课堂练习

练习1：设由多电子波函数基组表示的矢量$|K\rangle = |\chi_i\chi_j\rangle, |L\rangle = |\chi_k\chi_l\rangle$，求$\langle K|L\rangle$

解：根据Slater行列式的表达式，我们知道$|K\rangle = \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix} \chi_i(\boldsymbol{x}_1) & \chi_j(\boldsymbol{x}_1) \\ \chi_i(\boldsymbol{x}_2) & \chi_j(\boldsymbol{x}_2) \end{vmatrix}$，

$|L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix} \chi_k(\boldsymbol{x}_1) & \chi_l(\boldsymbol{x}_1) \\ \chi_k(\boldsymbol{x}_2) & \chi_l(\boldsymbol{x}_2) \end{vmatrix}$，因此

$$\begin{aligned}
\langle K|L\rangle &= \iint \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix} \chi_i^*(\boldsymbol{x}_1) & \chi_j^*(\boldsymbol{x}_1) \\ \chi_i^*(\boldsymbol{x}_2) & \chi_j^*(\boldsymbol{x}_2) \end{vmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix} \chi_k(\boldsymbol{x}_1) & \chi_l(\boldsymbol{x}_1) \\ \chi_k(\boldsymbol{x}_2) & \chi_l(\boldsymbol{x}_2) \end{vmatrix} d\boldsymbol{x}_1 d\boldsymbol{x}_2 \\
&= \iint \frac{1}{2}[\chi_i^*(\boldsymbol{x}_1)\chi_j^*(\boldsymbol{x}_2) - \chi_j^*(\boldsymbol{x}_1)\chi_i^*(\boldsymbol{x}_2)][\chi_k(\boldsymbol{x}_1)\chi_l(\boldsymbol{x}_2) - \chi_l(\boldsymbol{x}_1)\chi_k(\boldsymbol{x}_2)]d\boldsymbol{x}_1 d\boldsymbol{x}_2 \\
&= \frac{1}{2}[\int \chi_i^*(\boldsymbol{x}_1)\chi_k(\boldsymbol{x}_1)d\boldsymbol{x}_1 \int \chi_j^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_l(\boldsymbol{x}_2)d\boldsymbol{x}_2 - \int \chi_j^*(\boldsymbol{x}_1)\chi_k(\boldsymbol{x}_1)d\boldsymbol{x}_1 \int \chi_i^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_l(\boldsymbol{x}_2)d\boldsymbol{x}_2 \\
&\quad - \int \chi_i^*(\boldsymbol{x}_1)\chi_l(\boldsymbol{x}_1)d\boldsymbol{x}_1 \int \chi_j^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_k(\boldsymbol{x}_2)d\boldsymbol{x}_2 + \int \chi_j^*(\boldsymbol{x}_1)\chi_l(\boldsymbol{x}_1)d\boldsymbol{x}_1 \int \chi_i^*(\boldsymbol{x}_2)\chi_k(\boldsymbol{x}_2)d\boldsymbol{x}_2] \\
&= \frac{1}{2}[\delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{jk}\delta_{il} - \delta_{il}\delta_{jk} + \delta_{jl}\delta_{ik}] = \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{jk}\delta_{il}
\end{aligned}$$

练习2：证明如果$|\Psi\rangle = |\chi_i\chi_j\ldots\chi_l\rangle$和$|\Psi^{'}\rangle = |\chi_{i^{'}}\chi_{j^{'}}\ldots\chi_{l^{'}}\rangle$是由正交归一轨道构成的两个Slater行列式波函数，如果它们由不同的单电子轨道组成，则有$\langle\Psi|\Psi^{'}\rangle = 0$；如果它们由相同的一组单电子轨道构成，则有$\langle\Psi|\Psi^{'}\rangle = (-1)^P$，这里$P$是将$i, j, \ldots, l$变成$i^{'}, j^{'}, \ldots, l^{'}$所需要进行互换的次数。

证明：据Slater行列式表达式，我们有$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \chi_i(\boldsymbol{x}_1) & \chi_j(\boldsymbol{x}_1) & \ldots & \chi_l(\boldsymbol{x}_1) \\ \chi_i(\boldsymbol{x}_2) & \chi_j(\boldsymbol{x}_2) & \ldots & \chi_l(\boldsymbol{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\boldsymbol{x}_N) & \chi_j(\boldsymbol{x}_N) & \ldots & \chi_l(\boldsymbol{x}_N) \end{vmatrix}$，

