量子化学笔记

Kajih Du

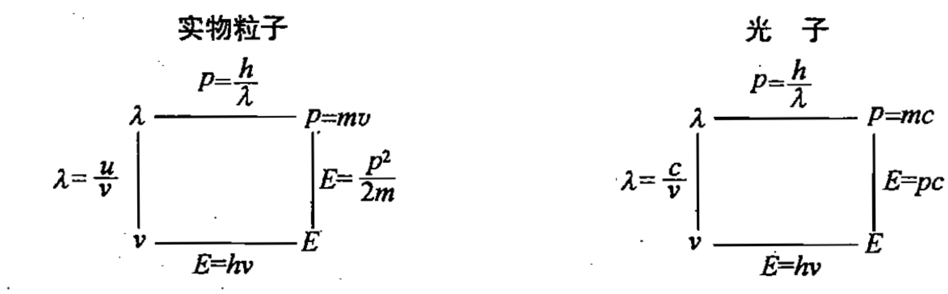
量子化学笔记

1 波粒二象性和不确定性原理

实物粒子存在波粒二象性，即

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

实物粒子和光子的区别



实物粒子群速度v是相速度u的两倍，而光子群速度等于相速度，均为c。（注意：**计算波长需要使用相速度，计算动量需要使用群速度！**）

对于实物粒子$p = h/\lambda, \lambda = u/\nu$，于是

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{u} = \frac{E}{u}$$
$$E = \frac{p^2}{2m} \implies p = \frac{p^2}{2mu} = \frac{pv}{2u} \implies v = 2u$$

位置-动量不确定性

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

能量-时间不确定性

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

如果是对易算符对应的物理量A, B，那么有

$$\Delta A \Delta B \geq 0$$

即对易算符的物理量可以同时测准。

由Schwarz不等式可以得出下列关系（后续会证明）

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2}\int \psi^*[\hat{A},\hat{B}]\psi \mathrm{d}\tau$$

上述两种不确定性关系均可由此式导出。

> **Example:** 原子光谱为何谱线有宽度?
>
> 根据不确定性原理，$\Delta E\Delta t \geq \hbar/2$，又$\Delta E = h\Delta\nu = hc\Delta\tilde{\nu}$，于是有$\Delta\tilde{\nu} \geq \frac{1}{4\pi c\Delta t}$，故谱线宽度不为0。

2 算符和量子力学公设

2.1 算符

算符是将一个函数转变为另一个函数的转换规则。U, W为两个函数集合，算符$\hat{L}: U \to W$，对$u \in U, w \in W$有

$$\hat{L}(u) = \hat{L}u = w$$

算符的乘积定义为

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{A}[\hat{B}f(x)]$$

通常$\hat{A}\hat{B}$与$\hat{B}\hat{A}$具有不同的效果。例如$\hat{D} = \mathrm{d}/\mathrm{d}x$，$\hat{x} = x$，于是

$$\hat{D}\hat{x}f(x) = \hat{D}(xf(x)) = f(x) + x\hat{D}f(x) \quad \hat{D}\hat{x} = 1 + \hat{x}\hat{D} \neq \hat{x}\hat{D}$$

2.2 Hermite算符

定义一：对于算符$\hat{A}$与品优函数ψ，满足以下关系即为Hermite算符

$$\int \psi^*\hat{A}\psi \mathrm{d}\tau = \int \psi(\hat{A}\psi)^* \mathrm{d}\tau$$

定义二：对于算符$\hat{A}$和品优函数f, g，满足以下关系即为Hermite算符

$$\int f^*\hat{A}g \mathrm{d}\tau = \int (\hat{A}f)^* g \mathrm{d}\tau$$

> 定义一和定义二是等价的。
>
> **Proof:**
>
> 先证明定义二 $\Longrightarrow$ 定义一，只需要令$f = g = \psi$即可。

> 再证明定义一 $\Longrightarrow$ 定义二，不妨设$\psi=f+cg$，其中c为任意复数常量。于是根据定义一，有
>
> $$\int(f+cg)^*\hat{A}(f+cg)\mathrm{d}\tau=\int[\hat{A}(f+cg)]^*(f+cg)\mathrm{d}\tau$$
>
> 展开得到
>
> $$\begin{aligned}LHS&=\int f^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau+c\int f^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau+c^*\int g^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau+c^*c\int g^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau\\RHS&=\int(\hat{A}f)^*f\mathrm{d}\tau+c\int\hat{(}Af)^*g\mathrm{d}\tau+c^*\int(\hat{A}g)^*f\mathrm{d}\tau+c^*c\int(\hat{A}g)^*g\mathrm{d}\tau\end{aligned}$$
>
> 根据定义一有
>
> $$\int f^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}f)^*f\mathrm{d}\tau\qquad\int g^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}g)^*g\mathrm{d}\tau$$
>
> 于是得到
>
> $$c\int f^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau+c^*\int g^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau=c\int(\hat{A}f)^*g\mathrm{d}\tau+c^*\int(\hat{A}g)^*f\mathrm{d}\tau$$
>
> 因为c是任意复数，不妨令$c=1$，此时有
>
> $$\int f^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau+\int g^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}f)^*g\mathrm{d}\tau+\int(\hat{A}g)^*f\mathrm{d}\tau\tag{1}$$
>
> 令$c=\mathrm{i}$，此时有
>
> $$\begin{aligned}&\mathrm{i}\int f^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau-\mathrm{i}\int g^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau=\mathrm{i}\int(\hat{A}f)^*g\mathrm{d}\tau-\mathrm{i}\int(\hat{A}g)^*f\mathrm{d}\tau\\\Longrightarrow&\int f^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau-\int g^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}f)^*g\mathrm{d}\tau-\int(\hat{A}g)^*f\mathrm{d}\tau\end{aligned}\tag{2}$$
>
> 联立(1)(2)，得到
>
> $$\int f^*\hat{A}g\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}f)^*g\mathrm{d}\tau\qquad\int g^*\hat{A}f\mathrm{d}\tau=\int(\hat{A}g)^*f\mathrm{d}\tau$$
>
> 即定义二。

对于两个不同的品优函数ψ_i,ψ_j，$\hat{A}$为Hermite算符，于是有

$$\int\psi_i^*\hat{A}\psi_j\mathrm{d}\tau=\int\psi_j(\hat{A}\psi_i)^*\mathrm{d}\tau$$

物理量A的**平均值**为

$$\langle A\rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A}\psi \mathrm{d}\tau}{\int \psi^*\psi \mathrm{d}\tau}$$

若波函数是归一化的，则

$$\langle A\rangle = \int \psi^* \hat{A}\psi \mathrm{d}\tau$$

性质：Hermite算符对应的物理量的**平均值与本征值一定为实数**。

> **Proof:**
>
> 对于Hermite算符$\hat{A}$
>
> $$(\hat{A}\psi)^* = \hat{A}^*\psi^* = a^*\psi^*$$
> $$\int \psi^*(\hat{A}\psi)\mathrm{d}\tau = a\int \psi^*\psi \mathrm{d}\tau$$
> $$\int \psi(\hat{A}\psi)^*\mathrm{d}\tau = a^*\int \psi^*\psi \mathrm{d}\tau$$
>
> 根据Hermite算符的性质，$\int \psi^*\hat{A}\psi \mathrm{d}\tau = \int \psi(\hat{A}\psi)^*\mathrm{d}\tau$，于是
>
> $$a\int \psi^*\psi \mathrm{d}\tau = a^*\int \psi^*\psi \mathrm{d}\tau$$
>
> 又积分不为零，于是得到$a^* = a$，即a为实数。
> 对于不同的特征值$a_i, a_j (a_i \neq a_j)$，对应的本征函数ψ_i, ψ_j满足正交性
>
> $$\int \psi_i^*\psi_j \mathrm{d}\tau = 0$$
>
> 因为有（注意之前已经证明Hermite算符$a_i^* = a_i$）
>
> $$(\hat{A}\psi_i)^* = a_i^*\psi_i^* = a_i\psi_i^*$$
> $$\int \psi_i^*\hat{A}\psi_j \mathrm{d}\tau = \int \psi_j(\hat{A}\psi_i)^*\mathrm{d}\tau$$
>
> 对于上式
>
> $$LHS = a_j\int \psi_i^*\psi_j \mathrm{d}\tau \quad RHS = a_i\int \psi_i^*\psi_j \mathrm{d}\tau$$
>
> 移项
>
> $$(a_j - a_i)\int \psi_i^*\psi_j \mathrm{d}\tau = 0$$
>
> 又$a_j - a_i \neq 0$，于是正交性得证

> $$\int \psi_i^* \psi_j \mathrm{d}\tau = 0$$

因此对于Hermite算符，存在正交归一的完备特征函数集合，使

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int \psi_i^* \psi_j \mathrm{d}\tau = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & ,i \neq j \\ 1 & ,i = j \end{cases}$$

其中δ_{ij}为**Kronecker函数**。

Hermite算符和与积的性质：

- Hermite算符和实常数的乘积仍然为Hermite算符。
- 两个对易的Hermite算符的乘积仍然为Hermite算符。
- 两个Hermite算符的和仍然是Hermite算符。

2.3 对易子

定义两个算符$\hat{A}, \hat{B}$的**对易子**

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

若两个算符的对易子为0，则运算过程中可交换。

> 对于上面的算符$\hat{D}, \hat{x}$，其对易子为
>
> $$[\hat{D}, \hat{x}] = \hat{D}\hat{x} - \hat{x}\hat{D} = (1 + \hat{x}\hat{D}) - \hat{x}\hat{D} = 1$$

