$\begin{pmatrix} y_1 & y_2 & \cdots & y_n \\ y'_1 & y'_2 & \cdots & y'_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_1^{(n-1)} & y_2^{(n-1)} & \cdots & y_n^{(n-1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v'_1 \\ v'_2 \\ \vdots \\ v'_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ f \end{pmatrix}$$

如果我们记

$$\mathcal{W}(s) = \begin{vmatrix} y_1(s) & y_2(s) & \cdots & y_n(s) \\ y'_1(s) & y'_2(s) & \cdots & y'_n(s) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_1^{(n-1)}(s) & y_2^{(n-1)}(s) & \cdots & y_n^{(n-1)}(s) \end{vmatrix}$$

$$\mathcal{W}_i(s) = \begin{vmatrix} y_1(s) & y_2(s) & \cdots & y_{i-1}(s) & 0 & y_{i+1}(s) & \cdots & y_n(s) \\ y'_1(s) & y'_2(s) & \cdots & y'_{i-1}(s) & 0 & y'_{i+1}(s) & \cdots & y'_n(s) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ y_1^{(n-1)}(s) & y_2^{(n-1)}(s) & \cdots & y_{i-1}^{(n-1)}(s) & f(s) & y_{i+1}^{(n-1)}(s) & \cdots & y_n^{(n-1)}(s) \end{vmatrix}$$

由 *Cramer* 法则可以知道

$$v'_i(s) = \frac{\mathcal{W}_i(s)}{\mathcal{W}(s)} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

故

$$v_i(t) = \int v'_i(s) ds = \int \frac{\mathcal{W}_i(s)}{\mathcal{W}(s)} ds$$

我们也可以将 $f(s)$ 提出，记

$$\mathcal{W}_{0,i}(s) := f(s) \begin{vmatrix} y_1(s) & y_2(s) & \cdots & y_{i-1}(s) & 0 & y_{i+1}(s) & \cdots & y_n(s) \\ y'_1(s) & y'_2(s) & \cdots & y'_{i-1}(s) & 0 & y'_{i+1}(s) & \cdots & y'_n(s) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ y_1^{(n-1)}(s) & y_2^{(n-1)}(s) & \cdots & y_{i-1}^{(n-1)}(s) & 1 & y_{i+1}^{(n-1)}(s) & \cdots & y_n^{(n-1)}(s) \end{vmatrix}$$

则有

$$v_i(t) = \int v'_i(s) ds = \int \frac{f(s) \mathcal{W}_{0,i}(s)}{\mathcal{W}(s)} ds$$

5.3 TST 推导

Basic hypothesis:

A. Before dividing surface, transition-state and reactant obey Maxwell Boltzmann distribution;

B. After dividing surface, the reaction between transition-state and product is irreversible reaction, and once molecules go through dividing surface we consider they must become product.

We call reactant as R and transition-state as TS.

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_f[R] - k_b[TS] \quad (a)$$

$$-\frac{d[TS]}{dt} = k_2[TS] - k_f[R] + k_b[TS] \quad (b)$$

Because of hypothesis 1, we can get following equation:

$$k_f[R] - k_b[TS] = 0 \quad \Rightarrow \quad [TS] = \frac{k_f}{k_b}[R]$$

And we consider probability flow as a constant, also the change on R and TS is relative tiny:

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[TS]}{dt}$$

then:

$$-\frac{d[TS]}{dt} = k_2[TS] + k_b[TS] - k_f[R] = k_2[TS] = \frac{k_f k_2}{k_b}[R]$$

$$-\frac{d[R]}{dt} = \frac{k_f k_2}{k_b}[R] := k[R]$$

Since concentration is proportional to partition function, and adjust transition-state and reactant to the same energy zero point, we can write equation (b) as follows:

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{Q_{TS}}{Q_R} e^{\frac{E}{kT}} \quad (c)$$

Consider the neighbourhood of transition-state along reaction pathway, take a tiny length dl out, on dl we think reaction rate is a constant approximatively. Then we can get:

$$\frac{1}{k_2} = \tau = \frac{dl}{v} = \frac{dl}{\langle v \rangle} \quad (d)$$

Put equation (c) and equation (d) together, we get:

$$k = \frac{Q_{TS}}{Q_R} e^{\frac{E}{kT}} \frac{\langle v \rangle}{dl} \quad (e)$$

Since we consider the neighbourhood of transition-state, we can consider the molecules are free particles, let's consider the one-dimension Maxwell Distribution of Speed:

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty \sqrt{\frac{\mu}{2\pi kT}} v e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} dv \quad (f)$$

Easily, we can finally get the expression of $\langle v \rangle$:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2kT}{\pi\mu}} \quad (g)$$

Also, we can get the expression of k :

$$k = \frac{Q_{TS}}{Q_R} e^{\frac{E}{kT}} \sqrt{\frac{2kT}{\pi\mu}} \frac{1}{dl} \quad (h)$$

As we all know, partition function can be calculated by Hamiltonian:

$$Q_i = \sum_j \langle \psi_j | e^{\beta \hat{H}_i} | \psi_j \rangle = Tr(e^{\beta \hat{H}_i}) \quad (i = TS, R) \quad \text{where} \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (i)$$

We can separate transition-state's Hamiltonian as one along dividing surface and the other along reaction pathway, here we assume these two dimensions are independent:

$$Q_{TS} = Tr(e^{\beta(\hat{H}_{DS} + \hat{H}_{RP})}) = Tr(e^{\beta \hat{H}_{DS}}) Tr(e^{\beta \hat{H}_{RP}}) = Q_{DS} Q_{RP} \quad (j)$$

Also, consider the molecules are free particle, and the reaction is irreversible, we get following in phase space:

$$Q_{RP} = \frac{1}{2} Q_{FP} = \frac{1}{h} \int_{-dl}^0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{p^2}{2\mu kT}} dx dp \quad (k)$$

Then ,we get:

$$Q_{RP} = \frac{dl}{2h} \sqrt{2\pi\mu kT} \quad (l)$$

Finally, we get the expression of k as follows:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{DS}}{Q_R} e^{\frac{E}{kT}} \quad (*)$$

By the way, the energy E here refers to the differential value between transition-state's vibrational level zero energy point and reaction's.

5.4 随机游走均方末端距

对于流体中某面元上的扩散速率，我们知道其正比于该流体的数量密度对运动位移矢量的偏导：

$$J = -D \nabla \rho \quad (a)$$

我们采用拉格朗日法研究扩散时，溶质密度随时间的变化，这里我们给出密度在拉格朗日法下的函数表示：

$$\rho = \rho(\vec{x}, t)$$

在 \vec{x} 方向上我们考虑体积元 $Ad\vec{x}$ 内的密度变化，在体积元中，我们可以得知，扩散速率场与面元的乘积未体积元中粒子数的变化量，与密度随时间的变化成正比，系数为-1：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \lim_{\partial \vec{x} \rightarrow 0} \frac{[J(\vec{x} + \partial \vec{x}) - J(\vec{x})] \cdot A}{\partial \vec{x} \cdot A} = -\nabla \cdot J \quad (b)$$

结合 (a)、(b) 两式，我们可以得到含时的扩散方程 (time-dependent diffusion equation):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho \quad (c)$$

这里我们认为扩散的体系是各向同性的，则扩散系数为一常数，反之则为 \vec{x} 的函数。

函数 $\rho(\vec{x}, t)$ 处理起来不便，我们可以考虑对其分量进行处理并使用傅里叶变换在其动量空间上进行处理，下列 x 与 k 表示沿着同一分量的位移与动量：

$$\rho(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_k(t) e^{-ikx} dk$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\rho_k(t)}{dt} e^{-ikx} dk$$

$$\nabla^2 \rho = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_k(t) \nabla^2 e^{-ikx} dk = \int_{-\infty}^{+\infty} -k^2 \rho_k(t) e^{-ikx} dk$$

易得：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{d\rho_k(t)}{dt} + Dk^2 \rho_k(t) \right) e^{-ikx} dk = 0$$

由 t 的任意性，我们可以得到：

$$\frac{d\rho_k(t)}{dt} + Dk^2 \rho_k(t) = 0 \quad (d)$$

解该微分方程我们得到以下结果：

$$\rho_k(t) = \rho_k(0) e^{-Dk^2 t}$$

其中 $\rho_k(0)$ 可以通过边界条件 $\rho(\vec{0}, 0) = \delta(0)$ 确定：

$$\begin{aligned} \rho_k(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x, t) e^{ikx} dx \\ \rho_k(0) &= \lim_{t \rightarrow 0} \rho_k(t) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x, t) e^{ikx} dx \\ \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x, t) e^{ikx} dx &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \lim_{t \rightarrow 0} \rho(x, t) e^{ikx} dx \\ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \lim_{t \rightarrow 0} \rho(x, t) e^{ikx} dx &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(0) e^{ikx} dx = \frac{1}{2\pi} e^{ik \cdot 0} = \frac{1}{2\pi} \\ \rho_k(t) &= \frac{1}{2\pi} e^{-Dk^2 t} \end{aligned} \quad (e)$$