$|\Psi^{'}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \chi_{i^{'}}(\boldsymbol{x}_1) & \chi_{j^{'}}(\boldsymbol{x}_1) & \ldots & \chi_{l^{'}}(\boldsymbol{x}_1) \\ \chi_{i^{'}}(\boldsymbol{x}_2) & \chi_{j^{'}}(\boldsymbol{x}_2) & \ldots & \chi_{l^{'}}(\boldsymbol{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_{i^{'}}(\boldsymbol{x}_N) & \chi_{j^{'}}(\boldsymbol{x}_N) & \ldots & \chi_{l^{'}}(\boldsymbol{x}_N) \end{vmatrix}$，因此它们的内积为

$$\begin{aligned}
\langle\Psi|\Psi^{'}\rangle &= \int\cdots\int \frac{1}{N!}\begin{vmatrix} \chi_i(\boldsymbol{x}_1) & \chi_j(\boldsymbol{x}_1) & \ldots & \chi_l(\boldsymbol{x}_1) \\ \chi_i(\boldsymbol{x}_2) & \chi_j(\boldsymbol{x}_2) & \ldots & \chi_l(\boldsymbol{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\boldsymbol{x}_N) & \chi_j(\boldsymbol{x}_N) & \ldots & \chi_l(\boldsymbol{x}_N) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \chi_{i^{'}}(\boldsymbol{x}_1) & \chi_{j^{'}}(\boldsymbol{x}_1) & \ldots & \chi_{l^{'}}(\boldsymbol{x}_1) \\ \chi_{i^{'}}(\boldsymbol{x}_2) & \chi_{j^{'}}(\boldsymbol{x}_2) & \ldots & \chi_{l^{'}}(\boldsymbol{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_{i^{'}}(\boldsymbol{x}_N) & \chi_{j^{'}}(\boldsymbol{x}_N) & \ldots & \chi_{l^{'}}(\boldsymbol{x}_N) \end{vmatrix} d\boldsymbol{x}_1 d\boldsymbol{x}_2 \ldots d\boldsymbol{x}_N \\
&= \int\cdots\int \frac{1}{N!}[\sum_P (-1)^P \chi_i(\boldsymbol{x}_{P_1})\chi_j(\boldsymbol{x}_{P_2})\ldots\chi_l(\boldsymbol{x}_{P_N}) \sum_Q (-1)^Q \chi_{i^{'}}(\boldsymbol{x}_{Q_1})\chi_{j^{'}}(\boldsymbol{x}_{Q_2})\ldots\chi_{l^{'}}(\boldsymbol{x}_{Q_N})]d\boldsymbol{x}_1 d\boldsymbol{x}_2 \ldots d\boldsymbol{x}_N \\
&= \int\cdots\int \frac{1}{N!}[\sum_P (-1)^P \chi_{P_i}(\boldsymbol{x}_1)\chi_{P_j}(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_{P_l}(\boldsymbol{x}_N) \sum_Q (-1)^Q \chi_{Q_{i^{'}}}(\boldsymbol{x}_1)\chi_{Q_{j^{'}}}(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_{Q_{l^{'}}}(\boldsymbol{x}_N)]d\boldsymbol{x}_1 d\boldsymbol{x}_2 \ldots d\boldsymbol{x}_N \\
&= \frac{1}{N!}\sum_P\sum_Q (-1)^{(P+Q)} \int \chi_{P_i}(\boldsymbol{x}_1)\chi_{Q_{i^{'}}}(\boldsymbol{x}_1)d\boldsymbol{x}_1 \int \chi_{P_j}(\boldsymbol{x}_2)\chi_{Q_{j^{'}}}(\boldsymbol{x}_2)d\boldsymbol{x}_2 \ldots \int \chi_{P_l}(\boldsymbol{x}_N)\chi_{Q_{l^{'}}}(\boldsymbol{x}_N)d\boldsymbol{x}_N \\
&= \frac{1}{N!}\sum_P\sum_Q (-1)^{(P+Q)} \delta_{P_iQ_{i^{'}}}\delta_{P_jQ_{j^{'}}}\ldots\delta_{P_lQ_{l^{'}}}
\end{aligned}$$

