波函数的动能算符与体积元，以H原子波函数为例

求氢原子波函数对应的能量的时候需要对波函数进行微分和积分，微分主要是动能算符对波函数二阶偏导。在微分和积分的过程中，需要注意拉普拉斯算符（ ∇^2）和积分的体积元（dv）的具体表达形式。

原子单位下的类氢原子薛定谔方程， $\left(-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{Z}{r}\right)\psi=E\psi$ （1）。

其能量为 $E_n=-\frac{Z^2}{2n^2}$ （2）. Z，核电荷数。

1 S轨道的波函数， $\psi_{1s}=\sqrt{Z^3/\pi}\exp(-Zr)$ （3）.

In[1]:= $\psi 1s=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-Z\frac{r}{a_0}}$ /. Z → 1 /. a_0 → 1 (*类H 1S轨道通式 a_0=1，波尔半径*);

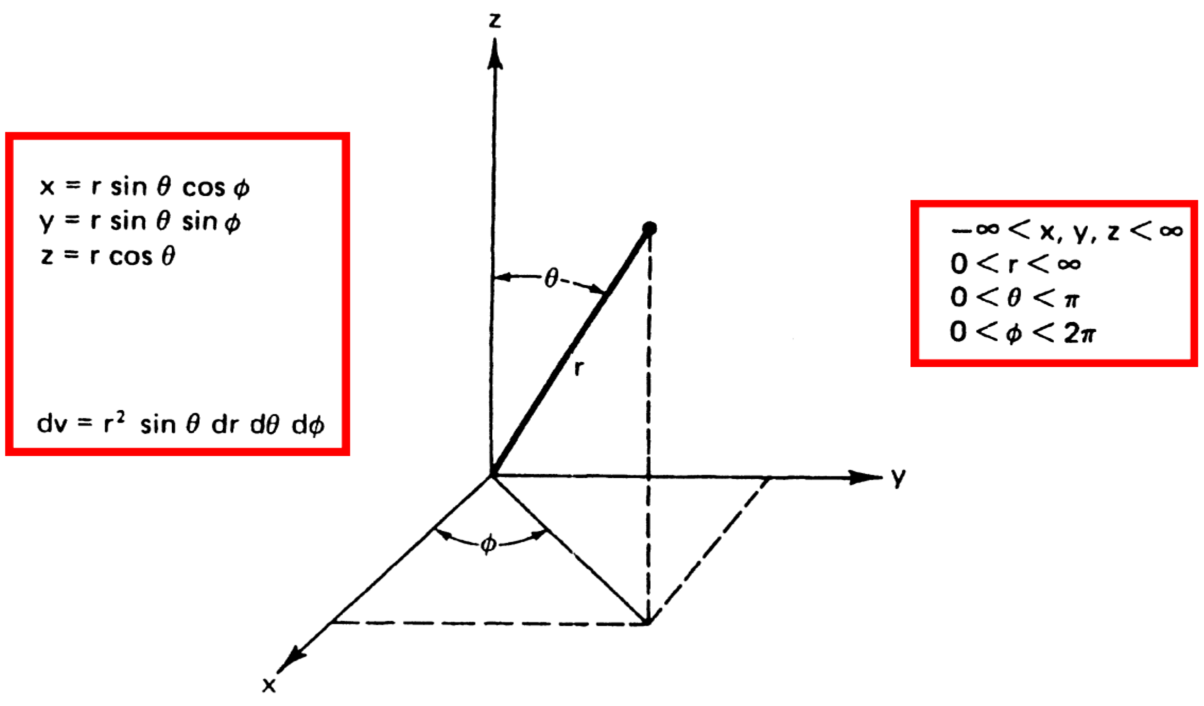
$\psi 2px=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} Z^{5/2}\, r\, e^{-Z\frac{r}{2a_0}}$ Sin[θ] Cos[ϕ] /. Z → 1 /. a_0 → 1

(*类H 2x轨道通式，以备测试 *);

ψ = ψ1s (* 氢原子1S轨道，典型的Slater函数 *);

In[4]:= $\int_0^\infty \psi\,\psi\, dr$ (* 直接对 r 积分，波函数“未归一化”，为什么？ *)

Out[4]= $\frac{1}{2\pi}$



体积元 dv = r^2 Sin[θ] dθ dϕ dr （4），

$\int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^\pi r^2\,\mathrm{Sin}[\theta]\, d\theta\, d\phi\, dr=\int_0^\infty 4\pi r^2\, dr$

In[5]:= $\int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^\pi \psi^2 r^2\,\mathrm{Sin}[\theta]\, d\theta\, d\phi\, dr$ (*使用正确的体积元进行积分，波函数归一化！

此处等价于 $\left(\int_0^\infty \psi\ \psi\ r^2 dr\right)\left(\int_0^{2\pi} d\phi\right)\left(\int_0^\pi \mathrm{Sin}[\theta]\, d\theta\right)=1$ *)

