

第一章 量子力学基础和原子结构

§1-1 量子力学建立的实验和理论背景

1. 黑体辐射问题和普朗克的量子假说

黑体辐射问题：黑体可以吸收全部外来辐射。黑体受热会辐射能量。若以 E_ν 表示黑体辐射的能量， $E_\nu d\nu$ 表示频率在 ν 到 $\nu+d$ (范围内、单位时间、单位表面积上辐射的能量。以 $E(\nu)$ 作图，得到能量分布曲线。从经典物理推出的公式无法解释黑体辐射的能量分布曲线：1) 从粒子角度，由经典热力学得到维恩公式，只适用于高频范围；2) 从波动角度，由经典电动力学和统计物理理论得到瑞利-金斯公式，只适用于低频范围。

普朗克的量子假说：普朗克首先提出一个经验公式，和实验结果一致。在寻求理论上的解释时，发现经典物理学是无法解决这个问题。要使新的公式成立，必须假设能量在发射和吸收的时候，不是连续不断，而是分成一份一份的。而经典物理认为一切自然的过程都是连续不断的。

① 假设黑体内的分子、原子以不同的频率做简谐振动，这种做简谐振动的分子、原子称为谐振子。

② 对于振动频率为 ν_0 的谐振子，能量具有最小单位 ϵ_0 ，该谐振子的能量 E 只能是 ϵ_0 的整数倍，而不能是其它值，即

$$E = n\epsilon_0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-1-1)$$

③ 能量的最小单位 ϵ_0 称为量子，或量子，它和振动频率 ν_0 有如下关系：

$$\epsilon_0 = h\nu_0 \quad (1-1-2)$$

其中 h 为常数，大小为 $6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ ，称为普朗克常数，

④ 谐振子吸收或发射能量时，能量的变化为

$$\Delta E = |E_1 - E_2| = |n_1\epsilon_0 - n_2\epsilon_0| = |n_1 - n_2|\epsilon_0 \quad (1-1-3)$$

即，能量的吸收和发射不是连续的，必须以量子的整数倍一份一份的进行。这种物理量的不连续变化称为量子化。

2. 光电效应和爱因斯坦的光量子论

光电效应：光照在金属表面上，金属发射出电子的现象。金属中的电子从光获得足够的能量而逸出金属表面，称为光电子，由光电子组成的电流叫光电流。

光电效应的实验事实：

①对于特定的金属，电子是否逸出，决定于光的频率，与光的强度无关。即，入射光的频率 ν 必须大于某个特定值 ν_0 ， ν_0 称为临阈频率。

②对于 $\nu > \nu_0$ 的入射光，一经照射，电子立即逸出，没有时间上的延迟。即，没有能量的积累过程。

③逸出电子的动能随光的频率而增加，与光的强度无关。

④逸出电子的数量，决定于光的强度，与频率无关，即，光的强度越大，逸出的电子越多。

经典电磁理论的困难：光是波动，其能量由波的强度决定，光的强度越大，光电子的动能应越大；电子吸收光的能量是一个连续积累的过程，低强度的光长时间照射应该能使光电子逸出；频率是单位时间内的振动次数，频率越高，振动就越频繁，应该使更多的电子逸出。这些都和实验事实不符，无法解释光电效应。

爱因斯坦的光量子论：

①光的能量是不连续的，最小的能量单位 ϵ_0 称为光量子，后称光子。光子的能量为

$$\epsilon_0 = h\nu, \quad \nu \text{ 是光的频率} \quad (1-1-4)$$

②光是以光速 c 运动的光子流，光的强度正比于光子的密度 ρ ， ρ 为单位体积内光子的数目。

③根据质能方程 $E=mc^2$ ，光子具有运动质量，

$$m = E / c^2 \quad (1-1-5)$$

此外，根据相对论原理，有

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

其中, m_0 为静质量(速度 v 为零时的质量)。光子的速度 $v=c$, 所以静质量 m_0 为0, 即光子没有静止质量。

④光子有动量 p ,

$$p = mc = E/c = hv/c = h/\lambda \quad (1-1-6)$$

⑤光子和电子碰撞, 光子消失, 并把能量 $h\nu$ 转移给电子。电子吸收的能量, 一部分用于克服金属对它的束缚力, 即, 逸出功 W_0 , 剩余的为光电子的动能 T 。

在临界频率 ν_0 , 光刚好能使电子逸出, 此时光电子的动能 $T=0$ 为零, 所以, 逸出功为

$$W_0 = h\nu_0 \quad (1-1-7)$$

光子与电子碰撞时服从能量守恒和动量守恒定律,

$$h\nu = W_0 + T = h\nu_0 + \frac{1}{2}m\nu^2 \quad (1-1-8)$$

光量子论的实验证据:

光量子论和经典电磁理论中光的波动图象不一致, 它假设光由小的基本单位组成, 是粒子说的翻版。

康普顿实验:

X 射线被自由电子散射的时候, 散射出来的 X 射线分成两个部分, 一部分和原来的入射射线波长相同(相干散射); 而另一部分却比原来的射线波长要长(不相干散射), 波长的变化和散射角间存在函数关系。说明光子像普通的小球那样, 不仅带有能量, 还具有动量, 当它和电子相撞, 部分能量交换给电子。根据 $E = h\nu$, E 下降导致频率变小, 波长变大。

3 氢原子光谱和玻尔的原子理论

卢瑟福的 α 粒子散射实验: α 粒子 (天然放射性蜕变得到的带正电的氦核) 轰击一张薄的金属箔, 大多数 α 粒子基本上不偏转地穿过金属箔, 有少数 α 粒子发生大的偏转, 有的甚至反向折回。

卢瑟福的“行星”原子模型: 在原子的中心有一个占据了绝大部分质量的原子核。电子沿特定的轨道绕原子核运行。

行星模型的困难: 按照经典电磁理论, 带电的电子绕核运转, 会以电磁波的形式辐射能量。电子逐渐失去能量, 向原子核的方向盘旋, 最终坠落在原子核上, 原子发生坍塌。

原子光谱问题：原子被激发时产生特定波长的光线，将光线通过分光镜投射到屏幕上，会得到一系列分立的光谱线。巴尔末研究了氢原子光谱可见光区中的 14 条谱线，发现不同谱线的波长符合一定的规律，并总结了一个公式来表示这些波长的变化规律，即巴尔末公式。巴尔末公式的推广形式为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 = 1, 2, 3 \dots \quad n_2 > n_1 \quad (1-1-9)$$

其中 $\tilde{\nu}$ 是谱线波长 λ 的倒数，称为波数； \tilde{R}_H 为里德堡常数， $\tilde{R}_H = 1.096776 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ 。

玻尔的原子理论：

①原子只能稳定存在于一系列具有确定能量值的状态，这些状态称为定态，（能量最低的叫基态，其它叫激发态）。各定态的能量构成从低到高的一系列能级。

②原子吸收或发射辐射，必须在两个定态之间以跃迁的方式进行。辐射的频率 ν 和定态的能量差 ΔE 满足如下关系

$$h\nu = |E_2 - E_1| = \Delta E \quad (1-1-10)$$

③电子的轨道角动量的大小满足量子化条件

$$M = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (1-1-11)$$

其中 $\hbar = h/2\pi$ ，读做“ h -横”

从上述条件出发，可以从经典力学得到电子运动的轨道半径(推导过程见课本p15-16)

$$r = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} \cdot n^2 = a_0 n^2 \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (1-1-12)$$

其中 ϵ_0 是真空电容率， m 是电子质量， e 是电子电量； a_0 是电子做轨道运动的最小轨道半径，称为玻尔半径，

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} = 52.9 \text{pm}$$

氢原子的能级可以表示为

$$E = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -R \cdot \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (1-1-13)$$

其中 $R = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 \hbar^2} = \frac{e^2}{8 \pi \epsilon_0 a_0} = 13.6 \text{ eV}$

电子在定态之间跃迁时，放出或吸收的辐射，其频率满足

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \quad E_{n_2} > E_{n_1} \quad (1-1-14)$$

和巴尔末公式比较, 可以得到里德堡常数的理论值

$$\tilde{R}_H = \frac{R}{hc} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1.09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

里德堡常数的理论值和实验值吻合的很好。

玻尔理论的成功之处以及缺陷:

①玻尔理论说明了原子光谱谱线是分立的而不是连续的这一事实, 成功解释了氢光谱分布的经验规律, 预言的新谱线也得到证实。

②作为“行星”模型的延续, 玻尔理论根据牛顿力学说明电子的运动, 量子化条件是强加的, 不是理论的基础和出发点, 没有说明为什么要量子化, 属于“半经典半量子”的旧量子论。因此, 玻尔理论只适用于单电子原子, 不能解释多电子原子光谱, 而且不能说明化学键。

§1-2 德布罗意关系式

1. 物质波

玻尔理论中电子的能量是量子化的, 有限空间内驻波的频率也是量子化的, 驻波可以用周期函数描述。德布罗意试图通过赋予电子一个基本性质, 让其自觉表现出种种周期和量子化现象, 受爱因斯坦光子论启发, 德布罗意提出物质波的概念。

物质波:

实物微粒(静质量 $m_0 \neq 0$)也具有波动性, 其波长满足德布罗意关系式

$$\lambda = \frac{u}{\nu} = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\nu} = \frac{h}{\sqrt{2mT}} \quad (1-2-1)$$

其中, u 是波速, ν 是波的频率, p 是粒子的动量, v 是粒子的运动速度, T 是粒子的动能。注意波速 u 不等于粒子的运动速度 v 。

只有当仪器的物理尺寸小于波长或相差不大时, 才能观察到干涉、衍射等波动性。普朗克常数 h 是一个非常小的常数, 宏观物体的质量大, 波长太短, 根本无法测量和察觉, 因此对宏观物体无需考察其波动性; 而对于微观粒子, 如核外电子, 就要考察其波动性。

物质波实验证据:

戴维逊和革末发现，电子在单晶表面反射，呈现类似于 X 射线的衍射图案；G.P.汤姆逊则对多晶观察到电子的衍射行为。

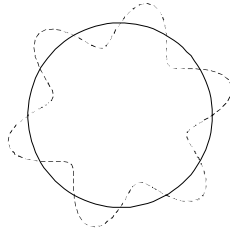
德布罗意驻波：

电子绕核转动时产生一个驻波，波绕核一圈必须平滑的连接起来，否则因为干涉而抵消。因此轨道周长必须是波长整数倍，即

$$2\pi r = n\lambda \quad n=1,2,3\dots \quad (1-2-2)$$

因而，轨道角动量

$$M = pr = \frac{h}{\lambda} r = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad (1-2-3)$$



后面将会了解到，德布罗意驻波并不是正确的物理图像，但它对量子力学的建立颇具有启发性。

2. 实物微粒的波粒二象性

实物微粒既是粒子，同时又是波。必须由粒子和波两种角度去作出诠释，任何单方面的描述都是不完全的。

如，电子又是个粒子又是个波，但每次观察只展现出其中的一面，这里的关键是‘如何’观察它，而不是它‘究竟’是什么。如果采用光电效应的观察方式，它是个粒子；要是用双缝干涉实验来观察，那么它就是个波。

玻尔的互补原理：

因为存在着观测者对于被观测物的不可避免的扰动，主体和客体世界必须被理解成一个不可分割的整体。没有一个孤立地存在于客观世界的“事物”(being)，事实上一个纯粹的客观世界是没有的，任何事物都只有结合一个特定的观测手段，才谈得上具体意义。对象所表现出的形态，很大程度上取决于我们如何进行观察。对同一个对象来说，这些表现形态可能是互相排斥的，但必须被同时用于这个对象的描述中。

5. 充满不确定性的量子论——测不准原理(不确定原理)

测不准原理:

海森堡从光谱的频率和强度的经验资料出发,建立了矩阵量子力学。在矩阵力学中,物理量用矩阵表示,矩阵的乘法不满足乘法交换律,即 $A \cdot B \neq B \cdot A$ 。海森堡据此认为:这暗示着在对某些物理量进行测量时,会对另外某些物理量产生影响,对于微观粒子,这种影响不能忽略,因而不可能同时准确测定。例如位置和动量,位置越准确,测量对动量造成的影响就越大,反之亦然。即,位置和动量不能同时准确测定,从电子的单缝衍射可以得到两者的不确定性满足如下近似关系(参见课本p23-25):

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \sim h \quad (1-2-4)$$

除了坐标和动量,时间和能量也不能同时确定,遵循测不准关系。由于 h 非常小,只有 $6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$,如果 Δx 和 Δp_x 的量级相同,两者都是在 10^{-17} 数量级。因此对于宏观物体不必考虑测不准关系。

测不准关系给我们指出了使用经典粒子概念的一个限度,这个限度用普朗克常数 h 表示,在 h 可以视为0的情况下,量子力学回到经典力学。

从量子力学可以进一步证明,测不准关系的准确表达式是

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (1-2-5)$$

4. 一维德布罗意波函数(一维自由粒子波函数)

自由粒子: 不受任何外力的粒子。

平面简谐波: 以机械波为例,平面简谐波在传播过程中,波面为平面,坐标为 x 处的振动质点离开平衡位置的位移 y 是时间的正弦或余弦函数

$$y(x,t) = A \cos[2\pi(\frac{x}{\lambda} - vt)] \quad \text{或} \quad y(x,t) = A \sin[2\pi(\frac{x}{\lambda} - vt)]$$

其中, A 是质点振动的振幅, λ 是波长, v 是频率。

为了数学上处理的方便,常把简谐波写成指数形式的虚函数,实际波动用实部表示

$$y(x,t) = A e^{i2\pi(x/\lambda - vt)}$$

其中 $i = \sqrt{-1}$ 。

一维自由粒子波函数: 自由粒子不受外力, (相对论)总能量为常数, 动量的大小和方向不变, 根据 $v=E/h$ 以及德布罗意关系式 $\lambda=h/p$, 自由粒子频率和波长将保持不变。一维自由粒子波函数可以用平面简谐波的函数表示。将前面的两个关系式带入平面简谐波的波函数表达式, 得到一维自由粒子波函数 $\Psi(x,t)$

$$\Psi(x,t) = Ae^{i(p_x x - E_x t)/\hbar} \quad (1-2-6)$$

§1-3 波函数

1. 波函数

量子力学中用 $\Psi(x,t)$ 描述体系的状态, $\Psi(x,t)$ 是粒子坐标和时间的函数, 它包含着体系可确定的全部知识, 称为**波函数** (或态函数)。“态用波函数 Ψ 来描述”可以简单说成“态 Ψ ”。

对于三维一粒子体系, 波函数可表示为: $\Psi(x,y,z,t)$, 或者 $\Psi(q,t)$, q 代表粒子的空间坐标。

对于三维三粒子体系, 其波函数表示为: $\Psi(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2,x_3,y_3,z_3,t)$, 也可简写为 $\Psi(q_1,q_2,q_3,t)$ 、 $\Psi(1,2,3,t)$ 、 $\Psi(q,t)$, 这里 q 代表所有粒子的空间坐标。对更多粒子的体系, 可依此类推。

波函数的统计解释: 波恩假设: $|\Psi|^2$ 代表**几率密度**。

对于一维一粒子体系, $|\Psi|^2 dx$ 代表在 t 时刻、在 x 轴上 x 到 $x+dx$ 之间找到粒子的几率, 其中 dx 是无限小的长度。

对于三维一粒子体系, $|\Psi|^2 dx dy dz$ 表示在 t 时刻、在 x 到 $x+dx$ 、 y 到 $y+dy$ 、 z 到 $z+dz$ 的体积元内找到粒子的几率。

对于三维多粒子体系, $|\Psi|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_n dy_n dz_n$ 表示在 t 时刻、同时在 (x_1, y_1, z_1) 处以 dx_1, dy_1, dz_1 为边的无限小的方形体积元内找到粒子 1, ..., 在 (x_n, y_n, z_n) 处以 dx_n, dy_n, dz_n 为边的无限小的方形体积元内找到粒子 n 的几率。

找到粒子的几率可简写成 $|\Psi|^2 d\tau$, $d\tau$ 代表小体积元。

根据波恩对波函数的统计解释, 知道了态, 不能准确预测位置测量的结果, 只能预知各种可能结果出现的几率。量子力学本质上是统计性的。

***哥本哈根解释的基本内容:** ①**测不准原理:** 限制了对微观事物认识的极限, 对一个物理量的测量行为

会对体系产生扰动，影响对另外某些物理量的测量结果，所以不是所有物理量都能同时准确测量。②互补原理：指出不存在孤立于观察者之外的一个纯粹的客观世界，测量手段决定了对象所表现的形态。尽管波动性和粒子性是互相排斥的，但这是由于宏观世界中建立的语言无法对微观世界进行准确描述造成的。我们必须同时用这两种形态来对微观粒子进行描述。③波函数的统计解释：告诉我们量子世界的本质是“随机性”。波函数 Ψ 就是一种统计，它的平方代表了粒子在某处出现的几率密度。“电子出现在 x 位置”完全是一种随机的过程。

波函数的归一化条件：

对于一维一粒子体系，将坐标 a 和 b 之间划分为无数无限小的区间，对各区间内找到粒子的几率进行加和，就得到 $[a,b]$ 之间找到粒子的几率，这正是定积分的定义：

$$\int_a^b |\Psi|^2 dx \quad (1-3-1)$$

因为在 x 轴上必然能找到粒子，所以在 x 轴上找到粒子的几率为1

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dx = 1 \quad (1-3-2)$$

当波函数满足上式条件时，称波函数是归一化的。

推广到三维多粒子体系，归一化条件中的积分必须遍及所有坐标的所有区域。

对于三维一粒子体系，有3个坐标

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx dy dz = 1$$

对于三维 n 体系体系，有 $3n$ 个坐标

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_n dy_n dz_n = 1$$

所以，归一化条件的一般表达式为

$$\int |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad (1-3-3)$$

$\int d\tau$ 表示积分区域遍及所有空间坐标的全部区域，注意， $\int dx$ 表示一个定积分。

如果波函数 Ψ 是未归一化的，则需要乘以一个适当的常数 N 使 $N\Psi$ 满足归一化条件。 N 称为归一化系数。

根据归一化条件，有

$$N^2 = \frac{1}{\int |\Psi|^2 d\tau} \quad (1-3-4)$$

求 N 的过程称为对波函数进行归一化。

2. 品优(合格)波函数的要求

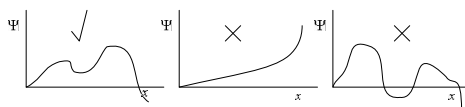
由于 $|\Psi|^2$ 具有几率密度的意义, 因此波函数 Ψ 需满足如下条件:

① 平方可积(有限)

波函数要进行归一化, 这只有当积分 $\int |\Psi|^2 d\tau$ 存在时才可以这样做。也就是说 $|\Psi|^2$ 必须是可积的。

对于非束缚态波函数, 如自由粒子以及后面将提到的处于非束缚态的氢原子, 其波函数不是平方可积的, 通常也不要求进行归一化。(非束缚态是指粒子不受束缚的状态)