两个可对易的算符具有相同的本征函数。

角动量算符之间的一些对易关系

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = \mathrm{i}\hbar\hat{M}_z$$
$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = 0 \qquad [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = 0 \qquad [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0$$

> **Example:** 若$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 1$，证明$\hat{F}\hat{G}^n - \hat{G}^n\hat{F} = n\hat{G}^{n-1}$
>
> 用数学归纳法证明。
> 当$n = 1$时，结论成立，假设当$n = k$时$\hat{F}\hat{G}^k - \hat{G}^k\hat{F} = k\hat{G}^{k-1}$，则当$n = k + 1$时
>
> $$\begin{aligned} \hat{F}\hat{G}^{k+1} - \hat{G}^{k+1}\hat{F} &= (\hat{F}\hat{G}^k)\hat{G} - \hat{G}^k(\hat{G}\hat{F}) \\ &= (k\hat{G}^{k-1} + \hat{G}^k\hat{F})\hat{G} - \hat{G}^k(\hat{G}\hat{F}) \\ &= k\hat{G}^k + \hat{G}^k(\hat{F}\hat{G}) - \hat{G}^k(\hat{G}\hat{F}) \end{aligned}$$
>
> 由$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 1$，于是有$\hat{F}\hat{G} = 1 + \hat{G}\hat{F}$，于是

$$
\begin{aligned}
\hat{F}\hat{G}^{k+1} - \hat{G}^{k+1}\hat{F} &= k\hat{G}^k + \hat{G}^k + \hat{G}^k(\hat{G}\hat{F}) - \hat{G}^k(\hat{G}\hat{F}) \\
&= (k+1)\hat{G}^k
\end{aligned}
$$

原命题得证。

对易子的一些性质：

$$
\begin{gathered}
[\hat{F}, \hat{G}] = -[\hat{G}, \hat{F}] \\
[\hat{F}, \hat{G} + \hat{M}] = [\hat{F}, \hat{G}] + [\hat{F}, \hat{M}] \\
[\hat{F}, \hat{G}\hat{M}] = \hat{G}[\hat{F}, \hat{M}] + [\hat{F}, \hat{G}]\hat{M} \\
[\hat{F}\hat{G}, \hat{M}] = \hat{F}[\hat{G}, \hat{M}] + [\hat{F}, \hat{M}]\hat{G} \\
[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 \qquad (\text{Jacobi恒等式})
\end{gathered}
$$

Proof:

$[\hat{F}\hat{G}, \hat{M}] = \hat{F}[\hat{G}, \hat{M}] + [\hat{F}, \hat{M}]\hat{G}$的证明：

$$
\begin{aligned}
[\hat{F}\hat{G}, \hat{M}] &= \hat{F}\hat{G}\hat{M} - \hat{M}\hat{F}\hat{G} \\
&= \hat{F}\hat{G}\hat{M} - \hat{F}\hat{M}\hat{G} + \hat{F}\hat{M}\hat{G} - \hat{M}\hat{F}\hat{G} \\
&= \hat{F}(\hat{G}\hat{M} - \hat{M}\hat{G}) + (\hat{F}\hat{M} - \hat{M}\hat{F})\hat{G} \\
&= \hat{F}[\hat{G}, \hat{M}] + [\hat{F}, \hat{M}]\hat{G}
\end{aligned}
$$

Jacobi恒等式的证明：

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

2.4 常见的算符

物理量	算符
位置x	$\hat{x} = x$
动量x轴分量p_x	$\hat{p}_x = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$
角动量z轴分量$M_z = xp_y - yp_x$	$\hat{M}_z = -\mathrm{i}\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})$
动能$T = p^2/2m$	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$
势能V	$\hat{V} = V$

物理量	算符
总能量E	$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ Hamilton算符：$\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}$
角动量M	$\hat{M}=\begin{vmatrix} \boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k} \\ \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix}$

2.5 Dirac记号

Dirac标记定义如下："$\langle\psi|$"称为左矢，"$|\psi\rangle$"称为右矢

对于两个函数间的乘积有

$$\int f_m^* f_n \mathrm{d}\tau = \langle f_m|f_n\rangle = (f_m, f_n) = \langle m|n\rangle$$

相当于将左矢投影到右矢。

对于有算符作用的乘积，定义为

$$\int f_m^* \hat{A} f_n \mathrm{d}\tau = \langle f_m|\hat{A}\,|f_n\rangle$$

如果函数不会混淆，可以用下标代替，即

$$\int f_m^* \hat{A} f_n \mathrm{d}\tau = \langle m|\hat{A}\,|n\rangle = A_{mn}$$

又函数积分的共轭等于函数共轭的积分，即$\left(\int f_m^* f_n \mathrm{d}\tau\right)^* = \int f_n^* f_m \mathrm{d}\tau$，于是

$$\langle m|n\rangle^* = \langle n|m\rangle$$

考虑到左矢部分取共轭，右矢部分不取共轭，对于线性算符$\hat{A}$有以下等式成立

$$\langle cf_m|\hat{A}\,|f_n\rangle = c^*\langle f_m|\hat{A}\,|f_n\rangle$$
$$\langle f_m|\hat{A}\,|cf_n\rangle = c\langle f_m|\hat{A}\,|f_n\rangle$$

对于Hermite算符，满足

$$\int \psi_m^* \hat{A}\psi_n \mathrm{d}\tau = \int \psi_n (\hat{A}\psi_m)^* \mathrm{d}\tau = \left(\int \psi_n^* \hat{A}\psi_m \mathrm{d}\tau\right)^*$$

用Dirac符号表记为

$$\langle\psi_m|\hat{A}\,|\psi_n\rangle = \langle\psi_n|\hat{A}|\psi_m\rangle^* = \langle\hat{A}\psi_m\,|\psi_n\rangle \quad \text{或} \quad \langle m|\hat{A}\,|n\rangle = \langle n|\hat{A}|m\rangle^*$$

或者

$$A_{mn} = A_{nm}^*$$

对于两个Hermite算符$\hat{A}, \hat{B}$，有

$$\begin{aligned}\langle\psi_m|\hat{A}\hat{B}|\psi_n\rangle = \left\langle\psi_m\middle|\hat{A}\middle|\hat{B}\psi_n\right\rangle = \left\langle\hat{B}\psi_n\middle|\hat{A}\middle|\psi_n\right\rangle^* = \left\langle\hat{B}\psi_n\middle|\hat{A}\psi_m\right\rangle^* \\ = \left\langle\hat{A}\psi_m\middle|\hat{B}\psi_n\right\rangle\end{aligned}$$

即

$$\langle\psi_m|\hat{A}\hat{B}|\psi_n\rangle = \left\langle\hat{A}\psi_m\middle|\hat{B}\psi_n\right\rangle$$

Dirac记号的矩阵表示

$$|\psi\rangle = \begin{bmatrix}\psi_1^* \\ \psi_2^* \\ \vdots \\ \psi_n^*\end{bmatrix} \langle\psi| = |\psi\rangle^* = [\psi_1 \quad \psi_2 \quad \cdots \quad \psi_n]$$

Dirac记号还有以下显然的性质

$$\begin{aligned}\langle a|b+c\rangle &= \langle a|b\rangle + \langle a|c\rangle \\ \langle a+b|c\rangle &= \langle a|c\rangle + \langle b|c\rangle \\ \langle a|\lambda b\rangle &= \lambda\langle a|b\rangle \\ \langle\lambda a|b\rangle &= \lambda^*\langle a|b\rangle\end{aligned}$$

一组波函数$\{\psi_i\}$的正交归一化条件可以表示为

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$$

2.6 量子力学基本假设

I. 微观体系的状态由关于时间和坐标的波函数$\Psi(q,t)$描述，波函数为品优函数。

品优函数的性质：单值、连续、平方可积。

波函数满足Schrödinger方程，其**对坐标的一阶导数连续**；波函数平方可积，因而其在空间绝对值的平方为有限值。

微观体系的每个**可测物理量对应线性Hermite算符**。

使用线性算符，是因为力学量一般具有加和性。

对任意品优函数ψ_i与常数c_i，对于**线性**算符$\hat{A}$，满足

$$\hat{A}\sum_{i=0}^{n} c_i\psi_i = \sum_{i=0}^{n} c_i\hat{A}\psi_i$$

II. 每个物理量对应一个Hermite算符。若物理量A的算符$\hat{A}$作用与某一状态函数ψ后等于某一常数乘以ψ，即

$$\hat{A}\psi = a\psi$$

那么物理量A具有确定的值a，即为算符$\hat{A}$的本征值，ψ为算符$\hat{A}$的本征函数。

III. 若$\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$为微观体系得可能状态，那么其线性组合$\psi$也是该体系的可能状态

$$\psi = \sum_i c_i\psi_i$$

如果$\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$为算符$\hat{A}$的本征态，且本征值分别为$a_i$，且$\psi$已归一化，那么物理量$A$的平均值为

$$\begin{aligned}\langle A\rangle = \frac{\displaystyle\int \psi^*\hat{A}\psi \mathrm{d}\tau}{\displaystyle\int \psi^*\psi \mathrm{d}\tau} = \int \psi^*\hat{A}\psi \mathrm{d}\tau = \int (\sum_i c_i^*\psi_i^*)\hat{A}(\sum_i c_i\psi_i)\mathrm{d}\tau \\ = \sum_i |c_i|^2 a_i\end{aligned}$$

