第八章 Mathematica在量子力学中的应用举例

Mathematica 特点

Mathematica：以 C语言写成的计算机符号处理系统

特点：

集强大的 符号运算、任意精度的数值计算、图形显示功能于一身

工作方式：

交互式（以用户与系统之间作信息与数据的交流方式完成计算）

批处理（以运行程序和程序包的方式完成计算）

计算机符号系统在物理中的运用

计算机符号系统在物理中的运用：(往往是数学建模中的重要工具）

(1) 作为工具包，完成大量重复而耗时的运算；
(2) 作为快速而准确的推导公式的工具，提高工作效率；
(3) 利用系统的图形功能，帮助人们直观地理解运算结果，建立物理图象。

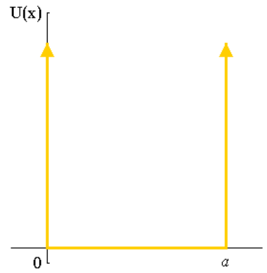
工作流程：

（1）分析要研究的物理对象的特点，进行数学推导，给出易于编程的数学形式；
（2）结合数学形式，采用相应的计算方法；编程；运算；
（3）分析运算结果，研究运算的效率，并从物理特性判断运算的正确性，改进算法；
（4）再编程，再运算。最后形成一个封装的软件包。

8.0节：在量子力学中运用例子— 一维无限深方势阱

Mathematica 已经在很多领域得到运用。本节用一个量子力学中的经典问题来演示运用Mathematica的方法及过程。

一个粒子在无限深方势阱中，其势函数的图示为：



$U(0)=U(a)=\infty$

粒子在势阱中满足薛定谔方程为：$\dfrac{\partial^2\psi(x)}{\partial^2 x}=-k^2\psi(x)$ 边界条件：$\psi(0)=\psi(a)=0$

其中： $k^2=\dfrac{2mE}{\hbar^2}$

求解薛定谔方程： $\psi[x]/.DSolve\ [\psi''[x]==-k^2\psi[x],\psi[x],x][[1]]/.\{C[2]\to B,C[1]\to A\}$

得到方程的解： $B\ \cos[kx]+A\ \sin[kx]$ 考虑在x=0处的边界条件得 B=0

在x=a处： $\psi(a)=A\ \sin(k\ a)=0$ 此式在 $ka=n\pi\Rightarrow k_n=\dfrac{n\pi}{a}$ 成立。

解之：$genresult[n\_,a\_,x\_]=\psi[x]/.\ DSolve[\{\psi''[x]==-k^2\psi[x],\ \psi[0]==0\},\ \psi[x],\ x][[1]]/.\{C[1]\to A,\ k\to n\pi/a]$

得到： $A\ \sin[\dfrac{n\pi x}{a}]$

8.0节：在量子力学中运用例子— 一维无限深方势阱

利用归一化条件求得系数A： $\int_{-\infty}^{\infty}\psi^2(x)\ dx=\int_0^a\psi^2(x)\ dx=1$ 对波函数积分：

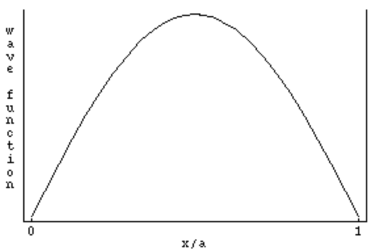
$a\mathrm{int}=FullSimplify\ [\ Integrate\ [\ genresult[n,a,x]^2,\{x,0,a\}],\ n\in Integers]$ 得到： $\frac{A^2a}{2}$

令积分值等于1， $anorm=A/.\ Solve[a\mathrm{int}==1,A][[2]]$ 求得A： $\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{a}}$

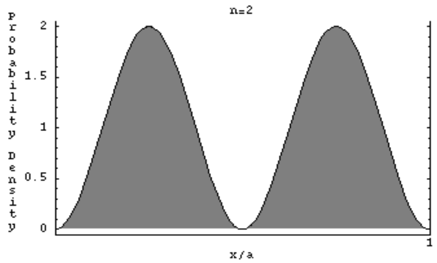
代入A值，得到波函数： $\psi[n\_,a\_,x\_]=genresult[n,\ a,\ x]/.\ A\to norm$