Out[5]= 1

看看波函数对应的能量 $\int\psi^*\hat{H}\psi\, dv=\int\psi^*\left(\hat{T}+\hat{V}\right)\psi\, dv=\int\psi^*\left(-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{Z}{r}\right)\psi\, dv$.（字母上加 ^，用OverHat[V]）。若此时误以为▽对ψ求导 = $\frac{\partial\psi}{\partial r}$，则$\nabla^2$ = $\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}$，dv = dr，则会产生错误结果。

In[6]:=

$\int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^\pi \psi\left(\left(-\frac{1}{2}\right) D[\psi, \{r, 2\}] - \frac{1}{r}\psi\right) r^2\,\mathrm{Sin}[\theta]\, d\theta\, d\phi\, dr$ (* $\nabla^2=\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}$，平均能量<$E_{1S}$>应该为 $-\frac{1}{2}$ Hartree，结果远低于此*)

Out[6]= $-\frac{3}{2}$

注意： $\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$， dv = r^2 Sin[θ] dθ dϕ dr

In[7]:=

$\nabla\psi$ (*$\nabla^2\psi$*) = $\frac{1}{r^2}$ (D[r^2 * D[ψ, r], r]) + $\frac{1}{r^2\,\mathrm{Sin}[\theta]}$ (D[Sin[θ] * D[ψ, θ], θ]) + $\frac{1}{r^2\,(\mathrm{Sin}[\theta])^2}$ (D[ψ, {ϕ, 2}]);

Integrate[ψ * (($-\frac{1}{2}$) ▽ψ − $\frac{1}{r}$ ψ) * r^2 * Sin[θ], {θ, 0, π}, {ϕ, 0, 2π}, {r, 0, ∞}]

(* $\int\psi\left(-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{Z}{r}\right)\psi\, dv$，能量对了！ *)

Out[8]= $-\frac{1}{2}$

根据位里定理，氢原子波函数的平均动能与平均势能的关系 $<T>=-\frac{1}{2}<V>$，也可以利用Mathematica证明。

In[9]:= Integrate[ψ * (($-\frac{1}{2}$) ▽ψ) * r^2 * Sin[θ], {θ, 0, π}, {ϕ, 0, 2π}, {r, 0, ∞}] (* <E_T> *)

Integrate[ψ * ($-\frac{1}{r}$ ψ) * r^2 * Sin[θ], {θ, 0, π}, {ϕ, 0, 2π}, {r, 0, ∞}]

(* <E_V> *)

Out[9]= $\frac{1}{2}$

Out[10]= −1

其他类H原子轨道，可以进一步测试！

1s	$(1/\sqrt{\pi})Z^{3/2}\exp(-Zr)$
2s	$(1/4\sqrt{2\pi})Z^{3/2}(2-Zr)\exp(-Zr/2)$
$2p_x$	$(1/4\sqrt{2\pi})Z^{5/2}r\exp(-Zr/2)\sin\theta\cos\phi$
$2p_y$	$(1/4\sqrt{2\pi})Z^{5/2}r\exp(-Zr/2)\sin\theta\sin\phi$
$2p_z$	$(1/4\sqrt{2\pi})Z^{5/2}r\exp(-Zr/2)\cos\theta$
3s	$(1/81\sqrt{3\pi})Z^{3/2}(27-18Zr+2Z^2r^2)\exp(-Zr/3)$
$3p_x$	$(\sqrt{2}/81\sqrt{\pi})Z^{5/2}r(6-Zr)\exp(-Zr/3)\sin\theta\cos\phi$
$3p_y$	$(\sqrt{2}/81\sqrt{\pi})Z^{5/2}r(6-Zr)\exp(-Zr/3)\sin\theta\sin\phi$
$3p_z$	$(\sqrt{2}/81\sqrt{\pi})Z^{5/2}r(6-Zr)\exp(-Zr/3)\cos\theta$
$3d_{z^2}(\equiv 3d_{3z^2-r^2})$	$(1/81\sqrt{6\pi})Z^{7/2}r^2\exp(-Zr/3)(3\cos^2\theta-1)$
$3d_{x^2-y^2}$	$(1/81\sqrt{2\pi})Z^{7/2}r^2\exp(-Zr/3)\sin^2\theta\cos 2\phi$
$3d_{xy}$	$(1/81\sqrt{2\pi})Z^{7/2}r^2\exp(-Zr/3)\sin^2\theta\sin 2\phi$
$3d_{xz}$	$(1/81\sqrt{2\pi})Z^{7/2}r^2\exp(-Zr/3)\sin 2\theta\cos\phi$
$3d_{yz}$	$(1/81\sqrt{2\pi})Z^{7/2}r^2\exp(-Zr/3)\sin 2\theta\sin\phi$

MM10的bug：输出含有汉字的pdf有乱码。不能直接选择另存为，需要选择所有cell，设定字体为宋体，save selection as