如果ψ不是本征态，可以使用积分计算其平均值。

IV. Pauli原理：两个自旋相同的电子不能占据同一条轨道。

对自旋量子数为半整数的多粒子体系，它的完全波函数中交换任意两个粒子的全部坐标时，其完全波函数必须是反对称的。对自旋量子数为整数的多粒子体系，它的完全波函数中交换任意两个粒子的全部坐标时，其完全波函数必须是对称的。

全部坐标包括**空间坐标**和**自旋坐标**，完全波函数为**轨道波函数**和**自旋波函数**的乘积。

3 Schrödinger方程

电磁波的波函数可以表示为$\Psi(x,t)=\Psi_0\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x-\omega t\right)$，以复变函数表示，为

$$\Psi(x,t)=\Psi_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t)}$$

根据de Broglie假设，类比电磁波的波函数有

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

于是波函数可以表示为

$$\Psi(x,t)=\Psi_0\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(Et-p_x x)}$$

对于三维空间运动的粒子，波函数为

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\Psi_0\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(Et-\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})}$$

$\varPsi(\boldsymbol{r},t)$没有直接的物理意义，但其模的平方表示粒子在空间出现的概率密度

$$\rho(\boldsymbol{r},t)=|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2=\Psi(\boldsymbol{r},t)\Psi^*(\boldsymbol{r},t)$$

在体积元$\mathrm{d}V$发现粒子的概率

$$\mathrm{d}w=|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}V$$

将波函数对时间t求导，得到

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E\Psi(x,t)\quad\Longrightarrow\quad\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=E\Psi(x,t)$$

故定义**能量算符**（算符本征值为能量）

$$\hat{E}=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

将波函数对位置x求导，得到

$$\frac{\partial\varPsi(x,t)}{\partial x}=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p\varPsi(x,t)\quad\text{于是}\quad-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\varPsi(x,t)}{\partial x}=p_x\varPsi(x,t)$$

故定义**动量x方向分量算符**（算符本征值为动量）

$$\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

于是**动能算符**

$$\hat{T}=\frac{\hat{p}_x^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2}{2m}=\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

对位置x再次求导，有

$$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}=-\frac{p_x^2}{\hbar^2}\Psi(x,t)$$

对于自由粒子，没有势能，能量$E=\frac{p_x^2}{2m}$，于是得到**自由粒子的Schrödinger方程**

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}=E\Psi(x,t)=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$$

对于在势场$V(x,t)$的粒子，其Schrödinger方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}+V(x,t)\Psi(x,t)=E\Psi(x,t)=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$$

定义**Hamilton算符**为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x,t)$$

于是Schrödinger方程为

$$\hat{H}\Psi(x,t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$$

对于三维势场$U(\boldsymbol{r},t)$，Hamilton算符为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r},t)$$

> [注] Schrödinger方程无法被推导证明，**仅为假设**。

若势能函数V与时间无关，则为定态问题。此时用分离变量法求解Schrödinger方程。

$$\Psi(x,t)=\psi(x)T(t)$$
$$\text{又}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}+V(x)\Psi(x,t)=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$$

于是有

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}+V(x)\psi(x)\right]T(t)=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial T(t)}{\partial t}\cdot\psi(x)$$

即

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

等式右边与t无关，可视为一个常数E（类似于能量），于是有

$$\mathrm{i}\hbar\frac{1}{T(t)}\frac{\partial T(t)}{\partial t}=E$$

方程的解为（T_0为一个常数）

$$T(t)=T_0\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et}$$

同时也有方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\psi(x)=E\psi(x)$$

为**定态Schrödinger方程**，也即

$$\hat{H}\psi=E\psi$$

假设该方程的解为$\psi(x)$，则$\Psi(x,t)=\psi(x)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et}$.

定态Schrödinger方程一般用于基态的计算，含时Schrödinger方程一般用于激发态的计算。

4 势箱中的粒子

4.1 一维势箱

一维势箱的势能函数为$V(x)=\begin{cases}0 & ,0\le x\le a\\ \infty & ,\text{else}\end{cases}$

根据定态Schrödinger方程，在势阱内

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi_1(x)}{\mathrm{d}x^2}=E\psi_1(x)$$

可得

$$\psi_1(x)=C\sin(kx+\delta)\quad \text{其中}\ \ k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$$

在势阱外

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi_2(x)}{\mathrm{d}x^2}+\infty\cdot\psi_2(x)=E\psi_2(x)$$

又$\psi_2(x)$有界，故$\psi_2(x)=0$。

又有边界条件

$$\begin{cases}\psi_1(0)=\psi_2(0)=0\\ \psi_1(a)=\psi_2(a)=0\end{cases}$$

得到

$$\sin\delta=0,\sin(ka+\delta)=0$$

于是

$$\delta=0,ka=n\pi$$

得到粒子在一维势箱中的**能量**

$$\frac{2mE_n}{\hbar^2}a^2=n^2\pi^2\quad 即\quad E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}=\frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

零点能为

$$E_1=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}=\frac{h^2}{8ma^2}$$

由归一化条件

$$\int_0^a\psi^2(x)\mathrm{d}x=C^2\int_0^a\sin^2kx\mathrm{d}x=\frac{C^2}{k}\int_0^{n\pi}\sin^2t\mathrm{d}t=\frac{C^2}{k}\frac{n\pi}{2}=1$$

于是

$$C=\sqrt{\frac{2k}{n\pi}}=\sqrt{\frac{2}{a}}$$

于是一维无限深势阱的**波函数**为

$$\psi(x)\begin{cases}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) & ,0\le x\le a\\ 0 & ,\mathrm{else}\end{cases}$$

位置算符$\hat{x}=x$，于是粒子在箱中的平均位置为

$$\langle x\rangle=\langle\psi_n|\hat{x}\,|\psi_n\rangle=\frac{2}{a}\int_0^a\sin^2\frac{n\pi x}{a}\mathrm{d}x=\frac{x}{2}$$

4.2 三维势箱

三维势箱中的势场$V(x,y,z)=\begin{cases}0 & ,0<x<a,0<y<b,0<z<c\\ \infty & ,\text{else}\end{cases}$

定态Schrödinger方程为

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

假设方程具有变量分离的解

$$\psi(x,y,z)=f(x)g(y)h(z)$$

于是

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}&=g(y)h(z)\frac{\mathrm{d}^2f(x)}{\mathrm{d}x^2}\\ \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}&=f(x)h(z)\frac{\mathrm{d}^2g(y)}{\mathrm{d}y^2}\\ \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}&=f(x)g(y)\frac{\mathrm{d}^2g(z)}{\mathrm{d}z^2}\end{aligned}$$

代入Schrödinger方程，得到

$$\frac{\hbar^2}{2m}(f''gh+fg''h+fgh'')+Efgh=0$$

于是有

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{f''}{f}+\frac{g''}{g}+\frac{h''}{h})+E=0$$

令$E=E_x+E_y+E_z$，其中

$$E_x=\frac{\hbar^2f''}{2mf}\quad E_y=\frac{\hbar^2g''}{2mg}\quad E_z=\frac{\hbar^2h''}{2mh}$$

于是化为三个方程

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2f}{\mathrm{d}\,x^2}+\frac{2mE_x}{\hbar^2}f=0\\ \frac{\mathrm{d}^2g}{\mathrm{d}\,y^2}+\frac{2mE_y}{\hbar^2}g=0\\ \frac{\mathrm{d}^2h}{\mathrm{d}\,z^2}+\frac{2mE_z}{\hbar^2}h=0\end{aligned}$$

相当于三个一维势箱的方程，可以类似解得

$$f(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_x\pi x}{a}\quad E_x=\frac{n_x^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$
$$g(y)=\sqrt{\frac{2}{b}}\sin\frac{n_y\pi y}{b}\quad E_y=\frac{n_y^2\pi^2\hbar^2}{2mb^2}$$
$$h(z)=\sqrt{\frac{2}{c}}\sin\frac{n_z\pi z}{c}\quad E_z=\frac{n_z^2\pi^2\hbar^2}{2mc^2}$$

总能量

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

势箱内的**波函数**

$$\psi(x,y,z)=\sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\left(\frac{n_x\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{n_y\pi y}{b}\right)\sin\left(\frac{n_z\pi z}{c}\right)$$

5　一维谐振子

5.1　级数求解法

一维谐振子体系的势能为$V(x)=\frac{1}{2}kx^2$，于是 Schrödinger方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}\,\psi}{\mathrm{d}\,x}+\frac{1}{2}kx^2\psi=E\psi$$

即

$$\psi''-\frac{mkx^2}{\hbar^2}\psi+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi=0$$

又

$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

因此

$$\psi''-\frac{4\pi^2m^2\nu^2x^2}{\hbar^2}\psi+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi=0$$

令$\alpha=2\pi m\nu/\hbar,\lambda=2mE/\hbar^2$，于是

$$\psi''-\alpha^2x^2\psi+\lambda\psi=0$$

设$\psi(x)=f(x)\mathrm{e}^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$，于是化为

$$\mathrm{e}^{-\alpha x^2/2}(f''-2\alpha f'-\alpha f+\lambda f)=0$$

即

$$f'' - 2\alpha x f' - \alpha f + \lambda f = 0$$

假设$f(x)$具有幂级数形式

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n x^n$$

$$f'(x) = \sum_{n=0}^{\infty} n C_n x^{n-1} \qquad f''(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)(n+2) C_{n+2} x^n$$