接下来进行傅里叶变换还原所得结果：

$$\rho(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_k(t) e^{-ikx} dk = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2\pi} e^{-Dk^2 t} e^{-ikx} dk$$

通过变形上式可变成：

$$\begin{aligned} \rho(x, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2\pi} e^{-Dk^2 t - ikx} dk = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2\pi} e^{-Dt(k + \frac{ix}{2Dt})^2 - \frac{x^2}{4Dt}} dk \\ \rho(x, t) &= \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Dt(k + \frac{ix}{2Dt})^2} dk \\ \rho(x, t) &= \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Du^2} du = \sqrt{\frac{1}{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \end{aligned} \quad (f)$$

至此，我们得到了非定常扩散的数量密度分布，我们可以用其来求取期望：

$$\langle \vec{x} \rangle = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} x \rho(x, t) dx, \int_{-\infty}^{+\infty} y \rho(y, t) dy, \int_{-\infty}^{+\infty} z \rho(z, t) dz \right) = \vec{0}$$

由对称性：

$$\langle \vec{x}^2 \rangle = \langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle$$

因此有：

$$\langle \bar{x}^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle = 3 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \rho(x, t) dx = 3 \sqrt{\frac{1}{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx$$

再令 $w = \frac{x^2}{4Dt}$, 则有:

$$\langle \bar{x}^2 \rangle = 3 \sqrt{\frac{1}{4\pi Dt}} \int_0^{+\infty} \sqrt{4Dt} w e^{-w} (4Dt) dw = \frac{12Dt}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \sqrt{w} e^{-w} dw$$

已知:

$$\int_0^{+\infty} \sqrt{w} e^{-w} dw = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

最终我们得到:

$$\langle \bar{x}^2 \rangle = \frac{12Dt}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = 6Dt \quad (*)$$

5.5 一阶微扰理论

5.5.1 一阶非简并定态微扰理论

假定已经解出了无微扰时的薛定谔方程 $H_0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0$, 我们将要利用该方程的解去求解受微扰影响后的新方程 $H \Psi_n = E_n \Psi_n$ 的解。

将实际哈密顿量 H 写成如下形式, 其中 H_0 为无微扰时的哈密顿量、 λ 为一可变参量 (稍后我们会将其取为 1)、 H' 为微扰:

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (a)$$

在给出参数 λ 后, 将 Ψ_n 与 E_n 对 λ 做幂级数展开:

$$\Psi_n = \sum_{i=0}^{+\infty} \Psi_n^i \lambda^i \quad E_n = \sum_{i=0}^{+\infty} E_n^i \lambda^i \quad (b)$$

其中 Ψ_n^i 、 E_n^i 为 Ψ_n 、 E_n 的 i 阶修正, 其中要求 Ψ_n^i ($\forall i, n \in \mathbb{R}$) 相互正交, 可以从 $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ 得到。

将 (a)、(b) 式带入原方程可得:

$$(H_0 + \lambda H') \sum_{i=0}^{+\infty} \Psi_n^i \lambda^i = \sum_{i=0}^{+\infty} E_n^i \lambda^i \sum_{i=0}^{+\infty} \Psi_n^i \lambda^i$$

展开可得:

$$\begin{aligned} H_0 \Psi_n^0 &= E_n^0 \Psi_n^0 \\ (H_0 \Psi_n^1 + H' \Psi_n^0) \lambda &= (E_n^0 \Psi_n^1 + E_n^1 \Psi_n^0) \lambda \\ &\dots \end{aligned}$$

可以看到 0 阶修正就是无微扰时的方程, 将一阶修正项单独取出研究:

$$H_0 \Psi_n^1 + H' \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^1 + E_n^1 \Psi_n^0 \quad (c)$$