若它们由不同的单电子轨道组成（或者说，至少存在两个波函数$\chi_k(\boldsymbol{x})$和$\chi_{k'}(\boldsymbol{x})$，使得$\chi_k(\boldsymbol{x}) \neq \chi_{k'}(\boldsymbol{x})$，但其余的波函数均满足$\chi_i(\boldsymbol{x}) \neq \chi_{i'}(\boldsymbol{x}), \chi_j(\boldsymbol{x}) = \chi_{j'}(\boldsymbol{x}), \ldots, \chi_l(\boldsymbol{x}) = \chi_{l'}(\boldsymbol{x})$），则经过配对后，$\delta_{P_i Q_{i'}}, \delta_{P_j Q_{j'}}, \ldots, \delta_{P_l Q_{l'}}$中至少有一个为0，从而$\langle\Psi|\Psi'\rangle = 0$

若它们由相同的一组单电子轨道构成，则经过配对后，必有$P_i = Q_{i'}, P_j = Q_{j'}, \ldots, P_l = Q_{l'}$，相应的，$P$等于从$\{i, j, \ldots, l\}$排列为$\{P_i, P_j, \ldots, P_l\}$所需的交换次数，$Q$等于从$\{i', j', \ldots, l'\}$排列为$\{Q_{i'}, Q_{j'}, \ldots, Q_{l'}\}$所需的交换次数（也等于从$\{Q_{i'}, Q_{j'}, \ldots, Q_{l'}\}$排列为$\{i', j', \ldots, l'\}$所需的交换次数），而$\{P_i, P_j, \ldots, P_l\}$与$\{Q_{i'}, Q_{j'}, \ldots, Q_{l'}\}$相同，因此$P+Q$相当于从$\{i, j, \ldots, l\}$排列为$\{i', j', \ldots, l'\}$所需的交换次数，而$\{i, j, \ldots, l\}$（或$\{i', j', \ldots, l'\}$）的排列总数有$N!$种，因此这时候$\langle\Psi|\Psi'\rangle = \frac{1}{N!} \cdot (-1)^{P'} N! = (-1)^{P'}$，此处$P'$表示将$\{i, j, \ldots, l\}$变成$\{i', j', \ldots, l'\}$所需要进行互换的次数，故原题得证

练习3：设考虑电子自旋的多电子Schroedinger方程为$\hat{H}\Psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N) = E\Psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N)$，证明在Hartree近似下，$E = \sum_i^N \varepsilon_i$

证明：在Hartree近似下，忽略多电子哈密顿算符中的两体项，有$\hat{H} = \sum_i^N \hat{h}(i)$，此时其本征解可以精确地写为$N$个单电子波函数（轨道）的乘积，并基于对泡利原理的考虑，要求这N个轨道都互不相同，从而有$\Psi^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N) = \chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N)$，其中$\chi_i$是单电子算符$\hat{h}$的本征函数，满足$\hat{h}(\boldsymbol{x})\chi_i(\boldsymbol{x}) = \varepsilon_i\chi_i(\boldsymbol{x})$。将以上条件代入多电子Schroedinger方程，得：

$$
\begin{aligned}
E\Psi^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N) = \hat{H}\Psi^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N) &= \sum_i^N \hat{h}(i)[\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N)] \\
&= \sum_i^N \chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots[\hat{h}(i)(\chi_i(\boldsymbol{x}_i))]\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N) \\
&= \sum_i^N \chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots[\varepsilon_i(\chi_i(\boldsymbol{x}_i))]\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N) \\
&= \sum_i^N \varepsilon_i\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_N(\boldsymbol{x}_N) \\
&= (\sum_i^N \varepsilon_i) \cdot \Psi^{\mathrm{HP}}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N)
\end{aligned}
$$

对比等式两端可得$E = \sum_i^N \varepsilon_i$，证毕

练习4：H_2最小基组的哈密尔顿矩阵为$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle 1\bar{1}|\hat{H}|1\bar{1}\rangle & \langle 1\bar{1}|\hat{H}|2\bar{2}\rangle \\ \langle 2\bar{2}|\hat{H}|1\bar{1}\rangle & \langle 2\bar{2}|\hat{H}|2\bar{2}\rangle \end{pmatrix}$，请推导上式矩阵元根据分子轨道表示的表达式