波函数为： $\frac{\sqrt{2}\ \sin[\frac{n\pi x}{a}]}{\sqrt{a}}$

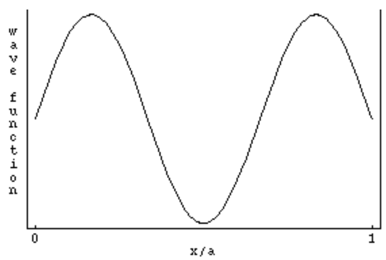
封装后，就可以得到一个计算无限深方势阱中粒子的波函数的工具包。



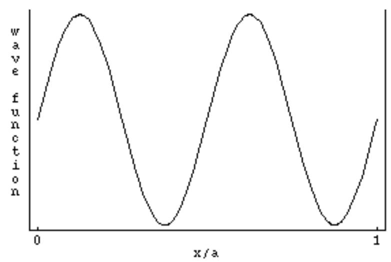
a=1,n=1



a=1,n=2



a=1,n=3



a=1,n=4

8.1 节：在量子力学中运用例子— 中心力场中的运动问题

（运用于原子结构，原子核结构等研究）

设电子与原子核的约化质量为 $\mu = \dfrac{m_e M}{m_e + M}$

（由于原子核质量 M 远大于电子的质量 m_e，因而 $\mu \approx m_e$）

球对称的中心力场势函数为 $V(r) = -\dfrac{Ze^2}{r}$

系统的哈密顿量：$\hat{H} = \dfrac{\hbar^2 \hat{\vec{p}}^2}{2\mu} + V(\hat{r}) = -\dfrac{\hbar^2 \nabla^2}{2\mu} + V(r)$ **(8.1.1)**

其中 r 为粒子所处的空间位置到中心势原点的距离。

与中心力场相关的基本理论：

薛定谔方程：$i\hbar \dfrac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi$ 能量本征方程：$\left[\dfrac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi = E\psi$

中心力场中的运动问题（相关的基本理论）

利用中心势的球对称性，薛定谔方程写为在球坐标中的表示为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\right]\psi(r,\vartheta,\varphi)=\left(E-V(r)\right)\psi(r,\vartheta,\varphi) \qquad \textbf{(8.1.2)}$$

在求解中心力场作用下粒子的能量本征方程时，$\left(\hat{H},\hat{L}^2,\hat{L}_z\right)$ 构成对易算符的一个完全集，因而选择它们为力学量完全集是很方便的。相应的本征值问题的解就完全决定了系统的特性。

利用角动量守恒的性质，将三维的薛定格方程的求解化为一维的微分方程求解。利用公式

$$\Delta\equiv\nabla^2=\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}\right] \qquad \textbf{(8.1.3)}$$

其中在球坐标中的角动量平方算符可以表示为：

$$\hat{L}^2=-\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} \qquad \textbf{(8.1.4)}$$

中心力场中的运动问题（相关的基本理论）

薛定谔方程(8.1.2)则可以写为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}\right]\psi(r,\theta,\varphi)=(E-V)\psi(r,\theta,\varphi) \qquad \textbf{(8.1.5)}$$

波函数 $\psi(r,\theta,\varphi)$ 与极角 $\theta\ (-\pi/2\le\theta\le\pi/2)$ 和方位角 $\varphi\ (0\le\varphi\le\pi)$ 的关联是由算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 决定。

假定满足薛定谔方程的本征波函数 $\psi(r,\theta,\varphi)$ 可以分离变量表示为

$$\psi(r,\theta,\varphi)\equiv R(r)Y(\theta,\varphi)\equiv R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi) \qquad \textbf{(8.1.6)}$$

其中 $\hat{L}_z$ 在球坐标系中可以表示为：$\hat{L}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$，该算符的本征值由求解本征方程

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi(\varphi)=L_z\Phi(\varphi) \qquad \textbf{(8.1.7)}$$

其解为

$$\Phi(\varphi)=Ae^{iL_z\varphi/\hbar} \qquad \textbf{(8.1.8)}$$

中心力场中的运动问题（相关的基本理论）

由于（8.1.8）式所示波函数解必须唯一确定，因而它也必定满足条件：

$\Phi(\varphi)=\Phi(2\pi+\varphi)$，并且角动量算符 $\hat{L}_z$ 的本征值应当是离散的，其本征值表示为：

$L_z = m\hbar$, $(m=0,\pm1,\pm2,\ldots)$. 方程（8.1.7）归一化的解可以写为

$$\Phi(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \qquad \textbf{(8.1.9)}$$

另一个守恒量-角动量平方，其本征方程为：

$$\hat{L}^2 Y(\theta,\varphi)=-\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}Y(\theta,\varphi)=L^2 Y(\theta,\varphi) \qquad \textbf{(8.1.10)}$$

方程(8.1.10)的解是球谐函数 $Y_{l,m}$ 。如果本征值满足 $L^2=l(l+1)\hbar^2$，方程改写为

$$\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+l(l+1)\right\}Y_{l,m}(\theta,\varphi)=0 \qquad \textbf{(8.1.11)}$$