于是

$$\sum_{n=0}^{\infty} [(n+1)(n+2)C_{n+2} - 2\alpha n C_n + (\lambda - \alpha) C_n] x^n = 0$$

因此

$$(n+1)(n+2)C_{n+2} = (2\alpha n - \lambda + \alpha) C_n$$
$$\frac{C_{n+2}}{C_n} = \frac{(2n+1)\alpha - \lambda}{(n+1)(n+2)}$$

令$C_0 = 0, C_1 \neq 0$，得到特解$f_1(x)$；令$C_1 = 0, C_0 \neq 0$，得到特解$f_0(x)$

$$f_0(x) = \sum_{l=0}^{\infty} C_{2l} x^{2l}$$
$$f_1(x) = \sum_{l=0}^{\infty} C_{2l+1} x^{2l+1}$$

波函数为

$$\psi(x) = \left[A \sum_{l=0}^{\infty} C_{2l} x^{2l} + B \sum_{l=0}^{\infty} C_{2l+1} x^{2l+1} \right] \mathrm{e}^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$$

当$n \to \infty$，有

$$\frac{C_{n+2}}{C_n} = \frac{(2n+1)\alpha - \lambda}{(n+1)(n+2)} \to \frac{2\alpha}{n}$$

得到的多项式级数的增长趋势与$\mathrm{e}^{\frac{\alpha}{2}x^2}$接近。考虑$\psi(x)$应在$|x| \to \infty$时波函数的极限为0，只有多项式次数有限时$\psi(x)$收敛至0。因此多项式应该在某一项截断，需要满足

$$\frac{C_{n+2}}{C_n} = \frac{(2n+1)\alpha - \lambda}{(n+1)(n+2)} = 0$$

此时多项式只有有限项，于是可以得到谐振子的能量

$$
\begin{aligned}
&(2n+1)\alpha = \lambda \\
\implies &(2n+1)\cdot\frac{2\pi m\nu}{\hbar} = \frac{2mE}{\hbar^2} \\
\implies &E = (n+\frac{1}{2})h\nu \qquad (n = 0, 1, 2, \cdots)
\end{aligned}
$$

粒子的平均位置

$$
\begin{aligned}
\langle x\rangle = \langle\psi_v|\hat{x}\,|\psi_v\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\psi_v^* x\psi_v \mathrm{d}x &= N_v^2\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha x^2}x\left(\sum_{n=0}^{v}C_n x^n\right)^2\mathrm{d}x \\
&= 0 \qquad (\text{odd function})
\end{aligned}
$$

5.2 升降算符求解法

升降算符定义为

$$
\begin{aligned}
\hat{A}_+ &= \frac{1}{\sqrt{2m}}(\hat{p}_x + 2\pi\mathrm{i}m\nu\hat{x}) \\
\hat{A}_- &= \frac{1}{\sqrt{2m}}(\hat{p}_x - 2\pi\mathrm{i}m\nu\hat{x})
\end{aligned}
$$

Hamilton算符为

$$
\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + 2\pi^2\nu^2 m\hat{x}^2
$$

又有

$$
\begin{aligned}
\hat{A}_+\hat{A}_- &= \frac{1}{2m}(\hat{p}_x + 2\pi\mathrm{i}m\nu\hat{x})(\hat{p}_x - 2\pi\mathrm{i}m\nu\hat{x}) \\
&= \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + 2m\pi\nu\mathrm{i}(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}) + 4\pi^2m^2\nu^2\hat{x}^2) \\
&= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \mathrm{i}\pi\nu[\hat{x},\hat{p}_x] + 2\pi^2\nu^2m\hat{x}^2 \\
&= \hat{H} + \mathrm{i}\pi\nu(\mathrm{i}\hbar) \\
&= \hat{H} - \frac{1}{2}h\nu \\
\hat{A}_-\hat{A}_+ &= \frac{1}{2m}(\hat{p}_x - 2\pi\mathrm{i}m\nu\hat{x})(\hat{p}_x + 2\pi\mathrm{i}m\nu\hat{x}) \\
&= \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 - 2m\pi\nu\mathrm{i}(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}) + 4\pi^2m^2\nu^2\hat{x}^2) \\
&= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} - \mathrm{i}\pi\nu[\hat{x},\hat{p}_x] + 2\pi^2\nu^2m\hat{x}^2 \\
&= \hat{H} - \mathrm{i}\pi\nu(\mathrm{i}\hbar) \\
&= \hat{H} + \frac{1}{2}h\nu
\end{aligned}
$$

于是

$$[\hat{A}_+, \hat{A}_-] = -h\nu$$

又

$$\begin{aligned}
[\hat{H}, \hat{A}_\pm] &= [\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + 2\pi^2\nu^2 m\hat{x}^2, \frac{1}{\sqrt{2m}}(\hat{p}_x \pm 2\pi\mathrm{i}m\nu\hat{x})] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2m}}\left([\frac{\hat{p}_x^2}{2m}, (\hat{p}_x \pm 2\pi\mathrm{i}m\nu\hat{x})] + [2\pi^2\nu^2 m\hat{x}^2, (\hat{p}_x \pm 2\pi\mathrm{i}m\nu\hat{x})]\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2m}}\left([\frac{\hat{p}_x^2}{2m}, \pm 2\pi\mathrm{i}m\nu\hat{x}] + [2\pi^2\nu^2 m\hat{x}^2, \hat{p}_x]\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2m}}(\pm\mathrm{i}\pi\nu[\hat{p}_x^2, \hat{x}] + 2\pi^2\nu^2 m[\hat{x}^2, \hat{p}_x])
\end{aligned}$$

又根据对易的关系

$$\begin{aligned}
[\hat{p}_x^2, \hat{x}] = \hat{p}_x[\hat{p}_x, \hat{x}] + [\hat{p}_x, \hat{x}]\hat{p}_x = -2\mathrm{i}\hbar\hat{p}_x \\
[\hat{x}^2, \hat{p}_x] = \hat{x}[\hat{x}, \hat{p}_x] + [\hat{x}, \hat{p}_x]\hat{x} = 2\mathrm{i}\hbar\hat{x}
\end{aligned}$$

于是

$$\begin{aligned}
[\hat{H}, \hat{A}_\pm] &= \frac{1}{\sqrt{2m}}(\pm 2\pi\nu\hbar\hat{p}_x + 4\pi^2\mathrm{i}\hbar\nu^2 m\hat{x}) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2m}}(\pm h\nu\hat{p}_x^2 + 2\pi\mathrm{i}h\nu^2 m\hat{x}) \\
&= \frac{h\nu}{\sqrt{2m}}(\pm\hat{p}_x^2 + 2\pi\mathrm{i}m\nu\hat{x}) \\
&= \pm\frac{h\nu}{\sqrt{2m}}(\hat{p}_x^2 \pm 2\pi\mathrm{i}m\nu\hat{x}) \\
&= \pm h\nu\hat{A}_\pm
\end{aligned}$$

根据对易的关系可知

$$\begin{aligned}
\hat{H}\hat{A}_+ = \hat{A}_+\hat{H} + h\nu\hat{A}_+ = \hat{A}_+(\hat{H} + h\nu) \\
\hat{H}\hat{A}_- = \hat{A}_-\hat{H} - h\nu\hat{A}_- = \hat{A}_-(\hat{H} - h\nu)
\end{aligned}$$

对于Hamilton算符，其本征值为能量，即

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

作用升降算符得到

$$\begin{aligned}
\hat{H}\hat{A}_+\psi = \hat{A}_+(\hat{H} + h\nu)\psi = \hat{A}_+(E + h\nu)\psi = (E + h\nu)(\hat{A}_+\psi) \\
\hat{H}\hat{A}_-\psi = \hat{A}_-(\hat{H} - h\nu)\psi = \hat{A}_-(E - h\nu)\psi = (E - h\nu)(\hat{A}_-\psi)
\end{aligned}$$

也即$\hat{A}_+\psi$和$\hat{A}_-\psi$仍然是$\hat{H}$的本征函数，对应的能量本征值分别比原来高$h\nu$和低$h\nu$。

假设能量最低的波函数为$\psi_{\min}$，于是对其使用降算符后再使用Hamilton算符

$$\hat{H}\hat{A}_{-}\psi_{\min}=(E_{\min}-h\nu)(\hat{A}_{-}\psi_{\min})$$

此时本征值为$E_{\min}-h\nu$，与最小的能量本征值$E_{\min}$矛盾，为避免矛盾，应使

$$\hat{A}_{-}\psi_{\min}=0$$

再对$\hat{A}_{-}\psi_{\min}$作用升算符，有

$$\hat{A}_{+}\hat{A}_{-}\psi_{\min}=\hat{A}_{+}0=0$$

又根据$\hat{A}_{+}\hat{A}_{-}=\hat{H}-\frac{1}{2}h\nu$

$$\hat{A}_{+}\hat{A}_{-}\psi=(\hat{H}-\frac{1}{2}h\nu)\psi_{\min}=(E_{\min}-\frac{1}{2}h\nu)\psi_{\min}=0$$