作为代替, 有时也说波函数 Ψ 要处处有限, 这是因为处处有限的函数必然是平方可积的。但是, 这是更为苛刻的说法, 偶尔也会有波函数在原点处的值无限大, 但仍平方可积。



② 单值

几率只可能有一个值, 因此 $|\Psi|^2$ 必须单值, 相应的要求 Ψ 单值。

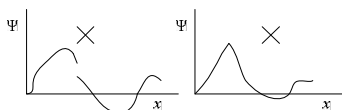
尽管有时多值的波函数也满足几率为单值的要求, 如, 在某个坐标处, $\Psi = \{1/2, -1/2, i/2\}$, 则 $|\Psi|^2 = 1/4$ 为单值, 但我们通常仍要求波函数单值。



③ 连续

几率应连续变化, 不应出现突跃, 所以波函数必须是连续的。

通常也要求波函数的一阶偏导数也是连续的(下面第二个函数图形中有尖点, 不满足这个条件)。但需要**注意**: 这一要求仅适用于势能处处有限的情形。若势能在某些位置发生了从有限到无限的无限跳跃, 将导致一阶偏导数不连续。如后面将介绍一维势箱, 势箱外的势能无限大, 在箱壁上, 波函数的一阶偏导数是不连续的; 氢原子中的电子在原子核处的势能无限大, 波函数在原子核处的一阶偏导数也是不连续的。在以后的讨论中我们再详细说明。



如果一个函数满足上述 3 个条件, 则称该函数是品优(合格)的。

§1-4 薛定谔方程和波函数

1. 含时间的薛定谔方程

几乎在矩阵量子力学建立的同时, 薛定谔建立的波动量子力学。薛定谔, 泡利, 约当很快就证明, 两种力学在数学上来说是完全等价的。

薛定谔创立波动方程的思路是: 从经典的哈密顿方程出发, 构造一个体系的新函数 Ψ 代入, 然后再引用德布罗意关系式和变分法, 最后得到了一个波动方程, 称为薛定谔方程。

一维一粒子体系的含时间薛定谔方程:

对于质量为 m 的做一维运动的一个粒子(一维一粒子体系), 含时间的薛定谔方程为:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) \quad (1-4-1)$$

其中 x, t 分别为坐标和时间; $i = \sqrt{-1}$; $\hbar = h/2\pi$; $V(x,t)$ 是体系的势能函数, $V(x,t)$ 和作用力 $F(x,t)$ 之间的关系是

$$V(x,t) = -\int F(x,t)dx + C \quad (1-4-2)$$

势能函数中的 C 是任意常数, 因而, 势能的零点可以任意选取。

薛定谔方程中包含 $\Psi(x,t)$ 对时间的一阶导数，如果知道初始条件，如 t_0 时刻的波函数，我们就可以根据方程计算未来任何时刻的波函数。

2. 不含时间的薛定谔方程

保守力场和保守体系：

从(1-4-2)中可以看出，如果作用力与时间无关，势能也与时间无关，这种力场称为保守力场。处于保守力场中的体系称为保守体系。显然，保守体系的势能仅仅是坐标的函数，与时间 t 无关。

一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程：

设体系处于保守力场中，一维一粒子体系的含时间薛定谔方程可写为

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) \quad (1-4-3)$$

我们来寻求 $\Psi(x,t)$ 可以写成 x 函数和 t 的函数的乘积形式的解，

$$\Psi(x,t) = \psi(x)f(t) \quad (1-4-4)$$

数学上可以证明，如果能找到这种形式的解，薛定谔方程将没有其它形式的解。这种方法称为分离变量法。

$\Psi(x,t)$ 分别对 x 和 t 求偏导

$$\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \frac{df(t)}{dt} \psi(x)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial x} = \frac{d\psi(x)}{dx} f(t) \\ \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} f(t) \end{cases}$$

带入含时间的薛定谔方程，得到

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{df(t)}{dt} \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} f(t) + V(x)\psi(x)f(t)$$

两边同除以 $f(t)$

$$\frac{df(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2mi} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \frac{f(t)}{f(t)} + V(x) \quad (1-4-5)$$

观察(1-4-4)式的两端，左边与 x 无关，右边与 t 无关，因此两端必定等于同一个常数，设常数为 E 。

对于(1-4-4)式左端

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = E \Rightarrow \frac{1}{f(t)} df(t) = -\frac{iE}{\hbar} dt$$

两端求积分

$$\int \frac{1}{f(t)} df(t) = -\int \frac{iE}{\hbar} dt \Rightarrow \ln f(t) = -\frac{iEt}{\hbar} + C \quad C \text{ 为任意常数 } f(t) = e^C e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = A e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

常数 $A = e^C$ 是一个乘因子，我们可以把它放在在 $f(t)$ 相乘的 $\psi(x)$ 中，因此

$$f(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (1-4-6)$$

对于(1-4-4)式右端

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) = E$$

上式可重新写为

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)]\psi(x) = 0 \quad (1-4-7)$$

$$\text{或 } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1-4-8)$$

(1-4-7)或(1-4-8)式称为一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程。

不含时间的薛定谔方程中， E 以 $[E-V]$ 的形式出现，和势能 V 具有相同的量纲，即能量的量纲，我们暂时假定 E 是体系的能量(在 1.7 节“薛定谔方程的算符表示”中再进行说明)。

结合(1-4-4)和(1-4-6)式，波函数可表示为

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (1-4-9)$$

Ψ 是一个复数，因此，几率密度 $|\Psi|^2 = \Psi^* \cdot \Psi$ ，将波函数的表达式(1-4-9)带入，得到

$$|\Psi(x,t)|^2 = [\psi(x) e^{-\frac{iEt}{\hbar}}]^* \cdot [\psi(x) e^{-\frac{iEt}{\hbar}}]$$

$$\begin{aligned}
 &= [\psi^*(x)e^{\frac{iEt}{\hbar}}] \cdot [\psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}] \\
 &= \psi^*(x)\psi(x)e^0 = |\psi(x)|^2 \quad (1-4-10)
 \end{aligned}$$

上式表明，对于保守体系， $|\Psi(x,t)|^2 = |\psi(x)|^2$ ，即，几率密度由 $|\psi(x)|^2$ 给出，不随时间改变。

这个结果对于三维多粒子的保守体系也是正确的，即

$$\Psi(q,t) = \psi(q)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (1-4-11)$$

$$|\Psi(q,t)|^2 = |\psi(q)|^2 \quad (1-4-12)$$

其中 q 代表所有粒子的所有空间坐标。

结合(1-4-12)式，波函数的归一化条件可表示为

$$\int |\Psi|^2 d\tau = \int |\psi|^2 d\tau = 1$$

这种几率密度不随时间而改变的态称为**定态**， $\psi(q)$ 称为**定态波函数**。此外，在推导过程中还指出：保守体系的能量为常数 E ，也不随时间变化。简而言之，只有保守体系才能处于定态，定态是一种特殊状态，定态下几率密度和能量都不随时间变化。

在后面的一些具体问题中，如原子、分子体系，势能函数与时间无关，均属于保守体系，我们用不含时间的薛定谔方程求解未知量定态波函数 $\psi(q)$ 和能量 E ，定态波函数中不再包含时间变量，完全的波函数由(1-4-9)式给出。

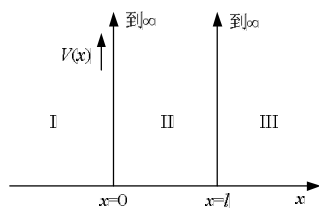
要求出 $\psi(x)$ 和 E ，除了满足薛定谔方程外，往往还需要附件条件，这样的附加条件称为边界条件，我们将看到，正是边界条件使得 E 只能取某些特定值(量子化)。

5. 求解薛定谔方程的实例：一维势箱中的一粒子

一维势箱：势能在 x 轴上长度为 l 的线段内为常数，由于势能的零点可以任意选取，我们定义势箱内势能为 0；线段之外势能无穷大，粒子不能出现在线段之外。

线性共轭分子可以抽象地看作是一维势箱，电子只能在分子内运动。

① 确定势能



将 x 轴分为 3 个区, I 区和 III 区的势能无穷大, II 区势能为 0

$$\begin{cases} V = \infty & \text{当 } x \leq 0 \text{ 或 } x \geq l \\ V = 0 & \text{当 } 0 < x < l \end{cases}$$

② 写出薛定谔方程

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \infty\psi(x) = E\psi(x) & \text{I, III 区} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + 0\psi(x) = E\psi(x) & \text{II 区} \end{cases}$$

③ 求薛定谔方程的通解

对于 I、III 区

$$\psi_{\text{I}} = \psi_{\text{III}} = -\frac{\hbar^2}{2m(E - \infty)} \frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$$

对于 II 区, 薛定谔方程是常系数的二阶线性齐次微分方程, 其辅助方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}s^2 = E$$

得到

$$s = \pm \frac{i\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

所以波函数的通解为

$$\psi_{\text{II}} = c_1 e^{\frac{i\sqrt{2mE}}{\hbar}x} + c_2 e^{-\frac{i\sqrt{2mE}}{\hbar}x}$$

其中 c_1 和 c_2 为任意常数, 令 $\theta = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x$, 则根据欧拉公式, 有

$$\psi_{\text{II}} = c_1 e^{i\theta} + c_2 e^{-i\theta}$$

$$= (c_1 + c_2) \cos \theta + i(c_1 - c_2) \sin \theta$$

$$= A \cos \theta + B \sin \theta$$

其中 A 、 B 为重新定义的两个常数。因此，

$$\psi_{II} = A \cos\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + B \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)$$

④根据边界条件，得到能量的量子化

边界条件：根据品优函数的要求，波函数必须是连续的，而且不能处处为 0。

首先，在 $x=0$ 处，波函数的值必须相等，才能保证波函数连续

$$\lim_{x \rightarrow 0} \psi_{II} = \lim_{x \rightarrow 0} \psi_I \Rightarrow A \cos(0) + B \sin(0) = 0 \Rightarrow A=0$$

由于 $A=0$ ，所以， $\psi_{II} = B \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)$

其次，在 $x=l$ 处，波函数也必须相等

$$\lim_{x \rightarrow l} \psi_{II} = \lim_{x \rightarrow l} \psi_{III} \Rightarrow B \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} l\right) = 0 \Rightarrow \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} l = \pm n\pi$$

其中 n 为 0 或正整数，但 $n=0$ 时得到 $E=0$ ，波函数将处处为 0，所以 n 只能是正整数，能量和波函数表达式为

$$E = n^2 \frac{\hbar^2}{8ml^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-4-13)$$

$$\psi_{II} = B \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$$

⑤根据归一化条件，确定待定系数 B

根据归一化条件： $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx = 1$ ，有

$$\int_{-\infty}^0 |\psi_I|^2 dx + \int_0^l |\psi_{II}|^2 dx + \int_l^{+\infty} |\psi_{III}|^2 dx = 1$$

将 ψ_I 、 ψ_{II} 、 ψ_{III} 的表达式带入

$$|B|^2 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx = 1$$

利用 $\sin^2 t = (1 - 2\cos 2t)/2$ 求积分，得到

$$|B| = \sqrt{\frac{2}{l}}$$

B 不一定为实数，我们可以用任何绝对值为 $\sqrt{2/l}$ 的复数

$$B = \sqrt{\frac{2}{l}} e^{i\alpha}$$

其中 α 为 B 的辐角。选取辐角为 0，最后得到

$$\psi_{II} = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$$

③波函数的正交归一性

现在，我们有一整套波函数，每一个对应于一个不同的能量，并用 n 表征之， n 为从 1 起的整数，称为量子数。令下标 i 表示一个特定的波函数，其量子数为 n_i

$$\psi_i = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n_i\pi x}{l}\right) & 0 < x < l \\ 0 & \text{其它区域} \end{cases} \quad (1-4-14)$$

因为波函数是归一化的，

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^* \psi_i dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_i|^2 dx = 1$$

现在考虑采用不同的波函数 ψ_i 和 ψ_j 时此积分的值

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^* \psi_j dx = \frac{2}{l} \int_0^l \sin\left(\frac{n_i\pi x}{l}\right) \sin\left(\frac{n_j\pi x}{l}\right) dx$$

令 $t = \pi x/l$ ，带入上式，并利用

$$\sin n_i t \sin n_j t = -[\cos(n_i t + n_j t) - \cos(n_i t - n_j t)]/2$$

可以得到

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^* \psi_j dx = 0 \quad i \neq j$$

这时我们说，当 $i \neq j$ 时，波函数是正交的。

综合和式，波函数的正交归一性可以表示为

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^* \psi_j dx = \delta_{ij} \quad (1-4-15)$$

δ_{ij} 称为克罗内克 delta 符号

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{对于 } i = j \\ 0 & \text{对于 } i \neq j \end{cases} \quad (1-4-16)$$

推广到更复杂的体系，波函数的正交归一性可统一简写为

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (1-4-17)$$

⑦结果的讨论

I. 由于边界条件的限制，能量是量子化的， E 中 $n=1,2,3,\dots$ ，称为量子数。 $n=1$ 时有最低能量，称为零点能。

每个 E 值称为一个能级，全体 E 值构成分立的能量谱。

每个能量对应着一个定态。 $n=1$ 时为基态， $n=2$ 时为第一激发态， $n=3$ 时为第二激发态。

II. 根据(1-4-13)式的能级公式，相邻能级的间隔为

$$\Delta E = (2n+1) \frac{h^2}{8ml^2} \quad (1-4-18)$$

说明 m 和 l 越大，能级间隔越小，对于宏观物体，能级间隔可以看作 0，即能量是连续的。

III. 波函数是归一化的，表示在粒子在所有地方出现的几率之和为 1。同时，波函数还是正交的。

IV. 用波函数和几率密度对坐标作图(课本 p44 的图 1-3.3)，波函数值为 0 的点称为节点，粒子出现在节点处的几率为 0。对于一个特定的波函数，0 和 l 之间的结点数 $n-1$ 。

节点的存在表明，粒子可以从某处到另一处，无需经过中间的某点(即节点)。说明不能用宏观世界的语言描述微观世界。

V. 根据经典力学，固定能量的粒子在箱内恒速运动，任意一点找到的几率相同，而根据量子力学， $n=1$ 时在中点找到粒子的几率最大(参见几率密度图)。 n 每增加 1，同时节点数增加 1，极大和极小几率越来越靠近，最后，沿着 x 轴的几率变化几乎看不出来，趋于经典的几率密度均匀的结果，这样的结果，即在大量子数的极限情况下从量子力学过渡到经典力学，通称为玻尔的对对应原理。

*对于波函数的一阶导数，在 $x=0$ 处， $\psi_1'(0)=0$ ， $\psi_n'(0)=1$ ；在 $x=l$ 处， $\psi_1'(l)=1$ 或 -1 ， $\psi_n'(l)=0$ ，说明波函数的一阶导数在 0 和 l 处是不连续的，反映在波函数的图形上， $x=0, l$ 处出现尖点。这正如我们在讨论品优波函

数的性质时所指出，若势能在某些位置发生了从有限到无限的无限跳跃，将导致波函数在该处的一阶导数不连续。在这里， $x=0, l$ 处势能发生了无限跳跃。

§1-5 算符

1. 算符

算符的定义：算符是一种运算规则。算符作用在一个给定的函数上，将该函数变成另外一个对应的函数。

算符上面通常加上抑扬符“^”。

对 x 进行微分的算符写作 \hat{D} ，即 $\hat{D} = d/dx$ ，若函数 $f(x)$ 可微，则 $\hat{D}f(x) = f'(x)$ 。例如， $\hat{D}(2x^2 + e^x) = 4x + e^x$

令 $\hat{3}$ 是对一个函数乘以 3 的算符，则 $\hat{3}f(x) = 3f(x)$ ，例如， $\hat{3}(2x^2 + e^x) = 6x^2 + 3e^x$

$\int dx, \Sigma, \exp, d^2/dx^2$ 等等，都可以作为算符。

算符的等价性：设 \hat{A} 和 \hat{B} 是两个算符，若对于任意函数 f 都有 $\hat{A}f = \hat{B}f$ ，则称 \hat{A} 和 \hat{B} 相等，即 $\hat{A} = \hat{B}$

算符的加和： $(\hat{A} + \hat{B})f \equiv \hat{A}f + \hat{B}f$ ，即，两个算符分别作用于函数，再进行相加。

例如， $(\hat{D} + \hat{3})(2x + e^x) = \hat{D}(2x + e^x) + \hat{3}(2x + e^x) = 2 + 4e^x + 6x$

如果 $\hat{A} + \hat{B} = \hat{C}$ ，则 $\hat{A} = \hat{C} - \hat{B}$ 。算符可以从等式的一端移到另外一端。

算符的乘积： $(\hat{A}\hat{B})f \equiv \hat{A}[\hat{B}f]$ ，即，先用右边的算符作用于函数，再用左边的算符作用于变换后的函数。

例如， $(\hat{3}\hat{D})f(x) = \hat{3}[\hat{D}f(x)] = \hat{3}f'(x) = 3f'(x)$

乘法结合律：算符的乘法满足乘法结合律。 $\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$

算符的平方： $\hat{A}^2 \equiv \hat{A}\hat{A}$ ，算符的平方是自身的乘积。

例如， $\hat{D}^2 f(x) = (\hat{D}\hat{D})f(x) = \hat{D}f'(x) = f''(x)$ ，根据对算符等价性的定义，有 $\hat{D}^2 = d^2/dx^2$

依此类推，算符的 n 次方是连续运用算符 n 次。 $\hat{A}^n \equiv \hat{A} \cdots \hat{A}$

算符的对易：一般情况下， $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ ，即不满足乘法交换律。不能认为 $\hat{A}\hat{B}$ 和 $\hat{B}\hat{A}$ 是相同的算符。

例如， $\hat{x}\hat{D} \neq \hat{D}\hat{x}$ ，证明如下

$$(\hat{x}\hat{D})f(x) = \hat{x}\left[\frac{d}{dx}f(x)\right] = xf'(x) \quad (\hat{D}\hat{x})f(x) = \frac{d}{dx}[xf(x)] = f(x) + xf'(x) = (\hat{1} + \hat{x}\hat{D})f(x)$$

可以看出， $\hat{x}\hat{D} \neq \hat{D}\hat{x}$ ，第二个式子表明两者的关系为 $\hat{D}\hat{x} = \hat{1} + \hat{x}\hat{D}$

为了说明两个算符是否满足乘法交换律，定义了一个**对易子**的概念：

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (1-5-1)$$

$[\hat{A}, \hat{B}]$ 称为对易子。

如果 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ ，则 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ ，则称 \hat{A} 和 \hat{B} 是可对易的，否则就是不可对易的。

例如， $(\hat{3}\hat{D})f(x) = (\hat{D}\hat{3})f(x)$ ，所以 $\hat{3}\hat{D} = \hat{D}\hat{3}$ ， $\hat{3}$ 和 \hat{D} 是可对易的。再如， $(\hat{D}\hat{x})f(x) \neq (\hat{x}\hat{D})f(x)$ ，所以 $\hat{D}\hat{x} \neq \hat{x}\hat{D}$ ， \hat{x} 和 \hat{D} 不可对易。

在后面我们将指出，算符的对易性质对描述体系的状态有重要意义。

- ◆ 单纯做乘法的算符，“ \wedge ”可以省略。例如， $\hat{D}\hat{x} = \hat{1} + \hat{x}\hat{D}$ 可以写为： $\hat{D}x = 1 + x\hat{D}$ 。
- ◆ 1 称为单位算符，0 称为零算符

2. 线性算符

线性算符的定义：

如果算符 \hat{A} 满足

$$\hat{A}[f + g] = \hat{A}f + \hat{A}g$$

$$\hat{A}[cf] = c\hat{A}f$$

则称 \hat{A} 是线性算符，其中 f 和 g 是任意函数， c 是任意常数。

例如, $3, x, x^2, \hat{D}, \hat{D}^2$ 都是线性算符, 而平方根算符 $\sqrt{\quad}$ 则不是线性算符。

线性算符满足乘法分配律

$$\hat{A}(\hat{B} + \hat{C}) = \hat{A}\hat{B} + \hat{A}\hat{C}$$

$$(\hat{A} + \hat{B})\hat{C} = \hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{C}$$

例如, $(\hat{D} + x)^2 = (\hat{D} + x)(\hat{D} + x) = \hat{D}(\hat{D} + x) + x(\hat{D} + x)$

$$= \hat{D}^2 + \hat{D}x + x\hat{D} + x^2 = \hat{D}^2 + 2x\hat{D} + x^2 + 1$$

最后一步用到了的关系式

3. 算符的本征函数和本征值

对于一个算符 \hat{A} , 其本征方程定义为

$$\hat{A}f = af \quad a \text{ 为常数} \quad (1-5-2)$$

其中, 常数 a 称为算符 \hat{A} 的本征值, f 是与该本征值对应的本征函数。

如, **错误! 未定义书签。** $\frac{d^2}{dx^2}\sin x = -1 \cdot \sin x$, 所以, $5e^{2x}$ 和 $\sin x$ 都是算符 d^2/dx^2 的本征函数, 本征值分别为 4 和 -1。

若 \hat{A} 是一个线性算符, 根据线性算符的性质, 容易进一步证明: 如果 f 是一个本征值为 a 的本征函数, 则该函数与任意常数 c 相乘给出的 cf 必然也是本征函数, 本征值仍是 a ,

$$\hat{A}[cf] = c\hat{A}f = caf = a[cf]$$

但是, f 和 cf 彼此不是线性独立的。如果 f 是波函数, 则 f 和 cf 描述的是同一个状态。对一个算符, 我们关心的是彼此独立的本征函数。

线性独立的定义: 对于一组函数 f_1, f_2, \dots, f_n , 如果要让下式成立

$$c_1f_1 + c_2f_2 + \dots + c_nf_n = 0$$

所有系数 c_i 都必须等于 0, 这种情况下称 f_1, f_2, \dots, f_n 彼此线性独立(或线性无关), 否则就是线性相关的。

如, 因为 $-5.2 \times f + 1 \times 5.2f = 0$, f 和 $5.2f$ 就是线性相关的, 如果可归一化, 乘以归一化系数后, 这两个函数

将变成同样的形式，所以我们说，如果 f 是波函数的话， f 和 $5.2f$ 描述的是同一个状态。

上式也可以改写成

$$f_k \neq \sum_{i \neq k} \frac{c_i}{c_k} f_i$$

这表示在一组线性无关的函数中，每个函数都不能表示成其它函数的线性组合。

4. 本征值的简并

可能有多个彼此线性独立的本征函数对应着相同的本征值，这种情况下称该本征值是**简并**的。对应于同一本征值的线性独立的本征函数的数目叫做**简并度**。在非简并的情况下，简并度为 1。

关于简并有一个重要定理：线性算符的具有相同本征值的本征函数的任意线性组合，仍是该算符的本征函数，并且本征值相同。

证明：设 f_1, f_2, \dots, f_n 是算符 \hat{A} 的 n 个线性独立的本征函数，而且本征值均为 a ，即 a 是 n 重简并的

$$\hat{A}f_1 = af_1, \hat{A}f_2 = af_2, \dots, \hat{A}f_n = af_n$$

对这些本征函数进行任意的线性组合

$$f = c_1f_1 + c_2f_2 + \dots + c_nf_n$$

其中系数 c_i 为任意常数。根据线性算符的性质，有

$$\begin{aligned} \hat{A}f &= \hat{A}(c_1f_1 + c_2f_2 + \dots + c_nf_n) \\ &= c_1\hat{A}f_1 + c_2\hat{A}f_2 + \dots + c_n\hat{A}f_n \\ &= c_1af_1 + c_2af_2 + \dots + c_naf_n \\ &= a(c_1f_1 + c_2f_2 + \dots + c_nf_n) \\ &= af \end{aligned}$$

所以，简并本征函数的任意线性组合 f 也是 \hat{A} 的具有本征值 a 的本征函数。

5. 厄米算符

厄米算符的定义 1:

设 \hat{A} 是一个线性算符, f 是品优函数, 如果

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

则称线性算符 \hat{A} 是厄米算符。

厄米算符的定义 2:

设 \hat{A} 是一个线性算符, f, g 是品优函数, 如果

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

则称线性算符 \hat{A} 是厄米算符。

定义 2 实际上是定义 1 的推论。这里略去证明。

厄米算符的性质:

① 性质 1: 厄米算符的本征值必然是实数。

证明: 设 $\hat{A}f = af$, 根据厄米算符的定义 1

$$\int f^* \hat{A} f d\tau = \int f (\hat{A} f)^* d\tau \Rightarrow \int f^* a f d\tau = \int f (af)^* d\tau$$

$$\Rightarrow (a - a^*) \int f^* f d\tau = 0$$

排除 $f=0$ 的情况, 积分 $\int f^* f d\tau \neq 0$, 所以

$$a - a^* = 0 \text{ 或 } a = a^* \Rightarrow a \text{ 是实数}$$

② 性质 2: 厄米算符的本征函数是、或可以选择是正交的。

证明: 1) 设 f 和 g 是对应于不同本征值的两个本征函数

$$\hat{A}f = af, \quad \hat{A}g = bg$$

根据厄米算符的定义 2

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

$$\Rightarrow (b - a^*) \int f^* g d\tau = 0$$

由于本征值必然是实数，并且两个本征函数的本征值不同，

$$b - a^* = b - a \neq 0 \Rightarrow \int f^* g d\tau = 0$$

即对应于不同本征值的本征函数 f 和 g 正交

2) 设 f 和 g 是对应于相同本征值的两个独立的本征函数，即，本征值是简并的

$$\hat{A}f = af, \quad \hat{A}g = ag$$

f 和 g 一般来说不一定是正交的。但是，在介绍本征值的简并时，我们已经指出，对应于同一本征值的本征函数，它们的任意线性组合仍然是该算符的具有相同本征值的本征函数。令

$$\varphi_1 = f, \quad \varphi_2 = g + cf$$

其中 c 是一个常数。 φ_1 和 φ_2 彼此是线性独立的，而且本征值都是 a ，选择它们替代 f 和 g 来表示 \hat{A} 的两个本征值为 a 的独立本征函数。

现在求 φ_1 和 φ_2 正交时系数 c 的取值

$$\int \varphi_1^* \varphi_2 d\tau = 0 \Rightarrow \int f^* (g + cf) d\tau = 0$$

$$\Rightarrow \int f^* g d\tau + c \int f^* f d\tau = 0$$

$$\Rightarrow c = -\frac{\int f^* g d\tau}{\int f^* f d\tau}$$

这样就确定了 φ_2 中的系数 c ，该系数使 φ_1 和 φ_2 正交，这一步骤称为施密特正交化。所以，对应于简并本征值的本征函数可以选择是正交的。

§1-6 算符和量子力学

1. 量子力学算符和物理量的对应关系

量子力学的基本假设之一：经典力学中的每个物理量，都有一个量子力学算符与之对应，量子力学算符都是厄米算符。

量子力学算符和物理量的对应关系如下：

- ① 用笛卡儿坐标 q (即 x, y, z) 和相应的线动量分量 p_q 作为自变量，写出物理量的经典力学表达式。
- ② 对物理量的经典力学表达式做如下代换：

$$\text{笛卡儿坐标 } q \rightarrow \hat{q} = q.$$

$$\text{相应的线动量 } p_q \rightarrow \hat{p}_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$$

例如， $x \rightarrow \hat{x} = x.$

$$p_x \rightarrow \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$p_x^2 \rightarrow \hat{p}_x^2 = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

2. 量子力学算符的本征值和本征函数

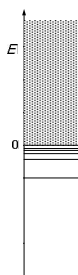
设 A 是一个物理可观测量，对应的量子力学算符为 \hat{A} ， \hat{A} 的本征值 a_i 以及相应的本征函数 φ_i 用如下的本征方程定义

$$\hat{A}\varphi_i = a_i\varphi_i \quad i=1,2,3,\dots \quad (1-6-1)$$

本征值的意义：在任何一次实验观测中，物理量 A 的观测结果必定是算符 \hat{A} 的一个本征值。或者说，本征值是物理量的许可值。

本征值可能是连续的，也可能是分立的(量子化的)。如下图所示，图中示意性地标出了氢原子哈密顿算符(能量算符) \hat{H} 的本征值：一条水平线代表一个本征值，阴影表示在该范围内本征值连续变化。正的本征值

是连续的，表明能量为正时可以任意取值；负的本征值是无限多个分立的值，能量为负时是量子化的，只能取这些分立值中的一个*。



本征函数的意义：

在量子力学中，测不准原理指出，对微观粒子不能同时确定其位置和动量，因而不是所有物理量都能同时准确测量。这和经典力学不同。

在什么状态下，一个物理量能够准确测量？如果状态波函数 Ψ 是 \hat{A} 的本征函数，则在该状态下物理量 A 能准确测量，测量结果就是该本征函数对应的本征值。所以，算符 \hat{A} 的本征函数又称物理量 A 的**本征态**。

本征态总是和某个物理量联系在一起，在讨论具体问题时，需要指出是哪个物理量的本征态。

态叠加原理：

上面指出，如果状态波函数是 A 的本征态， A 才有确定值。这是一个特殊情形，现在考虑一般状态下的测量结果。假想有大量恒等体系，每一体系都处于同样的状态 Ψ ，对每个体系测量物理性质 A ，一般来说，对不同体系会得到不同结果(当然，每个结果都是 \hat{A} 的某个本征值)。

量子力学中的**基本假设**之一是：一个量子力学算符所有本征函数构成的集合是一个完备集(complete set)[†]。

根据这个假设， \hat{A} 的所有本征函数 φ_i 构成一个完备集，该体系任何一个状态 Ψ 都可以展开为这些本征函数(本征态)的线性组合

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad (1-6-2)$$

上式中的展开系数 c_i 可以根据 Ψ 计算，这里不详细讨论。量子力学证明：① $|c_i|^2$ 是对 A 进行测量时得到

* 电子的动能(正值)大于势能(负值,核的静电吸引能)的绝对值时,不受核的束缚,氢原子具有正的能量,称为非束缚态,这类似于经典力学中彗星相对于太阳运动的状态;我们通常只考虑束缚态,即电子在核的束缚下运动,体系的能量为负值。

† 这里的“完备”是指,对于任何与本征函数满足同样边界条件的品优函数 f ,都可以表示为这些本征函数的线性组合。这个假设其实是一个数学假设。

a_i 的几率；② $|c_i|^2$ 的加和为 1(正如几率所应该的那样)。

这时我们说 Ψ 是 A 的一些本征态的叠加，每个本征态和 \hat{A} 的一个本征值对应，各种本征值出现的几率由展开系数的平方决定。这就是所谓的**态叠加原理**。

考虑一种特殊情况：如果除了一个系数 c_k 外，其它的系数都为 0，则 $|c_k|^2=1$ 。这表明对 A 进行测量得到 a_k 的几率是 1，或者说 A 有确定值；同时状态波函数 Ψ 还原为 \hat{A} 的本征函数

$$\Psi = \varphi_k$$

这就验证了体系处于本征态时物理量有确定值的说法。

物理量的平均值

波函数 Ψ 能够告诉我们各种测量结果出现的几率，如果将各些结果按照几率进行平均，就得到平均值。平均值常称为期望值，它不一定是能观测到的可能值之一，如一个家庭平均有 2.2 个人。

量子力学的**基本假设**之一：如果 Ψ 是体系在时刻 t 时的归一化的状态波函数，则在时刻 t 时物理量 A 的平均值是

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \quad (1-6-3)$$

$\int d\tau$ 表示积分区域遍及所有空间坐标的全部区域。

如，粒子坐标 x 的平均值

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* x \Psi dx \quad (\text{一维})$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* x \Psi dx dy dz \quad (\text{三维})$$

粒子势能的平均值

$$\langle V \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* V(x, y, z) \Psi dx dy dz \quad (\text{三维})$$

- ◆ 尽管在上面的例子中，被积函数中各因子可以互换位置，但一般而言， $\Psi^* \hat{A} \Psi \neq \hat{A} \Psi^* \Psi \neq \Psi^* \Psi \hat{A}$
- ◆ Ψ 必须是归一化的，

再次考察本征态的情形，如果状态波函数 Ψ 是 \hat{A} 的本征值为 a 的本征函数，即 $\hat{A} \Psi = a \Psi$ ，则

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau = \int \Psi^* a \Psi d\tau = a \int \Psi^* \Psi d\tau = a$$

上面公式中用到了归一化条件。这个结果并不意外，因为在该本征态下，测量性质 A 时结果总是 a ，平均值自然等于 a 。

共同本征态

现在考虑多个物理量的同时准确测量。

我们已经知道，若状态波函数 Ψ 是算符 \hat{A} 的一个本征值为 a 的本征函数，则对物理量 A 的测量结果一定是 a 。可以推断，若 Ψ 同时是两个算符 \hat{A} 和 \hat{B} 的本征函数，

$$\hat{A}\Psi = a\Psi, \hat{B}\Psi = b\Psi$$

显然，物理量 A 和 B 同时有确定值，分别为 a 和 b 。

两个或多个算符共同的本征函数所描述的状态称为的**共同本征态**。当体系处于(两个或多个物理量的)共同本征态时，相应的物理量同时有确定值。

多个物理量的准确测量和算符的对易关系

测不准原理使我们面临经典力学不曾出现的问题，那就是不是所有物理量都可以同时准确测量。那么，在什么情况下几个物理量可以有共同的本征态，或者说可以同时准确测定？

从量子力学算符的对易性质出发，可证明如下定理：

定理：若一组算符彼此两两对易，则这些算符可以找到共同本征函数完备集。

例如，若 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ 、 $[\hat{B}, \hat{C}] = 0$ 、 $[\hat{C}, \hat{A}] = 0$ ，我们可以对 \hat{A} 、 \hat{B} 和 \hat{C} 找到共同的本征函数完备集。在这些本征函数描述的状态(共同本征态)下， A 、 B 、 C 同时有确定值。

该定理的**逆定理**也成立：若对一组算符能够找到共同的本征函数完备集，则这些算符彼此两两对易。

§1-7 薛定谔方程的算符表示

一个物理量对应一个量子力学算符，算符的本征值代表该物理量的许可值。算符的本征函数又称本征态，

体系处在本征态时，相应的物理量有确定值。非本征态下，状态波函数可表示为一些本征态的叠加，相应的物理量虽然是不确定的，但可以根据状态波函数求出其平均值。所以量子力学问题可归结为求本征值和本征态。

1. 薛定谔方程的算符表达式

不含时间的薛定谔方程：

对于一维一粒子的保守体系，首先用坐标 x 和相应的线动量 p_x 为变量，写出动能、势能以及总能量的经典力学表达式

$$\text{动能: } T = \frac{p_x^2}{2m}$$

$$\text{势能: } V = V(x)$$

$$\text{总能量(哈密顿量): } E = T + V$$

根据物理量和量子力学算符的对应关系，写出相应的算符

$$\text{动能算符: } \hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\text{势能算符: } \hat{V} = V(x). \text{ (一般而言, 这是正确的, 如 } V(x) = ax^2 \text{)}$$

$$\text{能量算符(哈密顿算符): } \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

(1-7-1)

再写出能量算符(哈密顿算符)的本征方程

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-7-2)$$

根据本征值和本征函数的意义， E 就是体系的能量许可值， ψ 是能量本征函数(能量本征态)。

将上式和(1-4-8)式表示的不含时间的薛定谔方程比较，容易看出两者在形式上相同的，上式称为**不含时间的薛定谔方程的算符表达式**。所以，定态波函数就是能量本征函数，不含时间的薛定谔方程就是能量本征方程。

定态时，完全波函数是哈密顿算符的本征函数吗？

1.4 节中指出，一维一粒子体系处于定态时，完全波函数为

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

由于保守体系的哈密顿算符中不含时间，不会影响上式中的指数因子 $e^{-iEt/\hbar}$ ，所以有

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi(x,t) &= \hat{H}[\psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}] = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \hat{H}\psi(x) \\ &= e^{-\frac{iEt}{\hbar}} E\psi(x) = E[\psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}] = E\Psi(x,t) \quad (1-7-3)\end{aligned}$$

于是，对于一定态，完全波函数是哈密顿算符的本征函数，测定能量时，肯定得到 E 值。这和 1.4 节中讨论的结果是一致的。

此外需要注意的是，在定态下，能量虽然有确定值，但其它的物理量不一定能够有确定值(要看它们的算符是否和哈密顿算符对易)。

对于定态，计算物理量 A 的平均值不必用完全波函数 Ψ ，这是因为

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \int \Psi^* \Psi d\tau = \int (\psi e^{-iEt/\hbar})^* \hat{A} (\psi e^{-iEt/\hbar}) d\tau \\ &= \int e^0 \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \quad (1-7-4)\end{aligned}$$

所以对于一定态，可以直接用定态波函数 ψ 求物理量的平均值。**含时间的薛定谔方程：**

根据(1-4-3)式，不含时间的薛定谔方程的算符表达式如下：

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H}\Psi \quad (1-7-5)$$

注意上式中的 Ψ 是完全波函数，而且哈密顿算符中的势能部分可以和时间有关(如果是保守体系，则与时间无关)。

在后面的讨论中，如果不特殊声明，体系均指保守体系。

2. 三维多粒子体系的薛定谔方程

薛定谔方程的算符表达式使得我们可以很容易将其推广到三维多粒子的体系。

三维一粒子体系：

总能量的经典力学表达式为

$$H = T + V = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(x, y, z) \quad (1-7-6)$$

相应的哈密顿算符为

$$\begin{aligned} \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \end{aligned} \quad (1-7-7)$$

其中 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ，称为拉普拉斯算符（读做“del 平方”）

根据算符表达式，不含时间的薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \psi = E \psi \quad (1-7-8)$$

三维 n 粒子体系:

令粒子 i 的质量为 m_i ，坐标为 (x_i, y_i, z_i) ， $i=1, 2, \dots, n$

总能量的经典力学表达式为

$$H = T + V = \sum_{i=1}^n \frac{p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2m_i} + V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) \quad (1-7-9)$$

相应的哈密顿算符为

$$\begin{aligned} \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} &= -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) \\ &= -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(x_1, \dots, z_n) \end{aligned} \quad (1-7-10)$$

其中 $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$

不含时间的薛定谔方程为

$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(x_1, \dots, z_n) \right] \psi = E \psi \quad (1-7-11)$$

注意 ψ 是所有坐标的函数。

3. 实例：三维势箱中的一粒子

能量本征函数(定态波函数)和能量本征值:

令三维势箱为边长为 a, b, c 的矩形箱, 箱内势能为 0, 箱外势能无穷大。

势能函数为

$$V(x, y, z) = 0 \quad 0 < x < a \quad 0 < y < b \quad 0 < z < c$$

$$V(x, y, z) = \infty \quad \text{其它区域}$$

象一维势箱的情况一样, 可以断定箱外的波函数为零, 在势箱内, 根据式, 薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E \psi \quad (1-7-12)$$

采用分离变量法, 令

$$\psi(x, y, z) = f(x)g(y)h(z) \quad (1-7-13)$$

并带入薛定谔方程, 得到

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

两边同除以 fgh , 移项, 得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{f''}{f} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{g''}{g} + \frac{h''}{h} \right) + E \quad (1-7-14)$$

左边只与 x 有关, 右边只与 y, z 有关, 两端应同等于一个常数, 令该常数为 E_x , 对于左端, 有

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{f''}{f} = E_x \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} f(x) = E_x f(x) \quad (1-7-15)$$

得到关于 $f(x)$ 的方程。类似的, 对 $g(y)$ 和 $h(z)$ 有

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} g(y) = E_y g(y) \quad (1-7-16)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} h(z) = E_z h(z) \quad (1-7-17)$$

比较(1-7-14)和(1-7-15),(1-7-16),(1-7-17)式, 容易看出

$$E_x + E_y + E_z = E \quad (1-7-18)$$

这样，从薛定谔方程得到了 3 个微分方程，每个方程的形式和一维一粒子的情形相似，边界条件也一样，可以用同样的方法求解。实际上，只需要一维势箱的解中的坐标 x 分别替换为 x,y,z ，长度 l 分别替换为边长 a,b,c ，量子数 n 分别替换为 n_x, n_y, n_z ，就可以得到

$$f(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \quad E_x = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

$$g(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \quad E_y = \frac{n_y^2 \hbar^2}{8mb^2}$$

$$h(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \quad E_z = \frac{n_z^2 \hbar^2}{8mc^2}$$

上式中的三个函数 f, g, h 都是归一化的。

最后，根据(1-7-13)和(1-7-18)式，得到能量本征函数和能量的表达式

$$\psi(x,y,z) = f(x)g(y)h(z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \quad (1-7-19)$$

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (1-7-20)$$

由于 f, g, h 是归一化的，它们的乘积，即定态波函数，也是归一化的，

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |fgh|^2 dx dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} |f|^2 dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} |g|^2 dy \cdot \int_{-\infty}^{\infty} |h|^2 dz = 1 \cdot 1 \cdot 1 = 1 \end{aligned}$$

简并能级:

如果三维势箱是立方体，即， $a=b=c$ ，则

$$E = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

下面列出了一些量子数以及对应的能量

n_x, n_y, n_z	$E (\hbar^2/(8ma^2))$
111	3
211	6
121	6
112	6

122	9
212	9
221	9

对于 211、121、112 三组量子数，对应着三个不同的独立的能量本征函数，表示三个不同的定态，但它们的能量本征值相同，均为 $6h^2/(8ma^2)$ ，所以这个能量本征值是简并的，简并度为 3。由于每个能量代表一个能级，我们称这样的能级为**简并能级**，相应的 3 个定态为**简并态**。

§1-8 角动量

1. 一粒子的轨道角动量算符

角动量的经典力学表达式：

设一质量为 m 的粒子绕原点做轨道运动，其位置矢量为

$$\vec{r} = \vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z \quad (1-8-1)$$

线动量的矢量为

$$\vec{p} = m\vec{v} = \vec{i}mv_x + \vec{j}mv_y + \vec{k}mv_z = \vec{i}p_x + \vec{j}p_y + \vec{k}p_z \quad (1-8-2)$$

轨道角动量的定义为

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (1-8-3)$$

根据矢量的差积的定义，有

$$\begin{aligned} \vec{M} = \vec{r} \times \vec{p} &= \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \\ &= (yp_z - zp_y)\vec{i} + (zp_x - xp_z)\vec{j} + (xp_y - yp_x)\vec{k} \\ &= M_x\vec{i} + M_y\vec{j} + M_z\vec{k} \end{aligned} \quad (1-8-4)$$

角动量是一个矢量。根据上式，角动量的三个分量分别为

$$M_x = yp_z - zp_y \quad (1-8-5)$$

$$M_y = zp_x - xp_z \quad (1-8-6)$$

$$M_z = xp_y - yp_x \quad (1-8-7)$$

角动量的平方是一个标量，为角动量与自身的点积

$$\begin{aligned} M^2 &= \vec{M} \cdot \vec{M} = (\vec{i}M_x + \vec{j}M_y + \vec{k}M_z) \cdot (\vec{i}M_x + \vec{j}M_y + \vec{k}M_z) \\ &= M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \end{aligned} \quad (1-8-8)$$

角动量算符：

根据算符和物理量的对应关系，得到角动量分量的算符分别为

$$\hat{M}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (1-8-9)$$

$$\hat{M}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (1-8-10)$$

$$\hat{M}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (1-8-11)$$

角动量平方的算符为

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \quad (1-8-12)$$

角动量算符之间的对易性质：

根据这些角动量算符的表达式，可以证明它们具有如下对易关系

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = -\frac{\hbar}{i} \hat{M}_z$$

$$[\hat{M}_y, \hat{M}_z] = -\frac{\hbar}{i} \hat{M}_x$$

$$[\hat{M}_z, \hat{M}_x] = -\frac{\hbar}{i} \hat{M}_y$$

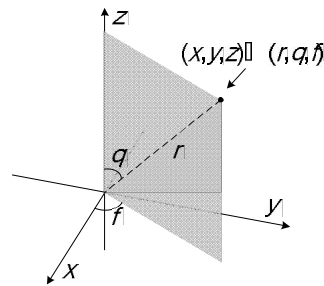
$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0$$

根据 1.6 节中关于共同本征态的讨论, 这些对易性质表明: ①三个角动量分量的算符彼此不对易, 没有共同本征函数完备集, 如果一个分量有确定值, 其它两个分量一般是不确定的(例外是角动量为 0 的情况, 这时三个分量都是 0); ②角动量平方的算符和任一分量的算符对易, 可以对 M^2 和任一分量(通常选择 M_z) 求共同的本征函数完备集。

球极坐标和笛卡儿坐标的变换关系:

如果用 \hat{M}^2 和 \hat{M}_z (或 \hat{M}_x, \hat{M}_x , 但只能选一个分量)的笛卡儿坐标表达式求共同本征函数和本征值, 将面临不能对 x, y, z 进行变量分离的问题, 但转换到球极坐标中可以分离变量。

球极坐标 (r, θ, ϕ) 和笛卡儿坐标 (x, y, z) 之间的关系如下图所示



$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad \cos \theta = z / \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad \text{tg } \phi = y / x$$

球极坐标系中的归一化:

球极坐标系中的一个体积元可表示为(参见课本 p60 图 1-5.3)

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad 0 < r < \infty, 0 < \theta < \pi, 0 < \phi < 2\pi \quad (1-8-13)$$

归一化条件为:

$$\int |\psi(r, \theta, \phi)|^2 d\tau = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta \cdot dr d\theta d\phi = 1 \quad (1-8-14)$$

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

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)|^2 r^2 \sin \theta \cdot dr d\theta d\phi \\ &= \int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr \cdot \int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin \theta d\theta \cdot \int_0^{2\pi} |\Phi(\phi)|^2 d\phi = 1 \end{aligned}$$

通常对三个因子分别进行归一化，这样， $\psi(r, \theta, \phi)$ 也必然是归一化的。

角动量算符的极坐标表达式:

角动量算符中含有 $\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z$ ，需要借助链规则进行变换，可以得到

$$\hat{M}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (1-8-15)$$

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (1-8-16)$$

2. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 的共同本征函数和本征值

由于 \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 中只含有变量 θ, ϕ ，它们的共同本征函数应该只是 θ 和 ϕ 的函数。

本征方程:

$$\hat{M}_z Y(\theta, \phi) = b Y(\theta, \phi) \quad (1-8-17)$$

$$\hat{M}^2 Y(\theta, \phi) = c Y(\theta, \phi) \quad (1-8-18)$$

其中 b, c 分别为待求的本征值。Y 为共同本征函数。

求解过程中采用分离变量法，令 $Y(\theta, \phi)$ 为一个 θ 因子和一个 ϕ 因子的乘积

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (1-8-19)$$

$\Theta(\theta)$ 的函数形式和 \hat{M}_z 的本征值:

对于 \hat{M}_z ，本征方程的具体形式为

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} Y(\theta, \phi) = b Y(\theta, \phi) \quad (1-8-20)$$

将(1-8-19)代入上式，有

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} [\Theta(\theta)\Phi(\phi)] = b [\Theta(\theta)\Phi(\phi)]$$

$$\frac{\hbar}{i} \Theta(\theta) \frac{d\Phi(\phi)}{d\phi} = b\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

两边同除以 $\Theta\Phi$ ，可以得到

$$\frac{d\Phi(\phi)}{\Phi(\phi)} = \frac{ib}{\hbar} d\phi \Rightarrow \Phi(\phi) = Ae^{\frac{ib\phi}{\hbar}} \quad (1-8-21)$$

边界条件是：为了保证 $\Phi(\phi)$ 单值， ϕ 改变 2π 后应该回到同一点，

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$$

因此，

$$Ae^{\frac{ib\phi}{\hbar}} e^{\frac{ib2\pi}{\hbar}} = Ae^{\frac{ib\phi}{\hbar}} \Rightarrow e^{\frac{ib2\pi}{\hbar}} = 1$$

上式表明，辐角必须是 2π 的整数倍，因此

$$\frac{b \cdot 2\pi}{\hbar} = m \cdot 2\pi \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

得到 \hat{M}_z 的本征值为

$$b = m\hbar \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1-8-22)$$

m 称为磁量子数

再利用归一化条件确定(1-8-21)式中的常数 A ，

$$\int_0^{2\pi} (Ae^{im\phi})^* Ae^{im\phi} d\phi = |A|^2 \int_0^{2\pi} d\phi = |A|^2 \cdot 2\pi = 1$$

$$|A| = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

得到 $\Phi(\phi)$ 的函数形式为

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (1-8-23)$$

Φ 的下标 m 表示函数中含有量子数 m 。

$\Phi_m(\phi)$ 是正交归一化的

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_{m'} d\phi = \delta_{mm'} \quad (1-8-24)$$

$\Theta(\theta)$ 的函数形式和 \hat{M}^2 的本征值:

\hat{M}^2 的本征方程的具体形式为

$$-\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) [\Theta(\theta)\Phi(\phi)] = c [\Theta(\theta)\Phi(\phi)] \quad (1-8-25)$$

将前面求出的 $\Phi(\phi)$ 带入

$$-\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) [\Theta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}] = c [\Theta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}]$$

化简后, 得到

$$\frac{d^2 \Theta(\theta)}{d\theta^2} + \cot \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta(\theta) = -\frac{c}{\hbar^2} \Theta(\theta) \quad (1-8-26)$$

这个方程的求解比较复杂, 经过处理后可得到级数形式的通解

$$\Theta(\theta) = (\sin \theta)^{|m|} \sum_{i=0}^{\infty} a_i \cos^i \theta \quad (1-8-27)$$

级数中的系数满足如下的两项递推关系式

$$a_{i+2} = \left[\frac{(i+|m|)(i+|m|+1) - c/\hbar^2}{(i+1)(i+2)} \right] a_i \quad (1-8-28)$$

如果知道 a_0 和 a_1 , 根据递推关系式可以确定所有系数, 级数可分解为两个级数的加和: 偶次幂级数和奇次幂级数。

通解是一个无穷级数, 而边界条件要求波函数有限, 为满足这一要求, 可以让偶次幂级数和奇次幂级数之一在 k 项之后中断, 即 $i=k$ 时, 递推关系式中的系数为 0, 这样 a_{k+2} 、 a_{k+4} 等都将为零。

$$\frac{(k+|m|)(k+|m|+1) - c/\hbar^2}{(k+1)(i+2)} = 0 \quad (1-8-29)$$

如果 k 为偶数, 再让 a_1 等于 0, 去掉奇次幂级数; 如为奇数则让 $a_0=0$, 去掉偶次幂级数。这样函数就满足有限的要求了。

根据(1-8-28)式, 得到本征值 c 为

$$c = (k+|m|)(k+|m|+1)\hbar^2$$

令 $k + |m| = l$ ，则 \hat{M}^2 的本征值 c 为

$$c = l(l+1)\hbar^2 \quad (1-8-30)$$

其中 l 称为角量子数，因为 $k, |m| = 0, 1, 2, \dots$ ，所以角量子数 $l = 0, 1, 2, \dots$ 。

又因为 $l = k + |m| \geq |m|$ ，所以，磁量子数 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。

根据上面的讨论， $\Theta_{lm}(\theta)$ 的级数解为

$$\Theta_{lm}(\theta) = (\sin \theta)^{|m|} \sum_{\substack{i=0, 2, \dots \\ \text{或 } i=1, 3, \dots}}^{l-|m|} a_i \cos^i \theta \quad (1-8-30)$$

其中系数满足 $a_{i+2} = \left[\frac{(i+|m|)(i+|m|+1) - l(l+1)}{(i+1)(i+2)} \right] a_i \quad (1-8-31)$

级数解中的 i 从 0 开始还是从 1 开始取决于 $l - |m|$ 是奇数还是偶数， a_0 (或 a_1) 通过归一化条件确定。 Θ 的下标 lm 表示函数中含有量子数 l 和 m 。

实际上，函数 $\Theta_{lm}(\theta)$ 在数学中就是归一化后的联属勒让德函数，它的形式为

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \quad (1-8-32)$$

其中 $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ 为勒让德多项式，

$$P_l^{|m|} = \frac{1}{2^l l!} (1-w^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dw^{l+|m|}} (w^2-1)^l \quad (1-8-33)$$

$\Theta_{lm}(\phi)$ 也是正交归一化的

$$\int_0^\pi \Theta_{lm} \Theta_{l'm'} d\phi = \delta_{ll'} \cdot \delta_{mm'} \quad (1-8-34)$$

两个 Θ 函数中的量子数全相等时，上式的积分为 1，否则为 0。

总结：

① \hat{M}^2 和 \hat{M}_z 对易，可以求共同本征函数完备集，其本征方程为：

$$\hat{M}_z Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$\hat{M}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \phi)$$

② $l=0,1,2,\dots$ 称为角量子数； $m=0,\pm 1,\pm 2,\dots,\pm l$ 称为磁量子数

③ 共同的本征函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 为

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi}$$

其中 $\Theta_{l,m}(\theta), \Phi_m(\phi)$ 分别由 (1-8-23)和(1-8-23)式给出。

$Y_l^m(\theta, \phi)$ 称为球谐函数，它描述的状态下，角动量平方(或大小)和角动量沿 z 轴的分量同时有确定值，分别为两个算符的本征值 $l(l+1)\hbar^2$ 和 $m\hbar$ 。(相应的，角动量的大小为 $\sqrt{l(l+1)\hbar}$)

④ 对应于 \hat{M}^2 的一个本征值 $l(l+1)\hbar^2$ ， Y_l^m 中的 m 从 $-l$ 到 $+l$ 有 $2l+1$ 种可能取值，所以 \hat{M}^2 的本征值是 $2l+1$ 重简并的。

⑤ $Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$ 满足正交归一化条件，即

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_l^{m*} Y_{l'}^{m'} \sin\theta d\theta d\phi &= \int_0^\pi \Theta_{lm}^* \Theta_{l'm'} \sin\theta d\theta \cdot \int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_{m'} d\phi \\ &= \delta_{ll'} \cdot \delta_{mm'} \end{aligned}$$

当 $l=l'$ 并且 $m=m'$ 时，积分为 1；当 $l \neq l'$ 或 $m \neq m'$ 时，积分为 0；

⑥ 在 Y_l^m 描述的共同本征态下， M^2 和 M_z 同时确定，而 M_x 和 M_y 则不能准确确定($l=0$ 的情况除外)。

从图像上看，画出以 z 轴为轴心、高为 $m\hbar$ ，斜高为 $\sqrt{l(l+1)\hbar}$ 的圆锥，圆锥的高度就是 M_z ，圆锥上的任何一条母线代表的矢量就是 \vec{M} (参见课本 p73 图 1-6.1)。

- 为什么要求两个算符的共同本征态？在这个实例中，若给定角动量平方为 $2(2+1)\hbar^2$ ，相应五个角量子数等于 2 的独立的本征态，本征态不确定；但如果再指定角动量 z 分量为 $-\hbar$ ，我们就可以明确该本征态为 Y_2^{-1} 。之所以可以这样做，是因为根据算符的对易性质， M_z 和 M^2 可以有共同本征态，在共同

本征态下，这两个物理量能够同时确定，因此，通过进一步指定 \hat{M}_z 的本征值，我们将 M^2 的各简并的本征态一一确定下来。【也就是说，一个算符的本征值出现简并时，给定本征值(或量子数)往往不能将本征态唯一确定下来，但这时可以找到另外的一个或几个算符，这些算符彼此对易，从而可以求共同本征态，通过指定各个算符的本征值(或相应的一组量子数)，可以将简并态唯一确定下来，在氢原子问题中，我们将求多个算符的共同本征态】

§1-9 类氢原子

几个物理量的矢量表示：

$$\text{位置: } \vec{r} = \vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z \quad r = |\vec{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\text{速度: } \vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{i} \frac{dx}{dt} + \vec{j} \frac{dy}{dt} + \vec{k} \frac{dz}{dt} = \vec{i}v_x + \vec{j}v_y + \vec{k}v_z$$

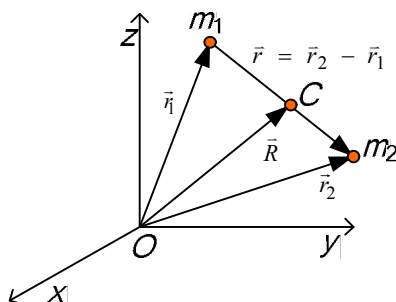
$$v = |\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

$$\text{线动量: } \vec{p} = m\vec{v} = \vec{i}mv_x + \vec{j}mv_y + \vec{k}mv_z = \vec{i}p_x + \vec{j}p_y + \vec{k}p_z$$

$$p = |\vec{p}| = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$$

1. 两粒子约化为一粒子问题：

设空间有两个质量分别为 m_1 和 m_2 的粒子，质心的位置为 C ，在下图中给出了各点之间相对位置的矢量表示



粒子间存在相互作用，设相互作用的势能为 V ，总能量为各粒子动能和势能之和，表示为

$$E = T + V = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 + V(x_2 - x_1, y_2 - y_1, z_2 - z_1)$$

$$= \frac{1}{2}m_1 \left| \frac{d\vec{r}_1}{dt} \right|^2 + \frac{1}{2}m_2 \left| \frac{d\vec{r}_2}{dt} \right|^2 + V(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \quad (1-9-1)$$

两个粒子间的相对位置为

$$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$$

质心 C 位置定义为

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}$$

如果将(1-9-1)中的 \vec{r}_1 、 \vec{r}_2 用 \vec{r} 、 \vec{R} 表示，有

$$E = \frac{1}{2}(m_1 + m_2) \left| \frac{d\vec{R}}{dt} \right|^2 + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left| \frac{d\vec{r}}{dt} \right|^2 + V(\vec{r})$$

$$= \frac{1}{2}M \left| \frac{d\vec{R}}{dt} \right|^2 + \frac{1}{2}\mu \left| \frac{d\vec{r}}{dt} \right|^2 + V(\vec{r}) \quad (1-9-2)$$

其中， $M = m_1 + m_2$ 是总质量， $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ 是约化质量。

在(1-9-2)式中，第一项：仅与总质量和质心的速度有关，是体系整体移动的动能，为常数（体系作为整体是孤立的，没有受到外力的作用，作匀速直线运动）；第二、三项：仅与两个粒子的约化质量和相对位置、相对速度有关，是体系内部粒子做相对运动的能量（振动+转动）。这样可以对整体运动和内部相对运动分开处理。

对于两粒子体系，我们只考虑内部的相对运动（在空间做整体运动的能量为常数，可以不考虑，必要时，可以在求出内部能量后，再将整体运动能量加上）。这样，可以去掉 (1-9-2) 的第一项，两粒子内部相对运动的能量、哈密顿算符以及薛定谔方程分别为

$$E = \frac{p_\mu^2}{2\mu} + V(\vec{r}) \quad (1-9-3)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_\mu^2}{2\mu} + V(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r, \theta, \varphi) \quad (1-9-4)$$

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-9-5)$$

上面的表达式中， $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ 是约化质量。

(1-9-3)式可理解为：假想有一个质量为 μ 的粒子，在一个力场中运动，其势能为 V 。这样，两粒子问题就变成一粒子问题。

2 中心力场问题：

中心力场：中心力场是势能函数 V 仅仅与 \vec{r} 的大小有关的力场，即 $V(\vec{r}) = V(r)$ ，势能函数呈球对称。

拉普拉斯算符的球极坐标表达式：

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{M}^2 \quad (1-9-6) \end{aligned}$$

上式中用到了角动量平方算符 \hat{M}^2 的球极坐标表达式。

中心场中一粒子的哈密顿算符

由于两粒子问题可以看作是一个质量为 μ 的假想粒子在势场 V 中运动，如果势场是中心场，综合(1-9-4)和(1-9-6)，两粒子做相对运动的哈密顿算符为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{M}^2 + V(r) \quad (1-9-7) \end{aligned}$$

中心场中一粒子的能量本征函数

可以证明，当势能 V 仅仅与 r 有关(中心场)时，算符 $\hat{H}, \hat{M}^2, \hat{M}_z$ 彼此对易，可以求共同本征函数集。设共同本征函数为 $\psi(r, \theta, \phi)$ ，有如下本征方程

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-9-8)$$

$$\hat{M}^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi \quad l=0,1,2,\dots \quad (1-9-9)$$

$$\hat{M}_z \psi = m\hbar \psi \quad m=-l,-l+1,\dots,l \quad (1-9-10)$$

上节中已经指出, \hat{M}^2, \hat{M}_z 的本征函数是球谐函数 $Y_l^m(\theta, \varphi)$, 由于 \hat{M}^2, \hat{M}_z 与 r 无关, 乘以一个函数 $R(r)$ 后得到的 $R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$ 必然仍是 \hat{M}^2, \hat{M}_z 的本征函数, 因此, 可以将 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 表示为

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad R(r) \text{ 称为径向因子} \quad (1-9-11)$$

径向方程:

(1-9-11)中的径向因子是未知的。将哈密顿算符的表达式和 $\psi = R \cdot Y_l^m$ 带入(1-9-8)式的能量本征方程, 有

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{M}^2 + V(r) \right] [R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)] = E [R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)] \\ & \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] [R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)] = E [R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)] \\ & \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (1-9-12) \end{aligned}$$

(1-9-11)称为径向方程, 解之可得径向因子 $R(r)$

结论: 对于中心场, 势能函数仅仅是 r 的函数(球对称), 单粒子波函数可表示为径向因子 $R(r)$ 和角度因子的乘积, 前者角度因子就是球谐函数 $Y_l^m(\theta, \varphi)$, 径向因子 $R(r)$ 满足径向方程。

5 类氢原子的定态波函数和能级结构:

类氢原子的哈密顿算符:

由一个电荷为 $+Ze$ 、质量为 m_N 的原子核和一个电荷为 $-e$ 、质量为 m_e 电子组成。是两粒子问题。

核与电子的相互作用能 V 为

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

势能仅仅与 r 有关, 这是中心场问题。

核和电子相对运动的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-9-13)$$

由于 $m_e \ll m_N$,

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \approx m_e = m$$

往往也将哈密顿算符表示为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-9-14)$$

这样, 第一项可看作是电子的动能项(但严格的处理中应该采用电子和核约化质量 μ , 而不是电子质量 m)

类氢原子的径向方程:

由于是中心场问题, 定态波函数(即能量本征函数, 或能量本征态)可表示为

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$$

其中径向因子 $R(r)$ 满足径向方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right]R(r) = ER(r) \quad (1-9-15)$$

非束缚态 ($E \geq 0$):

对于类氢原子, 如果电子的动能大于势能的绝对值, 电子将脱离原子核的束缚, 处于非束缚态。

非束缚态类氢原子的能量 $E \geq 0$, 而且任何非负的能量都是允许的, 即能量是连续的。

非束缚态波函数又称连续谱波函数。连续谱波函数单值、连续、有限, 但不是平方可积的。其角度部分仍为球谐函数, 其径向因子的表达式我们在此不予讨论, 只考虑动能小于势能绝对值的束缚态 ($E < 0$)。如果不特殊声明, 后面的所说的原子的状态均指束缚态。

束缚态 ($E < 0$):

① 能量本征值

解径向方程, 可以得到无穷级数形式的通解(和角动量问题中 Θ 函数的通解类似), 再结合边界条件(波函数处处有限), 使级数在级数的某一项后中断, 这个边界条件使得能量量子化, 能量的表达式为

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \cdot \frac{Z^2}{2n^2} = -R \frac{Z^2}{n^2} \quad (1-9-16)$$

其中 a_0 为玻尔半径, n 称为主量子数, 常数 $R=13.6\text{eV}$ 。边界条件同时还使得主量子数 n 和角量子数 l 有如下关系

$$n \geq l+1 \quad \text{或} \quad l \leq n-1 \quad (1-9-17)$$

② 径向因子的表达式

$R(r)$ 的级数形式的解为

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} \sum_{i=0}^{n-l-1} b_i r^i \quad (1-9-18)$$

其中系数满足递推关系式 $b_{i+1} = \frac{2Z}{na_0} \frac{(i+l+1-n)}{(i+1)(i+2l+2)} b_i$, b_0 可以通过归一化条件确定。

$R_{nl}(r)$ 其实就是归一化的联属拉盖尔函数

$$R_{nl}(r) = -\left[\frac{2Z}{na_0}\right]^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \frac{1}{2} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

其中 $\rho = 2Zr/(na_0)$, $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ 称为联属拉盖尔多项式

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = -[(n+l)!]^2 \sum_{i=0}^{n-l-1} \frac{(-\rho)^i}{i!(n-l-1-i)!(2l+1+i)!}$$

$R_{nl}(r)$ 满足正交归一化条件, 其正交归一性可表示如下

$$\int_0^\infty R_{nl}^* R_{n'l'} r^2 dr = \delta_{nn'} \cdot \delta_{ll'} \quad (1-9-19)$$

③ 束缚态的定态波函数

$$\begin{aligned} \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) &= R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) \\ &= R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\varphi} \end{aligned} \quad (1-9-20)$$

定态(能量本征态)的描述以及能级结构:

类氢原子问题是中心场问题, 算符 $\hat{H}, \hat{M}^2, \hat{M}_z$ 彼此对易, 定态(能量本征态)可以选择为三者的共同本征态

$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 。这样，一个定态用 3 个量子数 n, l, m 表征(后面讨论自旋时，我们还会增加一个量子数)。

类氢原子束缚态的能级由量子数 n 决定，是分立(不连续)的；而非束缚态的能级是连续的，就像 1-6 节中图所示的那样。

4 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论：

量子数：

束缚态波函数与三个量子数有关：

- ① 主量子数 $n=1,2,3,\dots$ ，它决定能量， $E = -RZ^2/n^2$
- ② 角量子数 $l=0,1,\dots,n-1$ ，它决定轨道角动量的大小， $M = \sqrt{l(l+1)}\hbar$
- ③ 磁量子数 $m=-l,-l+1,\dots,l$ ，它决定轨道角动量沿 z 轴的分量 $M_z = m\hbar$ ，由此也决定了轨道角动量与 z 轴的夹角 $\cos\theta = M_z/M = m/\sqrt{l(l+1)}$ 。

能级的简并性：

- ① 束缚态的分立能级：

能级仅仅由 n 决定，而束缚态波函数与 n, l, m 有关，因此， n 相同而 l, m 不同的定态是简并的【这再次说明为什么要求共同本征态，因为仅仅根据能量值无法将能量本征态(即定态)唯一确定下来】。

给定 n 的值，相应的 l 从 0 到 $n-1$ 有 n 个值，而对应每个 l 值又有 $2l+1$ 个 m 值，因此能级的简并度为

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2l+1 = n^2 \quad (1-9-21)$$

分立能级是 n^2 重简并的(后面将指出，考虑自旋时简并度会加倍，即 $2n^2$)。

- ② 非束缚态的连续能级

能级非量子化，没有主量子数，因此对 l 没有限制，能级无限重简并。

束缚态波函数的标记：

对于 $l=0,1,2,3,\dots$ 分别用字母表示 $s, p, d, f, g, h, i, k, \dots$ (从 g 以后按字母顺序，但不用 j)

如, $\psi_{100} \rightarrow \psi_{1s}$, $\psi_{21-1} \rightarrow \psi_{2p_{-1}}$, $\psi_{210} \rightarrow \psi_{2p_0}$, $\psi_{211} \rightarrow \psi_{2p_{+1}}$ 等。s 态的 l 为 0, 所以 m 一定为 0, 对于 s 态没必要特别标出 m 的值。

束缚态波函数的正交归一性

$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 构成一个完备函数集, 并且是正交归一的,

$$\begin{aligned} \int \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} d\tau &= \int_0^\infty R_{nl}^* R_{n'l'} r^2 dr \cdot \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_l^m Y_l^{m'} \sin\theta d\theta d\varphi \\ &= \delta_{nn'} \cdot \delta_{ll'} \cdot \delta_{mm'} \end{aligned} \quad (1-9-22)$$

波函数的物理意义

指定量子数 nlm 后, 在 $r \rightarrow r+dr, \theta \rightarrow \theta+d\theta, \varphi \rightarrow \varphi+d\varphi$ 的一个无限小的体积元 $d\tau$ 内找到电子的几率为

$$|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 d\tau = |R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \quad (1-9-23)$$

根据上式, 在 $r_1 \rightarrow r_2, \theta_1 \rightarrow \theta_2, \varphi_1 \rightarrow \varphi_2$ 的空间范围内找到电子的几率为

$$\int_{r_1}^{r_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} |R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \quad (1-9-24)$$

径向分布函数

在内径为 r , 外径为 $r+dr$ 的薄球壳内找到电子的几率为

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi &= R_{nl}^2(r) r^2 dr \cdot \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\ &= R_{nl}^2(r) r^2 dr \end{aligned} \quad (1-9-25)$$

其中用到了球谐函数的归一性。因为在 r 处的薄球壳内找到电子的几率由 $R_{nl}(r)r^2$ 决定, 定义

$$D(r) = R_{nl}^2(r) r^2 \quad (1-9-26)$$

这个函数称为径向分布函数。它可以理解为半径为 r 处单位厚度的球壳内找到电子的几率。

对于 ns 态, $l=0, m=0$, 球谐函数 $Y_0^0 = 1/(2\sqrt{\pi})$, 所以 $\psi_{ns} = R_{n0}/(2\sqrt{\pi})$, $R_{n0}^2 = 4\pi^2 \psi_{ns}^2$, 带入上式, 得到 ns 态的径向分布函数为

$$D(r) = 4\pi^2 r^2 \psi_{ns}^2(r) \quad (1-9-27)$$

角度分布函数

在一个小的立体角 $d\Omega = \sin\theta dr d\theta d\varphi$ 范围内找到电子的几率为

$$\begin{aligned} \int_0^\infty |R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi &= |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\ &= |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (1-9-26) \end{aligned}$$

其中用到了径向因子的归一性。相应的，定义即角度分布函数为

$$|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \quad (1-9-28)$$

角度分布函数可看作是在 (θ, φ) 方向的单位立体角内找到电子的几率。

复波函数和实波函数:

定态波函数(能量本征态) $\psi_{nlm} = R_{nl} \Theta_{lm} \Phi_m$ ，考察(1-8-23)、(1-8-30)以及(1-9-18)式， R_{nl}, Θ_{lm} 均为实函数，但是

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (1-9-29)$$

其中含有虚数 i 。因此，若 $m \neq 0$ ，定态波函数为复函数。但化学上习惯于使用实函数。由于 $m \neq 0$ 时，有一个 $+|m|$ 必有一个 $-|m|$ ，将 $\psi_{nl|m|}$ 和对应的 $\psi_{nl-|m|}$ ($m \neq 0$) 按如下方式进行线性组合，

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{nl|m|} + \psi_{nl-|m|}) = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i|m|\phi} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i|m|\phi} \right) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(|m|\phi) \quad (1-9-30)$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}} (\psi_{nl|m|} - \psi_{nl-|m|}) = \frac{1}{i\sqrt{2}} R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i|m|\phi} - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i|m|\phi} \right) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(|m|\phi) \quad (1-9-31)$$

这样，从两个复函数就得到了两个实函数。

这两个实函数是彼此线性独立的吗？显然，一个函数乘以常数 c 不能得到另一函数，因而是独立的两个函数。

用来组合的两个复函数 n 相同，由于能量本征值仅与 n 有关，它们是两个能量简并的定态。再回顾 1-5 节中关于简并本征值的讨论，一个算符的简并本征态的任意线性组合仍是该算符的本征函数，本征值不变。所以它们组合出来的两个实函数仍然是对应着同一个能级(能量本征值)的定态(能量本征态)，我们可以用这两个实波函数代替虚波函数来描述两个独立的定态。(这时要弃用虚函数，因为 4 个函数中只有两个独立的函数)

利用波函数正交归一性的条件，容易证明新的实波函数也是正交归一的。

从(1-9-30)和(1-9-31)可以看出，对于 $m \neq 0$ ，把 $\Phi_{\pm|m|}$ 分别

替换为 $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(|m|\varphi)$ 和 $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(|m|\varphi)$ 就可以得到实波函数。【 $m=0$ 时， Φ 为实函数，仍采用(1-9-29)的形式】

用来组合的两个复函数的 l 值也相同，所以组合出来的实函数仍然是 \hat{M}^2 的本征函数，本征值为 $l(l+1)\hbar^2$ 。

但是两个复函数的 m 值不同，对 \hat{M}_z 来说，它们是非简并的，因此组合出来的实函数不再是 \hat{M}_z 的本征函数。所以，需要注意，在组合出来的实函数描述的定态下，能量、角动量平方(或大小)有确定值，但角动量的 z 分量不再具有确定值(不包含原本就是实函数的情形，即 $m=0$ 的情况)。对于组合得到实函数，其中的 Φ 不能用下标注明 m 。

下面是一个实波函数的例子

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2p_1} + \psi_{2p_{-1}}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta \cos\varphi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} x$$

表达式中含有 x ，所以这个定态称为 $2p_x$ 。实函数和复函数的对应如下：

$$p_0 \rightarrow p_z (m=0 \text{ 时, 原本就是实函数}) \quad p_{\pm 1} \rightarrow p_x, p_y$$

$$d_0 \rightarrow d_{z^2} \quad d_{\pm 1} \rightarrow d_{xy}, d_{yz} \quad d_{\pm 2} \rightarrow d_{x^2-y^2}, d_{xy}$$

$$f_0 \rightarrow f_{z^3} \quad f_{\pm 1} \rightarrow f_{xz^2}, d_{yz^2} \quad f_{\pm 2} \rightarrow f_{(x^2-y^2)z}, d_{xyz} \quad f_{\pm 3} \rightarrow f_{x^3}, d_{y^3}$$

实波函数的节面：波函数的数值为 0 的面，该面上几率密度 $|\psi|^2$ 为 0，所以粒子出现的几率为 0。

定态波函数是三个因子的乘积，每个因子为 0 时都将使波函数为 0，所以节面分为径向节面和角度节面(θ 节面和 φ 节面)。

① 径向节面 【 $R_n(r)=0$ 的节面】：

根据径向因子的级数表达式

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} \sum_{i=0}^{n-l-1} b_i r^i = 0$$

$r=0$ ($l \neq 0$) 时, $r^l=0$; $r=\infty$ 时, $e^{-\frac{Zr}{na_0}}=0$ 。

$\sum_{i=0}^{n-l-1} b_i r^i = 0$ 是 $n-l-1$ 次多项式的方程, 有 $n-l-1$ 个根。

除去原点和无穷远, 有 $n-l-1$ 个 r 值使得 $R_n=0$, 径向节面数为 $n-l-1$ 。 r 是常数时表示一个球面, 所以径向节面为球面。

② 角度节面 【 $\Theta_n(\theta)\Phi(\phi)=0$ 的节面】

1) ϕ 节面 【 $\Phi(\phi)=0$ 的节面】

$m=0$ 时, $\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \neq 0$, 没有节面

$m \neq 0$ 时, $\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(|m|\phi) = 0$ 或 $\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(|m|\phi) = 0$,

得到 $\phi = (k+1/2)\pi/|m|$ 或 $\phi = k\pi/|m|$, 其中 $k=0,1,\dots,2|m|-1$, 共 $2|m|$ 个值, 但节面数并不是 $2|m|$ 个, 因为

是常数时表示垂直于 xy 平面的半个平面(类似于以 z 轴为轴的门, 观测 1-8 节中极坐标的示意图), 两个角

度相差 π 的 ϕ 值构成了一个平面, 所以 ϕ 节面数为 $|m|$ 个, 形状为垂直于 xy 平面的平面。

2) θ 节面 【 $\Theta_n(\theta)=0$ 】

$$\Theta_{lm}(\theta) = (\sin \theta)^{|m|} \sum_{\substack{i=0,2,\dots \\ \text{或 } i=1,3,\dots}}^{l-|m|} a_i \cos^i \theta = 0$$

θ 节面数的证明略为复杂, 这里略去过程, 可以证明有共有 $l-|m|$ 个 θ 节面, 形状是以 z 轴为轴心、

半顶角为 θ 的圆锥面(因为对于 θ 节面, $\theta=$ 常数), 当 $\theta=\pi/2$ 时圆锥面张开为 xy 平面。

综合 1), 2), 角度节面数为 $(l-|m|)+|m|=l$ 个

③ 总节面数: 将径向节面数和角度节面数相加, 得到总的节面数为 $(n-l-1)+l=n-1$

§1-11 类氢原子束缚态波函数的图形

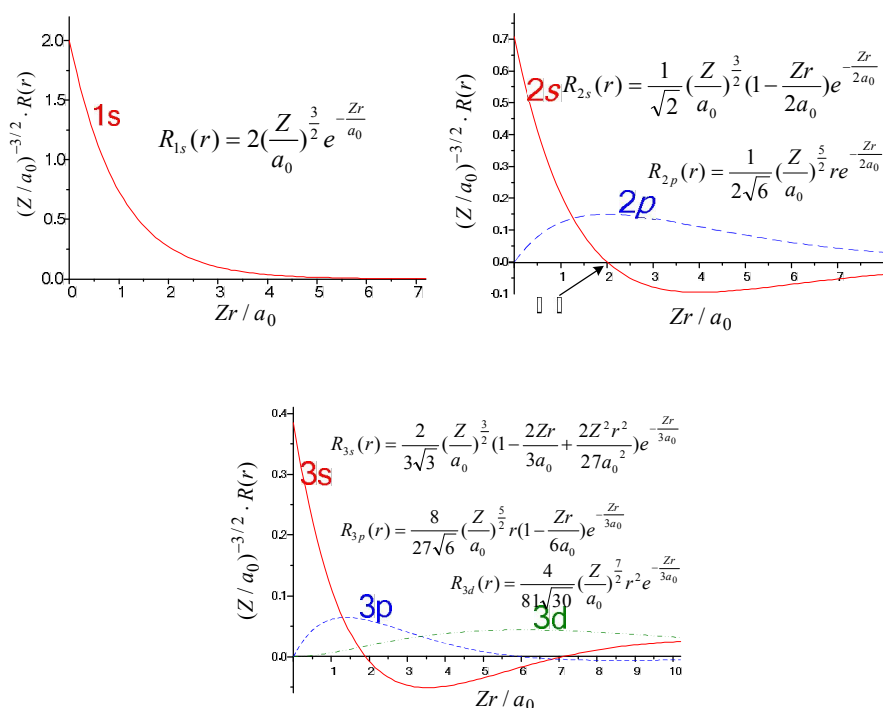
1. 波函数的图形

波函数 ψ 是 r, θ 和 ϕ 的函数，我们无法作出一个4维的图像。作为替代，可以分别画出其中径向因子 $R(r)$ 和角度因子 $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 的函数图形。

① 径向因子的曲线图

在笛卡尔坐标系中，用 $R_n(r)$ 对 r 作图。曲线上一点表示该半径处径向因子的取值。

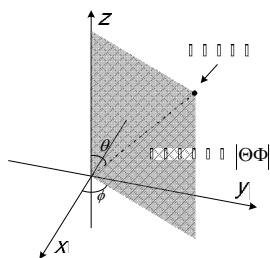
下面给出了一些类氢原子波函数中径向因子的二维笛卡尔坐标图形，注意： s 态的径向因子在原点处不为0，而 p, d, \dots 的径向因子在原点处为0；曲线中的一个节点对应着一个波函数的径向节面，所以节点数为 $n-l-1$ ；比较 n 相同而 l 不同(如 $1s, 2s, 3s$)的径向因子图形中节点数的差异，如 $1s$ 没有节点， $2s$ 有一个节点。



② 角度因子的图形表示

1) 三维图形

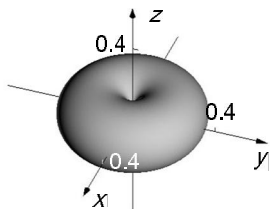
在球极坐标系中用 $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 对角度 θ, ϕ 作图，得到角度因子的曲面图。在 (θ, ϕ) 方向上，曲面上一点到原点的距离表示该方向上角度因子的绝对值 $|\Theta\Phi|$ 。



如果波函数采用虚函数的形式,其角度因子为球谐函数 $Y_l^m(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ 。根据 $\Theta_{lm}(\theta), \Phi_m(\varphi)$ 的表达式可以发现,在 $m \neq 0$ 时,每对 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ 和 $Y_l^{-m}(\theta, \varphi)$ 的绝对值相等。因此,反映在图形上,对于 $|m|$ 相同的一对虚函数,其角度因子的图形没有区别。

例如,对于 p_1 和 p_{-1} , $|Y_1^1(\theta, \varphi)| = |Y_1^{-1}(\theta, \varphi)| = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta$,

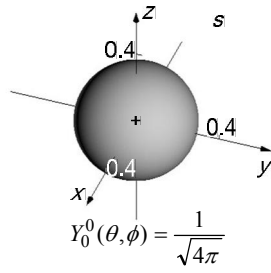
它们的图形(下图)完全相同。



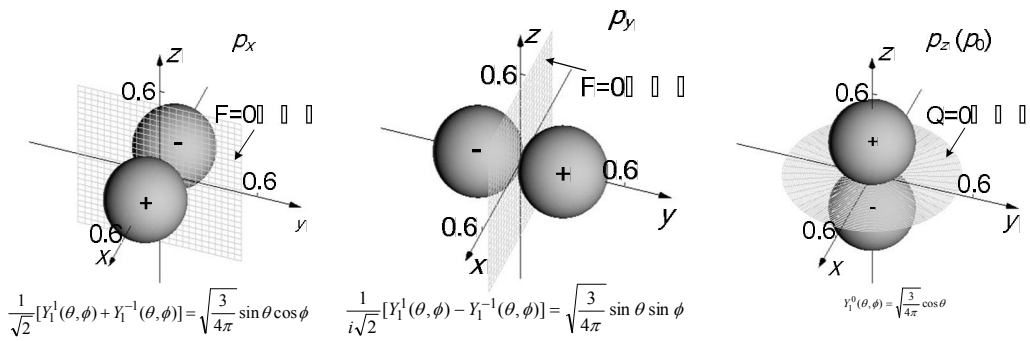
因此,在作角度因子的图形时,应采用实函数的角度因子。根据前面的讨论,在 $m \neq 0$ 时,这相当于把 Φ 函数分别替换为 $\pi^{-1/2} \cos(|m|\varphi)$ 和 $\pi^{-1/2} \sin(|m|\varphi)$ 。

另外,根据曲面上一点到原点的距离只能得到角度因子的绝对值 $|\Theta\Phi|$,为了表明 $\Theta\Phi$ 函数值的正负,图中需用“+、-”标出各部分曲面上函数值的符号。下面给出了一些类氢原子实波函数中角度因子的球极坐标图,网格面表示节面,这些节面和波函数的 θ 和 φ 节面对应。如前所述, $\Theta=0$ 给出 $l-|m|$ 个 θ 节面,形状为圆锥面($\theta=\pi/2$ 时张开为 xy 平面), $\Phi=0$ 时给出 $|m|$ 个 φ 节面,总共有 l 个角度节面。

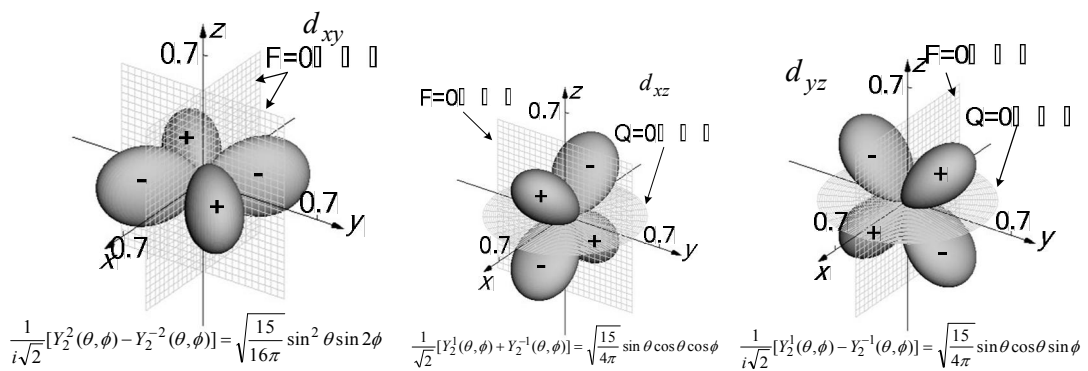
s 态的角度因子图形为球形

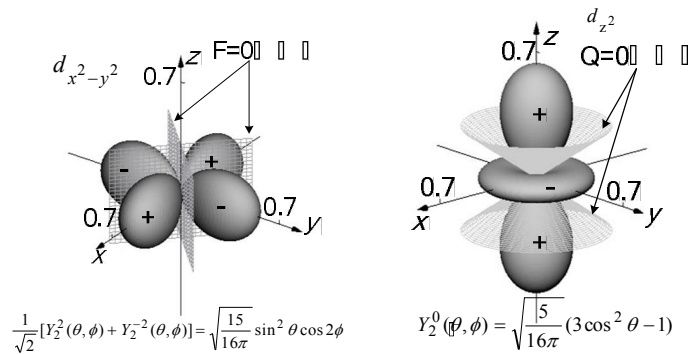


p 态的角度因子图形为两个相切的球



d_{z^2} 的角度因子图形为两个纺锤加一个环瓣，其它的 d 态为 4 个叶瓣





注意各种角度因子的形状以及节面的形状、数目。

2) 二维剖面图

相对于三维图，更容易作出角度因子的剖面图。在 xz 、 yz 或 xy 平面上， θ 和 ϕ 中的一个有确定值： xz 平面上 $\phi=0$ 或 π ； yz 平面上 $\phi=\pi/2$ 或 $3\pi/2$ ； xy 平面上 $\theta=\pi/2$ 。因此，在剖面上，有一个角度变量的值是固定的，只需要在平面极坐标系中用角度因子对另一个角度 (θ 或 ϕ) 做二维曲线图。

剖面的选择：实波函数的符号不含 x, y, z ，可以选择任何一个平面，如 s 态的角度因子；如果实波函数的符号只含有 x, y, z 之一，则可以选择含有该轴的任何平面，如对 p_x 态可选择 xy 或 xz 平面为剖面；如果实波函数的符号中含有两个坐标，则选择同时通过两个坐标轴的平面，如对 d_{yz} 选择 yz 平面为剖面。

【例】 d_{xz} 的剖面图

选择 xz 平面做剖面图。对于 z 轴右边的半平面， $\phi=0$ ；对于 z 轴左边的半平面， $\phi=\pi$ 。根据角度因子的表达式，有

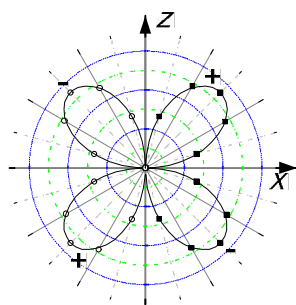
$$\frac{1}{\sqrt{2}}[Y_2^1(\theta, \phi) + Y_2^{-1}(\theta, \phi)] = \begin{cases} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos 0 & z \text{轴右边} \\ \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \pi & z \text{轴左边} \end{cases}$$

对不同 θ 角计算角度因子的值， $0 \leq \theta \leq \pi$ 。

θ	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos 0$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \pi$
0	0	0
15	0.273	-0.273
30	0.483	-0.473

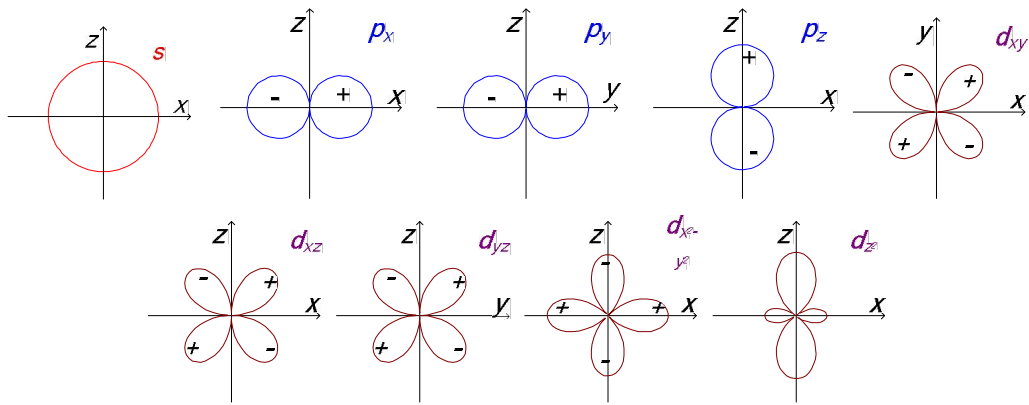
45	0.546	-0.546
60	0.473	-0.483
75	0.273	-0.273
90	0	0
105	-0.273	0.273
120	-0.473	0.483
135	-0.546	0.546
150	-0.483	0.473
165	-0.273	0.273
180	0	0

根据表中数据在平面极坐标系中描点。数据点和原点连线与 z 轴之间的夹角为 θ ，长度为函数的绝对值。先根据第二列数据描出右边半个平面上的点(图中为方点)；再根据第三列数据描出左边半个平面上的点(圆点)，描线，并标出各段曲线上函数值的正负，得到下面的剖面图。



根据角度因子的函数形式确定节面： $\sqrt{15/4\pi} \sin\theta \cos\theta \cos\phi = 0$ ，得到 $\phi = \pi/2$ 或 $3\pi/2$ ，为 yz 平面； $\theta = 0$ 、 $\pi/2$ 或 π ，其中 $\theta = \pi/2$ 为 xy 平面($\theta = 0, \pi$ 表示 z 轴，已经包含在 yz 平面中)，因此有两个节面。

下面给出了一些轨道的角度因子剖面图，

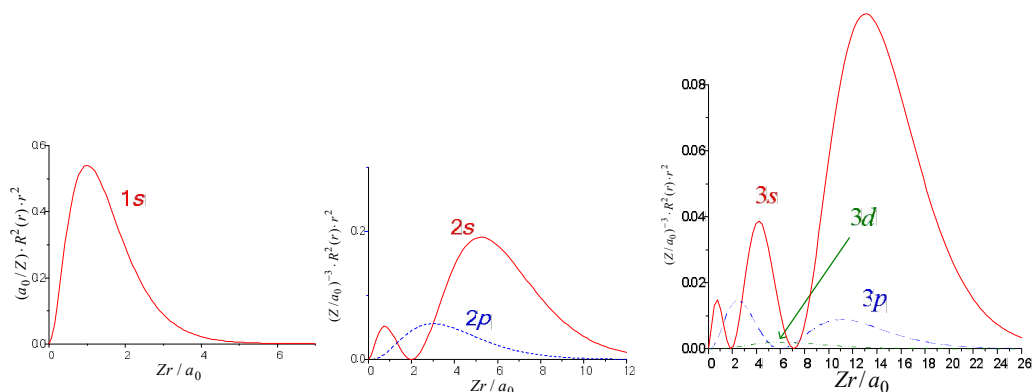


2. 径向分布图和角度分布图

① 径向分布图

在笛卡儿坐标系中，用径向分布函数 $D(r) = R_{nl}^2(r)r^2$ 对 r 作图，可以得到径向分布图。

径向分布函数值决定了在半径 r 处的薄球壳内找到电子的几率。当 r 趋于 0 时，虽然 $1s, 2s$ 在原点的径向因子 $R(r)$ 不为 0 (参见前面的径向因子图)，但由于 $D(r)$ 中含有 r^2 ，所以 $D(r)$ 的数值为 0。这是 s 态的径向因子图和径向分布图的区别。此外，径向分布函数的数值总是大于或等于 0。



② 角度分布图

在球极坐标系中用角度分布函数 $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$ 对 (θ, φ) 作图，得到三维的角度分布图，它是三维空间的曲面。

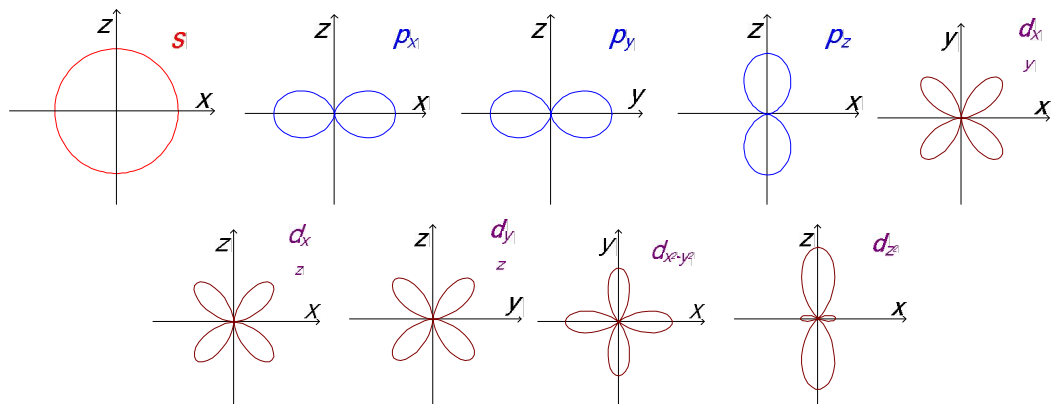
曲面上的一点到原点的距离就是该角度方向上的 $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$ 值。基于和角度因子图同样的理由，即，

$|Y_l^{-|m|}(\theta, \varphi)|^2$ 和 $|Y_l^{+|m|}(\theta, \varphi)|^2$ 的图形相同，

我们需要对球谐函数中的 ϕ 因子进行替换，采用实函数作图。

角度分布函数的值决定了在 (θ, ϕ) 方向上的小立体角 $d\Omega$ 内找到电子的几率。曲面上的点离原点的距离越远, 角度分布函数值越大, 表示该方向上电子出现的几率越大。

下面给出的是一些轨道的角度分布图的剖面图。由于角度分布函数值总是大于或等于0, 没有必要在图中标出正、负号。



需要指出, 以上介绍的4类图形均不代表类氢原子波函数的形状(类氢原子波函数又称类氢原子轨道, 关于轨道的概念在最后一节中介绍)。如**角度分布图**, 只有曲线上的点有意义, 它到原点的距离给出了该方向上角度分布函数的函数值, 空间中的其它点不具有意义。化学教科书经常用角度分布图加上角度因子函数值的正负号表示轨道的形状, 严格说这是一种混淆的说法, 轨道的形状由径向因子和角度因子共同决定, 可以用后面介绍的界面图表示。

3. 几率密度的等值面图

① 几率密度的等值面图

为了表示类氢轨道, 可以在空间画出一系列等值面: 对于一个等值面上的任意两点的几率密度 $|\psi|^2$ 值相同, 相应的, $|\psi|$ 也相同。这表明, 一个等值面上, 电子在面上各处出现的几率都相同, 波函数的绝对值也相同。

要作出等值面图, 可以令 $|\psi(r, \theta, \phi)| = \text{常数}$, 这样, 指定了电子坐标 (r, θ, ϕ) 中的两个, 根据 ψ 的表达式就可以确定另一个, 然后在球极坐标系中描出系列的点 (r, θ, ϕ) , 这些点连接成平滑的曲面, 由此得到等值面图。

② 界面图

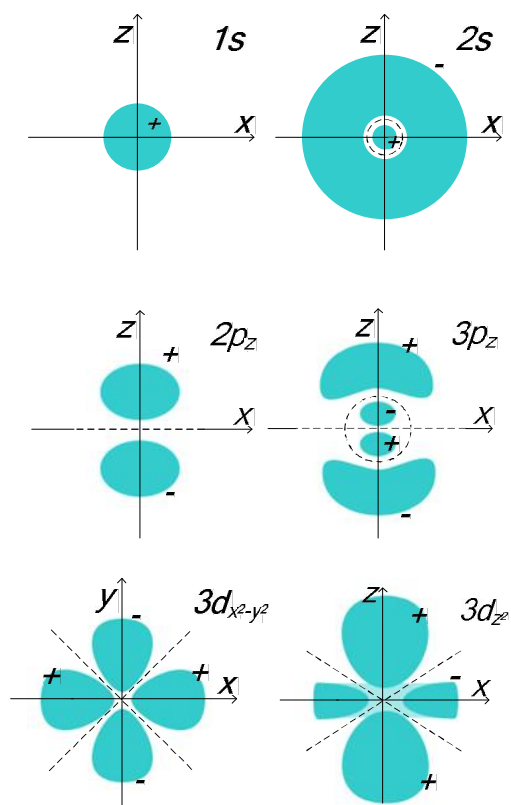
令 $|\psi(r, \theta, \phi)| = c$, 常数 c 为一特定值, 它满足这样的要求: 由此作出的等值面所包围的体积内, 找到电子

的几率为 0.9, 即

$$\int_V |\psi|^2 d\tau = 0.9 \quad V \text{ 为等值面所包围的体积}$$

这样的一个等值面图称为界面图, 我们用界面图表示轨道的形状。界面图上需标出波函数数值的正负。

下面是一些类氢原子波函数(类氢轨道)界面图的剖面图(未严格按比例画出), 阴影表示界面包围的区域, 电子在这些区域内出现的几率为 0.9。虚线表示节面。正负号表示, 在被节面分隔开的各部分空间内, 波函数数值的符号。



1s 和 2s 的角度因子图(或角度分布图)是相同的, 但从上面的图可以看出, 它们的界面图, 即类氢轨道的形状, 不同。1s 轨道没有节面, 函数值的值处处为正, 而 2s 轨道有 1 个球形的径向节面, 节面外的波函数值为负, 节面内的波函数值为正。3s 轨道则有 2 个径向节面。

再比较 $2p_z$ 和 $3p_z$ 。 $2p_z$ 是两个不相切的椭球, 只有一个锥形的 θ 节面(由于 $\theta=90^\circ$, 所以张开成 xy 平面), $2p$ 的其它轨道形状都一样, 只是在空间的取向不同; $3p_z$ 的形状不再是两个椭球, 而且有两个节面: 一个球形的径向节面和一个 θ 节面。

$3d_{x^2-y^2}$ 的节面是两个垂直于 xy 平面的的 ϕ 节面(因为 $|m|=2$); $3d_{z^2}$

的节面是以 z 为轴心的对顶的两个尖锥(上下两个尖锥内有两个椭球, 中间的 xy 平面上环绕 z 轴有一个轮胎状的波瓣)。

§1-12 塞曼效应

塞曼效应: 电子做轨道运动时产生一个轨道磁矩。若将原子置于一个磁场中, 轨道磁矩和外磁场相互作用, 使原子的能量发生变化, 原本简并的一组定态可能会分裂为几组具有不同能量的状态。于是一个简并能级分裂为几个能级。反映在光谱上, 就是谱线发生了分裂。

轨道磁矩的经典力学表达式:

对于一个小的平面的电流环路, 在垂直于平面的方向会产生一个磁场, 称为磁偶极矩, 简称磁矩。如果存在有一个外磁场, 则这个磁矩和外磁场之间存在相互作用。

假设一个质量为 m_e 电子在半径为 r 的圆周上以速度 v 作轨道运动, 形成一个电流环路, 由此产生一个磁矩, 根据经典的电磁理论, 轨道磁矩可以表示为

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e c} \vec{M} \quad (1-12-1)$$

其中 \vec{M} 是轨道角动量矢量。

轨道磁矩的大小为

$$\mu = |\vec{\mu}| = \frac{e}{2m_e c} |\vec{M}| = \frac{e}{2m_e c} M \quad (1-12-2)$$

$\frac{\mu}{M} = \frac{e}{2m_e c}$ 称为轨道运动的磁旋比。

轨道磁矩沿外磁场方向(定义为 z 轴)的分量为

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e c} M_z \quad (1-12-3)$$

轨道磁矩平方和 z 分量的量子力学算符:

对应于轨道磁矩的平方和 z 分量, 可以写出如下的量子力学算符

$$\hat{\mu}^2 = \left(\frac{e}{2m_e c}\right)^2 \hat{M}^2 \quad (1-12-4)$$

$$\hat{\mu}_z = -\frac{e}{2m_e c} \hat{M}_z \quad (1-12-5)$$

轨道磁矩的大小和 z 分量:

容易证明, 定态波函数 ψ_{nlm} 是上面这些算符的本征函数

$$\hat{\mu}^2 \psi_{nlm} = \left(\frac{e}{2m_e c}\right)^2 \hat{M}^2 \psi_{nlm} = \left(\frac{e}{2m_e c}\right)^2 l(l+1) \hbar^2 \psi_{nlm} \quad (1-12-6)$$

$$\hat{\mu}_z \psi_{nlm} = -\frac{e}{2m_e c} \hat{M}_z \psi_{nlm} = -\frac{e}{2m_e c} m \hbar \psi_{nlm} \quad (1-12-7)$$

根据 1-6 节关于本征函数意义的讨论, 上面两个方程表示在定态 ψ_{nlm} 下, 轨道磁矩的平方和 z 分量有确定值, 其数值就是本征值。

轨道磁矩的平方有确定值, 相应的, 轨道磁矩的大小为

$$\mu = \frac{e}{2m_e c} \cdot \sqrt{l(l+1)} \hbar = \sqrt{l(l+1)} \mu_B \quad (1-12-8)$$

其中 $\mu_B = e\hbar / 2mc = 9.274 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$, 称为玻尔磁子。

轨道磁矩在 z 方向的分量

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e c} \cdot m \hbar = -m \mu_B \quad (1-12-9)$$

外磁场中类氢原子能级的分裂:

外加一个磁场 \vec{B} (磁场强度为 B , 磁场方向为 z 轴方向), 则轨道磁矩和外磁场之间的相互作用能可表示为

$$E_B = -\mu_z B = \frac{e}{2m_e c} B M_z = \frac{\mu_B}{\hbar} B M_z$$

相应的算符为

$$\hat{H}_B = \frac{\mu_B}{\hbar} B \hat{M}_z$$

考虑到轨道磁矩和外磁场之间的相互作用能, 类氢原子的哈密顿算符中应增加一项 \hat{H}_B

$$\hat{H} + \hat{H}_B = \hat{H} + \frac{\mu_B}{\hbar} B \hat{M}_z$$

其中, \hat{H} 是没有外加磁场时的哈密顿算符。同样可证明定态波函数是上面哈密顿算符的本征函数

$$(H + \hat{H}_B)\psi_{nlm} = (\hat{H} + \frac{\mu_B}{\hbar} B \hat{M}_z)\psi_{nlm} = (-R \cdot \frac{Z^2}{n^2} + m\mu_B B)\psi_{nlm}$$

本征值表明, 外磁场中, 类氢原子处于定态时, 能量为 $-R \cdot Z^2/n^2 + m\mu_B B$ 。

没有外加磁场时, n 相同的定态具有相同能量, 对应着一个简并能级。由于外加磁场, 能量中增加了一个与量子数 m 有关项。因此 n 相同而 m 不同的定态将具有不同的能量, 或者说, 简并能级发生分裂。

§1-13 多电子原子的结构和原子轨道

1. 无相互作用的多粒子体系

设体系由两个粒子组成, 粒子 1 和粒子 2 的坐标变量分别为 q_1, q_2 , (如, 在笛卡儿坐标系中, q_1 代表 x_1, y_1, z_1)。

如果粒子相互之间没有作用, 则可以分别写出两个粒子的哈密顿算符 \hat{H}_1 和 \hat{H}_2 , 它们都是单粒子算符,

即, \hat{H}_1 中只含有粒子 1 的坐标和对这些坐标的求导, \hat{H}_2 只含有粒子 2 的坐标和对这些坐标的求导。而且,

总的哈密顿算符就是两者的简单相加

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (1-13-1)$$

我们已经知道, 哈密顿算符的本征函数是(定态)波函数, 本征值代表(该定态下的)能量。

首先考虑单个粒子, 设 \hat{H}_1 和 \hat{H}_2 的本征函数分别为 $\psi_1(q_1)$ 和 $\psi_2(q_2)$, 本征方程如下

$$\hat{H}_1\psi_1(q_1) = E_1\psi_1(q_1) \quad (1-13-2)$$

$$\hat{H}_2\psi_2(q_2) = E_2\psi_2(q_2) \quad (1-13-3)$$

本征值 E_1 和 E_2 分别是两个粒子的能量。

现在考虑整个体系，设 \hat{H} 的本征函数为 $\psi(q)$ 。我们可以证明

$$\psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1) \cdot \psi_2(q_2) \quad (1-13-4)$$

证明如下，

$$\begin{aligned} \hat{H}[\psi(q_1)\psi_2(q_2)] &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)[\psi(q_1)\psi_2(q_2)] \\ &= \hat{H}_1[\psi(q_1)\psi_2(q_2)] + \hat{H}_2[\psi(q_1)\psi_2(q_2)] \\ &= \psi(q_2)\hat{H}_1\psi(q_1) + \psi(q_1)\hat{H}_2\psi(q_2) \\ &= \psi(q_2)E_1\psi(q_1) + \psi(q_1)E_2\psi(q_2) \\ &= (E_1 + E_2)[\psi(q_2)\psi(q_1)] \end{aligned}$$

其中用到了(1-13-2)和(1-13-3)式。

根据上面的证明，还可以看出， \hat{H} 的本征值(代表体系的总能量 E)就是单粒子能量 E_1 和 E_2 的加和

$$E = E_1 + E_2 \quad (1-13-5)$$

综合上述，对于无相互作用的两粒子体系，由于总的哈密顿算符可以表示为单粒子哈密顿算符的简单加和，所以总的波函数就是各单粒子波函数的乘积(即可以进行变量分离)，体系总能量为各单粒子能量之和。

推广到无相互作用的多粒子体系，用同样的方法很容易证明这些结论也成立。

因此，如果多粒子体系的哈密顿算符可以写成单粒子哈密顿算符的简单加和，多粒子问题就转变为单粒子问题：先对各单粒子分别进行处理，得到单粒子波函数和能量；各单粒子波函数相乘给出总的波函数，单粒子能量相加给出总能量。

2 多电子原子体系的近似处理

设多电子原子中含有 N 个核外电子。在经典力学中，总能量中包含四项

$$E = T_\alpha + \sum_{i=1}^N T_i + \sum_{i=1}^N V_{ai} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N V_{ij}$$

下标 α 表示核， i 表示第 i 个电子。其中，第一项代表核的动能；第二项代表 N 个电子的动能；第三项代表带正电荷 $+Ze$ 的核对 N 个电子的静电吸引能(势能)；第四项代表 N 个电子的静电排斥能(势能)。因为电子之间的排斥能重复计算了两次，最后一个求和项需要乘以 $1/2$ ，或者，将最后一项写做

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_{ij}$$

核固定近似:

核的质量远大于电子质量，原子的质心可近似认为在原子核上，如果以原子核作为参照系的坐标原点，在参照系中原子核是静止不动的，这就是核固定近似。

在该近似下，核的动能为 0 ，可以从能量的表达式中去除 T_α ，总能量变为

$$E = \sum_{i=1}^N T_i + \sum_{i=1}^N V_{Ni} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_{ij}$$

根据上式，可直接写出核固定近似下多电子原子的哈密顿算符

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1-13-6)$$

∇_i^2 是第 i 个电子的拉普拉斯算符； r_i 是第 i 个电子到核的距离， r_{ij} 是第 i 个电子和第 j 个电子之间的距离。

单电子近似(独立粒子近似):

在上面的哈密顿算符中，第一项是电子的动能算符；第二项表示电子与核的吸引(而核固定不动)，这两项都是单电子算符之和。但是，在最后一项，即表示电子间排斥能的求和项中，包含了 r_{ij} ，它同时与电子 i 和 j 的坐标有关。我们无法将两个电子之间的排斥能分解成两部分的和，使得其中一部分只与电子 i 的坐标有关，另外一部分只与电子 j 的坐标有关。因此，总的哈密顿算符不是单电子哈密顿算符的加和，无法将多电子问题转化为单电子问题处理。

但是，如果把哈密顿算符中的电子排斥项近似表示为

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \approx \sum_{i=1}^N U_i(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (1-13-7)$$

其中， $U_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$ 只与一个电子的坐标有关，可以看作是一个电子所受到的其它电子的平均排斥作用，它的函数形式可以任意选择，但需尽可能逼近真实的电子排斥能。由此，总的哈密顿算符就可以表示成

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_i(r_i, \theta_i, \phi_i) \right] = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i \quad (1-13-8)$$

\hat{H} 为单电子哈密顿算符 \hat{H}_i 之和。

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_i(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (1-13-9)$$

相应的有单电子波函数 $\psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$ 和单电子能量 E_i 。

在单电子哈密顿算符中可以看出，单电子的势能项包括两部分：核的吸引能以及其它电子对它的平均排斥能。因此，在这种近似处理中，每个电子被认为是在原子核和其它所有电子形成的一个平均势场中“独立”地运动(也就是说，对电子间的排斥进行了平均，平均排斥能只和一个电子的坐标有关，就好像电子间“没有”相互作用一样)，这称为单电子近似，又称独立粒子近似。

由于采用单电子近似后，总的哈密顿算符是单电子哈密顿算符之和，根据在前一部分中得到的结论，总的波函数将是单电子波函数的乘积，

$$\psi = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (1-13-10)$$

总能量是单电子能量之和，

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (1-13-11)$$

中心场近似:

在 1-9 节中讨论中心场问题时，曾指出：中心场是指力场的势能函数仅仅是 r 的函数(球对称)。

在式中，虽然势能项中的核吸引能是球对称的，但平均电子排斥能 $U_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$ 与该电子所处的角度方向有关，所以不是中心场。

如果进一步将平均电子排斥能 U_i 对所有角度方向进行平均，那么 U_i 将仅仅与 r_i 有关， $U_i = U_i(r_i)$ ，这时，电子的势能函数也将仅仅与 r_i 有关，单电子在一个中心场中运动，这称为中心场近似。

中心场近似下，单电子的哈密顿算符为

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_i(r_i) \quad (1-13-12)$$

在中心场问题的讨论中，我们还指出，对于中心场中运动的单个粒子，单粒子波函数可表示为径向因子

和角度因子的乘积，其中的角度因子就是球谐函数 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ ；在给出势能函数的形式后，径向因子可以根据径向方程求解。

因此，中心场近似下，单电子波函数具有如下形式

$$\psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) = h_i(r_i) Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \phi_i) = h_i(r_i) \Theta_{l_i m_i}(\theta_i) \Phi_{m_i}(\phi_i) \quad (1-13-13)$$

其中 $h_i(r_i)$ 为径向因子，它满足如下的径向方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} \right) + \frac{l_i(l_i+1)\hbar^2}{2mr_i^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_i(r_i) \right] h_i(r_i) = E_i h_i(r_i)$$

这个方程与类氢原子的径向方程[(1-9-15)式]类似，只是势能中多了一项 $U_i(r_i)$ 。

总结：

通过上述三个近似，多电子原子的问题转变成单电子问题；每个电子的运动状态用一个单电子波函数进行描述，单电子波函数是径向因子和角度因子的乘积，其中角度因子为球谐函数。

5. 屏蔽模型—半经验处理方法

势能函数：

单电子哈密顿算符中的 $U_i(r_i)$ 是未知的，如果假定

$$U_i(r_i) = \frac{\sigma_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (1-13-14)$$

其中 σ_i 是一个常数。由此可写出势能函数

$$V_i(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{\sigma_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} = -\frac{(Z-\sigma_i)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (1-13-15)$$

这个势能函数的意义是：由于电子间的排斥，部分抵消了核的吸引，如同对核电荷起了屏蔽的作用。因此 $(Z-\sigma_i)$ 称为有效核电荷， σ_i 称为屏蔽常数。

单电子能量：

上面给出的势能函数和类氢原子在形式上相似，只是用 $(Z-\sigma_i)$ 替换了 Z ，因此，可以直接得到单电子能量

为

$$E_i = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \frac{(Z - \sigma_i)^2}{2n_i^2} = -R \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n_i^2} \quad (1-13-16)$$

这个能量公式称为斯雷特公式。

单电子波函数:

同样, 屏蔽模型下, 单电子波函数和类氢原子波函数相似, 只需用 $(Z - \sigma_i)$ 替换 Z 。因此, 可以用三个量子数 n, l, m 来标记一个单电子波函数。

屏蔽常数的讨论:

屏蔽常数不仅和电子 i 的状态有关, 还和其它电子的数量和状态有关, 如果用 σ_{ji} 表示电子 j 对电子 i 的屏蔽作用, 则电子 i 的屏蔽常数是各个电子屏蔽作用的加和

$$\sigma_i = \sum_{j \neq i}^N \sigma_{ji} \quad (1-13-17)$$

屏蔽常数需要根据原子光谱数据来确定, 不能单纯从理论上计算屏蔽常数, 因而屏蔽模型是一种半经验方法。

内层电子的屏蔽作用最大, $\sigma_{ji}=0.85 \sim 1.00$; 同层电子的屏蔽作用稍小, $\sigma_{ji}=0.2 \sim 0.45$; 此外, 外层电子也有一定几率出现在离核较近的区域, 所以对内层电子也有屏蔽作用。

单电子能量的讨论:

观测 1-9 节中的径向分布图, 可以看出: ① l 相同时, n 越小, 则径向分布的主峰离核越近, 受到的屏蔽作用越小, 能量越低, 如, $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}$ 。② n 相同时, l 越小, 则峰的数目越多, 靠近核的峰钻得越深, 受到的屏蔽作用越小, 能量越低。如, $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$ 。

因此, 多电子原子中, 一个电子的能量不仅仅与 n 有关, 还与 l 有关。

4. 自洽场模型—定量方法(略)

§1-14 电子自旋

1. 电子自旋问题的实验基础

斯特恩-盖拉赫实验：基态的氢原子通过磁场，会发生偏转，说明磁场和原子间存在相互作用。根据 1-12 中关于塞曼效应的讨论，电子做轨道运动时有轨道角动量，相应的有一个轨道磁矩，它能够和外磁场发生相互作用，然而，由于原子处于基态，即 $1s$ 态， $l=0$ ，轨道磁矩为 0。所以，这种偏转不是由于轨道磁矩和外磁场的作用引起的。

光谱线的精细结构：氢原子的 $1s$ 态是一个定态， $2p$ 态是 3 个简并的定态，当电子 $1s \rightarrow 2p$ 跃迁时，应该产生一条谱线但高分辨率的光谱仪观察到两条靠得非常近的谱线，说明 $2p$ 所代表的各个定态并不是简并的。

自旋的提出：

乌伦贝克和哥斯密特提出：电子除了轨道角动量外，还有一个自旋角动量，简称自旋。对应于自旋角动量有一个自旋磁矩。

外加磁场时，自旋磁矩和外磁场也有相互作用，导致轨道磁矩为 0 的基态氢原子通过磁场时仍发生偏转。

在原子内部，自旋磁矩和轨道磁矩相互作用，使得原本简并的状态具有不同能量，简并能级发生分裂，产生光谱的精细结构。

前面提到的算符都和一个经典物理量与之对应，自旋角动量是一个特殊的例子，但我们不能从字面上想象自旋角动量的产生是由于带电粒子绕自身的轴旋转，自旋角动量没有经典物理量与之对应，我们不能通过写出经典表达式进而得到算符。只能说**自旋是粒子自身固有的一种属性**。就像波粒二象性一样，是粒子的基本属性，用宏观世界的经验无法解释。

2. 自旋角动量和自旋磁矩

在狄拉克建立的相对论量子力学中，自旋是自然出现的(同时该理论还指出了正电子的存在，尽管当时还没有实验上的证据)，而在我们所讨论的非相对论量子力学中，自旋必须作为附加的假设。

本征方程：

设自旋角动量的平方以及 z 分量的算符为 \hat{M}_S^2 、 \hat{M}_{Sz} 。我们假设自旋角动量 \vec{M}_S 和轨道角动量 \vec{M} 具有类似的性质，通过类比，这两个算符有共同的本征函数，本征方程可表示为

$$\hat{M}_s^2 \eta = s(s+1)\hbar^2 \eta \quad (1-14-1)$$

$$\hat{M}_{sz} \eta = m_s \hbar \eta \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s \quad (1-14-2)$$

其中的本征函数 η 称为自旋波函数。

\hat{M}_s^2 的本征值是 $s(s+1)\hbar^2$ ，其中 s 称为自旋量子数，实验表明，对于电子， s 只能取一个值，即 $s=1/2$ 。

所以 \hat{M}_s^2 的本征值为 $3\hbar^2/4$ (质子和中子的 s 也是 $1/2$ ，但 π 介子的 s 为 0)。

\hat{M}_{sz} 的本征值是 $m_s \hbar$ ，由于 $s=1/2$ ，因此 $m_s = -1/2, +1/2$ ， m_s 称为自旋磁量子数。所以 \hat{M}_{sz} 的本征值为 $\pm \hbar/2$ 。

自旋角动量的大小和 z 分量:

根据算符的本征值，自旋角动量的大小为

$$M_s = s(s+1)\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad (1-14-3)$$

自旋角动量 z 分量为

$$M_{sz} = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2}\hbar \quad (1-14-4)$$

自旋磁矩的大小和 z 分量:

虽然可以猜想，电子的自旋磁矩 $\bar{\mu}_s$ 和轨道磁矩的形式类似，等于 $-e/(2m_e c)$ 乘以自旋角动量 \bar{M}_s ，但是，相对论的处理表明，电子的自旋磁矩的正确表达式应为如下的形式

$$\bar{\mu}_s = -g_e \frac{e}{2m_e c} \bar{M}_s \quad (1-14-5)$$

其中多了一个 g 因子，称为朗德因子，对于电子， $g_e = 2$ 。

根据上式，自旋磁矩的大小为

$$\begin{aligned} \mu_s &= |\bar{\mu}_s| = g_e \frac{e}{2mc} M_s = g_e \frac{e}{2mc} \cdot \sqrt{s(s+1)}\hbar \\ &= g_e \cdot \sqrt{s(s+1)}\mu_B = \sqrt{3}\mu_B \quad (1-14-6) \end{aligned}$$

自旋磁矩 z 分量为

$$\begin{aligned}\mu_{sz} &= -g_e \frac{e}{2m_e c} M_{sz} = -g_e \frac{e}{2m_e c} \cdot m_s \hbar \\ &= -g_e \cdot m_s \mu_B = \mp \mu_B \quad (1-14-7)\end{aligned}$$

3. 自旋波函数

两种自旋波函数:

由于 \hat{M}_{sz} 有两个本征值: $\pm \hbar/2$, 与之对应, 有两个独立的本征函数(自旋波函数), 分别表示两种自旋状态, 记为 α, β ,

$$\hat{M}_{sz}\alpha = +\frac{1}{2}\hbar\alpha \quad \hat{M}_{sz}\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta \quad (1-14-8)$$

对 \hat{M}_s^2 来说, 这两个本征函数本征值均为 $3\hbar^2/4$

$$\hat{M}_s^2\alpha = \frac{3}{4}\hbar^2\alpha \quad \hat{M}_s^2\beta = \frac{3}{4}\hbar^2\beta \quad (1-14-9)$$

自旋波函数的变量:

由于没有经典物理量进行类比, 对于自旋波函数通常采用自旋磁量子数 m_s 作为变量, 即,

$$\alpha = \alpha(m_s) \quad \beta = \beta(m_s) \quad (1-14-10)$$

对变量 m_s 的不同取值, 自旋波函数的数值为:

$$\alpha(1/2) = 1 \quad \alpha(-1/2) = 0$$

$$\beta(1/2) = 0 \quad \beta(-1/2) = 1 \quad (1-14-11)$$

自旋波函数的正交归一性:

如果一个函数的变量是连续变化的, 表示正交归一性时应对各变量的全部变化范围求积分, 如, 对一维势箱,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = \delta_{ij}。$$

由于自旋波函数的变量是两个分立的数值: $+1/2, -1/2$, 积分应改变为求和。

容易证明, 上面定义的 $\alpha(m_s), \beta(m_s)$ 满足正交归一的条件。

归一性:

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |\alpha(m_s)|^2 = 0^2 + 1^2 = 1$$

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |\beta(m_s)|^2 = 1^2 + 0^2 = 1 \quad (1-14-12)$$

正交性:

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \alpha^*(m_s)\beta(m_s) = 0 \cdot 1 + 1 \cdot 0 = 0 \quad (1-14-13)$$

4. 自旋-轨道

自旋和类氢原子:

对于类氢原子, 为在波函数中表明电子的自旋状态, 我们可以将完整的波函数表示成如下形式的乘积,

$$\psi(r, \theta, \phi)\eta(m_s)$$

自旋波函数 $\eta(m_s)$ 可以是 α, β 函数中任何一个; $\psi(r, \theta, \phi)$ 称为空间波函数, 以区别于自旋波函数。

自旋磁矩和轨道磁矩之间的作用很小, 作为合理的近似, 在哈密顿算符中可以不考虑这种作用, 于是哈密顿算符的形式不变, 只含有空间坐标和对空间坐标的求导, 而对自旋变量无作用, 所以

$$\hat{H}[\psi(r, \theta, \phi)\eta(m_s)] = \mu(m_s)\hat{H}\psi(r, \theta, \phi) = E[\psi(r, \theta, \phi)\eta(m_s)]$$

这表明, 考虑自旋后的波函数仍然是哈密顿算符的本征函数(定态波函数), 而且体系的能量保持不变。

考虑自旋所造成的区别是, 由于 $\eta(m_s)$ 有两种可能, 造成状态数加倍。先前用 $\psi(r, \theta, \phi)$ 表示的一个状态, 考虑自旋后, 被替换为两种可能状态: $\psi(r, \theta, \phi)\alpha$ 和 $\psi(r, \theta, \phi)\beta$ 。所以类氢原子的能级简并度由 n^2 变为 $2n^2$ 。

自旋-轨道:

对于多电子原子, 若采用单电子近似, 可以求出单电子波函数, 总的波函数是各单电子波函数的乘积。考虑自旋时, 每个单电子波函数都是空间波函数和自旋波函数的乘积。

单电子空间波函数称为轨道(原子中的轨道称为原子轨道, 分子中的称为分子轨道), 如, $1s$ 轨道是指 ψ_{1s} , $2p_0(2p_z)$ 轨道是指 $\psi_{2p_0}(\psi_{2p_z})$ 。注意 $2p$ 不是一个轨道, 而是 3 个轨道: $2p_{-1}, 2p_0, 2p_{+1}$, 或者实函数形式的 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 。

一个单电子空间波函数和一个自旋波函数数的乘积则称为自旋-轨道。而单电子的能量称为轨道能。单电子近似下，体系总能量是各单电子轨道能的加和。

§1-15 和泡利原理和行列式波函数

1. 全同粒子不可分辨性

全同粒子不可分辨性：

全同粒子是指质量、电荷、大小等性质完全相同的粒子。

在经典力学中，对于等同的粒子，由于都有各自的路径，可以通过跟踪每个粒子的轨迹加以分辨。在量子力学中，粒子在空间出现的位置是随机的，不能指明它们的路径，因此无法区分。

由于全同粒子不可分辨，在多电子原子中，我们不能明确地指明哪个电子在 1s 轨道，或哪个电子在 2p_z 轨道。交换两个电子的位置后，波函数至多相差一个相乘的常数，即，两个波函数描述的是同一个状态。

置换算符：

在进一步讨论全同粒子体系之前，定义一个置换算符 \hat{P}_{ij} 为交换函数 f 中的第 i 和 j 个变量，

$$\hat{P}_{ij}f(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = f(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n) \quad (1-15-1)$$

q_i 代表第 i 个变量，它可以代表一个变量，如 x_i ，也可以指几个变量，如 (x_i, y_i, z_i) 。

连续交换两次，等于没有交换，

$$\hat{P}_{ij}^2 f(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = f(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \quad (1-15-2)$$

所以，根据算符等价性的定义，有

$$\hat{P}_{ij}^2 = \hat{1} \quad (1-15-3)$$

现在求 \hat{P}_{ij} 的本征函数 f 和本征值 k ，本征方程为

$$\hat{P}_{ij}f(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = kf(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \quad (1-15-4)$$

用置换算符作用于上式两端，得到

$$\hat{P}_{ij}^2 f(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = k^2 f(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \quad (1-15-5)$$

根据(1-15-3)式, $k^2=1$, 所以本征值 $k=\pm 1$ 。

于是, \hat{P}_{ij} 的本征方程为

$$\hat{P}_{ij} f(1, \dots, i, \dots, j, \dots, n) = \pm f(1, \dots, i, \dots, j, \dots, n) \quad (1-15-6)$$

$k=1$ 时, f 对交换变量 i 和 j 是对称的, 交换后函数值不变; $k=-1$ 时, f 对交换变量 i 和 j 是反对称的, 交换后函数值反号。所以置换算符的本征函数必须是对称或反对称的。

全同粒子体系波函数的特征

对于 n 个全同粒子构成的体系, 设总的波函数为

$$\psi = \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \quad (1-15-7)$$

q_i 代表第 i 个粒子的坐标(包含 3 个空间坐标和 1 个自旋坐标)。

交换两个电子的位置(即两个电子的所有坐标), 由于全同粒子不可分辨性, 得到的波函数和原波函数相差一个相乘的常数,

$$\psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n) = c \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \quad (1-15-8)$$

将上式的左端用置换算符表示, 则

$$\hat{P}_{ij} \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = c \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \quad (1-15-9)$$

\hat{P}_{ij} 表示交换 i 和 j 的位置, 上式说明波函数 ψ 是置换算符的本征函数, 必须是对称或反对称的; 我们已经计算出置换算符的本征值, 所以上式中的 $c=\pm 1$ 。

$$\hat{P}_{ij} \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = \pm \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \quad (1-15-10)$$

综合上述, 由于全同粒子不可分辨性的要求, 全同粒子体系的波函数对交换任意两个粒子必须是对称或反对称的。

2. 泡利不相容原理

实验表明，对于全同粒子体系，如果粒子的自旋量子数为半整数，波函数对交换任意两个粒子必须是反对称的，而自旋量子数为整数时，波函数对交换任意两个粒子则必须是对称的。

电子的自旋量子数为 1/2，是半整数。因此，电子体系的波函数对交换任意两个电子必须是反对称的。这就是泡利不相容原理。

3. 斯雷特 Slater 行列式

单电子近似下，前面曾经指出，多电子原子波函数是自旋-轨道(单电子波函数)的乘积，

$$\psi = \psi_1(1)\eta_1(1) \cdot \psi_2(2)\eta_2(2) \dots \psi_N(N)\eta_N(N) \quad (1-15-11)$$

这样的波函数不符合全同粒子不可分辨性的要求。比如，我们可以说第一个电子在 ψ_1 轨道上，第二个电子在 ψ_2 轨道上，这样就明确分辨了两个电子。严格的说法是，如果用置换算符来考察波函数，波函数对交换两个电子不是反对称的。

为了得到反对称的波函数，可以将波函数写成用行列式的形式

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\eta_1(1) & \psi_2(1)\eta_2(1) & \dots & \psi_N(1)\eta_N(1) \\ \psi_1(2)\eta_1(2) & \psi_2(2)\eta_2(2) & \dots & \psi_N(2)\eta_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(N)\eta_1(N) & \psi_2(N)\eta_2(N) & \dots & \psi_N(N)\eta_N(N) \end{vmatrix} \quad (1-15-11)$$

行列式的阶为 N ，等于电子数；行列式前面的 $1/\sqrt{N!}$ 是波函数的归一化常数。这个行列式称为斯雷特行列式。

根据行列式的性质，交换任意两行(或列)后，行列式乘以-1。

在上面的行列式中，如果交换电子 1 和电子 2 的位置，这相当于交换了第一行和二行，行列式需乘以-1。对于交换任意两个电子都是如此，所以斯雷特行列式形式的波函数对交换两个电子是反对称的。

行列式还有一个性质，就是两行(或两列)对应元素相等，则行列式为 0。

行列式中每一列代表一个自旋-轨道。如果两个被电子占据的自旋-轨道相同，或者说，一个自旋-轨道上有两个电子，那么行列式中表现为两列相同，行列式为 0。而波函数的平方代表几率密度，其数值不能处处为 0，所以，没有两个电子能够占据同一个自旋-轨道，这是泡利不相容原理的另外一种表达形式。

由于轨道是用三个量子数 n, l, m 标记，自旋状态用量子数 m_s 标记，所以我们用 n, l, m, m_s 四个量子数标记一

个自旋-轨道。因此，泡利不相容原理还有一种说法：没有两个电子能够是所有 4 个量子数都相同。

【例】 $1s2p$ 组态下可能的斯雷特行列式。

有两个电子，是 2 阶的行列式。

一个电子为 $2s$ 态，占据两个自旋-轨道中的一个： $2s\alpha, 2s\beta$

另一个电子为 $2p$ 态，占据六个自旋-轨道中的一个： $2p_{+1}\alpha, 2p_{+1}\beta, 2p_0\alpha, 2p_0\beta, 2p_{-1}\alpha, 2p_{-1}\beta$ （也可以采用实轨道：上面的 $2p_{+1}, 2p_{-1}$ 分别用 $2p_x, 2p_y$ 代替；而 $2p_0$ 实际上就是 $2p_z$ 。）

用属于 $2s$ 态的一个自旋-轨道和属于 $2p$ 态的一个自旋-轨道构成行列式，共 $2 \times 6 = 12$ 个可能的斯雷特行列式，如下

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 2s(1)\alpha(1) & 2p_{+1}(1)\alpha(1) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2p_{+1}(1)\alpha(1) \end{vmatrix}$$

由于给出电子占据的自旋-轨道就可以写出斯雷特行列式，没有必要完整地写出整个行列式，作为替代，常采用缩写记法：首先写出被电子占据的轨道；如果自旋-轨道的自旋因子是 β ，则在轨道符号上加上横线(如下面 D_2 中 $\overline{2p_{+1}}$ 表示 $2p_{+1}\beta$)，不加横线则表示自旋因子是 α ；最后在两端加上竖线，表示组成行列式并乘以归一化常数 $1/\sqrt{N!}$ 。

D_1 可缩写为

$$D_1 = |2s2p_{+1}|$$

其它的斯雷特行列式分别为

$$D_2 = |2s\overline{2p_{+1}}| \quad D_3 = |2s2p_0| \quad D_4 = |2s\overline{2p_0}|$$

$$D_5 = |2s\overline{2p_{-1}}| \quad D_6 = |2s\overline{2p_{-1}}| \quad D_7 = |\overline{2s}2p_{+1}|$$

$$D_8 = |\overline{2s}2p_{+1}| \quad D_9 = |\overline{2s}2p_0| \quad D_{10} = |\overline{2s}2p_0|$$

$$D_{11} = |\overline{2s}2p_{-1}| \quad D_{12} = |\overline{2s}2p_{-1}|$$

五个量子数：

类氢原子的空间波函数是一个单电子空间波函数，又称类氢轨道。考虑到自旋后，完整的类氢原子波函

数是类氢轨道和自旋波函数的乘积，涉及 5 个量子数，简要总结如下：

①主量子数 n : $n=1,2,3,\dots$ ，决定了类氢原子的能量和能级简并度(考虑自旋后，能级简并度加倍，为 $2n^2$)。

根据 n 的值，还可以确定类氢原子空间波函数的总节面数。

②角量子数 l : $l=0,1,\dots,n-1$ ，决定了轨道角动量的平方(或大小)。根据 l 的数值，还可以确定轨道磁矩的大小、以及类氢轨道的角度节面数。

③磁量子数 m : $m=-l,-l+1,\dots,l$ ，决定了轨道角动量沿 z 轴方向的分量(通常将外磁场方向定义为 z 轴方向)。

根据 m ，还可以确定轨道磁矩的 z 分量、以及类氢轨道的 Φ 因子的节面数。

④自旋量子数 s : $s=1/2$ ，决定了自旋角动量的平方(或大小)。根据 s ，还可以确定自旋磁矩的大小。

⑤自旋磁量子数 m_s : $m_s=\pm 1/2$ ，决定了自旋角动量沿 z 轴方向的分量。根据 m_s ，还可以确定自旋磁矩的 z 分量、以及自旋磁矩和外磁场的相互作用能。

一个类氢轨道用量子数 nlm 标记，表示自旋状态的自旋波函数用量子数 m_s 标记，整个类氢原子的状态用 4 个量子数描述。(s=1/2，只有一种取值，不需要特别指出)

对于多电子原子，在核固定近似、单电子近似、中心场近似下，每个电子的运动状态也可以用这 4 个量子数描述，单电子的能量不仅与 n 有关，还与 l 有关。