中心力场中的运动问题（相关的基本理论）

对磁量子数 m 为正时的情况，球谐函数的完整表达式为

$$Y_{l,m}(\theta,\varphi)=(-1)^m\sqrt{\frac{(l-m)\,!}{(l+m)\,!}\frac{(2l+1)}{4\pi}}P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi} \qquad \textbf{(8.1.12)}$$

其中 $P_l^m(x)$ 为 l 阶的第 m 个伴随勒让德函数。如果磁量子数为负时$(-|m|)$，

$$Y_{l,-|m|}(\theta,\varphi)=(-1)^{|m|}\frac{(l-|m|)\,!}{(l+|m|)\,!}Y^*_{l,|m|}(\theta,\varphi) \qquad \textbf{(8.1.13)}$$

角动量算符 $\hat{L}^2$作用在球谐函数 $Y_{l,m}$上的本征值由角量子数 $l=0,1,2,\ldots$ 决定。对应于确定的角量子数 l，算符 $\hat{L}^2$ 的本征值则为 $l(l+1)\hbar^2$，此时磁量子数 m 则描写该角动量在Z 轴上的投影，它的取值范围为：$m=0,\pm1,\pm2,\ldots,\pm l$
既对确定的角动量量子数 l，应当有$2l+1$ 个本征函数 $Y_{l,m}$.

且：

$$\hat{L}_z Y_{l,m}\equiv -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_{l,m}=m\hbar Y_{l,m} \qquad \textbf{(8.1.14)}$$

中心力场中的运动问题（相关的基本理论）

分离变量后，本征波函数 $\psi(r,\theta,\varphi)$ 表示中的径向部分 $R(r)$ 满足方程：

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left\{\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E+\frac{Ze^2}{r}\right]-\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R=0 \qquad \textbf{(8.1.15)}$$

（已代入中心势的表达式），其中，Z 为原子核所带正电荷数，对于氢原子$Z=1$.

以氢原子为例进行分析， 定义波尔半径 $a_0=\frac{\hbar^2}{m_e e^2}\approx 5.29\times 10^{-11}m$ 为长度单位，即 $\rho=r/a_0$; 以氢原子的电离能量 $E_0=\frac{e^2}{2a_0}=\frac{m_e e^4}{\hbar^4}\approx 13.5eV$ 为能量单位，即 $\varepsilon=E/E_0$

定义径向函数 $R(\rho)=u(\rho)/\rho$ 。这时方程(8.1.15)写为

$$\frac{d^2u(\rho)}{d\rho^2}+\left[\varepsilon+\frac{2Z}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u(\rho)=0 \qquad \textbf{(8.1.16)}$$

能量 ε 的值是由方程(8.1.16)的本征值和本征函数决定的。

中心力场中的运动问题（相关的基本理论）

考虑稳定状态（束缚态），即 $\varepsilon < 0$ 的状态。通过考察 $u(\rho)$ 在 $r \to 0$ 和 $r \to \infty$ 时的极限行为，发现由波函数的幺正性条件要求

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\gamma\rho} f_l(\rho) \tag{8.1.17}$$

将(8.1.17)式代入(8.1.16)后，求解得到超几何函数 $\left({}_1F_1\right)$ 形式的解

$$f_l(\rho) = c\,{}_1F_1\left(l+1-\frac{Z}{\gamma}, 2l+2; 2\gamma\rho\right) \tag{8.1.18}$$

其中 $\gamma \equiv \sqrt{-\varepsilon}$。由式(8.1.17)得到电子在库仑势中的波函数的径向部分为

$$R(\rho) = N_{n,l}\,\rho^l e^{-Z\rho/n}\,{}_1F_1\left(l+1-n, 2l+2; \frac{2Z}{n}\rho\right) \tag{8.1.19}$$

中心力场中的运动问题（相关的基本理论）

由于归一化条件的要求，(8.1.18)的级数表示必须只有有限项。这个限制给出

$$n_r = -\left(l + 1 - \frac{Z}{\gamma}\right), \qquad (n_r = 0,1,2,\ldots) \qquad \textbf{(8.1.20)}$$

由此得到

$$\gamma = \frac{Z}{n_r + l + 1} \qquad \textbf{(8.1.21)}$$

能量的值

$$E = -\frac{E_0 Z^2}{(n_r + l + 1)^2} = -\frac{E_0 Z^2}{n^2} \qquad \textbf{(8.1.22)}$$