对上式两边都内积上 Ψ_n^0 并化简得到:

$$E_n^1 = \langle \Psi_n^0 | H' | \Psi_n^0 \rangle$$

这是一级近似中最基本的一个结果, 实际上也是量子力学中最重要的方程之一, 它说明了能量的一阶修正是微扰在非微扰态中的期望。

在找到了能量的一阶修正后，利用其可以推导出波函数的一阶修正，对方程 (c) 做一点变形：

$$(H_0 - E_n^0)\Psi_n^1 = -(H' - E_n^1)\Psi_n^0 \quad (d)$$

上式中等号右边为已知函数，该方程是关于 Ψ_n^1 的非齐次微分方程，由于 Ψ^0 的完备性，可以将 Ψ_n^1 表示成如下形式：

$$\Psi_n^1 = \sum_{m \neq n} c_m^n \Psi_m^0 \quad (e)$$

将上式带入 (d) 方程得到：

$$(H_0 - E_n^0) \sum_{m \neq n} c_m^n \Psi_m^0 = -(H' - E_n^1)\Psi_n^0$$

在方程两边同时内积上 Ψ_m^0 得到：

$$\sum_{m \neq n} c_m^n \langle \Psi_m^0 | H_0 - E_n^0 | \Psi_m^0 \rangle = - \langle \Psi_m^0 | H' - E_n^1 | \Psi_n^0 \rangle$$

经过化简，最终得到：

$$c_m^n = \frac{\langle \Psi_m^0 | H' | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}$$

带入展开式 (e)，得到了一阶修正的波函数表达式：

$$\Psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | H' | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \Psi_m^0$$

值得一提的是这里处理的都是无简并的非扰动能级，从波函数一阶修正的表达式中很明显能看出原因，我们将在下面的内容中解决它。并且从实际使用来看微扰理论在给出能量的近似时是非常精确的，但对波函数的计算却不是太理想。

5.5.2 一阶 k 重简并定态微扰理论

求解微扰的思路是寻找一个好的非微扰态的函数基组，然后将微扰展开为该函数基下的表象，当轨道的能级出现简并的时候上述的讨论将不适用，也即是我们找不到一个好的函数基组来表征微扰（因为此时的非微扰态波函数基组并不相互独立），接下来的内容我们将着重寻找一个好的函数基组。不妨假设找到的独立的函数基为 Ψ^0 ，他来源于几个简并的轨道，由于微扰会使得原本简并的轨道发生裂分，此时我们可以将该函数基写成如下形式：

$$\Psi^0 = \sum_{i=1}^k \beta_i \Psi_{k_i}^0$$

记：

$$\Psi_k^0 = (\Psi_{k_1}^0, \Psi_{k_2}^0, \Psi_{k_3}^0, \dots, \Psi_{k_k}^0)^T$$

根据一阶微扰对应的原方程展开项 (c)，我们得到：

$$H_0 \Psi_n^1 + H' \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^1 + E_n^1 \Psi_n^0$$

对上述方程两侧同时内积上 $\Psi_{k_i}^0$ ，得到以下方程组：

$$\sum_{j=1}^k \beta_j \langle \Psi_{k_i}^0 | H' | \Psi_{k_j}^0 \rangle = \beta_i E_n^1 \quad (i = 1, 2 \dots n)$$

记 $W_{ij} = \langle \Psi_{k_i}^0 | H' | \Psi_{k_j}^0 \rangle$ ($i, j = 1, 2 \dots n$)，可以将方程组写得更紧凑一些：

$$\begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} & \cdots & W_{1n} \\ W_{21} & W_{22} & \cdots & W_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{n1} & W_{n2} & \cdots & W_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_n \end{pmatrix} = E_n^1 \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_n \end{pmatrix} \quad (\text{f})$$

求解方程组 (f) 实际上就是研究矩阵 (W_{ij}) 的正交对角化, 假设 (W_{ij}) 正交对角化形式如下:

$$W = P^T \Lambda P$$

则 E_n^1 可表示成:

$$E_n^1 = \Lambda$$

则事先假定的好的函数基 Ψ^0 也就可以表示成:

$$\Psi^0 = P^T \Psi_k^0$$

5.5.3 一阶含时微扰理论

当考虑一些更实际的体系如原子吸收与原子发射时, 会遇到哈密顿量中的含时项不可忽略的情况, 这时求解该体系就需要考虑含时的薛定谔方程。由于时间项的引入, 简并态出现的可能性将大大降低, 因此这里我们仅讨论无简并的一阶含时微扰。先给出我们要处理的对象:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_n(q, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi_n(q, t)$$

已知:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_n^0(q, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi_n^0(q, t) \quad \hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (\text{g})$$

将 $\Psi_n(q, t)$ 在 $\Psi_n^0(q, t)$ 的基下展开:

$$\Psi_n(q, t) = \sum_{i=1}^n c_i(t) \Psi_i^0(q, t) \quad \sum_{i=1}^n |c_i(t)|^2 = 1$$

代入原方程:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^n c_i(t) \Psi_i^0(q, t) = (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') \sum_{i=1}^n c_i(t) \Psi_i^0(q, t)$$

由已知条件 (g) 可化简上式:

$$i\hbar \sum_{i=1}^n \frac{\partial c_i(t)}{\partial t} \Psi_i^0(q, t) = \lambda \hat{H}' \sum_{i=1}^n c_i(t) \Psi_i^0(q, t)$$

对上式两侧同时内积上 $\Psi_m^0(q, t)$ 得到:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial c_m(t)}{\partial t} &= \lambda \sum_{i=1}^n c_i(t) \langle \Psi_m^0(q, t) | \hat{H}' | \Psi_i^0(q, t) \rangle \\ c_k(t) &= \sum_{i=0}^{+\infty} c_k^i(t) \lambda^i \quad (k = 1, 2 \cdots n) \end{aligned}$$

将上述两式整合得到:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial c_m^0(t)}{\partial t} &= 0 \\ i\hbar \frac{\partial c_m^j(t)}{\partial t} &= \sum_{i=1}^n c_i^{j-1}(t) \langle \Psi_m^0(q, t) | \hat{H}' | \Psi_i^0(q, t) \rangle \\ &\quad (j = 1, 2 \cdots n) \end{aligned}$$

同样的取出一阶修正项系数:

$$i\hbar \frac{\partial c_m^1(t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^n c_i^0(t) \langle \Psi_m^0(q, t) | \hat{H}' | \Psi_i^0(q, t) \rangle \quad (\text{h})$$

注意到其中包含 $c_i^0(t)$, 当给定 $t = 0$ 时刻跃迁基态 k 后, 可以利用零阶修正的结论:

$$c_i^0(t) = \begin{cases} 0 & , \text{if } i \neq k \\ 1 & , \text{if } i = k \end{cases}$$

则, 式 (h) 将可以写成:

$$i\hbar \frac{\partial c_m^1(t)}{\partial t} = \langle \Psi_m^0(q, t) | \hat{H}' | \Psi_k^0(q, t) \rangle$$

将含时波函数 $\Psi_k^0(q, t)$ 含时项与定态项分离:

$$i\hbar \frac{\partial c_m^1(t)}{\partial t} = e^{-i\omega_{mk}t} H'_{mk} \quad (\text{i})$$

$$H'_{mk} := \langle \Phi_m^0(q) | \hat{H}' | \Phi_k^0(q) \rangle \quad \omega_{mk} := \frac{(E_m - E_k)}{\hbar}$$

解微分方程 (i) 得到 $c_m^1(t)$ 的解析式:

$$c_m^1(t) = \frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}} (1 - e^{-i\omega_{mk}t})$$

至此, 可以利用前两章所叙述的方法求解出波函数与能量的一阶微扰修正。但在含时微扰中, 我们更关心的是与实际分子光吸收与发射的跃迁概率 P_m 。

由定义可知:

$$P_m = |c_m^1(t)|^2 = \frac{2H'_{mk}{}^2}{\hbar^2} \cdot \frac{1 - \cos(\omega_{mk}t)}{\omega_{mk}^2}$$

由 δ 函数的性质:

$$P_m = \frac{2\pi t H'_{mk}{}^2}{\hbar^2} \delta(\omega_{mk})$$

因此单位时间内, 跃迁概率对时间的导数, 也即是两给定能级之间的跃迁速率为:

$$\frac{dP_m}{dt} = \frac{2\pi H'_{mk}{}^2}{\hbar^2} \delta(\omega_{mk}) =: k_{k \rightarrow m}$$

给定初始能级的所有跃迁 k_k 则为:

$$k_k := \sum_m k_{k \rightarrow m}$$

全体跃迁的平均速率则为:

$$k_r := \sum_k k_k = \sum_k \sum_m P_k k_{k \rightarrow m} \quad P_k := \frac{e^{-\beta E_k}}{Q}$$

对上述定义式进行展开, 可以得到费米黄金定则 (Fermi golden rule):

$$k_r = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_k \sum_m P_k H'_{mk}{}^2 \delta(\omega_{mk})$$

经过上述讨论, 我们也可对分子光吸收或者光发射做一个简单的表述, 这里, 由于光的波动性, 不妨假设微扰为三角形式:

$$\hat{H}' = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) \cos \omega t$$

$$i\hbar \frac{\partial c_m^1(t)}{\partial t} = -\langle \Psi_m^0(q, t) | \vec{\mu} | \Psi_k^0(q, t) \rangle \cdot \vec{E}(t) \cos \omega t$$

$$i\hbar \frac{\partial c_m^1(t)}{\partial t} = -\vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}(t) e^{i\omega_{mk}t} \cos \omega t$$

$$\vec{\mu}_{mk} := \langle \Phi_m^0(q, t) | \vec{\mu} | \Phi_k^0(q, t) \rangle$$

由欧拉公式可得：

$$\cos\omega t = \frac{1}{2}(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$$

$$i\hbar \frac{\partial c_m^1(t)}{\partial t} = -\frac{1}{2} \vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}(t) (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) e^{i\omega_{mk}t}$$

积分可得 $c_m^1(t) =$:

$$-\frac{\vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}(t)}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} - 1}{\omega_{mk} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega} \right]$$

对光吸收过程， ω 为正值 (光发射过程相反)，当 ω 在合适范围内，满足：

$$\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} - 1}{\omega_{mk} + \omega} \ll \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega}$$

故对光吸收过程：

$$c_m^1(t) = -\frac{\vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}(t)}{2\hbar} \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega}$$

$$P_m = \frac{|\vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}(t)|^2}{2\hbar^2} \frac{1 - \cos(\omega_{mk} - \omega)t}{(\omega_{mk} - \omega)^2}$$

$$P_m = \frac{\pi t}{2\hbar^2} |\vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}(t)|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega)$$

同理可以给出吸收激发的速率常数：

给定两能级的吸收跃迁速率：

$$k_{a,k \rightarrow m} = \frac{dP_m}{dt} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |\vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}(t)|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega)$$

给定初始能级的所有吸收跃迁 k_k 则为：

$$k_{a,k} = \frac{\pi}{2\hbar^2} \sum_m |\vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}(t)|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega)$$

全体吸收跃迁的平均速率则为：

$$k_{a,r} = \frac{\pi}{2\hbar^2} \sum_k \sum_m P_k |\vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}(t)|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega)$$

在实际的光吸收过程中，通常会通过从空间不同方向对样品经行照射，对这个过程，应取 $|\vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}(t)|^2$ 的平均值 $\langle |\vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}(t)|^2 \rangle$ ：

$$\langle |\vec{\mu}_{mk} \cdot \vec{E}(t)|^2 \rangle = |\vec{\mu}_{mk}|^2 |\vec{E}(t)|^2 \langle \cos^2\theta \rangle$$

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta} = \frac{1}{3}$$

且光密度 I 与 $|\vec{E}(t)|^2$ 有如下关系：

$$I = \frac{c}{8\pi} |\vec{E}(t)|^2$$

因此，全体吸收跃迁的平均速率可以写成：

$$k_{a,r} = \frac{4\pi^2 I}{3\hbar^2 c} \sum_k \sum_m P_k |\vec{\mu}_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega)$$

5.5.4 比尔-朗伯定律

这里以比尔-朗伯定律 (Beer-lambert law) 为例, A 为吸光度, I 为光强, ε 为摩尔吸光系数, l 为吸收池厚度, c 为浓度：

$$A = lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon l c \quad (1)$$

$$-dI = \varepsilon I c dl \quad (2)$$

给定面积 S 的光吸收变化 dI ，应该要等于给定面积下的体积微元 Sdl 中处于合适能级的分子数 N_k 乘上光的能量 $\hbar\omega$ 和吸收速率 $k_{a,r}$ ：

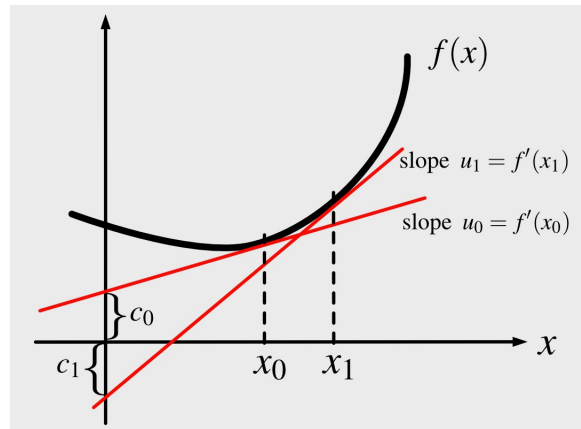
$$S|dI| = \sum_k N_k k_a \hbar\omega = \sum_k c S dl P_k k_{a,r} \hbar\omega \quad (3)$$