于是最小能量

$$E_{\min}=\frac{1}{2}h\nu$$

其余能级的能量可作用n次升算符获得，即

$$\hat{H}\hat{A}_{+}^{n}\psi_{\min}=(E_{\min}+nh\nu)\hat{A}_{+}^{n}\psi_{\min}=(\frac{1}{2}h\nu+nh\nu)\hat{A}_{+}^{n}\psi_{\min}$$

即谐振子的能级为

$$E=(n+\frac{1}{2})h\nu\qquad(n=0,1,2,\cdots)$$

6 角动量

6.1 多种物理量的同时测量

物理量的测量值：体系的一次测量对应算符的所有本征值之一。

1. 态函数为本征函数，则测量值有确定值
2. 态函数不是本征函数，则测量值为本征函数中的一个

两个物理量同时测定，需要ψ同时为算符$\hat{A},\hat{B}$的本征函数，需要有$[\hat{A},\hat{B}]=0$.
对于多个物理量的同时测定，需要保证各物理量对应的算符两两对易。

测量值与平均值的偏差定义为

$$\Delta A=A_i-\langle A\rangle$$

因而测量值的方差

$$\begin{aligned}(\Delta A)^2 = \sigma_A^2 &= \int \psi^*(\hat{A}-\langle A\rangle)^2\psi\mathrm{d}\tau = \int \psi^*(\hat{A}^2-\langle A\rangle\hat{A}+\langle A\rangle^2)\psi\mathrm{d}\tau \\ &= \int \psi^*\hat{A}^2\psi\mathrm{d}\tau - 2\langle A\rangle\int\psi^*\hat{A}\psi\mathrm{d}\tau + \langle A\rangle^2\int\psi^*\psi\mathrm{d}\tau \\ &= \langle A^2\rangle - 2\langle A\rangle^2 + \langle A\rangle^2 \\ &= \langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2\end{aligned}$$

若ψ为算符$\hat{A}$的本征函数，即$\hat{A}\psi = a\psi$，于是有

$$\begin{gathered}\langle A^2\rangle = \langle\psi|\hat{A}^2|\psi\rangle = a^2 \\ \langle A\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = a \\ (\Delta A)^2 = \langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2 = 0\end{gathered}$$

此时物理量可以准确测量。

如果$[\hat{A},\hat{B}]=0$，则**存在**ψ可以同时为$\hat{A},\hat{B}$的本征函数，此时有$\Delta A = \Delta B = 0$，两个物理量可以同时测量。

推广：要有一完备函数集同时为几个算符的本征函数，则**每个算符都必须与其他算符两两对易**。

测不准关系式：

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

> **Proof:**
>
> Schwarz不等式为
>
> $$|\langle x|y\rangle|^2 \leq |\langle x|x\rangle||\langle y|y\rangle|$$
>
> 两个物理量的方差为
>
> $$\begin{gathered}(\Delta A)^2 = \left\langle\psi\middle|(\hat{A}-\langle A\rangle)^2\psi\right\rangle = \left\langle(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\middle|(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\right\rangle \\ (\Delta B)^2 = \left\langle\psi\middle|(\hat{B}-\langle B\rangle)^2\psi\right\rangle = \left\langle(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\middle|(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\right\rangle\end{gathered}$$
>
> 令$\psi_1 = (\hat{A}-\langle A\rangle)\psi, \psi_2 = (\hat{B}-\langle B\rangle)\psi$，于是
>
> $$\begin{gathered}(\Delta A)^2(\Delta B)^2 = \langle\psi_1|\psi_1\rangle\langle\psi_2|\psi_2\rangle \geq \langle\psi_1|\psi_2\rangle^2 \\ \Delta A\Delta B \geq \langle\psi_1|\psi_2\rangle\end{gathered}$$
>
> 注意到对于复数$z = a+b\mathrm{i}$，有以下不等式成立
>
> $$|z| = |a+b\mathrm{i}| \geq |b\mathrm{i}| = \frac{1}{2}|2b\mathrm{i}| = \frac{1}{2}|z-z^*|$$

> 于是
>
> $$\begin{aligned}\langle\psi_1|\psi_2\rangle \geq \mathrm{Im}(\langle\psi_1|\psi_2\rangle)\\ &= \frac{1}{2}\left|\left\langle(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\middle|(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\right\rangle - \left\langle(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\middle|(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\right\rangle^*\right|\\ &= \frac{1}{2}\left|\left\langle(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\middle|(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\right\rangle - \left\langle(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\middle|(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\right\rangle\right|\\ &= \frac{1}{2}\left|\left\langle\hat{A}\psi\middle|(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\right\rangle - \langle A\rangle\left\langle\psi\middle|(\hat{B}-\langle B\rangle)\psi\right\rangle\right.\\ &\left.- \left\langle\hat{B}\psi\middle|(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\right\rangle + \langle B\rangle\left\langle\psi\middle|(\hat{A}-\langle A\rangle)\psi\right\rangle\right|\\ &= \frac{1}{2}\left|\left\langle\hat{A}\psi\middle|\hat{B}\psi\right\rangle - \left\langle\hat{B}\psi\middle|\hat{A}\psi\right\rangle\right|\\ &= \frac{1}{2}\left|\langle\psi|\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle - \langle\psi|\hat{B}\hat{A}|\psi\rangle\right|\\ &= \frac{1}{2}\left|\langle\psi|[\hat{A},\hat{B}]|\psi\rangle\right|\end{aligned}$$
>
> 即**Heisenberg测不准关系式**。

6.2 单粒子体系角动量

角动量在物理中定义为

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

其中$\boldsymbol{r} = (x, y, z); \boldsymbol{p} = (p_x, p_y, p_z)$.

于是角动量各分量为

$$\begin{cases}L_x = yp_z - zp_y\\ L_y = zp_x - xp_z\\ L_z = xp_y - yp_x\end{cases}$$

对应的算符即

$$\begin{cases}\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y\\ \hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z\\ \hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x\end{cases}$$

角动量算符间的对易关系

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \mathrm{i}\hbar\hat{L}_z \qquad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = \mathrm{i}\hbar\hat{L}_x \qquad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = \mathrm{i}\hbar\hat{L}_y$$

角动量平方算符$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$，有对易关系

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_q] = 0 \qquad (q = x, y, z)$$

即角动量平方算符和其任意分量算符均对易。

经典力学中，当角动量守恒时，其三个分量各自都有确定值。而量子力学中，当角动量守恒时，只有其大小和分量之一是可确定的。

6.2.1 $\hat{L}_z$的本征函数和本征值

为了方便处理，进行球坐标变换

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$

球坐标系下的Laplace算符为

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

在球坐标下角动量的算符表示为

$$\hat{L}_x = \mathrm{i}\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}\cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\hat{L}_y = -\mathrm{i}\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\hat{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2})$$

于是Laplace算符改写为

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\hbar^2}\hat{L}^2$$

考虑到$\hat{L}^2$和$\hat{L}_z$对易，假设其共同的本征函数为$Y(\theta,\phi)$，又$\hat{L}_z$不显含θ，考虑进行分离变量$Y(\theta,\phi) = S(\theta)T(\phi)$，根据$\hat{L}_z$的特征方程

$$\hat{L}_zY(\theta,\phi) = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\phi} = bY(\theta,\phi)$$

进而

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\phi} = bY(\theta,\phi)$$

$$\Longrightarrow\ -\mathrm{i}\hbar S(\theta)\frac{\mathrm{d}\,T(\phi)}{\mathrm{d}\,\phi} = bS(\theta)T(\phi)$$

$$\Longrightarrow\ \frac{\mathrm{d}T(\phi)}{T(\phi)} = \frac{\mathrm{i}b}{\hbar}\mathrm{d}\phi$$

解得

$$T(\phi) = A\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}b\phi}{\hbar}}$$

考虑到波函数需要满足单值的条件，有

$$\begin{gathered} T(\phi + 2\pi) = T(\phi) \\ \implies \mathrm{e}^{\frac{2\pi b\mathrm{i}}{\hbar}} = 1 \end{gathered}$$

于是本征值b需要满足

$$\frac{2\pi b}{\hbar} = 2m\pi \implies b = m\hbar$$

其中m为整数。

进而

$$T(\phi) = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}$$

归一化参数为

$$\int_0^{2\pi} T^*(\phi)T(\phi)\mathrm{d}\phi = A^2 \cdot (2\pi) = 1 \implies A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

于是

$$T(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}$$

6.2.2 $\hat{L}^2$的本征函数和本征值

本征方程为

$$-\hbar^2(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2})\left(S(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}\right) = c\left(S(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}\right)$$

化简得

$$\frac{\mathrm{d}^2 S}{\mathrm{d}\,\theta^2} + \cot\theta\frac{\mathrm{d}\,S}{\mathrm{d}\,\theta} - \frac{m^2}{\sin^2\theta}S = -\frac{c}{\hbar^2}S$$

令$w = \cos\theta, S(\theta) = G(w)$，于是

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}\,S}{\mathrm{d}\,\theta} &= \frac{\mathrm{d}\,G}{\mathrm{d}\,w}\frac{\mathrm{d}\,w}{\mathrm{d}\,\theta} = -\sin\theta\frac{\mathrm{d}\,G}{\mathrm{d}\,w} = -(1-w^2)^{\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{d}\,G}{\mathrm{d}\,w} \\
\frac{\mathrm{d}^2 S}{\mathrm{d}\,\theta^2} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,w}(\frac{\mathrm{d}\,S}{\mathrm{d}\,\theta})\frac{\mathrm{d}\,w}{\mathrm{d}\,\theta} = -\sin\theta\left[w(1-w^2)^{-\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{d}\,G}{\mathrm{d}\,w} - (1-w^2)^{\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{d}^2 G}{\mathrm{d}\,w^2}\right] \\
&= -(1-w^2)^{\frac{1}{2}}\left[w(1-w^2)^{-\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{d}\,G}{\mathrm{d}\,w} - (1-w^2)^{\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{d}^2 G}{\mathrm{d}\,w^2}\right] \\
&= (1-w^2)\frac{\mathrm{d}^2 G}{\mathrm{d}\,w^2} - w\frac{\mathrm{d}\,G}{\mathrm{d}\,w}
\end{aligned}$$

于是原方程可以化简为

$$(1-w^2)G'' - wG' + \left(\frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-w^2}\right)G = 0$$

$m=0$时, 该式为Legendre方程. $m \neq 0$时，该式为联属Legendre方程。

采用幂级数求解，令

$$G(w) = (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}}H(w) = (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}}\sum_{n=0}^{\infty} a_n w^n$$

于是方程化为

$$(1-w^2)H'' - (2\,|m|+1)wH' + (c\hbar^{-2} - |m|(|m|+1))H = 0$$

于是

$$\sum_{j=0}^{\infty}\left[(j+2)(j+1)a_{j+2} + (-j^2 - j - 2\,|m|j + c\hbar^{-2} - |m|^2 - |m|)a_j\right]w^j = 0$$

进而

$$\frac{a_{j+2}}{a_j} = \frac{(j+|m|)(j+|m|+1) - c\hbar^{-2}}{(j+1)(j+2)}$$

为了使级数收敛，必须在某一项截断，于是

$$(j+|m|)(j+|m|+1) - c\hbar^{-2} = 0$$

令$l = j + |m|$，于是$|m| < l$，进而本征值

$$c = l(l+1)\hbar^2$$

6.3 角动量的升降算符

升算符$\hat{M}_+$和降算符$\hat{M}_-$定义为

$$\hat{M}_+ = \hat{M}_x + \mathrm{i}\hat{M}_y$$
$$\hat{M}_- = \hat{M}_x - \mathrm{i}\hat{M}_y$$

注意：升降算符不是Hermite算符！

根据对易关系，易知

$$[\hat{M}_\pm, \hat{M}^2] = 0$$

另外有

$$\begin{aligned}
\hat{M}_+\hat{M}_- &= (\hat{M}_x + \mathrm{i}\hat{M}_y)(\hat{M}_x - \mathrm{i}\hat{M}_y) \\
&= \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 - \mathrm{i}[\hat{M}_x, \hat{M}_y] \\
&= \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 + \hbar\hat{M}_z \\
\hat{M}_-\hat{M}_+ &= (\hat{M}_x - \mathrm{i}\hat{M}_y)(\hat{M}_x + \mathrm{i}\hat{M}_y) \\
&= \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \mathrm{i}[\hat{M}_x, \hat{M}_y] \\
&= \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar\hat{M}_z \\
[\hat{M}_+, \hat{M}_-] &= 2\hbar\hat{M}_z \\
[\hat{M}_z, \hat{M}_+] &= [\hat{M}_z, \hat{M}_x] + \mathrm{i}[\hat{M}_z, \hat{M}_y] \\
&= i\hbar\hat{M}_y + \hbar\hat{M}_x \\
&= \hbar\hat{M}_+ \\
[\hat{M}_z, \hat{M}_-] &= [\hat{M}_z, \hat{M}_x] - \mathrm{i}[\hat{M}_z, \hat{M}_y] \\
&= i\hbar\hat{M}_y - \hbar\hat{M}_x \\
&= -\hbar\hat{M}_-
\end{aligned}$$

于是就有

$$\hat{M}_+\hat{M}_z = \hat{M}_z\hat{M}_+ - \hbar\hat{M}_+ = (\hat{M}_z - \hbar)\hat{M}_+$$
$$\hat{M}_-\hat{M}_z = \hat{M}_z\hat{M}_- + \hbar\hat{M}_- = (\hat{M}_z + \hbar)\hat{M}_-$$

假设Y同时是$\hat{M}^2$和$\hat{M}_z$的本征函数，满足

$$\hat{M}^2 Y = cY \qquad \hat{M}_z Y = bY$$

使用升算符作用

$$\hat{M}^2(\hat{M}_+Y) = \hat{M}_+\hat{M}^2 Y = c(\hat{M}_+Y)$$
$$\hat{M}_z(\hat{M}_+Y) = \hat{M}_+(\hat{M}_z + \hbar)Y = (b + \hbar)(\hat{M}_+Y)$$

可以发现，$\hat{M}_+Y$仍然是$\hat{M}^2$本征值为c的本征函数，但是$\hat{M}_z$本征值为$b+\hbar$的本征函数（本征值增加$\hbar$）。（注意：Y一般不是$\hat{M}_+$的本征函数，$\hat{M}_+Y$通常和Y形式上不一样）

类似可以得到以下结论

$$\hat{M}^2(\hat{M}_\pm^kY)=c(\hat{M}_\pm^kY)$$
$$\hat{M}_z(\hat{M}_\pm^kY)=(b\pm k\hbar)(\hat{M}_\pm^kY)$$

但是$\hat{M}_z$的本征值存在一个最大值和最小值，假设$Y_{\max}$是$\hat{M}_z$对应最大特征值的波函数，再作用一次升算符有

$$\hat{M}_z(\hat{M}_+Y_{\max})=(b_{\max}+\hbar)(\hat{M}_+Y_{\max})$$

此时本征值为$b_{\max}+\hbar>b_{\max}$，与$b_{\max}$是最大本征值矛盾，因此为了消除矛盾，只有$\hat{M}_+Y_{\max}=0$。

对降算符也同理，于是

$$\hat{M}_+Y_{\max}=0 \qquad \hat{M}_-Y_{\min}=0$$

$\hat{M}_z$的本征值的范围由以下关系决定，记$Y_k=\hat{M}_\pm Y$，其中$\hat{M}_zY=bY$

$$(\hat{M}_x^2+\hat{M}_y^2)Y_k=(\hat{M}^2-\hat{M}_z^2)Y_k=(c-b_k^2)Y_k$$
$$b_k=b\pm k\hbar$$

由于角动量平方和为正数，需要有

$$c-b_k^2\geq 0$$

于是

$$|b_k|\leq\sqrt{c}$$

即$\hat{M}_z$的本征值存在上下界。

再考虑$\hat{M}^2$的本征值c的取值，已知$\hat{M}_+Y_{\max}=0$，于是

$$\hat{M}_-\hat{M}_+Y_{\max}=(\hat{M}^2-\hat{M}_z^2-\hbar M_z)Y_{\max}=0$$
$$\implies c-b_{\max}^2-\hbar b_{\max}=0$$

同理对$\hat{M}_-Y_{\min}=0$，有

$$\hat{M}_+\hat{M}_-Y_{\min}=(\hat{M}^2-\hat{M}_z^2+\hbar\hat{M}_z)Y_{\min}=0$$
$$\implies c-b_{\min}^2+\hbar b_{\min}=0$$

联立得到

$$b_{\max}^2 + b_{\max} = b_{\min}^2 - b_{\min}$$

解得$b_{\max} = -b_{\min}$或$b_{\max} = b_{\min} - \hbar$（舍去）.

又$\hat{M}_z$的本征值$b_k = b \pm k\hbar$，于是$b_{\max} - b_{\min} = n\hbar$，进而$2b_{\max} = n\hbar$.

$$b_{\max} = -b_{\min} = \frac{1}{2}n\hbar \begin{cases} n/2\text{整数} & ,n\text{为偶数} \\ n/2\text{半整数} & ,n\text{为奇数} \end{cases}$$

整数倍$\hbar$的角动量对应于轨道运动，半整数倍$\hbar$的角动量对应于自旋运动。

7 单电子原子

单电子原子的电子势能为

$$V = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

动能为

$$T = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu}$$

其中折合质量为

$$\mu = \frac{m_\mathrm{e} m_\mathrm{n}}{m_\mathrm{e} + m_\mathrm{n}}$$

考虑**Born-Oppenheimer近似（绝热近似）**，研究电子运动，核可近似不动。

于是**单电子原子的Schrödinger方程**

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\psi = E\psi$$

坐标变换，在球坐标系下解方程

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$

球坐标系下的Laplace算符为

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

于是方程变为

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi$$
$$+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=0$$

采用分离变量法，令

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

两边同乘$r^2\sin^2\theta/\psi$，移项化简得到

$$\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}=-\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)-\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)$$
$$-\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)r^2\sin^2\theta$$

于是令两边等于一个常数$-m^2$。

7.1 Φ方程

$$\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}=-m^2$$

容易解得

$$\Phi_m(\phi)=A\mathrm{e}^{im\phi}$$

考虑坐标φ的周期性，需要满足

$$\Phi_m(0)=\Phi_m(2\pi)$$

于是

$$\mathrm{e}^{2\pi mi}=1$$

即m为整数。

由归一化条件

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

于是Φ方程的解为

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

此复数解难以绘制图像，可以考虑其线性组合

$$\varPhi_{\pm m}^{\cos} = C(\varPhi_m + \varPhi_{-m}) = \frac{2C}{\sqrt{2\pi}}\cos m\phi$$
$$\varPhi_{\pm m}^{\sin} = D(\varPhi_m - \varPhi_{-m}) = \frac{2Di}{\sqrt{2\pi}}\sin m\phi$$

由归一化条件得到$C = 1/\sqrt{2}, D = -i/\sqrt{2}$，于是

$$\varPhi_{\pm m}^{\cos} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos m\phi$$
$$\varPhi_{\pm m}^{\sin} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin m\phi$$

7.2 $\varTheta$方程

$$-m^2 = -\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) - \frac{\sin\theta}{\varTheta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\varTheta}{\partial\theta}\right)$$
$$-\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)r^2\sin^2\theta$$

两边同除$\sin^2\theta$，移项得到

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)r^2$$
$$= -\frac{1}{\varTheta\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\varTheta}{\partial\theta}\right) + \frac{m^2}{\sin^2\theta}$$

令两端等于常数$l(l+1)$，得到

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\varTheta}{\partial\theta}\right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\varTheta = 0$$

利用连带Legendre方程式求解，记$P_l^m(x)$为m阶连带Legendre函数，则$\varTheta$方程的解为

$$\varTheta_{l,m} = CP_l^{|m|}(\cos\theta)$$
$$C = \sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}$$
$$P_l^{|m|}(\cos\theta) = \frac{(1-\cos^2\theta)^{|m|/2}}{2^l\cdot l!}\frac{\mathrm{d}^{l+|m|}}{\mathrm{d}(\cos\theta)^{l+|m|}}(\cos^2\theta - 1)^l$$

$\varTheta$方程限制了m的取值范围：$|m| \le l$

7.3 R方程

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=l(l+1)$$

利用连带Leguerre多项式求解，得

$$R_{n,l}(\rho)=\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3}}\cdot \mathrm{e}^{-\rho/2}\rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho)$$
$$\rho=\frac{2Zr}{na_0}\quad L_{n+1}^{2l+1}(\rho)=\frac{\mathrm{d}^{2l+1}}{\mathrm{d}\rho^{2l+1}}\left[e^{\rho}\frac{\mathrm{d}^{n+1}}{\mathrm{d}\rho^{n+1}}(\mathrm{e}^{-\rho}\rho^{n+l})\right]$$

R方程限制了l的取值范围：$l<n$

7.4 量子数

7.4.1 主量子数n

在**单电子原子**中，决定体系能量的高低。

意义:

1. 与电子能量有关，对于单电子原子，电子能量只取决于n。（多电子原子取决于n,l）
2. 不同的n值，对应于不同的电子壳层。

能级公式:

$$E=-\frac{Z^2}{n^2}\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^2}=-\frac{13.6Z^2}{n^2}(\mathrm{eV})$$

virial定理势能服从r^n规律的体系，满足

$$2\langle T\rangle=n\langle V\rangle$$

> 推导过程:
>
> 定义一个物理量$G_i=\boldsymbol{p}_i\cdot\boldsymbol{r}_i$，将体系中所有质点的此物理量加和
>
> $$G=\sum_i G_i=\sum_i \boldsymbol{p}_i\cdot\boldsymbol{r}_i$$
>
> 两边对时间t求一阶导数，于是有

> $$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}=\sum_i\dot{\boldsymbol{p}}_i\cdot\boldsymbol{r}_i+\sum_i\boldsymbol{p}_i\cdot\dot{\boldsymbol{r}}_i$$
>
> 考虑到$\dot{\boldsymbol{p}}_i=\boldsymbol{F}_i$（Newton第二定律），$\dot{\boldsymbol{r}}_i=\boldsymbol{v}_i$，于是
>
> $$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}=\sum_i\boldsymbol{F}_i\cdot\boldsymbol{r}_i+\sum_i\boldsymbol{p}_i\cdot\boldsymbol{v}_i$$
>
> 又因为动能和动量的关系$\boldsymbol{p}_i\cdot\boldsymbol{v}_i=2T_i$，于是
>
> $$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}=\sum_i\boldsymbol{F}_i\cdot\boldsymbol{r}_i+2\sum_i T_i$$
>
> 记质点系总动能$T=\sum_i T_i$，故
>
> $$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}=2T+\sum_i\boldsymbol{F}_i\cdot\boldsymbol{r}_i$$
>
> 对时间取平均值
>
> $$\langle\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}\rangle=\frac{1}{\tau}\int_0^\tau\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t=\frac{G(\tau)-G(0)}{\tau}=2\langle T\rangle+\langle\sum_i\boldsymbol{F}_i\cdot\boldsymbol{r}_i\rangle$$
>
> 计算系统在无限时间下动能的平均值。如果是周期性运动，那么取τ为周期，那么$[G(\tau)-G(0)]/\tau=0$，如果是非周期性运动，让时间取无穷，那么$[G(\tau)-G(0)]/\tau\to 0$，于是都有
>
> $$\langle T\rangle=-\frac{1}{2}\langle\sum_i\boldsymbol{F}_i\cdot\boldsymbol{r}_i\rangle$$
>
> 在保守力场中$\boldsymbol{F}_i=-\nabla V_i$，如果是有心力场，那么$\boldsymbol{F}_i=\frac{\partial V_i}{\partial r_i}\hat{r}_i$，于是
>
> $$\langle T\rangle=-\frac{1}{2}\langle\sum_i r_i\frac{\partial V_i}{\partial r_i}\rangle$$
>
> 如果势能是r的幂函数，如$V_i=\alpha r_i^n$，那么
>
> $$\langle T\rangle=-\frac{1}{2}\langle\sum_i r_i\cdot n\alpha r_i^{n-1}\rangle=-\frac{1}{2}\langle\sum_i n\cdot\alpha r_i^n\rangle=-\frac{1}{2}n\langle V\rangle$$

7.4.2 角量子数l

取值：$0,1,\cdots,n-1$

意义：

1. 决定电子的轨道角动量绝对值$|M|$大小。

$$|M|=\sqrt{l(l+1)}\hbar$$

轨道磁矩（β_e为Bohr磁子）

$$|\mu| = \frac{e}{2m_e}|M| = \frac{e}{2m_e}\sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{l(l+1)}\beta_e$$

2. 不同的取值对应不同的电子亚层。
3. 决定了角度函数的空间形状。

7.4.3 磁量子数m

取值：$0, \pm 1, \cdots, \pm l$

意义：

1. 决定电子的轨道角动量在磁场方向上的分量M_z。

   $$M_z = m\hbar$$

   轨道磁矩在磁场分量（**负号是因为电子电量为负**）

   $$\mu_z = -\frac{e}{2m_e}M_z = -m\frac{e\hbar}{2m_e} = -m\beta_e$$

2. 决定了波函数角度函数的空间取向。（**l和m一起决定轨道的空间取向和形状**）

7.4.4 自旋量子数s

电子的自旋量子数：$s = 1/2$（注意一定是正数！）

决定了电子自旋角动量大小及自旋磁矩的大小(电子自旋因子$g_e = 2.00232$)

$$|M_s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$
$$\mu_s = g_e\frac{e}{2m_e}\sqrt{s(s+1)}\hbar = g_e\sqrt{s(s+1)}\beta_e$$

7.4.5 自旋磁量子数m_s

取值：$m_s = \pm 1/2$

决定了自旋角动量在磁场方向上的分量

$$M_{sz} = m_s\hbar$$
$$\mu_{sz} = -g_e\frac{e}{2m_e}m_s\hbar = -g_e m_s\beta_e$$

7.4.6 总量子数j

总量子数的取值：$j = l+s, l+s-1, \cdots, |l-s|$

决定电子的轨道角动量和自旋角动量的矢量和，即总角动量的绝对值的大小。决定了**轨道-自旋耦合**。

$$|M_j| = \sqrt{j(j+1)}\hbar$$

7.4.7 总磁量子数m_j

取值：$\pm 1/2, \pm 3/2, \cdots, \pm j$

$m_j = m + m_s$

决定了总角动量在磁场方向分量，决定了**轨道-自旋耦合在外磁场下的分裂情况**。

$$M_{jz} = m_j \hbar$$

7.5 径向分布函数$D(r)$

$$D(r) = r^2 R^2(r)$$

特点：

1. 极大值点$(n-l)$个，零点$(n-l-1)$个。
2. n相同时，l越大主峰离核越近，l越小峰数越多，最内层峰离核越近。
3. l相同时，n越大，主峰离核越远，能量越大。
4. 径向分布函数节面数$n-l-1$，波函数节面数$n-1$，于是波函数角度分布$Y_{l,m}(\theta,\phi)$节面数为l。

8 多电子原子的Schrödinger方程

Hamilton算符为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$

采用原子单位制，则（之后的公式均采用原子单位制）

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

注意：原子轨道是**单电子**的波函数！

8.1 中心力场模型

对n个电子的原子体系，对电子i而言，将其它$n-1$个电子对i电子的排斥势场作为相当于$\sigma_i e$的同号电荷在原子核位置上对电子i产生排斥作用。其中σ_i为电子i的屏蔽常数。

则第i个电子的Hamilton算符为

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z-\sigma_i}{r_i}$$

于是轨道能量为

$$E = -\frac{13.6(Z-\sigma_i)^2}{n^2}(\mathrm{eV}) = -\frac{13.6{Z^*}^2}{n^2}(\mathrm{eV})$$

体系总波函数为各个单电子波函数的乘积

$$\Psi = \prod_i \psi_i(i)$$

体系的总能量**近似**等于各电子原子轨道能E_i之和

$$E \approx \sum_i E_i$$

中心力场模型中每个电子运动由各自的类氢波函数描述，都有一套各自的量子数，与其他电子无关。

8.2 自洽场法（Hartree-Fock方法）

任意两个电子间的排斥能，对于二者之一的所有位置取平均，则其平均值将只是另一个电子的坐标的函数

$$U_i(\boldsymbol{r}_i) = \sum_{j\neq i}^{n} \int \psi_j^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_j(j) \mathrm{d}\tau_j$$

积分后第i个电子与其他电子之间势能U_i仅与第i个电子的坐标有关，于是第i个电子的势能

$$V_i = -\frac{Z}{r_i} + U_i(\boldsymbol{r}_i)$$

得到单电子i的**Hartree方程**

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2-\frac{Z}{r_i}+\sum_{j\neq i}\int\psi_j^*(j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_j(j)\mathrm{d}\tau_j\right]\psi_i(i)=E_i\psi(i)$$

可以通过迭代法求解，需要一个初始的波函数，为ab initio方法。

求解得到的体系总能量为

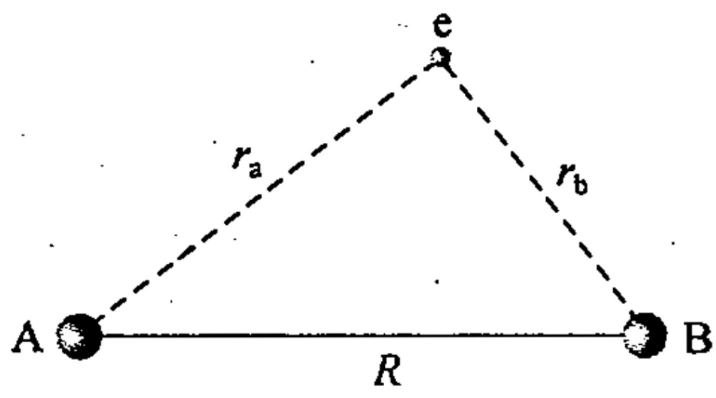
$$E=\sum_i E_i-\sum_i\sum_{j<i}J_{ij}$$

J_{ij}为**Coulomb积分**

$$J_{ij}=\iint\psi_i^*(i)\psi_j^*(j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_j(j)\psi_i(i)\mathrm{d}\tau_i\mathrm{d}\tau_j$$

此方法未考虑电子相关能，对于重元素误差较大。

9 H_2^+分子Schrödinger方程的求解



以原子单位制表示，H_2^+的Schrödinger方程为

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b}+\frac{1}{R}\right]\psi=E\psi$$

根据Born-Opperheimer近似，原子核近似不动，R视为定值。

该方程使用线性变分法求解。对于品优波函数，其由$\hat{H}$求得的平均值大于等于体系基态能量E_0

$$\langle E\rangle=\frac{\displaystyle\int\psi^*\hat{H}\psi\mathrm{d}\tau}{\displaystyle\int\psi^*\psi\mathrm{d}\tau}\geq E_0$$

尝试使用两个氢原子的1s轨道的线性组合，用变分法求解能量

$$\psi = c_a\psi_a + c_b\psi_b$$
$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-r_a} \quad \psi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-r_b}$$

于是

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H}\psi \mathrm{d}\tau}{\int \psi^*\psi \mathrm{d}\tau} = \frac{\int (c_a\psi_a + c_b\psi_b)^* \hat{H}(c_a\psi_a + c_b\psi_b)\mathrm{d}\tau}{\int (c_a\psi_a + c_b\psi_b)^2 \mathrm{d}\tau}$$

于是定义**重叠积分**S_{ij}、**Coulomb积分**H_{ii}、**交换积分**H_{ij}

$$S_{ij} = \int \psi_i^*\psi_j \mathrm{d}\tau$$
$$H_{ii} = \int \psi_i^* \hat{H}\psi_i \mathrm{d}\tau$$
$$H_{ij} = \int \psi_i^* \hat{H}\psi_j \mathrm{d}\tau$$

其中重叠积分的值小于1.

由于两个原子是等同的，原子轨道是归一化的，那么有

$$H_{aa} = H_{bb} \quad H_{ab} = H_{ba} \quad S_{ab} = S_{ba} \quad S_{aa} = S_{bb} = 1$$

于是

$$E = \frac{c_a^2 H_{aa} + 2c_a c_b H_{ab} + c_b^2 H_{bb}}{c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab}} = \frac{Y}{Z}$$

求极值

$$\frac{\partial E}{\partial c_a} = \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Y}{\partial c_a} + \frac{Y}{Z}\frac{\partial Z}{\partial c_a}\right) = \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Y}{\partial c_a} + E\frac{\partial Z}{\partial c_a}\right) = 0$$
$$\frac{\partial E}{\partial c_b} = \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Y}{\partial c_b} + \frac{Y}{Z}\frac{\partial Z}{\partial c_b}\right) = \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Y}{\partial c_b} + E\frac{\partial Z}{\partial c_b}\right) = 0$$

得到**久期方程**

$$c_a(H_{aa} - E) + c_b(H_{ab} - ES_{ab}) = 0$$
$$c_a(H_{ab} - ES_{ab}) + c_b(H_{bb} - E) = 0$$

若要有非零解，则久期行列式为0

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0$$

考虑$H_{aa}=H_{bb}$，于是得到

$$(H_{aa}-E)^2=(H_{ab}-ES_{ab})^2 \implies H_{aa}-E=\pm(H_{ab}-ES_{ab})$$

于是得到能量的两个解

$$E_1=\frac{H_{aa}+H_{ab}}{1+S_{ab}}$$
$$E_2=\frac{H_{aa}-H_{ab}}{1-S_{ab}}$$

对于能量E_1，有

$$\frac{c_a}{c_b}=\frac{H_{ab}-ES_{ab}}{E-H_{aa}}=1$$

对应波函数$\psi_1=c_a(\psi_a+\psi_b)$，对其归一化得到

$$\psi_1=\frac{\psi_a+\psi_b}{\sqrt{2+2S_{ab}}}$$

同样可得E_2对应波函数

$$\psi_2=\frac{\psi_a-\psi_b}{\sqrt{2-2S_{ab}}}$$

如果试探波函数为n个归一化波函数的线性组合

$$\psi=\sum_{i=1}^{n}c_i\psi_i$$

得到的久期行列式为（对于归一化波函数$S_{ii}=1$）

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \cdots & H_{1n}-ES_{1n} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & \cdots & H_{2n}-ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1}-ES_{n1} & H_{n2}-ES_{n2} & \cdots & H_{nn}-ES_{nn} \end{vmatrix}$$

$$=\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} & \cdots & H_{1n}-ES_{1n} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-E & \cdots & H_{2n}-ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1}-ES_{n1} & H_{n2}-ES_{n2} & \cdots & H_{nn}-E \end{vmatrix}$$

9.1 Coulomb积分（α积分）

$$H_{aa} = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_a \mathrm{d}\tau = \int \psi_a^* \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] \psi_a \mathrm{d}\tau$$

考虑单个氢原子的$\hat{H}$，记基态氢原子能量为E_{H}

$$\text{单个氢原子：} \hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a}$$
$$\hat{H}\psi_a = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right) \psi_a = E_{\mathrm{H}} \psi_a$$

于是

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \int \psi_a^* \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right) \psi_a \mathrm{d}\tau + \int \psi_a^* \left(-\frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \psi_a \mathrm{d}\tau \\ &= E_{\mathrm{H}} + \frac{1}{R} - \int \psi_a^* \frac{1}{r_b} \psi_a \mathrm{d}\tau = E_{\mathrm{H}} + J \\ J &= \frac{1}{R} - \int \psi_a^* \frac{1}{r_b} \psi_a \mathrm{d}\tau \end{aligned}$$

9.2 交换积分（β积分）

$$\begin{aligned} H_{ab} &= \int \psi_a^* \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_b} \right) \psi_b \mathrm{d}\tau + \int \psi_a^* \left(-\frac{1}{r_a} + \frac{1}{R} \right) \psi_b \mathrm{d}\tau \\ &= \int \psi_a^* E_{\mathrm{H}} \psi_b \mathrm{d}\tau + \int \frac{1}{R} \psi_a^* \psi_b \mathrm{d}\tau - \int \psi_a^* \frac{1}{r_a} \psi_b \mathrm{d}\tau \\ &= E_{\mathrm{H}} S_{ab} + \frac{1}{R} S_{ab} - \int \psi_a^* \frac{1}{r_a} \psi_b \mathrm{d}\tau = E_{\mathrm{H}} S_{ab} + K \\ K &= \frac{1}{R} S_{ab} - \int \psi_a^* \frac{1}{r_a} \psi_b \mathrm{d}\tau \end{aligned}$$

注意：K为负值，且绝对值大于J。

9.3 重叠积分（S积分）

$$S_{ab} = \int \psi_a^* \psi_b \mathrm{d}\tau$$

$R = 0, S_{ab} = 1; R \to \infty, S_{ab} \to 0$，其取值范围在$[0, 1]$内。

9.4 共价键的本质

原子相互接近时，其**原子轨道**相互叠加（**不是电子云！**），组合成分子轨道。
电子进入成键轨道，体系能量降低，形成稳定的分子。

实质：电子从原子轨道AO转入成键分子轨道MO。