其中 n 为主量子数 $(n = 1,2,\ldots)$。它是由径向量子数 n_r $(n_r = 0,1,2,\ldots)$ 和轨道角动量量子数 l $(l = 0,1,2,\ldots)$ 决定的。

中心力场中的运动问题（相关的基本理论）

拉盖尔(Laguerre)多项式：特殊正交多项式 $L_k^{(\gamma)}$

（一种应用是利用其正交性作为试探波函数）

拉盖尔多项式式由级数定义为 $L_k^{(\gamma)}(x)=\sum_{j=0}^{k}(-1)^j\binom{k+\gamma}{k-j}\frac{x^j}{j!}$

相应的归一化为 $\int_0^\infty dx\ x^\gamma \exp(-x) L_k^{(\gamma)}(x) L_{k'}^{(\gamma)}(x)=\frac{\Gamma(\gamma+k+1)}{k!}\delta_{kk'}$

超几何函数与拉盖尔多项式间有如下关系式

$$L_n^{(\alpha)}(x)=\frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{n!\Gamma(1+\alpha)}{}_1F_1(-n,\alpha+1;x)$$

中心力场中的运动问题（相关的基本理论）

这样电子在库仑势中的波函数的径向部分的解也可以写为

$$R(\rho) = N'_{n,l}\rho^l e^{-Z\rho/n} L_{n+l}^{(2l+1)}\left(\frac{2Z}{n}\rho\right) \tag{8.1.23}$$

相应的电子总波函数为

$$\psi_{n,l,m}(\rho,\theta,\varphi) = N_{n,l}\rho^l e^{-Z\rho/n}\,{}_1F_1\left(l+1-n, 2l+2; \frac{2Z}{n}\rho\right)Y_{l,m}(\theta,\varphi) \tag{8.1.24}$$

在(8.1.19)和(8.1.24)式中的归一化常数为

$$N_{n,l} = \frac{1}{(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!}}\left(\frac{2Z}{n}\right)^{l+3/2} \tag{8.1.25}$$

中心力场中的运动问题（类氢原子库仑势软件包）

在Mathematica系统中拉盖尔多项式表述为**LaguerreL[ ]**；超几何函数 $\left({}_1F_1\right)$ 表述为**Hypergeometric1F1[ ]**。

下面例子中的程序包**Coulombp.m**提供了电子在类氢原子库仑势中的本征波函数，以及该波函数在球坐标下的径向部分和角度关联部分的表示。

本征波函数、径向波函数部分和角度关联波函数部分分别用Mathematica函数定义为**WaveF[ ],WaveR[ ]**和**WaveA[ ]**。

它们的数学表示分别来自公式(8.1.24),(8.1.19)和(8.1.12)。

它们用Mathematica V3.0语言的定义表述如下：

中心力场中的运动问题（类氢原子库仑势软件包）

```
------------------------------------------------------------------------
            Mathematica Package file Coulombp.m
------------------------------------------------------------------------
BeginPackage["CoulombPotential`"]
Clear[WaveF,WaveR,WaveA];

WaveF::usage = "WaveF[Z_, r_, theta_, phi_, n_, l_, m_]
计算电子在库仑势中本征波函数的表示。
Z 为原子核的电荷数. r为电子到中心势原点的距离. theta 和 phi 为球坐标中的角度. n, l和 m为能量和角动量算符的量子数。"

WaveR::usage = "WaveR[Z_, r_, n_, l_]
计算电子在库仑势中的本征波函数径向部分的表示。
Z 为原子核的电荷数. r为电子到中心势原点的距离.
n和 l为能量和角动量算符的量子数。 "

WaveA::usage = "WaveA[theta_, phi_, l_, m_]
计算电子在库仑势中本征波函数的角度关联部分表示。
theta 和 phi 为球坐标中的角度. l 和 m 表示角动量算符的量子数。"
```

中心力场中的运动问题（类氢原子库仑势软件包）

```
(* --- 定义公共变量 --- *)
r::usage
n::usage
l::usage
m::usage
theta::usage
phi::usage

Begin["'Private'"]

(* --- 产生库仑势中波函数的径向部分 --- *)
WaveR[Z_, r_, n_, l_] := Module[{unit, tmp},

(* --- 归一化常数 --- *)
unit = (Sqrt[(n + l)!/(2 n (n - l - 1)!)] ((2 Z)/n)^(l + 3/2)) /(2 l + 1)!;
```