解：

练习5：对于N电子闭壳层体系，从基于自旋轨道的HF基态能量表达式推导如下表达式

$$
E_0 = 2\sum_a^{N/2} h_{aa} + \sum_{a,b}^{N/2}[2\langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle] = 2\sum_a^{N/2} h_{aa} + \sum_{a,b}^{N/2}[2J_{ab} - K_{ab}]
$$

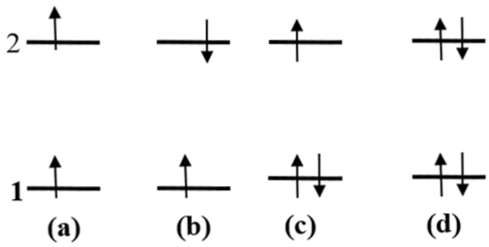
其中J_{ab}为库仑积分，满足$J_{ab}=\langle ab|ab\rangle=\iint\frac{|\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$；$K_{ab}$为交换积分，满足$K_{ab}=\langle ab|ba\rangle=\iint\frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$

证明:

练习6：证明即使空间轨道不是实函数，交换积分也一定是个实数

证明:

练习7：写出图2所示各种构型所对应的总能量



解:

练习8：推导Hartree近似下单电子轨道所满足的方程

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2+V_{\text{eff},i}^{(\text{H})}(\mathbf{r})]\psi_i(\boldsymbol{x})=\varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{x})\quad(\text{其中}V_{\text{eff},i}^{(\text{H})}(\mathbf{r})\equiv V_{\text{ext}}(r)+\sum_{j\neq i}\int\frac{\psi_j^*(\boldsymbol{x})\psi_j(\boldsymbol{x})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\boldsymbol{x}')$$

解:

练习9：以两电子体系波函数$|\Phi_0\rangle=|\chi_1\chi_2\rangle$直接推导$\langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle\equiv\langle\Phi_0|\hat{O}_1+\hat{O}_2|\Phi_0\rangle$，以验证Slater-Condon规则

解:

练习10：证明自旋阶梯（升降）算符$\hat{s}_\pm$与自旋z分量算符$\hat{s}_z$满足对易关系$[\hat{s}_z,\hat{s}_+]=\hat{s}_+,[\hat{s}_z,\hat{s}_-]=-\hat{s}_-$，简记为$[\hat{s}_z,\hat{s}_\pm]=\pm\hat{s}_\pm$（以上等式均采用原子单位制，即$\hbar=1$）

证明：我们知道$\hat{s}_\pm=\hat{s}_x\pm\mathrm{i}\hat{s}_y$，因此：

$$[\hat{s}_z,\hat{s}_\pm]=[\hat{s}_z,\hat{s}_x\pm\mathrm{i}\hat{s}_y]=[\hat{s}_z,\hat{s}_x]\pm\mathrm{i}[\hat{s}_z,\hat{s}_y]=\mathrm{i}(\hat{s}_y\mp\mathrm{i}\hat{s}_x)=\mp\hat{s}_x+\mathrm{i}\hat{s}_y=\pm\hat{s}_\pm$$

从而原题得证

练习11：以$|\alpha\rangle$和$|\beta\rangle$为基矢，写出$\hat{s}^2$，$\hat{s}_x$，$\hat{s}_y$，$\hat{s}_z$，$\hat{s}_+$和$\hat{s}_-$等算符的矩阵表示

解：首先我们知道，$|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=|\alpha\rangle$，$|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle=|\beta\rangle$，因此有：

$$\langle\alpha|\hat{s}_z|\alpha\rangle=\frac{1}{2}\hbar\langle\alpha|\alpha\rangle=\frac{1}{2}\hbar\quad\langle\alpha|\hat{s}_z|\beta\rangle=-\frac{1}{2}\hbar\langle\alpha|\beta\rangle=0\quad\langle\beta|\hat{s}_z|\alpha\rangle=\frac{1}{2}\hbar\langle\beta|\alpha\rangle=0\quad\langle\beta|\hat{s}_z|\beta\rangle=-\frac{1}{2}\hbar\langle\beta|\beta\rangle=-\frac{1}{2}\hbar$$