综合 1、2、3 式得到：

$$\varepsilon = \frac{\hbar\omega}{I} k_{a,r} = \frac{4\pi^2\omega}{3\hbar c} \sum_k \sum_m P_k |\vec{\mu}_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk} - \omega)$$

上述表达式意味着我们可以通过某分子的轨道及能量信息来预测该物质的摩尔吸光系数。

5.6 Legendre 变换



一维情形下，如果我们想利用 $f(x)$ 在某点 x_0 的切线斜率 $u_0 = f'(x_0)$ 确定 $f(x_0)$ ，我们还需要知道这条切线的纵截距记为 $c(x_0)$ ：

$$f(x_0) = f'(x_0)x_0 + c(x_0)$$

我们也可以进一步将上式扩展到全定义域：

$$f(x) = f'(x)x + c(x)$$

由于切线斜率是已知的，所以这里我们更希望得到一个曲线斜率“表象”下的信息而非目前现有的坐标“表象”。因此，我们希望引入反函数

$$x = [f']^{-1}(u)$$

易知，这里我们要求 $f' : x \rightarrow u$ 是一个双射，故一般我们要求做 Legendre 变换的对象函数 f 是凸的，当然也可以是凹的，不过一般物理上需要做 Legendre 变换的能量项都是凸的，故我们一般都默认 Legendre 变换是定义在凸函数上的。

明确上述要求后，我们继续往下

$$f([f']^{-1}(u)) = u[f']^{-1}(u) + c([f']^{-1}(u))$$

这时，我们引入记号 $\tilde{f}(u)$ 称做 $f(x)$ 的 Legendre 变换：

$$\tilde{f}(u) := -c([f']^{-1}(u)) = ux - f(x)$$

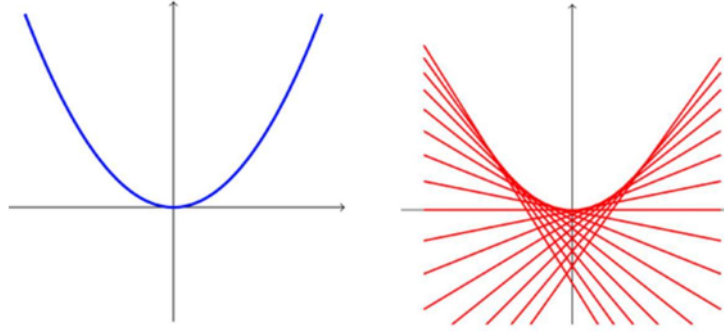
定义 5.1 (一维 Legendre 变换)

定义 $f(x)$ 为一个实变量的实值凸函数, 我们称 $\tilde{f}(u)$ 为 $f(x)$ 的 Legendre 变换如果其满足

$$\tilde{f}(u) = ux - f(x)$$



函数的曲线 x vs. $f(x)$ 表示的信息与由它在所有点的切线斜率 $u = f'(x)$ 和截距 $-\tilde{f}(u)$ 完全等价。如果把图中所有点的切线都画出来, 它们描绘 (切) 出的曲线边缘就是 $f(x)$ 的形状。所以说 Legendre 变换将点与线



的信息关联起来, 也称作对偶性 (duality)。 $f(x)$ 和 $\tilde{f}(u)$ 互为 Legendre 变换, 且 Legendre 变换具有对合性, 即 $\tilde{\tilde{f}} = f$ 。

Legendre 变换是一个实变量的实值凸函数的对合变换, 代数意义上, Legendre 变换是一将向量空间 (Vector space) 映射到对偶空间 (Dual Space) 的双射; 在微分几何语言描述中它是切丛到余切丛的同构映射。

进而我们可以二维情形, 给定二元凸函数 $f(x, y)$, 其全微分如下:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy := u dx + v dy$$

考虑表象变换 $(x, y) \rightarrow (u, v)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial u} &= \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial u} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial u} = u \frac{\partial x}{\partial u} + v \frac{\partial y}{\partial u} = \frac{\partial(ux)}{\partial u} - x + v \frac{\partial y}{\partial u} \\ \frac{\partial f}{\partial v} &= \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial v} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial v} = u \frac{\partial x}{\partial v} + v \frac{\partial y}{\partial v} = u \frac{\partial x}{\partial v} + \frac{\partial(vy)}{\partial v} - y \end{aligned}$$

易得

$$\begin{aligned} x &= \frac{\partial(ux + vy - f)}{\partial u} := \frac{\partial \tilde{f}}{\partial u} \\ y &= \frac{\partial(ux + vy - f)}{\partial v} := \frac{\partial \tilde{f}}{\partial v} \end{aligned}$$

同样地, 我们也可以定义 n 维 Legendre 变换。

定义 5.2 (n 维 Legendre 变换)

定义 $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 为一个实变量的实值凸函数, 我们称 $\tilde{f}(u_1, u_2, \dots, u_n)$ 为 $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 的 Legendre 变换如果其满足

$$\tilde{f}(u_1, u_2, \dots, u_n) = \sum_{i=1}^n x_i u_i - f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

其中

$$u_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad x_i = \frac{\partial \tilde{f}}{\partial u_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$



容易验证

$$d\tilde{f} = \sum_{i=1}^n (x_i du_i + u_i dx_i) - df = \sum_{i=1}^n x_i du_i \quad x_i = \frac{\partial \tilde{f}}{\partial u_i} \quad (i=1, 2, \dots, n)$$

Legendre 变换在热力学上有应用, 其中一个例子就是四个热力学函数之间的转换, 四个热力学函数的相互转化关系如下

$$U = U(S, V)$$

$$H = H(S, p) = U + pV \quad F = F(T, V) = U - TS \quad G = G(T, p) = H - TS = U + pV - TS$$

由

$$dU = TdS - pdV$$

可以得到其他函数的全微分

$$dH = d(U + pV) = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp = dH(S, p)$$

$$dF = d(U - TS) = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV = dF(T, V)$$

$$dG = d(U + pV - TS) = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT = dG(T, p)$$

进而可以得到 Maxwell 关系

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

$$dH = TdS + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

$$dF = -SdT - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$dG = Vdp - SdT \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

在经典力学中, 拉格朗日量到哈密顿量的变换也是有 Legendre 变换完成的。Lagrangian 可以描述为 $L = L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t)$ 这里 q_i 、 \dot{q}_i 、 t 分别为广义坐标、广义速度和一维时间。利用 Euler - Lagrange 方程

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial L}{\partial q_i}$$

对 L 求全微分

$$dL = \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial t} dt = \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \sum_i \left[d \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i \right) - \dot{q}_i d \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \right] + \frac{\partial L}{\partial t} dt$$

现引入广义动量 p_i

$$\dot{p}_i = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial L}{\partial q_i}$$

则

$$dL = \sum_i \dot{p}_i dq_i + \sum_i d(p_i \dot{q}_i) - \sum_i \dot{q}_i dp_i + \frac{\partial L}{\partial t} dt$$

Hamiltonian 是广义坐标、广义动量和时间的函数 $H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$, 利用 Legendre 变换

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \sum_i p_i \dot{q}_i - L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t)$$

$$dH = \sum_i d(p_i \dot{q}_i) - dL = \sum_i \dot{q}_i dp_i - \sum_i \dot{p}_i dq_i - \frac{\partial L}{\partial t} dt$$

直接对 H 求全微分

$$dH = \sum_i \frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i + \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial H}{\partial t} dt$$

可得 *Hamilton* 正则运动方程

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

以及

$$\frac{\partial L}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial t}$$

注意：拉格朗日力学里广义坐标和广义速度是相互独立的，哈密顿力学里广义坐标和广义动量是相互独立的！

5.7 绝热表象和透热表象

第 6 章 讨论题

6.1 如何理解原子、分子上电子运动范围和能量的关系

运动范围可以考虑成以下两种情况，一是最概然分布位置，二是边界束缚。

首先考虑最概然分布位置，最概然分布的情况对应于波函数的收敛性质不依赖于边界条件，如氢原子中的轨道等，在这种情况下主量子数决定了轨道的最概然分布位置 $\langle r \rangle$ ，主量子数越大， $\langle r \rangle$ 越大， $\langle V \rangle$ 势能越大，考虑位力定理， $2\langle T \rangle = n\langle V \rangle$ ，这里取 $n = -1$ ，体系能量的均值 $\langle E \rangle = -\frac{1}{2}\langle V \rangle$ 越大。

其次考虑边界束缚，边界束缚的条件对应于波函数收敛性质与边界条件有关，如势箱，在这种情况下，电子的运动范围越广，能量越低。