中心力场中的运动问题（类氢原子库仑势软件包）

```
(* --- 产生波函数径向部分的定义 --- *)
tmp = unit r^l Exp[-((Z r)/n)]
        Hypergeometric1F1[l + 1 - n, 2 l + 2, (2 Z r)/n]    ]

    (* --- 产生库仑势中本征波函数的角度相关部分 --- *)
        WaveA[theta_, phi_, l_, m_] :=
            Module[{tmp},
  tmp = SphericalHarmonicY[l, m, theta, phi]              ]

        (* -- 产生电子在库仑势中的本征波函数 --- *)
WaveF[Z_, r_, theta_, phi_, n_, l_, m_] := Module[{tmp},
  tmp = WaveR[Z, r, n, l] WaveA[theta, phi, l, m]         ]

                End[  ]
             EndPackage[  ]
```

中心力场中的运动问题（类氢原子库仑势软件包）

分析电子在原子核的库仑势中的本征波函数特性：

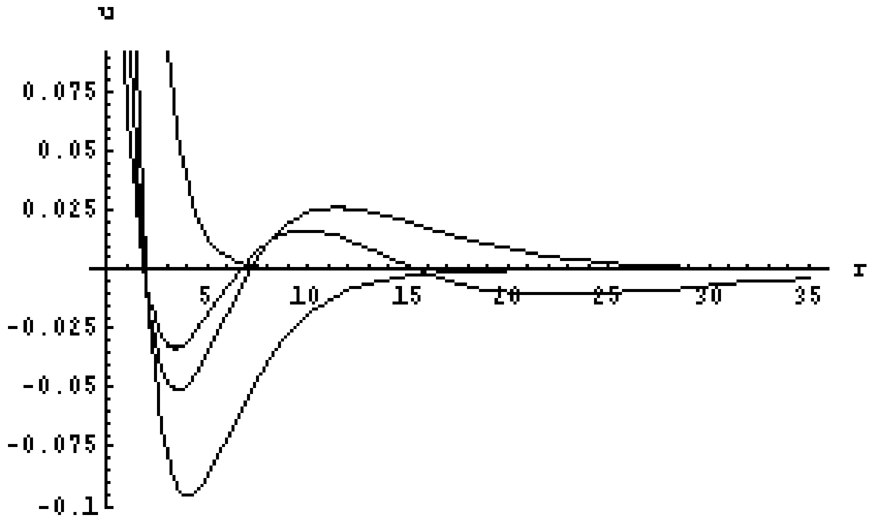
首先调入程序包**Coulombp.m**，然后调用程序包中定义的函数。
例如通过运行下面的指令：

```
-------------------------------------------------------------------------------
<< Coulombp.m
Plot[WaveR[1,r,1,0],WaveR[1,r,2,0],WaveR[1,r,3,0],WaveR[1,r,4,0],
    {r,0,35},AxesLabel->"r","u",Prolog->Thickness[0.001]]
(*Figure 1*)

Plot[Abs[WaveA[theta,Pi/2,2,1]]^2,    {theta,0,Pi},
AxesLabel->"theta","Y",Prolog->Thickness[0.001]]
(*Figure 2*)

Plot3D[Abs[WaveF[1,r,theta,Pi/2,3,2,2]]^2,{r,0,15},{theta,0,Pi},
Lighting->True]
(*Figure 3*)
-----------------------------------------------------------------
```

中心力场中的运动问题（类氢原子库仑势软件包）

Plot[WaveR[1,r,1,0],WaveR[1,r,2,0],WaveR[1,r,3,0],WaveR[1,r,4,0], {r,0,35},AxesLabel->"r","u",Prolog->Thickness[0.001]]

Figure 1: $Z=1,\ \ l=0,\ \ n=1,2,3,4$ 时的本征波函数径向部分的四条曲线

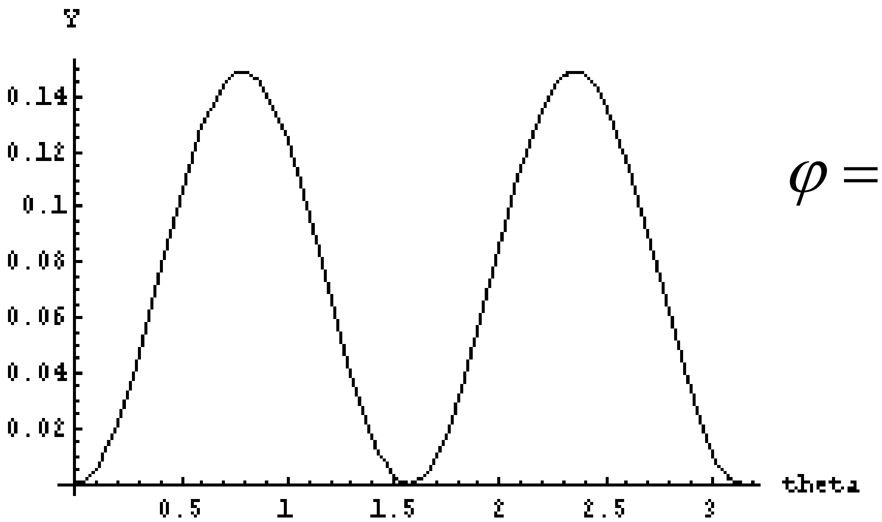


它们分别在 r （以波尔半径为单位）方向有0，1，2，3个节点 $n_r=n-l-1$

中心力场中的运动问题（类氢原子库仑势软件包）

```
Plot[Abs[WaveA[theta,Pi/2,2,1]]^2,    {theta,0,Pi},
                  AxesLabel->"theta","Y",Prolog->Thickness[0.001]]
```

Figure 2：本征波函数角度关联部分绝对值平方随极角 θ 变化的曲线。

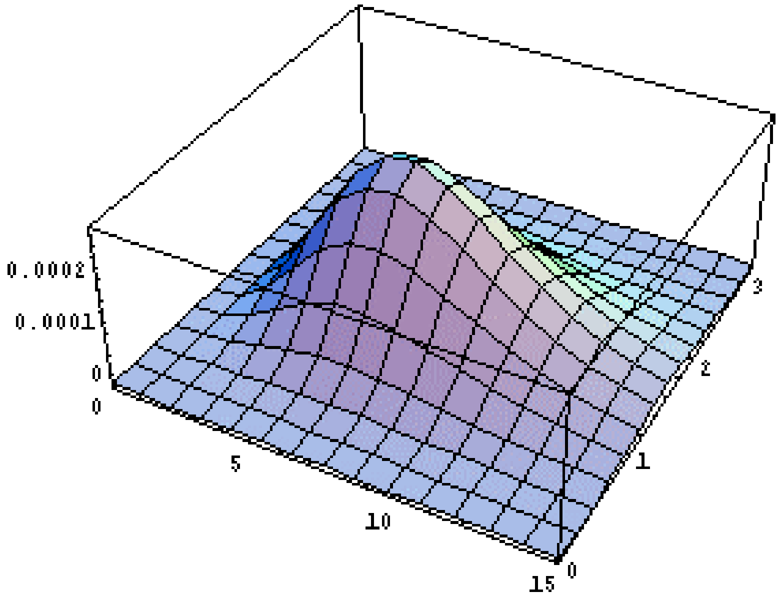


$$\varphi = \pi/2,\ l = 2,\ m = 1$$

中心力场中的运动问题（类氢原子库仑势软件包）

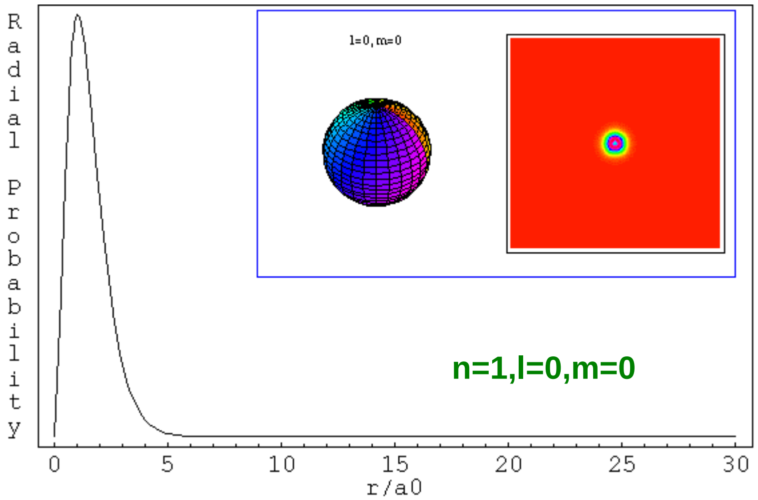
Plot3D[Abs[WaveF[1,r,theta,Pi/2,3,2,2]]^2,{r,0,15},{theta,0,Pi},Lighting->True]

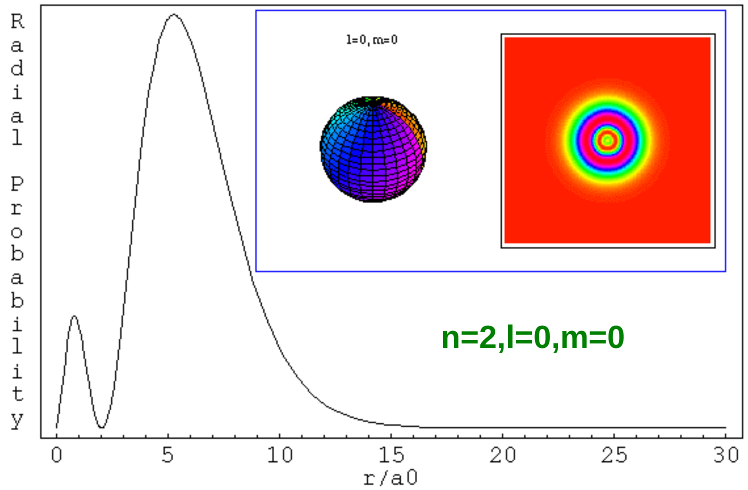
Figure 3：为 $\varphi=\pi/2$，$n=3$, $l=2$，$m=2$ 时，本征波函数绝对值平方随 r 和极角 θ 变化的三维曲线。$r\in[0,\ 15]$, $\theta\in[0,\ \pi]$

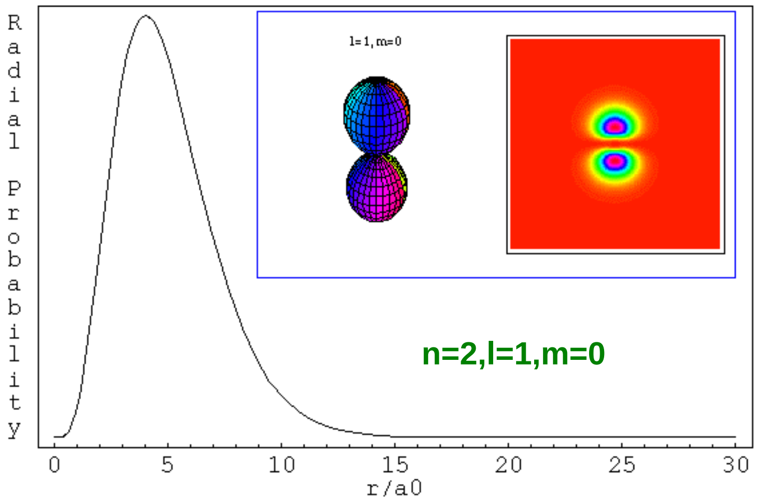


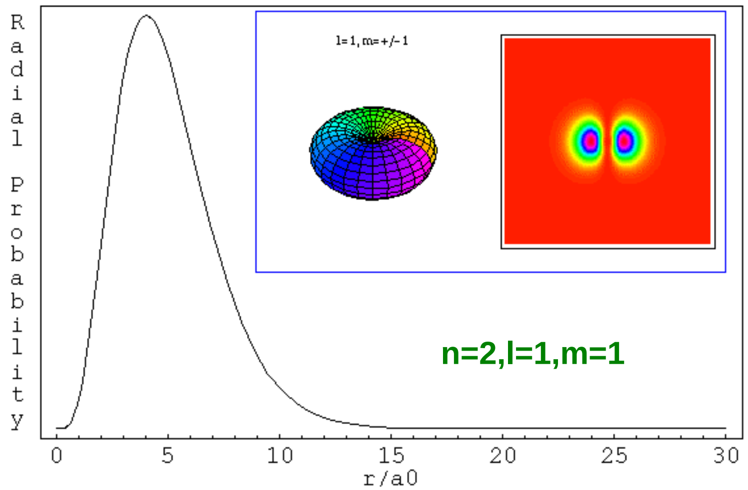
中心力场中的运动问题（类氢原子库仑势软件包）

氢原子中电子随半径分布的概率密度：



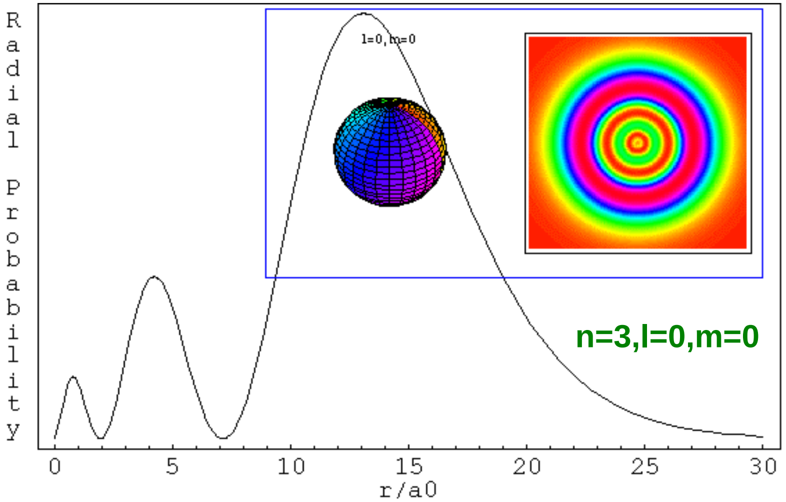


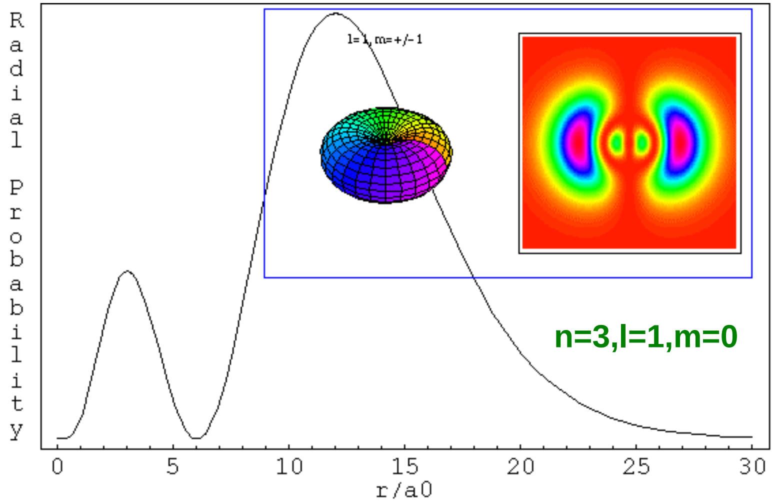


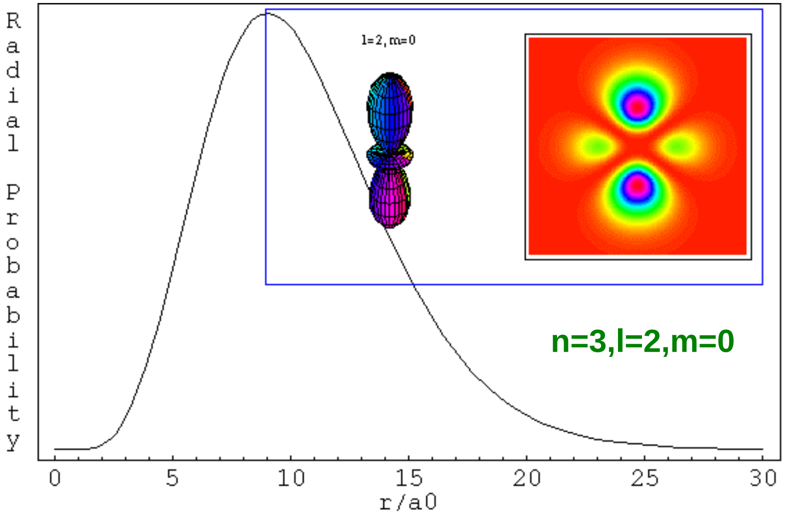


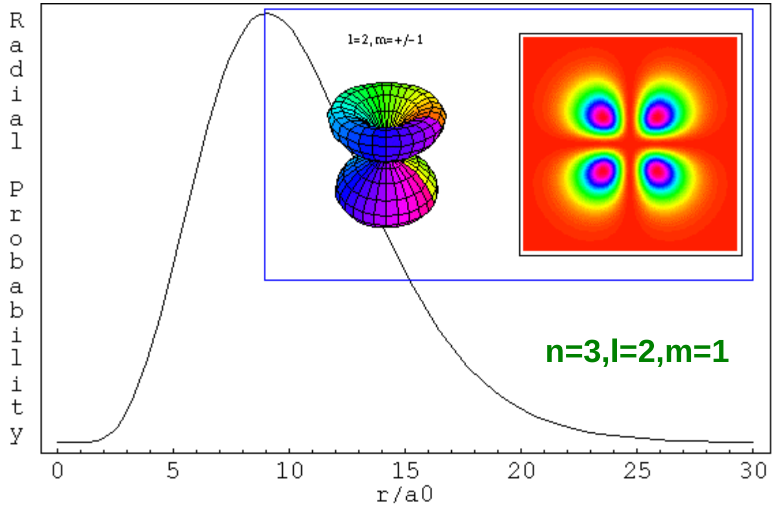
中心力场中的运动问题（类氢原子库仑势软件包）

氢原子中电子随半径分布的概率密度：









中心力场中的运动问题（类氢原子库仑势软件包）

氢原子中电子随半径分布的概率密度：