且有：

$$\langle\alpha|\hat{s}^2|\alpha\rangle=\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\hbar^2\langle\alpha|\alpha\rangle=\frac{3}{4}\hbar^2\quad\langle\alpha|\hat{s}_z|\beta\rangle=\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\hbar^2\langle\alpha|\beta\rangle=0\quad\langle\beta|\hat{s}_z|\alpha\rangle=\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\hbar^2\langle\beta|\alpha\rangle=0\quad\langle\beta|\hat{s}_z|\beta\rangle=\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\hbar^2\langle\beta|\beta\rangle=\frac{3}{4}\hbar^2$$

因此$\hat{s}_z$和$\hat{s}^2$的矩阵表示为$\boldsymbol{s}_z=\frac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$，$\boldsymbol{s}_z=\frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$

接下来考虑$\hat{s}_+$和$\hat{s}_-$，显然……

练习12：证明如下等式：（1）$\hat{s}^2=\hat{s}_+\hat{s}_- - \hbar\hat{s}_z+\hat{s}_z^2$；(2）$\hat{s}_+|\alpha\rangle=0$，$\hat{s}_+|\beta\rangle=|\alpha\rangle$，$\hat{s}_-|\alpha\rangle=|\beta\rangle$，$\hat{s}_-|\beta\rangle=0$

证明:
（1）我们知道

$$\hat{s}^2=\hat{s}_x^2+\hat{s}_y^2+\hat{s}_z^2=(\hat{s}_x+\mathrm{i}\hat{s}_y)(\hat{s}_x-\mathrm{i}\hat{s}_y)+\mathrm{i}[\hat{s}_x,\hat{s}_y]+\hat{s}_z^2=\hat{s}_+\hat{s}_-+\mathrm{i}\cdot\mathrm{i}\hbar\hat{s}_z+\hat{s}_z^2=\hat{s}_+\hat{s}_- - \hbar\hat{s}_z+\hat{s}_z^2$$

因此原题得证
（2）因为

$$\begin{cases}\hbar\hat{s}_+|\alpha\rangle=[\hat{s}_z,\hat{s}_+]|\alpha\rangle=(\hat{s}_z\hat{s}_+-\hat{s}_+\hat{s}_z)|\alpha\rangle=\hat{s}_z\hat{s}_+|\alpha\rangle-\hat{s}_+\hat{s}_z|\alpha\rangle=\hat{s}_z\hat{s}_+|\alpha\rangle-\frac{1}{2}\hbar\hat{s}_+|\alpha\rangle\\ \hbar\hat{s}_+|\beta\rangle=[\hat{s}_z,\hat{s}_+]|\beta\rangle=(\hat{s}_z\hat{s}_+-\hat{s}_+\hat{s}_z)|\beta\rangle=\hat{s}_z\hat{s}_+|\beta\rangle-\hat{s}_+\hat{s}_z|\beta\rangle=\hat{s}_z\hat{s}_+|\beta\rangle+\frac{1}{2}\hbar\hat{s}_+|\beta\rangle\\ \hbar\hat{s}_-|\alpha\rangle=-[\hat{s}_z,\hat{s}_-]|\alpha\rangle=-(\hat{s}_z\hat{s}_- - \hat{s}_-\hat{s}_z)|\alpha\rangle=-\hat{s}_z\hat{s}_-|\alpha\rangle+\hat{s}_-\hat{s}_z|\alpha\rangle=-\hat{s}_z\hat{s}_-|\alpha\rangle+\frac{1}{2}\hbar\hat{s}_-|\alpha\rangle\\ \hbar\hat{s}_-|\beta\rangle=-[\hat{s}_z,\hat{s}_-]|\beta\rangle=-(\hat{s}_z\hat{s}_- - \hat{s}_-\hat{s}_z)|\beta\rangle=-\hat{s}_z\hat{s}_-|\beta\rangle+\hat{s}_-\hat{s}_z|\beta\rangle=-\hat{s}_z\hat{s}_-|\beta\rangle-\frac{1}{2}\hbar\hat{s}_-|\beta\rangle\end{cases}$$

所以有{

练习13：证明单Slater行列式波函数是$\hat{S}_z$本征态，满足

$$\hat{S}_z|\chi_i\chi_j\dots\chi_k\rangle=\frac{1}{2}(N^\alpha-N^\beta)|\chi_i\chi_j\dots\chi_k\rangle\equiv M_s|\chi_i\chi_j\dots\chi_k\rangle$$

其中N^σ（$\sigma=\alpha$或β）为行列式中具有自旋为的单电子轨道的数目

证明: