

# 物质结构

安徽师范大学化学与材料科学学院

# 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

§ 1-2 实物微粒运动状态的表示法及态叠加原理

§ 1-3 实物微粒的运动规律—薛定谔方程

§ 1-4 定态薛定谔方程的算符表达式

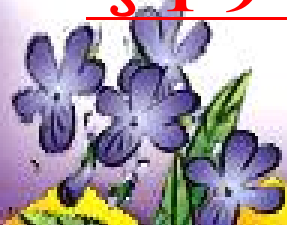
§ 1-5 氢原子与类氢离子的定态薛定谔方程及其解

§ 1-6 氢原子及类氢离子解的讨论

§ 1-7 波函数和电子云的图形表示

§ 1-8 多电子原子结构理论的轨道近似模型—原子轨道

§ 1-9 电子自旋



## § 1-1 量子力学建立的实验和理论背景

### 1. 黑体辐射——普朗克（**planck**）的量子假说： 量子说的起源

黑体：一种能全部吸收照射到它上面的各种波长的光，同时也能发射各种波长光的物体。若以 $E_\nu$ 表示黑体辐射的能量， $E_\nu d\nu$ 表示频率在 $\nu$ 到 $d\nu$ 范围内、单位时间、单位表面上辐射的能量。以 $E_\nu$ 对 $\nu$ 作图，得到能量分布曲线。

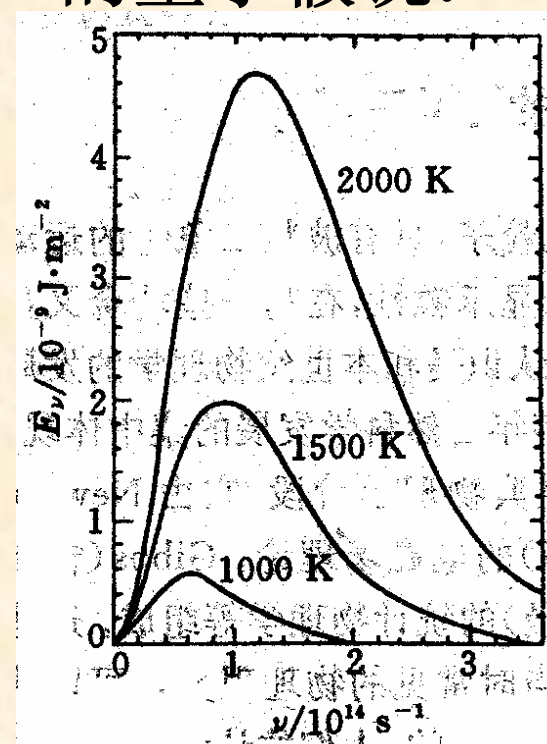
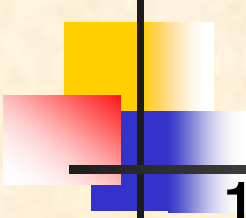


图 1.1 黑体在不同温度下辐射的能量分布曲线



1900年，普朗克(M. Planck)根据这一实验事实，突破了传统物理观念的束缚，提出了量子化假设：

(1) 黑体内分子、原子作简谐振动，这种作简谐振动的分子、原子称谐振子，黑体是有不同频率的谐振子组成。每个谐振子的能量只能取某一最小的能量单 $\varepsilon_0$ 位的整数倍， $\varepsilon_0$ 被称为能量子，它正比于振子频率 $\varepsilon_0 = h\nu_0$ ， $h$ 为普朗克常数（ $h = 6.624 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{sec} = 6.624 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ）。

$E = n\varepsilon_0$ ， $\varepsilon_0 = h\nu_0$        $\nu_0$ 为谐振子的频率， $h$ 为  
planck常数

(2) 谐振子的能量变化不连续，能量变化是 $\varepsilon_0$ 的整数倍。

$$\Delta E = n_2 \varepsilon_0 - n_1 \varepsilon_0 = (n_2 - n_1) \varepsilon_0$$

普朗克的假说成功地解释了黑体辐射实验。普朗克提出的能量量子化的概念和经典物理学是不相容的，因为经典物理学认为谐振子的能量由振幅决定，而振幅是可以连续变化的，并不受限制，因此能量可以连续地取任意数值，而不受量子化的限制。

普朗克(M. Planck)能量量子化假设的提出，标志着量子理论的诞生。普朗克(M. Planck)是在黑体辐射这个特殊的场合中引入了能量量子化的概念，此后，在1900-1926年间，人们逐渐地把能量量子化的概念推广到所有微观体系。

# 黑体辐射示意图

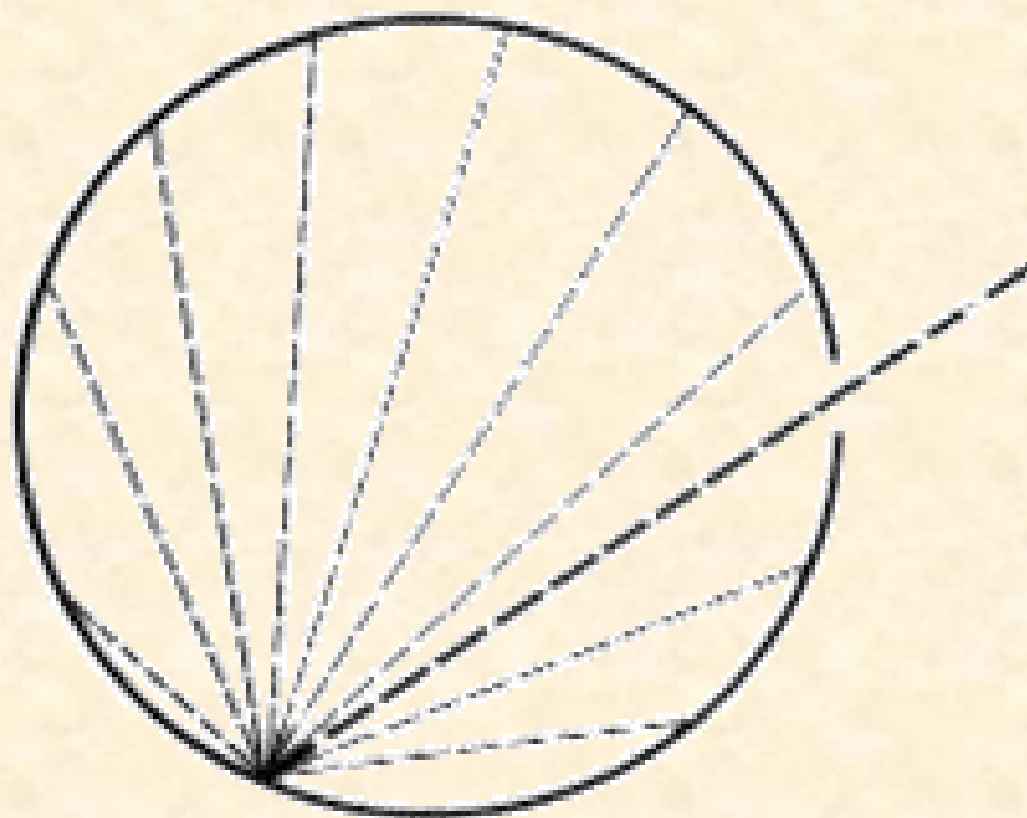
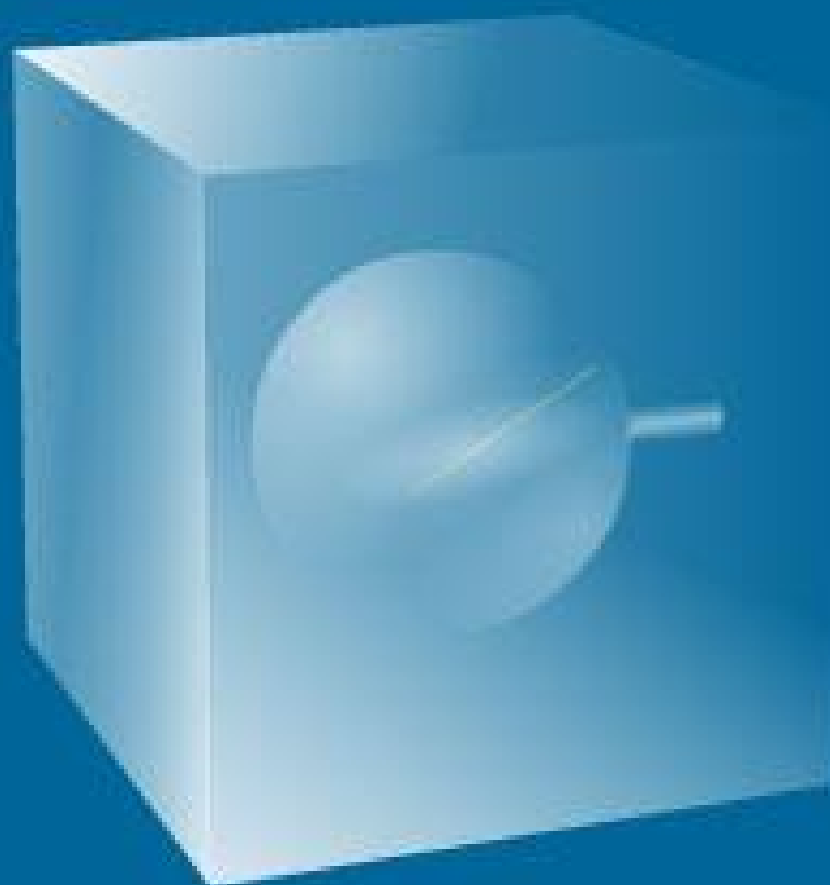


图1-1

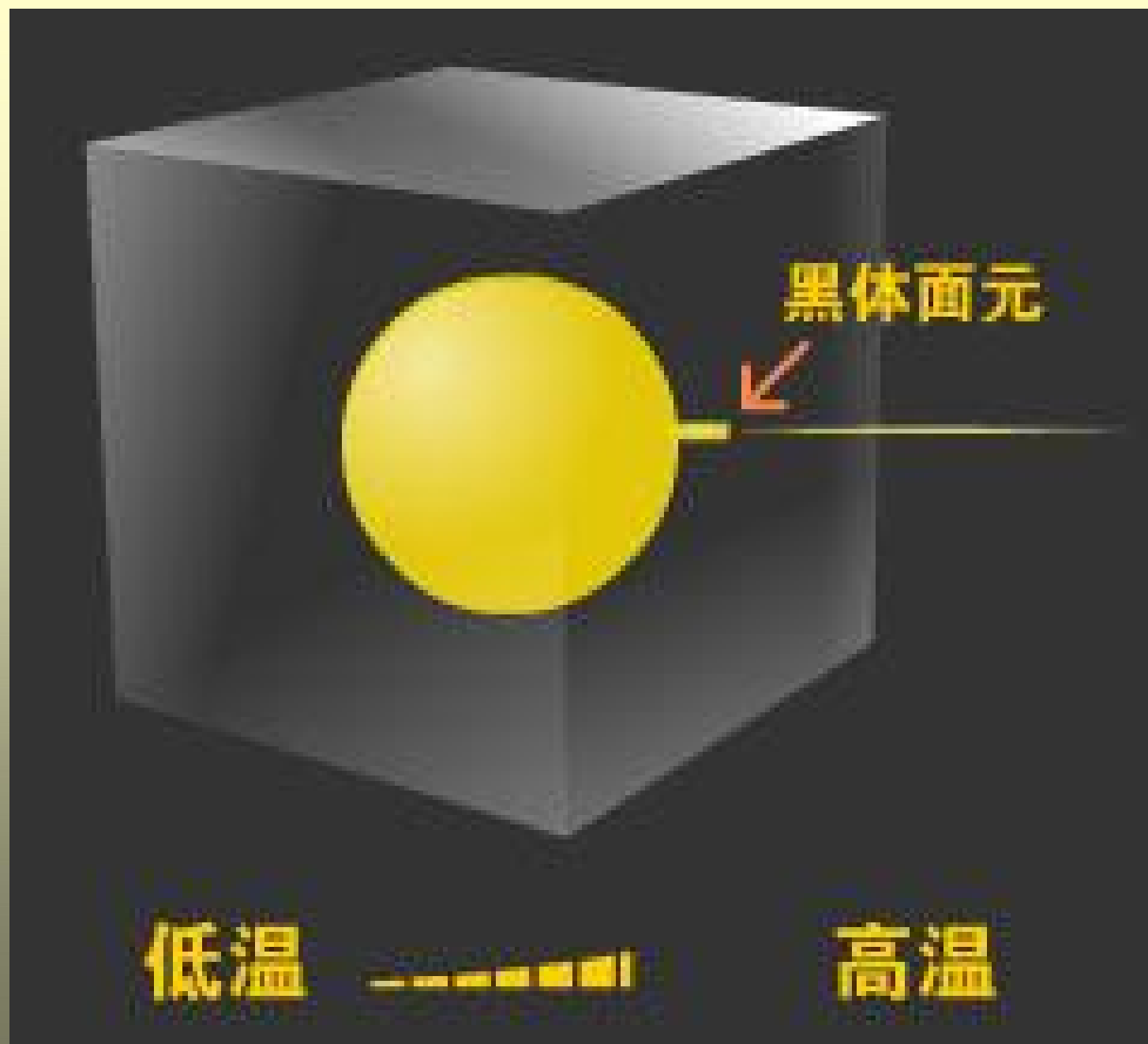


空腔已吸收电磁波能量 72 %

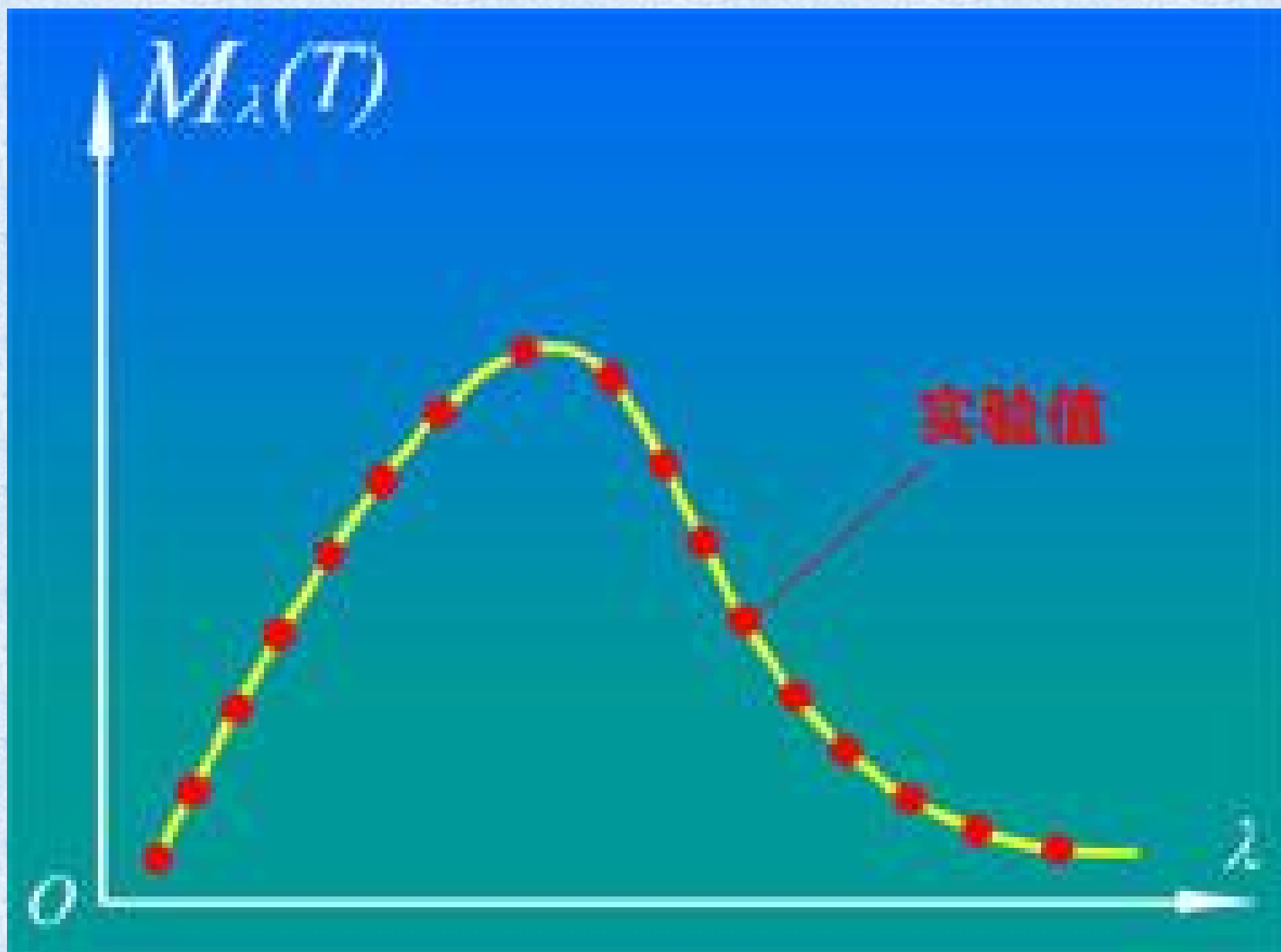
弱吸收



强吸收







## 2. 光电效应——**Einstein**的光子学说：光子说的提出

光电效应是光照在金属表面上，是金属发射出电子的现象。

1. 只有当照射光的频率超过某个最小频率（即临阈频率）时，金属才能发射光电子，不同金属的临阈频率不同。
2. 随着光强的增加，发射的电子数也增加，但不影响光电子的动能。
3. 增加光的频率，光电子的动能也随之增加。

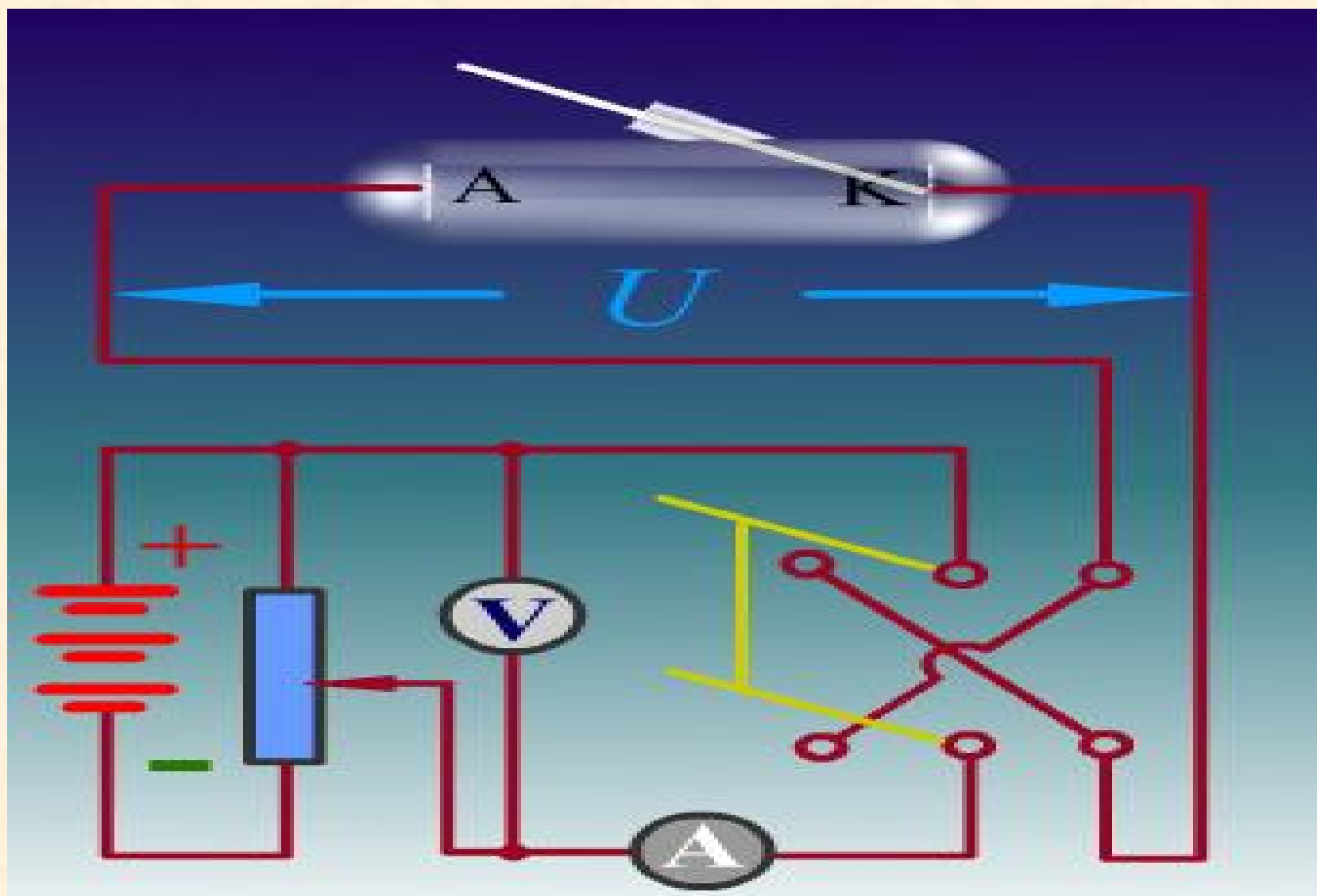
根据光波的经典图象，波的能量与它的强度成正比，而与频率无关，因此只要有足够的强度，任何频率的光都能产生光电效应，而电子的动能将随光强的增加而增加，与光的频率无关，这些经典物理学的推测与实验事实不符。



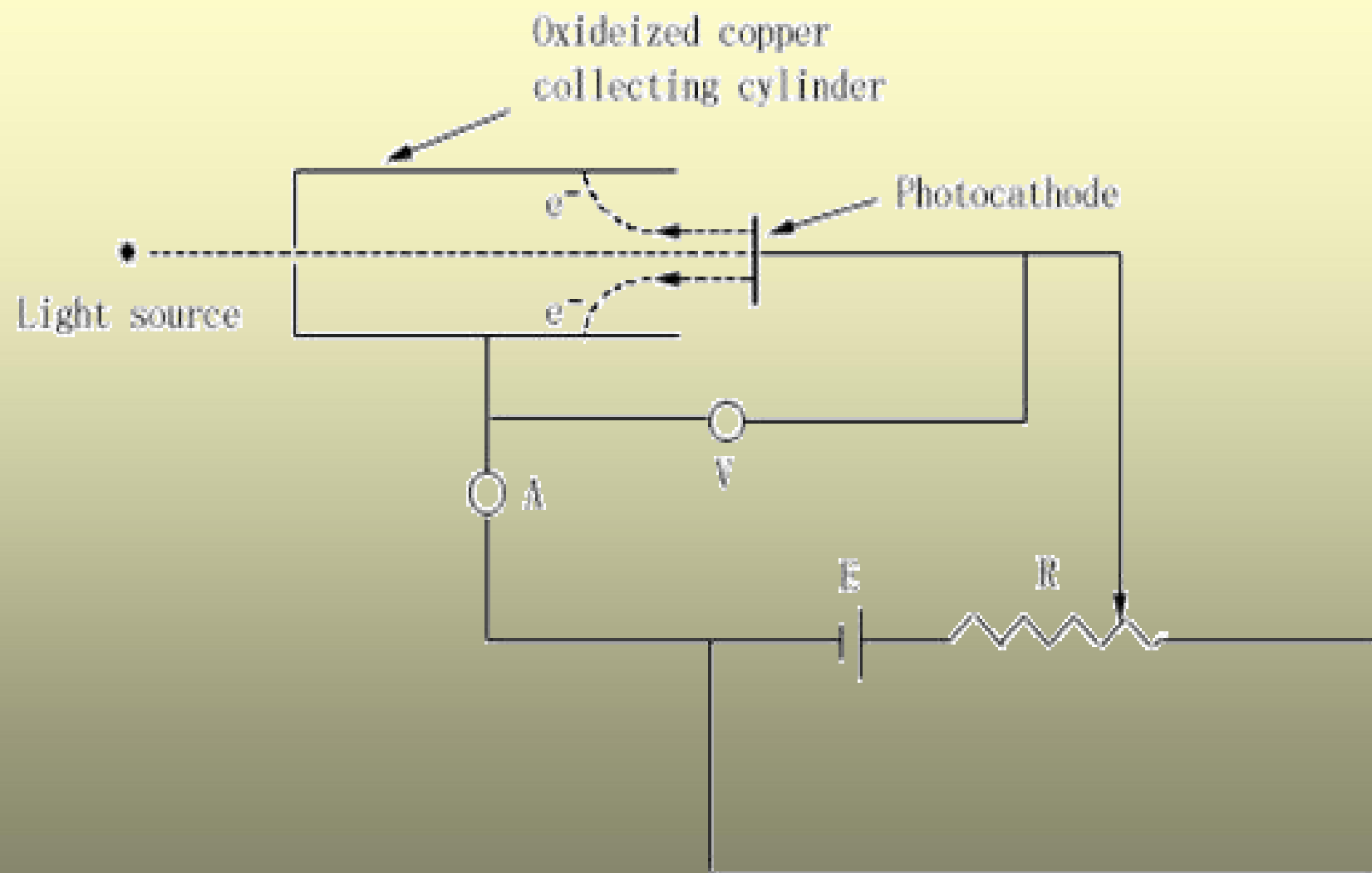
光照射在金属表面时，将有电子从表面逸出，使人惊奇的是逸出的电子的动能与光的强度无关，但却以非常简单的方式依赖于频率。当我们增大光的强度，只增加了单位时间内发射的电子数。但不会增加电子的能量。1905年，爱因斯坦对此作出解释，按照这个解释，一束单色光的能量是一份份到来的，每份的大小为 $h\nu$ （ $\nu$ 为频率），每个电子的动能为入射光子的一份能量扣去表面逸出功 $W$ ：

$$E = h\nu - W$$

众所周知，早在十七世纪对光的本性有牛顿的微粒说与惠更斯的波动说。1905年，爱因斯坦又提出光子说，圆满地解释了光电效应。光电效应实验如图所示：



光电效应示意图



光电效应示意图

# 光电效应和光子学说

1905年，Einstein提出光子学说，圆满地解释了光电效应。光子学说的内容如下：

(1). 光是一束光子流，每一种频率的光的能量都有一个最小单位，称为光子，光子的能量与光子的频率成正比，即

$$\varepsilon = h \nu$$

式中h为Planck常数， $\nu$ 为光子的频率。

(2). 光子不但有能量，还有质量(m)，但光子的静止质量为零。按相对论的质能联系定律， $\varepsilon = mc^2$ ，光子的质量为

$$m = h \nu / c^2$$

所以不同频率的光子有不同的质量。

# 光电效应和光子学说

(3). 光子具有一定的动量 (p)

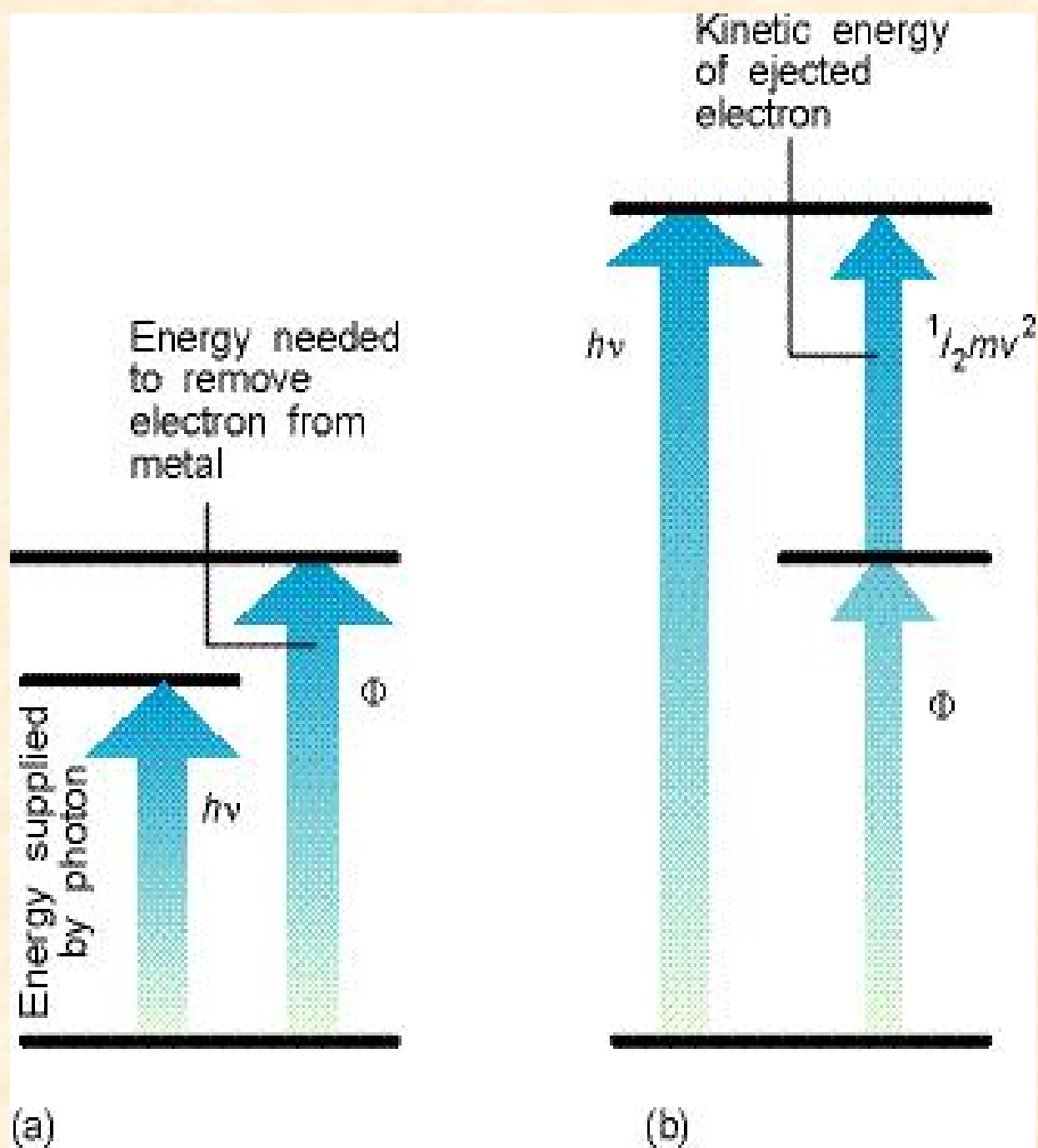
$$P = mc = h \nu / c = h / \lambda$$

光子有动量在光压实验中得到了证实。

(4). 光的强度取决于单位体积内光子的数目，即光子密度。

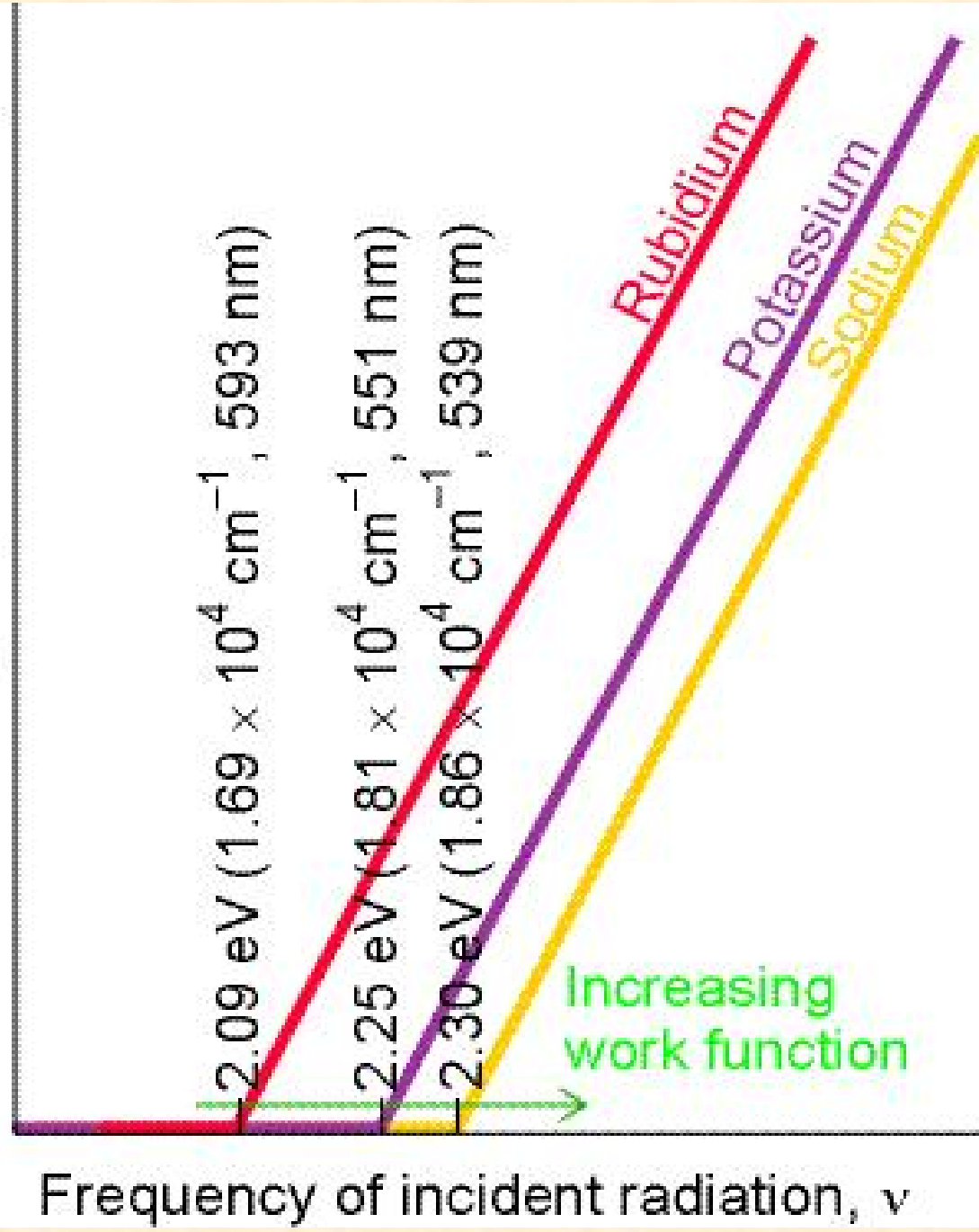
将频率为  $\nu$  的光照射到金属上，当金属中的一个电子受到一个光子撞击时，产生光电效应，光子消失，并把它能量  $h\nu$  转移给电子。电子吸收的能量，一部分用于克服金属对它的束缚力，其余部分则表现为光电子的动能。

$$h\nu = W + E_k = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$$





Kinetic energy of photoelectron,  $E_K$



$$h\nu = W + E_k = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

式中 $W$ 是电子逸出金属所需要的最低能量，称为脱出功，它等于 $h\nu_0$ ； $E_k$ 是光电子的动能，它等于 $mv^2 / 2$ ，上式能解释全部实验观测结果：

当 $h\nu < W$ 时，光子没有足够的能量使电子逸出金属，不发生光电效应。

当 $h\nu = W$ 时，这时的频率是产生光电效应的临阈频率。

当 $h\nu > W$ 时，从金属中发射的电子具有一定的动能，它随 $\nu$ 的增加而增加，与光强无关。

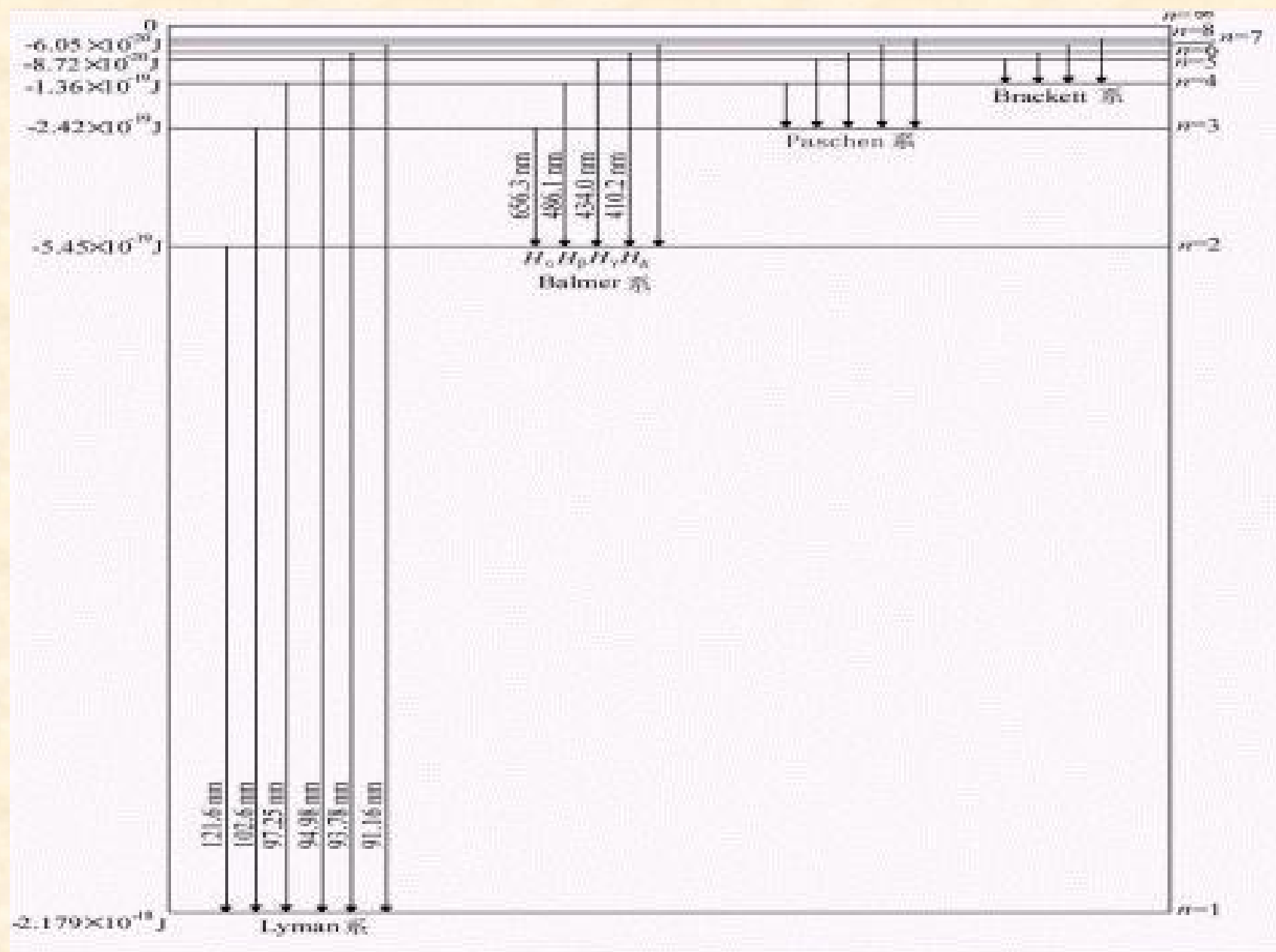
### 3. 氢原子光谱

当原子被电火花、电弧或其它方法激发时，能够发出一系列具有一定频率（或波长）的光谱线，这些光谱线构成原子光谱。

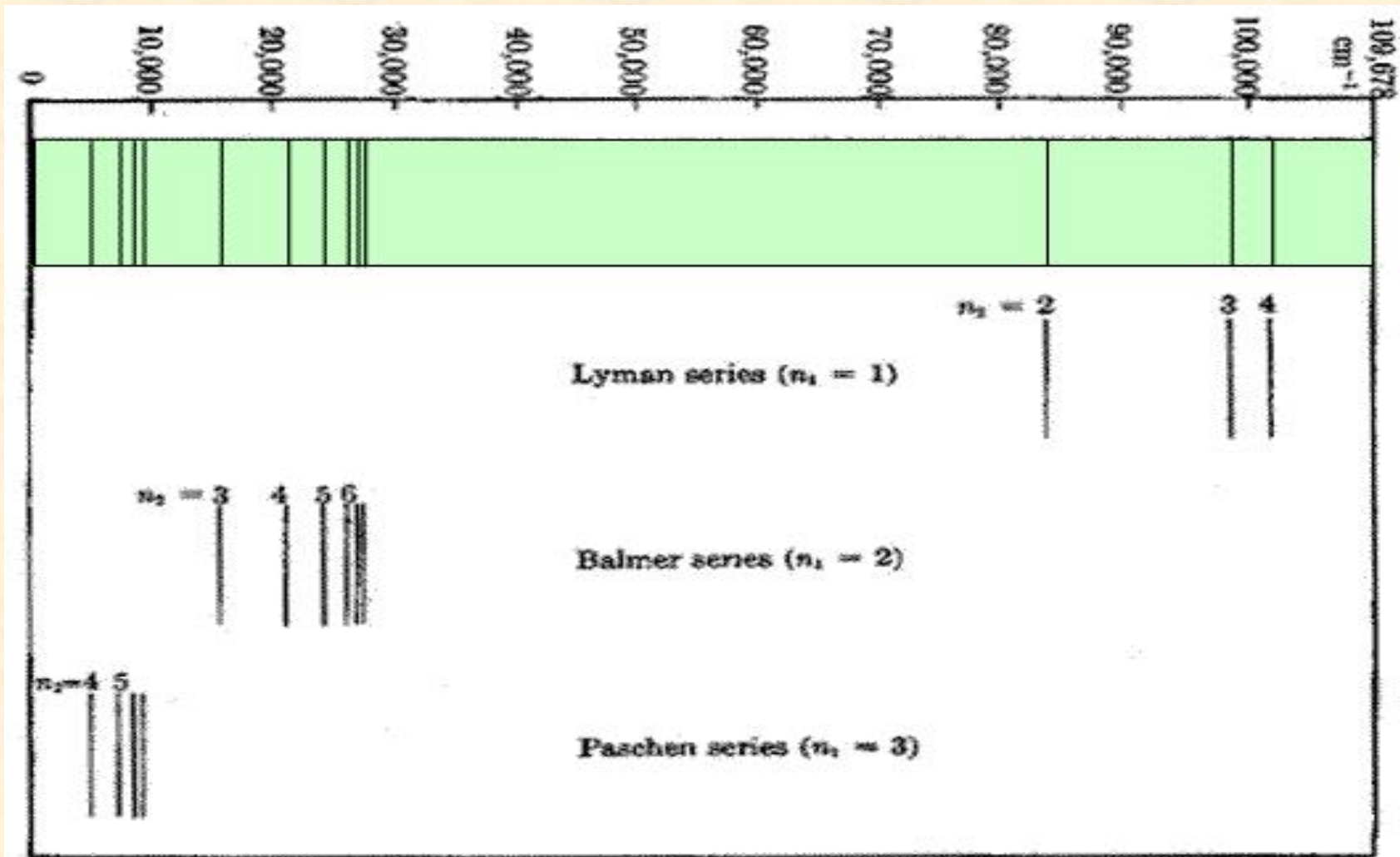
19世纪中，原子光谱的分立谱线的实验事实引起了物理学家的重视。1885年巴耳麦（J. Balmer）和随后的里德堡（J. R. Rydberg）建立了对映氢原子光谱的可见光区14条谱线的巴尔麦公式。20世纪初又在紫外和红外区发现了许多新的氢谱线，公式推广为：

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 \geq n_1 + 1$$

# 原子能级



氢原子光谱与氢原子能量



图为氢原子光谱的**5**个线系。据此，**1913**年，玻尔提出电子所处的轨道是一些特别的轨道。

1913年为解释氢原子光谱的实验事实，玻尔(N. Bohr)综合了Planck的量子论、Einstein的光子说以及卢瑟福的原子有核模型，提出玻尔理论（旧量子论）：

(1) 原子存在具有确定能量的状态—定态（能量最低的叫基态，其它叫激发态），定态不辐射。

(2) 定态（E<sub>2</sub>）→定态（E<sub>1</sub>）跃迁辐射

(3) 电子轨道角动量  $M=n \hbar$  ( $=$ )  $n=1,2,3,\dots$

利用这些假定，可以很好地说明原子光谱分立谱线这一事实，计算得到氢原子的能级和光谱线频率吻合得非常好。

但玻尔理论仅能够解释氢原子和类氢离子体系的原子光谱。推广到多电子原子就不适用了，属于旧量子论。



## 4.物质波实验证明及其统计解释

Einstein为了解释光电效应提出了光子说，即光子是具有波粒二象性的微粒，这一观点在科学界引起很大震动。1924年，年轻的法国物理学家**德布罗意 (de Broglie)**从这种思想出发，提出了实物微粒也有波性，他认为：“在光学上，比起波动的研究方法，是过于忽略了粒子的研究方法；在实物微粒上，是否发生了相反的错误？是不是把粒子的图像想得太多，而过于忽略了波的图像？”

他提出实物微粒也有波性，即德布罗意波。

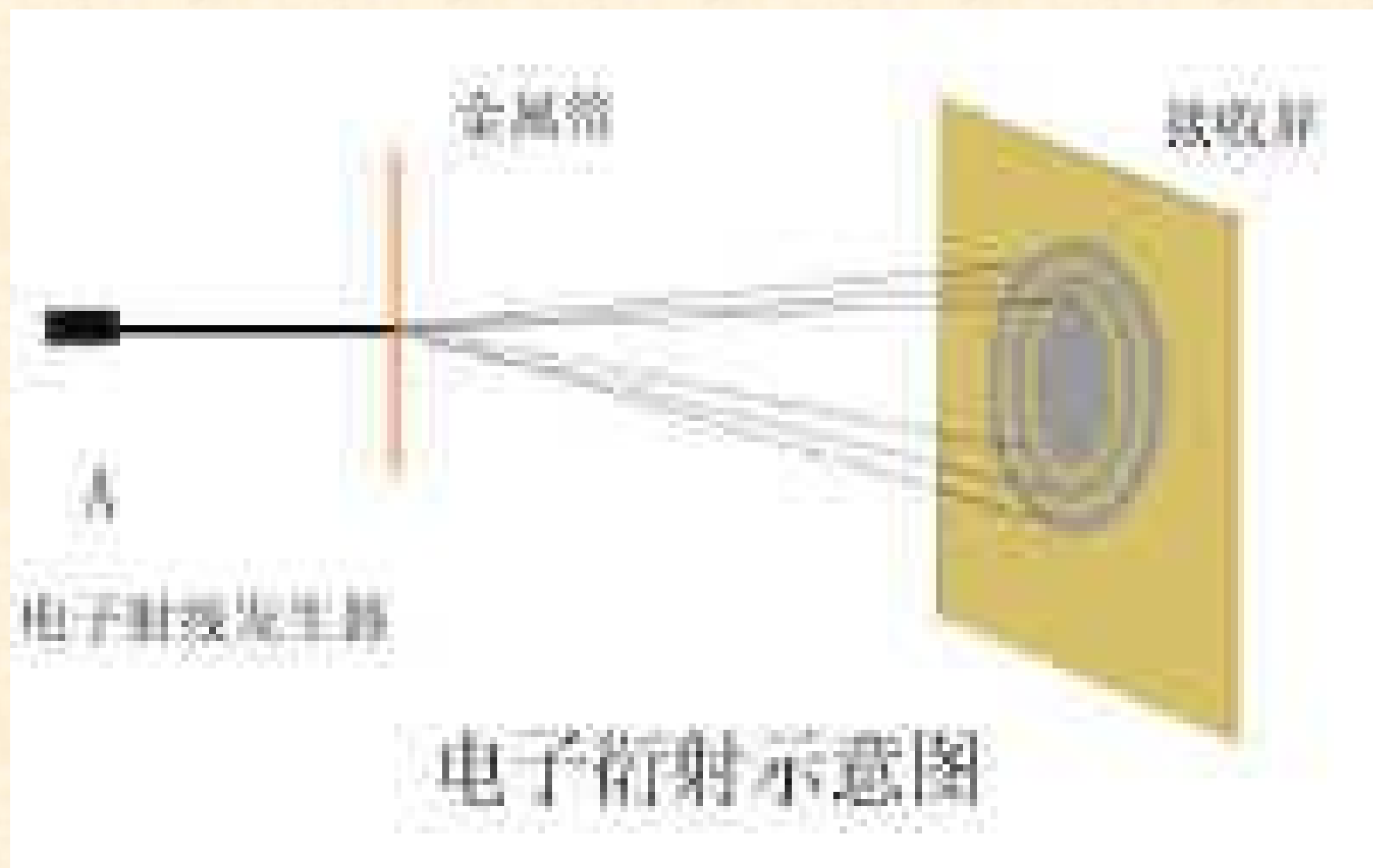
$$E = h \nu, \quad p = h / \lambda$$

1927年，戴维逊（Davisson）与革末（Germer）利用单晶体电子衍射实验，汤姆逊（Thomson）利用多晶体电子衍射实验证实了德布罗意的假设。

光（各种波长的电磁辐射）和微观实物粒子（静止质量不为0的电子、原子和分子等）都有波动性（波性）和微粒性（粒性）的两重性质，称为波粒二象性。

戴维逊(Davisson)等估算了电子的运动速度，若将电子加压到1000V,电子波长应为几十个pm，这样波长一般光栅无法检验出它的波动性。他们联想到这一尺寸恰是晶体中原子间距，所以选择了金属的单晶为衍射光栅。





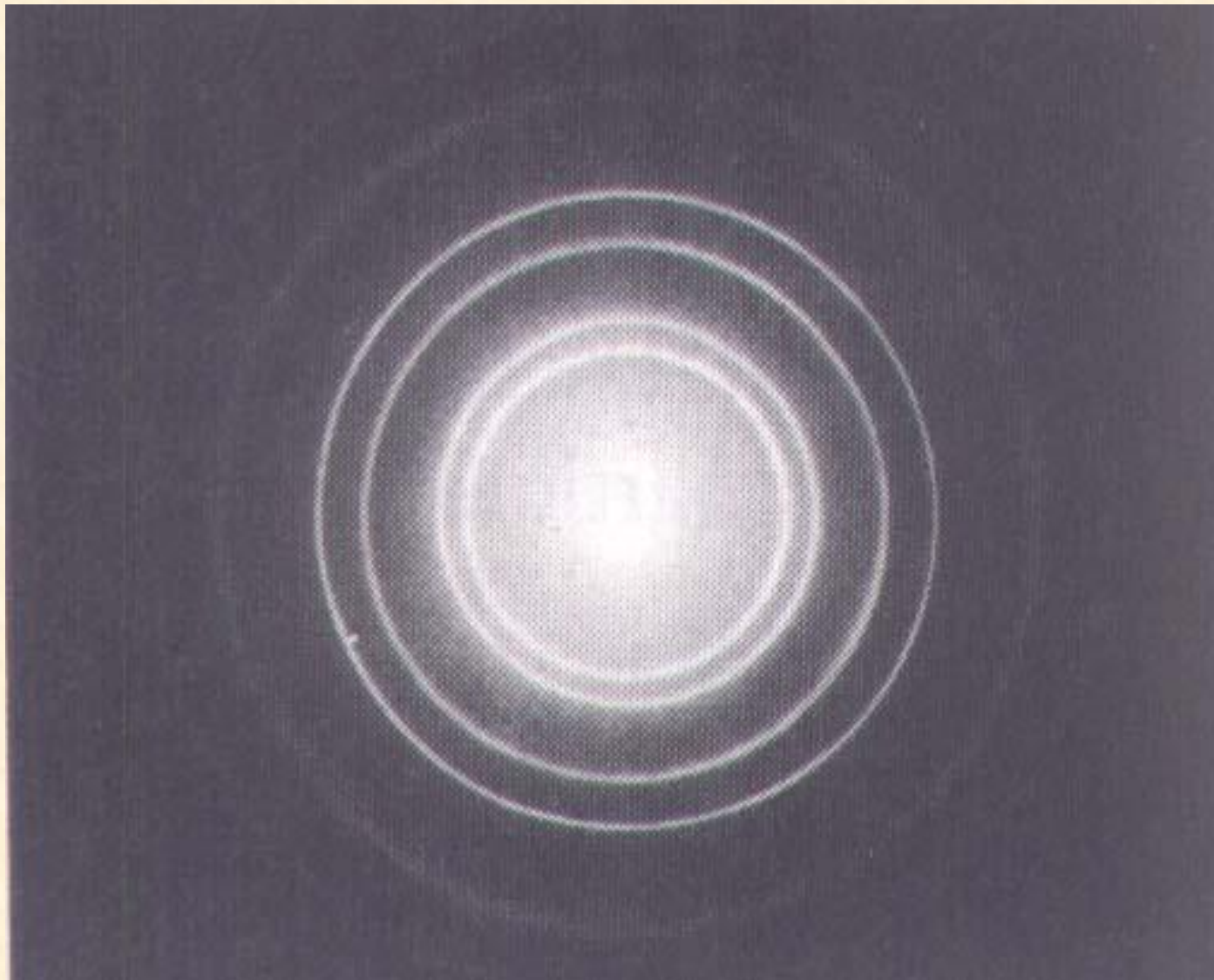


图 电子衍射环纹示意图

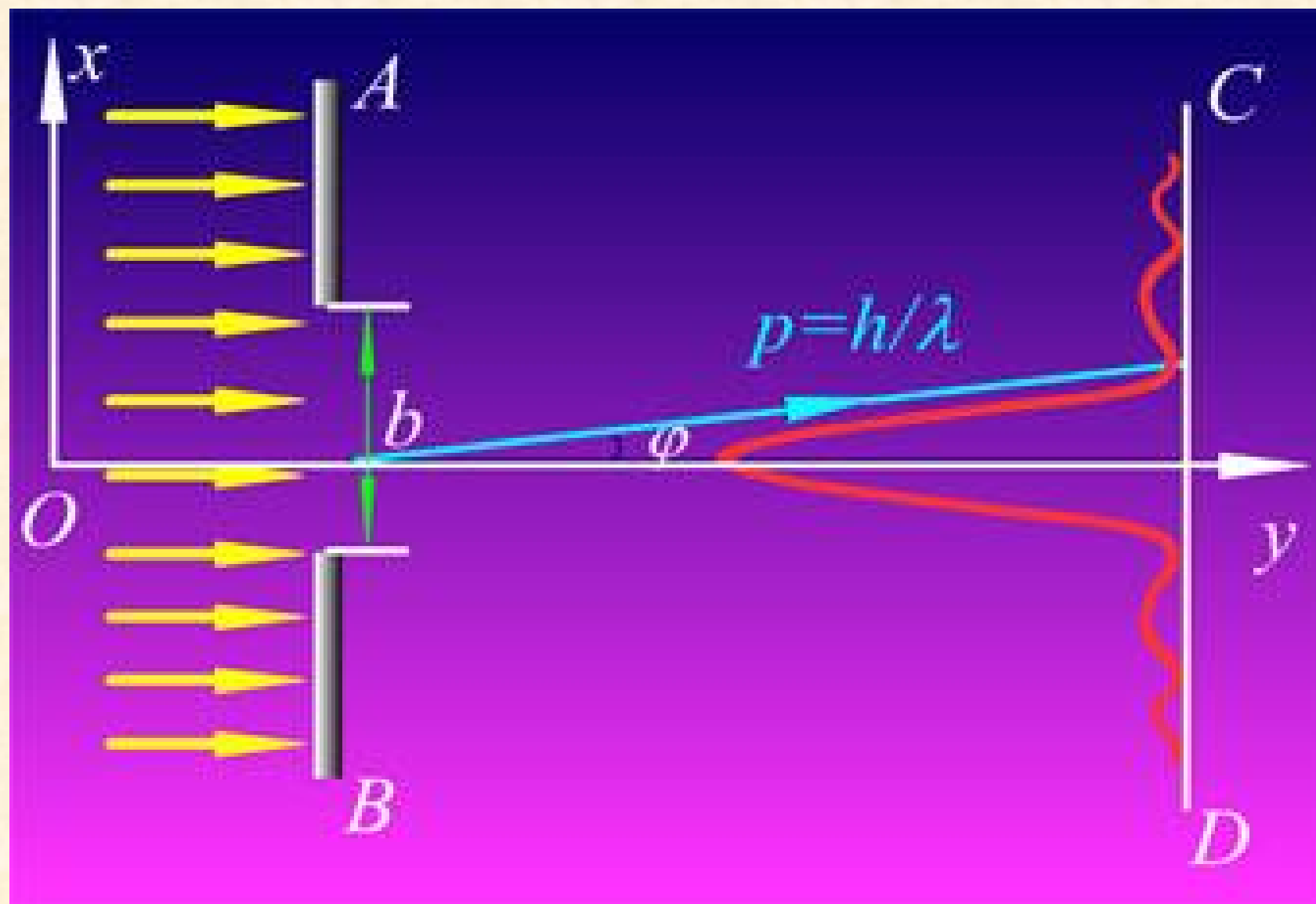
德布罗意波与光波不同，在用上述式子时，若简单地用 $c$ 代替 $v$ ，就会得出相互矛盾的结果。

电子等实物微粒具有波性，实物微粒代表什么物理意义？1926年，M.Born(玻恩)提出实物微粒波的统计解释。他认为在空间任何一点上波的强度(即振幅绝对值的平方)和粒子出现的概率成正比，按照这种解释描述的粒子的波为概率波。

对大量粒子而言，衍射强度(即波的强度)大的地方，粒子出现的数目就多，衍射强度小的地方，粒子出现的数目就少。对一个粒子而言，通过晶体到达底片的位置不能准确预测。若将相同速度的粒子，在相同条件下重复做多次相同的实验，一定会在衍射强度大的地方出现的机会多，在衍射强度小的地方出现机会少。

## 5. 波粒二象性的必然结果---测不准关系

设有一束电子沿  $x$  轴射向屏AB上缝宽为  $\lambda$  的狭缝，于是，在照相底片CD上，可以观察到如下图所示的衍射图样。如果我们仍用坐标  $Oy$  和动量  $p$  来描述这一电子的运动状态，那么，我们不禁要问：一个电子通过狭缝的瞬时，它是从缝上哪一点通过的呢？也就是说，电子通过狭缝的瞬时， $x$  其坐标  $x$  为多少？显然，这一问题，我们无法准确地回答，因为此时该电子究竟在缝上哪一点通过是无法确定的，即我们不能准确地确定该电子通过狭缝时的坐标。





在同一瞬时，由于衍射的缘故，电子动量的大小虽未变化，但动量的方向有了改变。由图可以看到，如果只考虑一级衍射图样，则电子绝大多数落在一级衍射角范围内，电子动量沿  $Ox$  轴方向分量的不确定范围为

$$\Delta p_x = p \sin \varphi$$

由德布罗意公式和单缝衍射公式

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{和} \quad \sin \varphi = \frac{\lambda}{b}$$

上式可写为

$$\Delta p_x = \frac{h}{b}$$

这样，在电子通过狭缝的瞬间，其坐标和动量都存在着不确定量，并且由上面的讨论可知，这两个量的不确定度是互相关联着的，缝愈窄( $b$ 愈小)则 $\Delta x$ 愈小而 $\Delta p_x$ 愈大，反之亦然。不难看出， $\Delta x$ ， $\Delta p_x$ 具有下述关系

$$\Delta x \Delta p_x = h$$

式中 $\Delta x$ 是 $Ox$ 轴上电子坐标的不确定范围， $\Delta p_x$ 是沿 $Ox$ 轴方向电子动量分量的不确定范围。

一般说来，如果把衍射图样的次级也考虑在内，上式应改写成

$$\Delta x \Delta p_x \geq h$$

这个关系叫做**不确定关系**，也称为不确定原理。

不确定关系不仅适用于电子，也适用于其它微观粒子。不确定关系表明：对于微观粒子不能同时用确定的位置和确定的动量来描述。

**例1.** 一颗质量为10g 的子弹，具有 $200\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速率，若其动量的不确定范围为动量的0.01%(这在宏观范围是十分精确的了)，则该子弹位置的不确定量范围为多大？ **解：** 子弹的动量

$$p = mv = 0.01 \times 200\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 2.0\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

动量的不确定范围

$$\Delta p = 0.01\% \times p = 1.0 \times 10^{-4} \times 2\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 2.0 \times 10^{-4}\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

由不确定关系式(17-17)，得子弹位置的不确定范围

$$\Delta x = \frac{h}{\Delta p} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{2 \times 10^{-4}}\text{m} = 3.3 \times 10^{-30}\text{m}$$

我们知道，原子核的数量级为 $10^{-15}\text{m}$ ，所以，子弹位置的不确定范围是微不足道的。可见子弹的动量和位置都能精确地确定，不确定关系对宏观物体来说没有实际意义。



**例2.** 一电子具有 $200 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率，动量的不确定范围为动量的0.01%(这已经足够精确了)，则该电子的位置不确定范围有多大？

**解：** 电子的动量为

$$p = mv = 9.1 \times 10^{-31} \times 200 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.8 \times 10^{-28} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

动量的不确定范围

$$\begin{aligned} \Delta p &= 0.01\% \times p = 1.0 \times 10^{-4} \times 1.8 \times 1.0^{-28} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 1.8 \times 1.0^{-32} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

由不确定关系式，得电子位置的不确定范围

$$\Delta x = \frac{h}{\Delta p} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{1.8 \times 10^{-32}} \text{ m} = 3.7 \times 10^{-2} \text{ m}$$

我们知道原子大小的数量级为 $10^{-10} \text{ m}$ ，电子则更小。在这种情况下，电子位置的不确定范围比原子的大小还要大几亿倍，可见企图精确地确定电子的位置和动量已是没有实际意义。

# 微观粒子和宏观物体的特性对比

宏观物体	微观粒子
具有确定的坐标和动量 可用牛顿力学描述。	没有确定的坐标和动量 需用量子力学描述。
有连续可测的运动轨道，可 追踪各个物体的运动轨迹。	有概率分布特性，不可能分辨 出各个粒子的轨迹。
体系能量可以为任意的、连 续变化的数值。	能量量子化。
不确定度关系无实际意义	遵循不确定度关系

## § 1-2 实物微粒运动状态的表示法及态叠加原理

### 1. 波函数

量子力学是描述微观粒子运动规律的科学。微观体系遵循的规律叫量子力学，因为它的主要特征是能量量子化。

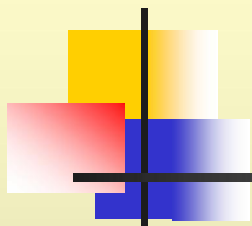
对于一个量子力学体系，可以用坐标和时间变量的函数来描述，它包括体系的全部信息。这一函数称为波函数或态函数，简称态。不含时间的波函数  $\psi(x,y,z)$  称为定态波函数。

由于空间某点波的强度与波函数绝对值的平方成正比，即在该点附近找到粒子的几率正比于  $\psi^* \psi$ ，所以通常将用波函数  $\psi$  描述的波称为几率波。在原子、

分子等体系中，将  $\psi$  称为原子轨道或分子轨道；将  $\psi^* \psi$  称为几率密度，它就是通常所说的电子云； $\psi^* \psi d\tau$  为空间某点附近体积元  $d\tau$  中电子出现的几率。对于波函数有不同的解释，现在被普遍接受的是玻恩（M. Born）统计解释，这一解释的基本思想是：粒子的波动性（即德布罗意波）表现在粒子在空间出现几率的分布的波动，这种波也称作“几率波”。

$\psi$  一般是复数形式： $\psi = f + ig$ ， $f$  和  $g$  是坐标的实函数， $\psi$  的共轭复数为  $\psi^*$ ，其定义为  $\psi^* = f - ig$ 。为了求  $\psi^*$ ，只需在  $\psi$  中出现的  $i$  的地方都用  $-i$  代替即可。由于  $\psi^* \psi = (f - ig)(f + ig) = f^2 + g^2$

因此  $\psi^* \psi$  是实数，而且是正值。为了书写方便，有时也用  $\psi^2$  代替  $\psi^* \psi$ 。



## 2. 合格波函数的性质

由于波函数描述的波是几率波，所以波函数  $\psi$  必须满足下列三个条件：

**单值：** 即在空间每一点  $\psi$  只能有一个值 ；

**连续：** 即  $\psi$  的值不会出现突跃，而且  $\psi$  对  $x, y, z$  的一级 微商也是连续函数 ；

**平方可积：** 即波函数的归一化，也就是说，  $\psi$  在整个空间的积分  $\int \psi^* \psi d\tau$  必须等于 1 。

符合这三个条件的波函数称为合格波函数或**品优波函数**。

例3. 指出下列那些是合格的波函数(粒子的运动空间为  $0+\infty$  )

(a)  $\sin x$  (b)  $e^{-x}$  (c)  $1/(x-1)$

(d)  $f(x)=e^x$  (  $0 \leq x \leq 1$  );  $f(x)=1$  (  $x > 1$  )

解: (b)是合格的波函数

### 3.量子力学态叠加原理

如果用  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$  描写一个微观体系的  $n$  个可能状态, 则由它们的线性叠加所得波函数

$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i$  也描写这个体系的一个可能状态。

## § 1-3 实物微粒的运动规律—薛定谔方程

### 1. 定态薛定谔方程

当体系的势能项 $V$ 中，不含时间变量 $t$ ，体系的势能不随时间变化亦即体系的哈密顿量不随时间变化，这种状态称为定态。(本课程只讨论定态)

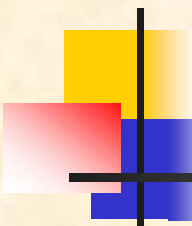
当体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 不显含时间变量， $\hat{H}$ 算符的本征方程：

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

为定态薛定谔方程，其本征值 $E$ 为体系可以测量的能量值，其本征函数 $\psi$ 为体系的与本征值 $E$ 对应的定态波函数。显然这里 $\psi = \psi(q)$ ，不再包括时间变量。



# 不含时间与含时间的Schrödinger方程


$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t)$$

式中  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ , 称为Laplace算符;

$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$  是所谓的动能算符,  $V$  (或记作  $\hat{V}$ ) 是势能算符.

可见, 方括号是代表能量的算符.

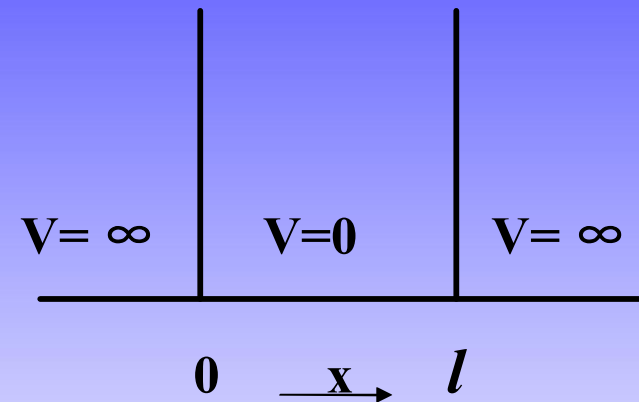
关于算符和Schrödinger方程, 暂时还不能作详细说明, 后面将逐步讨论. 结构化学中主要使用不含时Schrödinger方程.



## 2. 一维势箱——求解Schroedinger方程的实例

一维势箱中的粒子： $m$ ，在一维  $x$  方向上运动。

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



$$-\frac{h^2}{8m\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \psi = E \psi$$

$$\psi = c_1 \cos (8 \pi^2 m E / h^2)^{1/2} x + c_2 \sin (8 \pi^2 m E / h^2)^{1/2} x$$

根据品优波函数的连续性和单值条件,

当  $x = 0$  和  $x = l$  时,  $\psi = 0$

$$\text{即 } x = 0 \text{ 时 } \psi(0) = c_1 \cos(0) + c_2 \sin(0) = 0$$

$$\text{则: } c_1 = 0$$

$$x = l \text{ 时 } \psi(l) = c_2 \sin(8 \pi^2 m E / h^2)^{1/2} l = 0$$

$c_2$  不能为 0

$$\text{故必须是: } (8 \pi^2 m E / h^2)^{1/2} l = n \pi$$
$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$n \neq 0 \quad \therefore E = n^2 h^2 / 8m l^2$$

$$\psi(x) = c_2 \sin(n \pi x / l) = (2/l)^{1/2} \sin(n \pi x / l)$$

$$c_2 = (2/l)^{1/2}$$

然后用归一法定出

$$c_2 \int_0^l \psi^* \psi dx = 1$$

$$\text{令 } \frac{n\pi x}{l} = y$$

$$c_2^2 \int_0^l \sin^2 \frac{n\pi x}{l} dx = c_2^2 \frac{l}{n\pi} \int_0^{n\pi} \sin^2 y dy$$

$$= c^2 \frac{l}{n\pi} \left( \frac{y}{2} - \frac{1}{4} \sin 2y \right)_0^{n\pi}$$

$$= c^2 \frac{l}{n\pi} \left( \frac{n\pi}{2} - 0 \right)$$

$$= c^2 \cdot \frac{l}{2} = 1 \quad \Rightarrow c_2 = \sqrt{\frac{2}{l}}$$

## 体系的波函数与能量

当n=1时，体系处于基态

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l} \quad E_1 = \frac{h^2}{8ml^2}$$

---

当n=2时，体系处于第一激发态

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{2\pi x}{l} \quad E_2 = \frac{4h^2}{8ml^2}$$

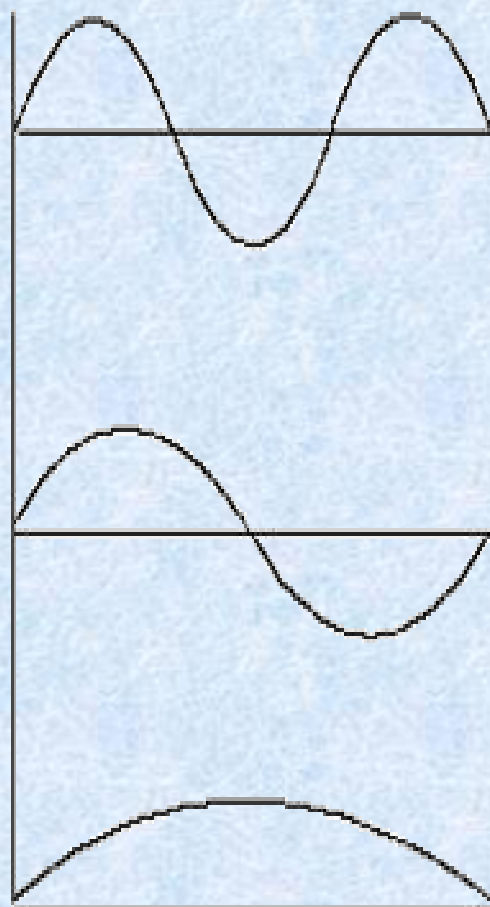
---

当n=3时，体系处于第二激发态

$$\psi_3 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{3\pi x}{l} \quad E_3 = \frac{9h^2}{8ml^2}$$

---

---



$\psi$

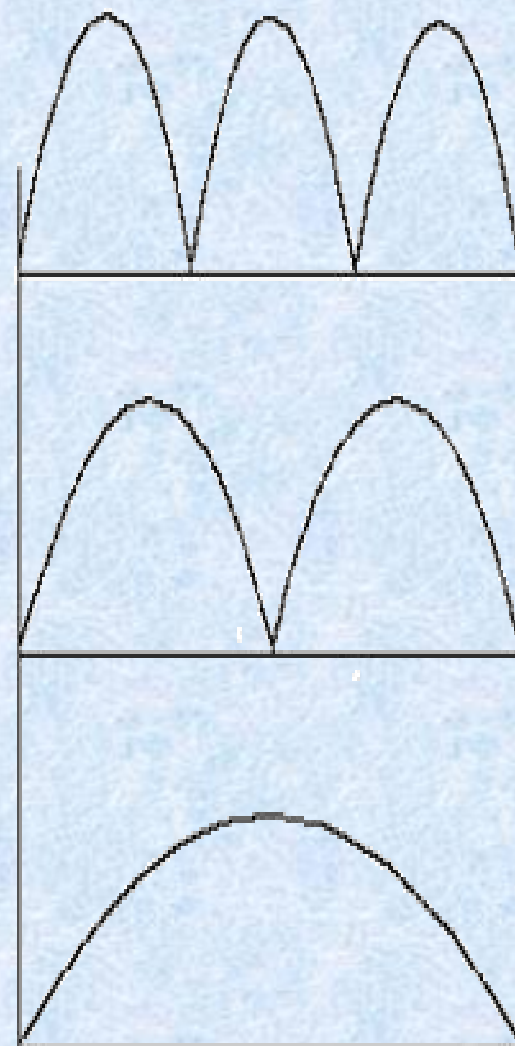
一维势箱内自由粒子的波函数 (左)

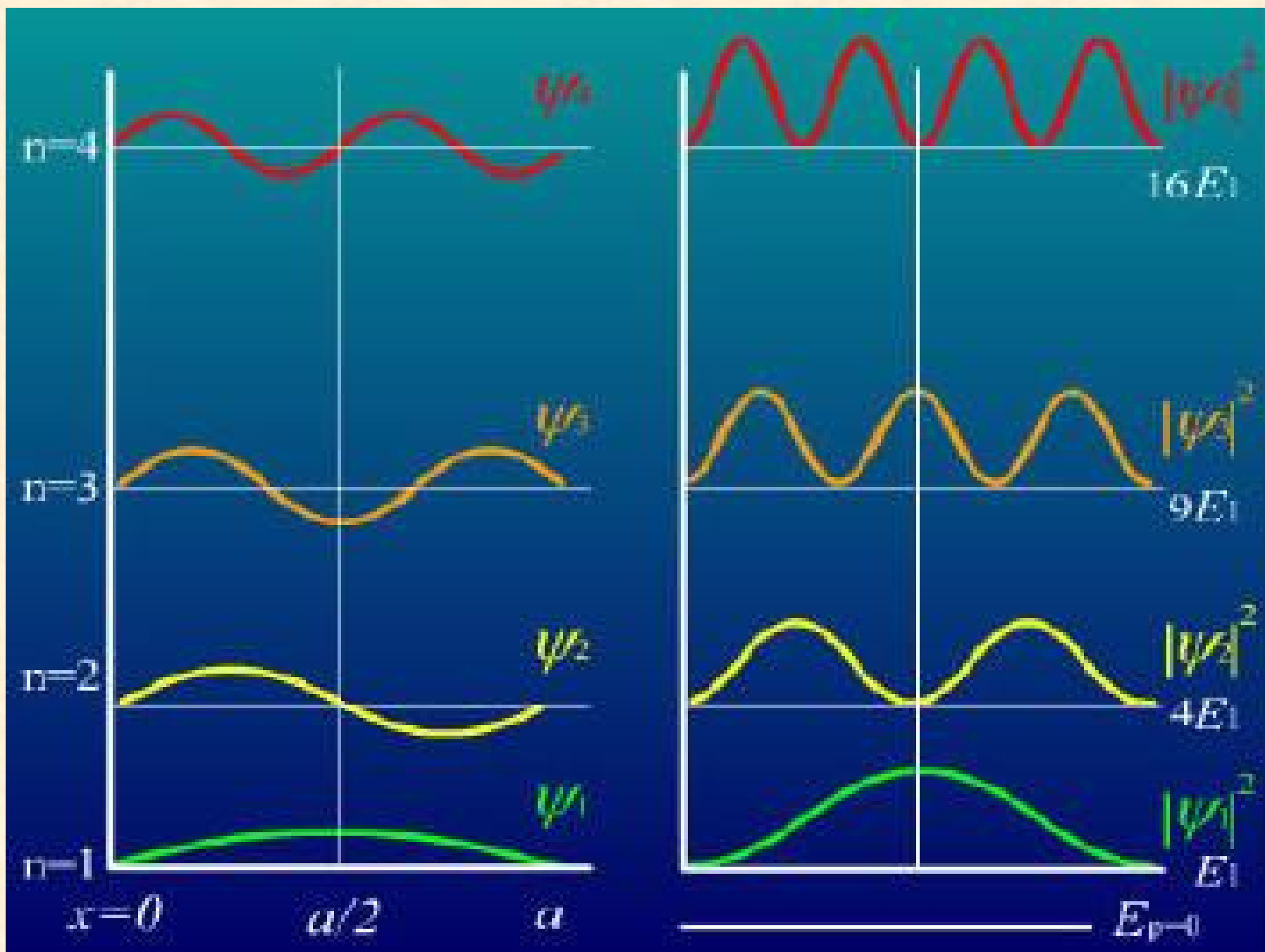
和

几率分布函数 (右)

图1-6

$\psi^* \psi$







在一维势箱中运动的粒子的Schrodinger方程为：

$$-\frac{h^2}{8m\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \psi = E \psi$$

其解为：  $E = n^2 h^2 / 8 m l^2$  ,  $\Psi(x) = (2/l)^{1/2} \sin(n \pi x / l)$

在长、宽、高分别为a、b、c的三维势箱中运动的粒子的Schrodinger方程为：

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E \psi$$

其解为：

$$\begin{cases} \psi = \left( \frac{8}{abc} \right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \\ E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \end{cases}$$

## 简单应用

用自由粒子模型讨论花菁染料  $\pi$  电子的光谱跃迁

花菁染料（一价正离子）通式  $R_2\overset{+}{N}-(CH=CH-)_nCH=\overset{+}{N}R$

共轭体系的键长近似为一维势箱的长度， $\pi$  电子可近似为自由粒子， $n$ 个烯基有 $2n$ 个 $\pi$  电子，加上 $N$ 上一个孤对电子，次甲基双键 2个电子，体系共有 $2n+4$ 个 $\pi$  电子，占据 $(n+2)$  个分子轨道，当吸收某种波长的光时，电子可从最高占据轨道 $No(n+2)$ 跃迁到 $No(n+3)$ 上，这样跃迁产生的频率为：

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{h}{8ml^2} \left[ (n+3)^2 - (n+2)^2 \right] = \frac{h}{8ml^2} (2n+5)$$

$$\text{波长为 } \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{8ml^2 c}{h(2n+5)} = \frac{3.30l^2}{(2n+5)}$$

实验测烯基平均键长为248pm和  $CH=\overset{+}{N}R$  共长565pm  $NR_2$

，

$$\lambda = \frac{3.30(248n + 565)^2}{(2n+5)} \text{ pm}$$



## § 1-4 定态薛定谔方程的算符表达式

### 1. 算符和力学量的算符表示

**算符**：即表明一种运算或一种操作或一种变换的符号。

例如： $\int dx$ ,  $\sum$ ,  $\sqrt{\quad}$ ,  $\exp$ ,  $\frac{d}{dx}$ ,  $\frac{d^2}{dx^2}$

**线性算符**：若算符满足  $A(\psi_1 + \psi_2) = A\psi_1 + A\psi_2$ ，则A 为线性算符。

**自轭算符**：若算符满足A又能满足

$$\int \psi_1^* A \psi_1 d\tau = \int \psi_1 (A \psi_1)^* d\tau$$

$$\text{或} \quad \int \psi_1^* A \psi_1 d\tau = \int \psi_2 (A \psi_1)^* d\tau$$

则 A 称为自轭算符。

# 若干物理量及其算符

物理量	算符
位置 $\mathbf{x}$	$[\mathbf{X}] = \mathbf{x}$
动量的 $\mathbf{x}$ 轴分量 $\mathbf{p}_x$	$[\mathbf{P}_x] = -(\mathbf{i} \hbar / 2\pi)(\partial / \partial \mathbf{x})$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{角动量的 } \mathbf{z} \text{ 轴分量} \\ \mathbf{M}_z = \mathbf{x} \mathbf{p}_y - \mathbf{y} \mathbf{p}_x \end{array} \right\}$	$[\mathbf{M}_z] = -(\mathbf{i} \hbar / 2\pi)[\mathbf{x}(\partial / \partial \mathbf{y}) - \mathbf{y}(\partial / \partial \mathbf{x})]$
动能 $\mathbf{T} = \mathbf{p}^2 / 2m$	$[\mathbf{T}] = -(\hbar^2 / 8\pi^2 m)(\partial^2 / \partial \mathbf{x}^2 + \partial^2 / \partial \mathbf{y}^2 + \partial^2 / \partial \mathbf{z}^2)$ $= -(\hbar^2 / 8\pi^2 m) \nabla^2$
势能 $\mathbf{V}$	$[\mathbf{V}] = \mathbf{V}$
总能 $\mathbf{E} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$	$[\mathbf{H}] = -(\hbar^2 / 8\pi^2 m) \nabla^2 + \mathbf{V}$



## 2. 能量算符本征方程、本征值和本征函数

若某一力学量  $A$  的算符  $[A]$  作用于某一状态函数  $\psi$  后，等于某一常数  $a$  乘以  $\psi$ ，即

$$[A] \psi = a \psi$$

那么对  $\psi$  所描述的这个微观体系的状态，其力学量  $A$  具有确定的数值  $a$ ，

$a$  称为力学量算符  $[A]$  的本征值，

$\psi$  称为  $A$  的本征态或本征波函数，

上式称为  $A$  的本征方程。

Schrodinger方程是决定体系能量算符的本征值和本征函数的方程，是量子力学中一个基本方程。

**例题4：**  $\psi = a \exp(-ax)$  是算符  $d/dx$  的本征函数，求本征值。

$$\begin{aligned} d\psi/dx &= d[a \exp(-ax)]/dx = -a^2 \exp(-ax) \\ &= (-a)a \exp(-ax) = (-a)\psi \\ &\therefore \text{本征值为 } -a \end{aligned}$$

**例题5：**  $\psi = a \exp(-ax)$  是算符  $d^2/dx^2$  的本征函数，求本征值。

$$\begin{aligned} d^2\psi/dx^2 &= d^2[a \exp(-ax)]/dx^2 = -a^2 \\ d[\exp(-ax)]/dx &= -a \exp(-ax) = -a\psi \\ \therefore d^2\psi/dx^2 &= a^2 \psi \\ &\therefore \text{本征值为 } a^2 \end{aligned}$$



## § 1-5 氢原子与类氢离子的定态薛定谔方程及其解

### 1. 氢原子与类氢离子的定态薛定谔方程

**A:** 氢原子和类氢离子中有二个粒子，其哈密顿算符为：

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

**B:** 根据波恩-奥本海默近似，即核固定近似，简化哈密顿算符为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

更精确的计算要用折合质量 $\mu$ 来代替电子的质量

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

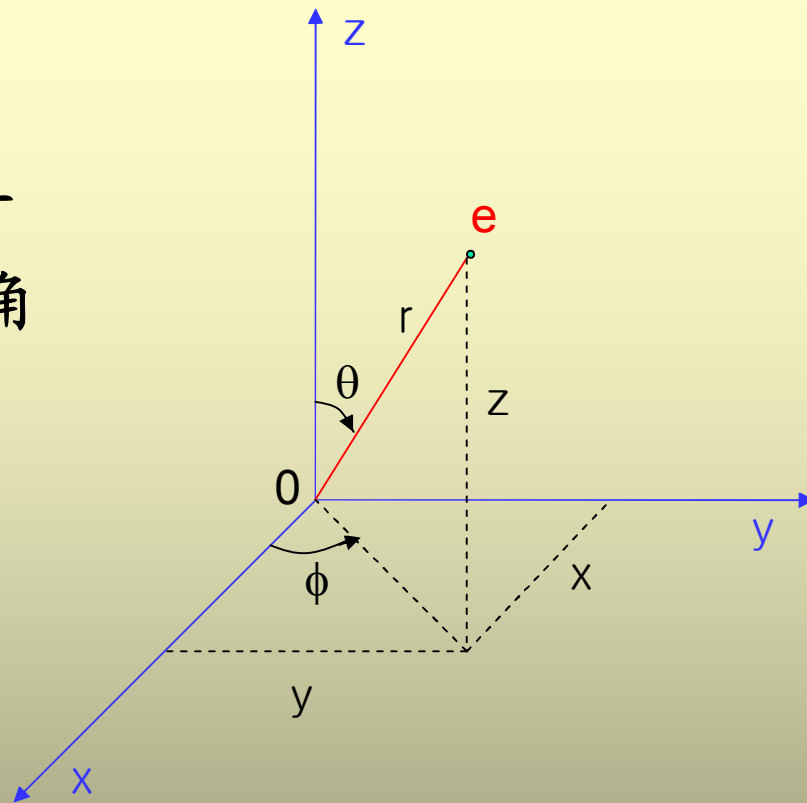
**C:** 在核固定近似条件下，氢原子和类氢离子薛定谔方程的直角坐标表示式为：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

## 2. 球极坐标表达式

为了进行变数分离，便于直接求解方程式，要进行直角坐标与球坐标之间的变换。

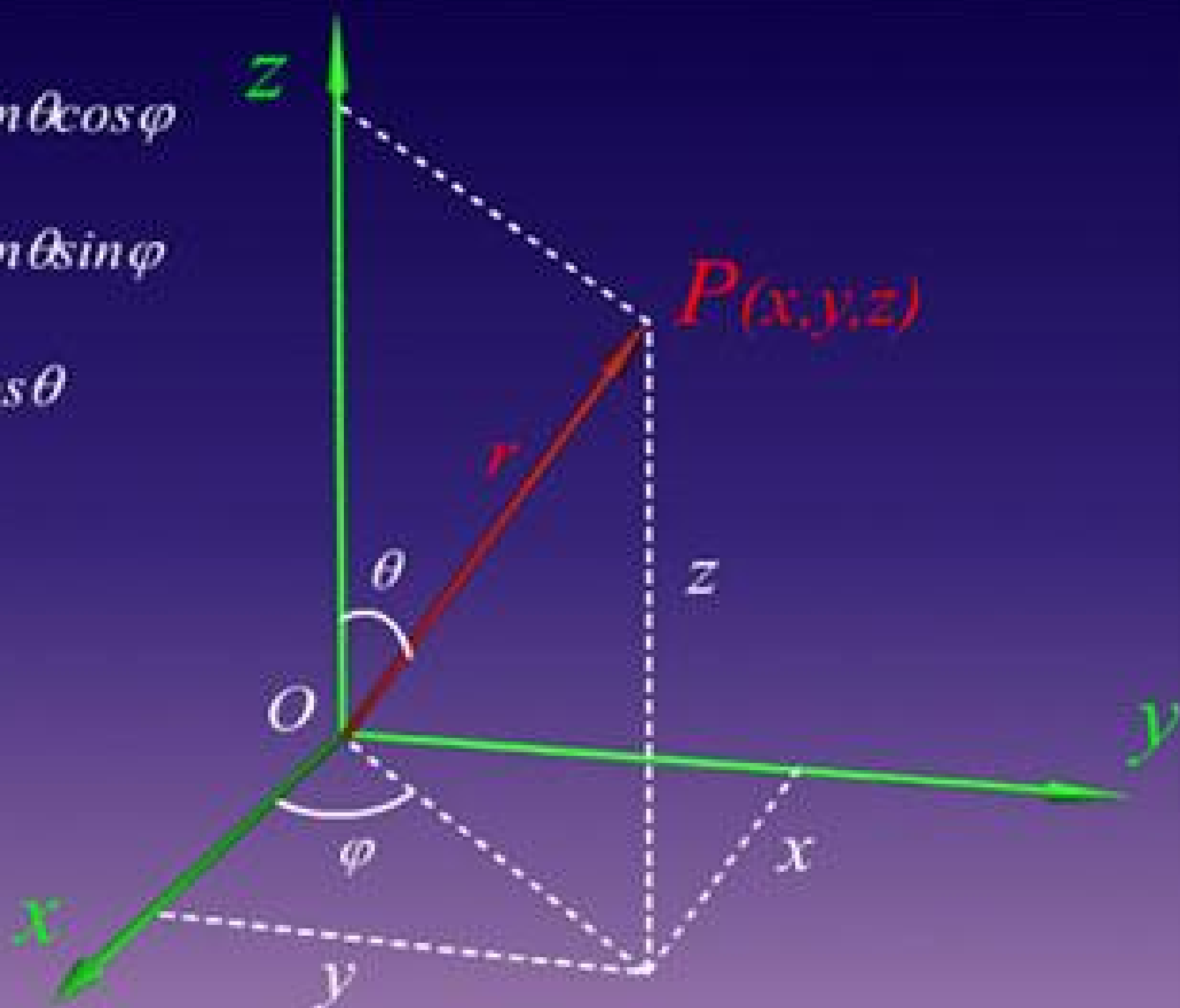
$$\left\{ \begin{array}{l} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \\ r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z} \\ \quad = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \end{array} \right.$$



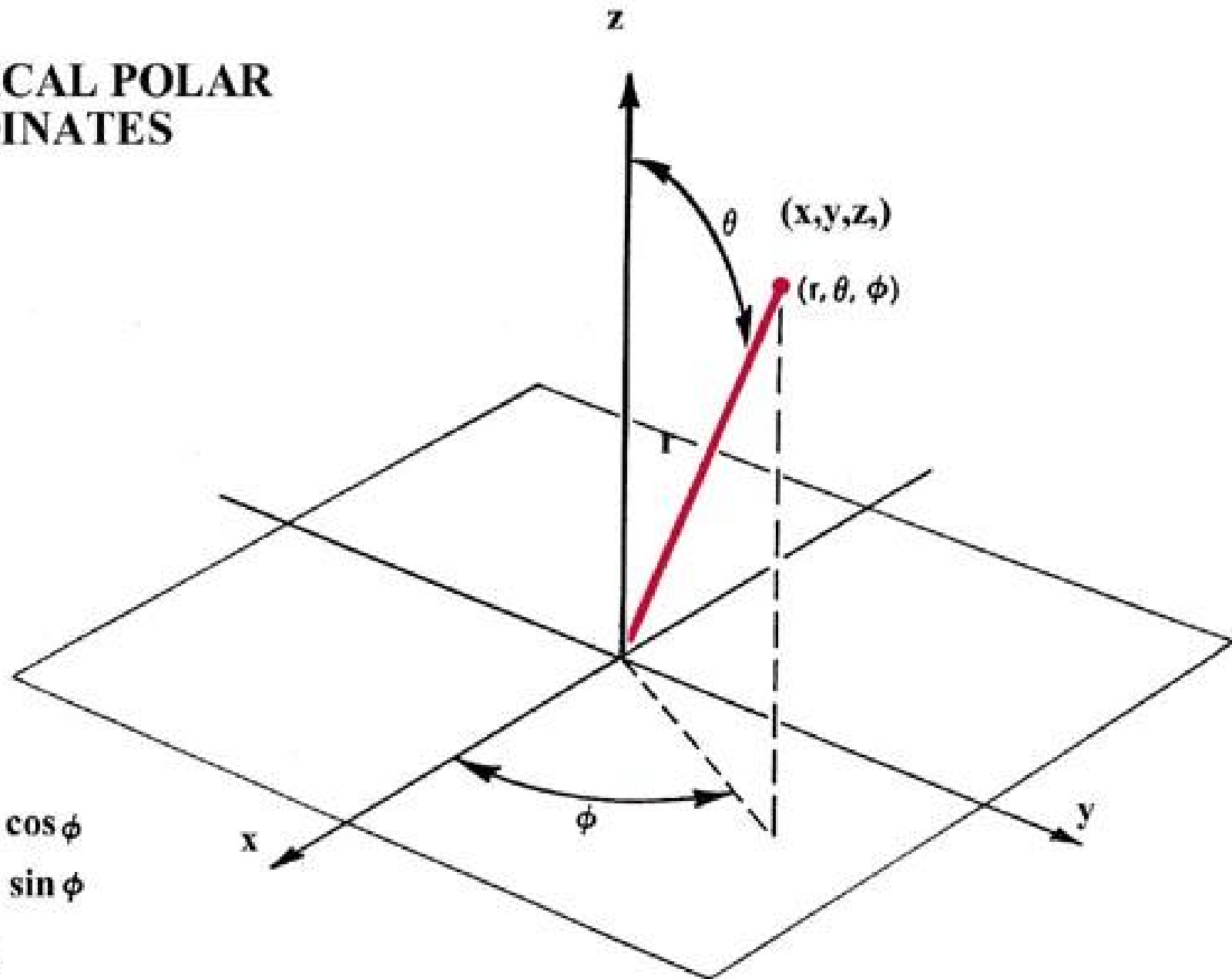
$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$



## SPHERICAL POLAR COORDINATES



$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

因此，球坐标系中薛定谔方程形式为：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

其中  $\Psi = \Psi(r, \theta, \phi)$

$$(dv = dx \cdot dy \cdot dz \quad d\tau = r^2 \cdot \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\phi)$$

### 3. 变数分离法

令：  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$ ; 且  $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$

将该式代入薛定谔方程的球坐标形式中，于是有

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2\pi\mu rze^2}{\varepsilon_0 h^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} r^2 E =$$
$$- \frac{1}{Y(\theta, \phi)} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi)$$

式中等号左边只与r有关、右边只与  $\theta \phi$  有关。两边恒等，必须分别等于同一常数，设此常数为k，则：

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2\pi\mu rze^2}{\varepsilon_0 h^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} r^2 E = k \dots \dots (1)$$



$$-\frac{1}{Y(\theta, \phi)} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = k$$

——勒让德方程

将  $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$  代入，整理得：

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \cdot \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) + k \cdot \sin^2 \theta = m^2 \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$-\frac{1}{\Phi(\phi)} \cdot \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} = m^2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

上述①②③三个方程分别叫做R(r)方程， $\Theta(\theta)$ 方程和 $\Phi(\phi)$ 方程。此时波函数被分为三部分，分别求解。注意三个方程的变量的变化范围。

利用变数分离法使  $\psi(r, \theta, \phi)$  变成只含一个变数的函数  $R(r)$ ,  $\Theta(\theta)$  和  $\Phi(\phi)$  的乘积:

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

在  $R(r)$ ,  $\Theta(\theta)$  和  $\Phi(\phi)$  各个方程中, 最简单的是  $\Phi(\phi)$  方程:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0$$

## 4. $\Phi$ 方程的解

由原方程可得: 
$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + m^2 \Phi = 0$$

常系数二阶线性齐次方程, 得通解  $\Phi_m = A e^{im\phi}$   
为:

常数 $A, m$ 可通过归一化, 单值性条件求得:

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\phi = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad \text{归一化条件}$$

$$\Phi_m(\phi) = \Phi_m(\phi + 2k\pi) \Rightarrow \Phi_m(2\pi) = 1 \Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

单值性条件

其解  
为：

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

这种解是复数形式的。由欧拉公式有

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cos m\phi + \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \sin m\phi$$

$$\Phi_{-m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cos m\phi - \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \sin m\phi$$

它们的线性组合也是方程的解，由此得到方程的实函数解：

$$\Phi_{\pm m}^{\cos} = C(\Phi_m + \Phi_{-m}) = \frac{2C}{\sqrt{2\pi}} \cos m\phi$$

$$\Phi_{\pm m}^{\sin} = D(\Phi_m - \Phi_{-m}) = \frac{i2D}{\sqrt{2\pi}} \sin m\phi$$

由归一化条件可得,  $C = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $D = \frac{1}{i\sqrt{2}}$  故

$$\text{实函数解为: } \Phi_{\pm m}^{\cos} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\phi, \quad \Phi_{\pm m}^{\sin} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m\phi$$

♣实函数解不是角动量z轴分量算符的本征函数, 但便于作图。

◆复函数解和实函数解是线性组合关系, 彼此之间没有一一对应关系。

m	复函数解	实函数解
0	$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	$\begin{cases} \Phi_{\pm 1}^{\cos} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos\phi \\ \Phi_{\pm 1}^{\sin} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin\phi \end{cases}$
-1	$\Phi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	
2	$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i2\phi}$	$\begin{cases} \Phi_{\pm 2}^{\cos} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2\phi \\ \Phi_{\pm 2}^{\sin} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin 2\phi \end{cases}$
-2	$\Phi_{-2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i2\phi}$	

## 5. $\Theta(\theta)$ 方程的解

由原方程  
得:

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

根据二阶线性微分方程解法推得:  $k = l(l+1)$ ,  $l=0, 1, 2, \dots \geq |m|$  角量子数; 恒有  $l \geq |m|$ , 对于确定的  $l$ , 可取  $(2l+1)$  个  $m$  值; 当对  $k$  值进行这种限制后, 可得方程收敛解形式为:

$$\Theta_{l,m}(\theta) = C P_l^{|m|}(\cos \theta)$$

其中系数由归一化条件  
得:

$$C = \left[ \frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2}$$

$$P_l^{|m|}(\cos \theta) = \frac{(1 - \cos^2 \theta)^{|m|/2}}{2^l (l!)} \frac{d^{l+|m|}}{d \cos^{l+|m|} \theta} (\cos^2 \theta - 1)^l$$



表 1 - 5. 2  $\Theta_{l,m}(\theta)$

l	m	$\Theta_{l,m}(\theta)$
0	0	$\Theta_{0,0}(\theta) = 1/\sqrt{2}$
1	0 $\pm 1$	$\Theta_{1,0}(\theta) = (\sqrt{6}/2) \cdot \cos \theta$ $\Theta_{1,\pm 1}(\theta) = (\sqrt{3}/2) \cdot \sin \theta$
2	0 $\pm 1$ $\pm 2$	$\Theta_{2,0}(\theta) = (\sqrt{10}/4) \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$ $\Theta_{2,\pm 1}(\theta) = (\sqrt{15}/2) \sin \theta \cdot \cos \theta$ $\Theta_{2,\pm 2}(\theta) = (\sqrt{15}/4) \sin^2 \theta$
3	0 $\pm 1$ $\pm 2$ $\pm 3$	$\Theta_{3,0}(\theta) = (\sqrt{14}/4) \cdot (5 \cos^3 \theta - 3 \sin \theta)$ $\Theta_{3,\pm 1}(\theta) = (\sqrt{42}/8) \sin \theta \cdot (5 \cos^2 \theta - 1)$ $\Theta_{3,\pm 2}(\theta) = (\sqrt{105}/4) \sin^2 \theta \cdot \cos \theta$ $\Theta_{3,\pm 3}(\theta) = (\sqrt{70}/8) \sin^3 \theta$

## 6. R(r) 方程的解

当将  $k=l(l+1)$  代入方程后, 进一步整理得:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\alpha_0} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$

通过求解, 可以得到:

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} = -\frac{13.6 Z^2}{n^2} (\text{ev}) \quad \text{这里 } n=1, 2, 3 \dots \geq l+1 ; \text{主量子数}$$

对于每一个  $n$  值均有相应径向波函数

$$R_{n,l}(\rho) = \left[ \left( \frac{2Z}{n\alpha_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]} \right]^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

$$\text{其中 } \rho = \frac{2Zr}{n\alpha_0}, \quad L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} \left[ e^\rho \frac{d^{n+1}}{d\rho^{n+l}} \left( e^{-\rho} \cdot \rho^{n+l} \right) \right]$$

表 1-5.3  $R_{n,l}(r)$

轨道	$R_{n,l}(r)$
1s	$R_{1,0}(r) = 2 \left( \frac{Z}{\alpha_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/\alpha_0}$
2s	$R_{2,0}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{Z}{\alpha_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{\alpha_0} \right) e^{-Zr/2\alpha_0}$
2p	$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{\alpha_0} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{\alpha_0} \right) e^{-Zr/2\alpha_0}$
3s	$R_{3,0}(r) = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{\alpha_0} \right)^{3/2} \left( 27 - 18 \frac{Zr}{\alpha_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{\alpha_0^2} \right) e^{-Zr/3\alpha_0}$
3p	$R_{3,1}(r) = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{\alpha_0} \right)^{3/2} \left( 6 \frac{Zr}{\alpha_0} - \frac{Z^2 r^2}{\alpha_0^2} \right) e^{-Zr/3\alpha_0}$
3d	$R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left( \frac{Z}{\alpha_0} \right)^{3/2} \left( \frac{Z^2 r^2}{\alpha_0^2} \right) e^{-Zr/3\alpha_0}$

# 氢原子或类氢离子的完全波函数

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)$$

$n$	$l$	$ m $	光谱学 符号	能量 $E_n$ ( $e^2/8\pi\epsilon_0\alpha_0$ )	简并 状态数	$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$
1	0	0	1s	-1	1	$N_1 e^{-Zr/\alpha_0}$
2	0	0	2s	$-\frac{1}{4}$	4	$N_2 \left(2 - \frac{Zr}{\alpha_0}\right) e^{-Zr/2\alpha_0}$
	1	0	$2p_z$	$-\frac{1}{4}$		$N_2 \left(\frac{Zr}{\alpha_0}\right) e^{-Zr/2\alpha_0} \cos \theta$
	1	1(Cos 型)	$2p_x$	$-\frac{1}{4}$		$N_2 \left(\frac{Zr}{\alpha_0}\right) e^{-Zr/2\alpha_0} \sin \theta \cos \phi$
	1	1(Sin 型)	$2p_y$	$-\frac{1}{4}$		$N_2 \left(\frac{Zr}{\alpha_0}\right) e^{-Zr/2\alpha_0} \sin \theta \sin \phi$

$n$	$l$	$ m $	光谱学 符号	能量 $E_n$ $(e^2/8\pi\epsilon_0\alpha_0)$	简并 状态数	$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$
3	0	0	$3s$	$-\frac{1}{9}$	9	$N_3 \left( 27 - 18 \left( \frac{Zr}{\alpha_0} \right) + \left( \frac{Zr}{\alpha_0} \right)^2 \right) e^{-Zr/3\alpha_0}$
	1	0	$3p_z$	$-\frac{1}{9}$		$N_3 \sqrt{6} \left( \left( 6 - \frac{Zr}{\alpha_0} \right) \left( \frac{Zr}{\alpha_0} \right) \right) e^{-Zr/3\alpha_0} \cos \theta$
	1	1 (cos型)	$3p_x$	$-\frac{1}{9}$		$N_3 \sqrt{6} \left( 6 - \frac{Zr}{\alpha_0} \right) \left( \frac{Zr}{\alpha_0} \right) e^{-Zr/3\alpha_0} \sin \theta \cos \phi$
	1	1 (sin型)	$3p_y$	$-\frac{1}{9}$		$N_3 \sqrt{6} \left( 6 - \frac{Zr}{\alpha_0} \right) \left( \frac{Zr}{\alpha_0} \right) e^{-Zr/3\alpha_0} \sin \theta \sin \phi$
	2	0	$3d_{3z^2-r^2}$	$-\frac{1}{9}$		$N_3 \sqrt{\frac{1}{2}} \left( \frac{Zr}{\alpha_0} \right)^2 e^{-Zr/3\alpha_0} (\cos^2 \theta - 1)$
	2	1 (cos型)	$3d_{zx}$	$-\frac{1}{9}$		$N_3 \sqrt{6} \left( \frac{Zr}{\alpha_0} \right)^2 e^{-Zr/3\alpha_0} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$
	2	1 (sin型)	$3d_{zy}$	$-\frac{1}{9}$		$N_3 \sqrt{6} \left( \frac{Zr}{\alpha_0} \right)^2 e^{-Zr/3\alpha_0} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
	2	2 (cos型)	$3d_{x^2-y^2}$	$-\frac{1}{9}$		$N_3 \sqrt{\frac{3}{2}} \left( \frac{Zr}{\alpha_0} \right)^2 e^{-Zr/3\alpha_0} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
	2	2 (sin型)	$3d_{xy}$	$-\frac{1}{9}$		$N_3 \sqrt{\frac{3}{2}} \left( \frac{Zr}{\alpha_0} \right)^2 e^{-Zr/3\alpha_0} \sin^2 \theta \sin 2\phi$

## § 1-6 氢原子及类氢离子解的讨论

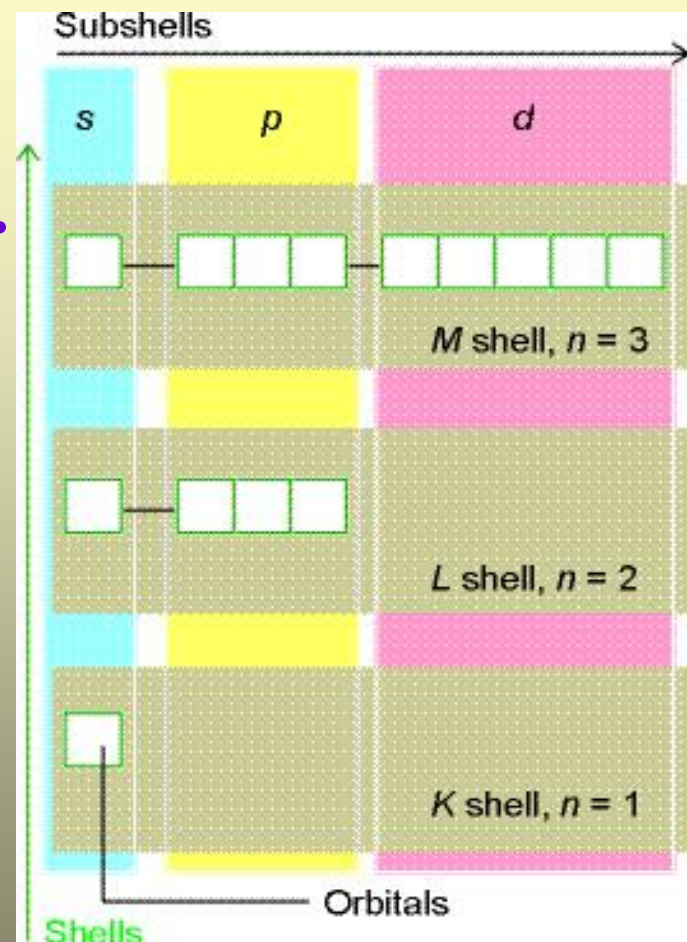
### 1. 量子数

**主量子数  $n$** ：决定体系能量的高低，  
其取值为：1, 2, 3, ...

(1) 与电子能量有关，对于氢原子，电子能量只取决于  $n$ ：

(2) 不同的  $n$  值，对于不同的电子壳层：

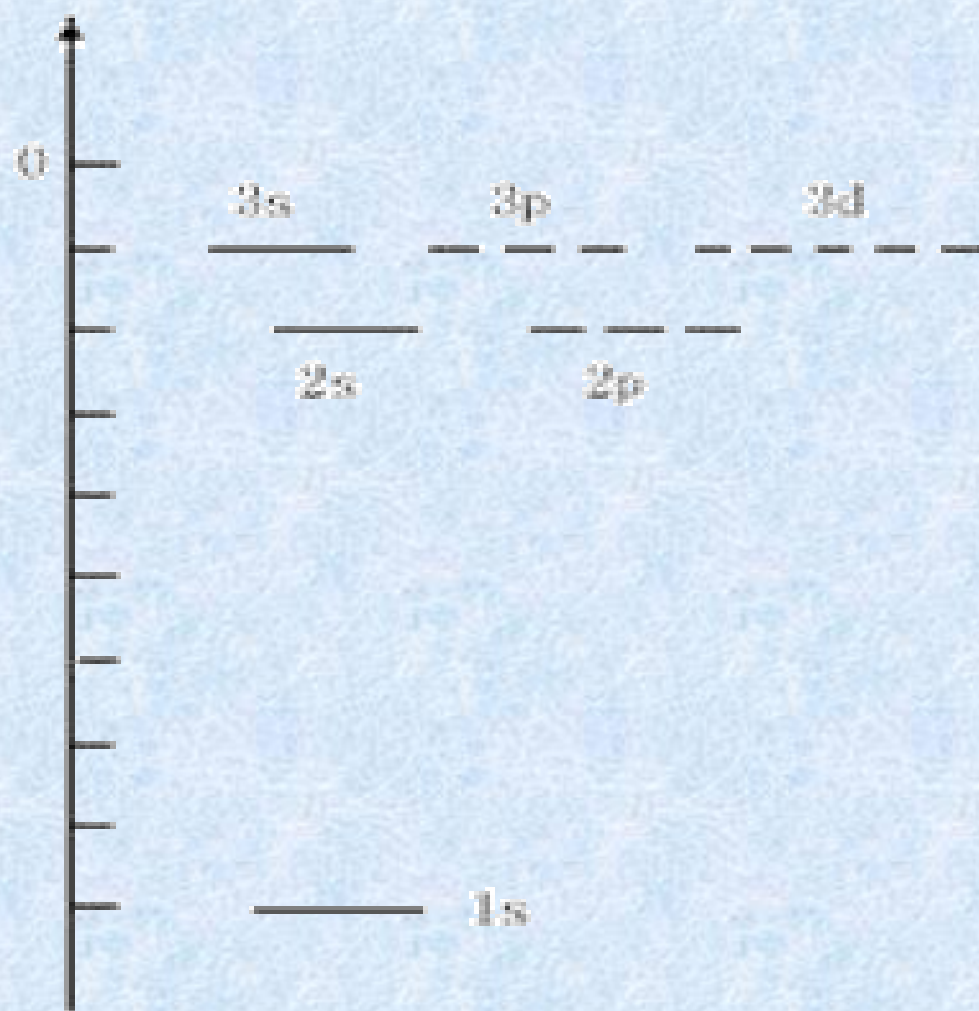
1	2	3	4	5	.....
K	L	M	N	O	.....



$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2} = -13.595 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV})$$



在单电子的原子里原子  
轨道能级是 $n^2$ 重简并的



角量子数 **l**：决定电子的轨道角动量绝对值  $|M|$  的大小，其取值为：

**0, 1, 2, ..., n-1。**

$$|M| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$\mu = \sqrt{l(l+1)} \beta_m$$

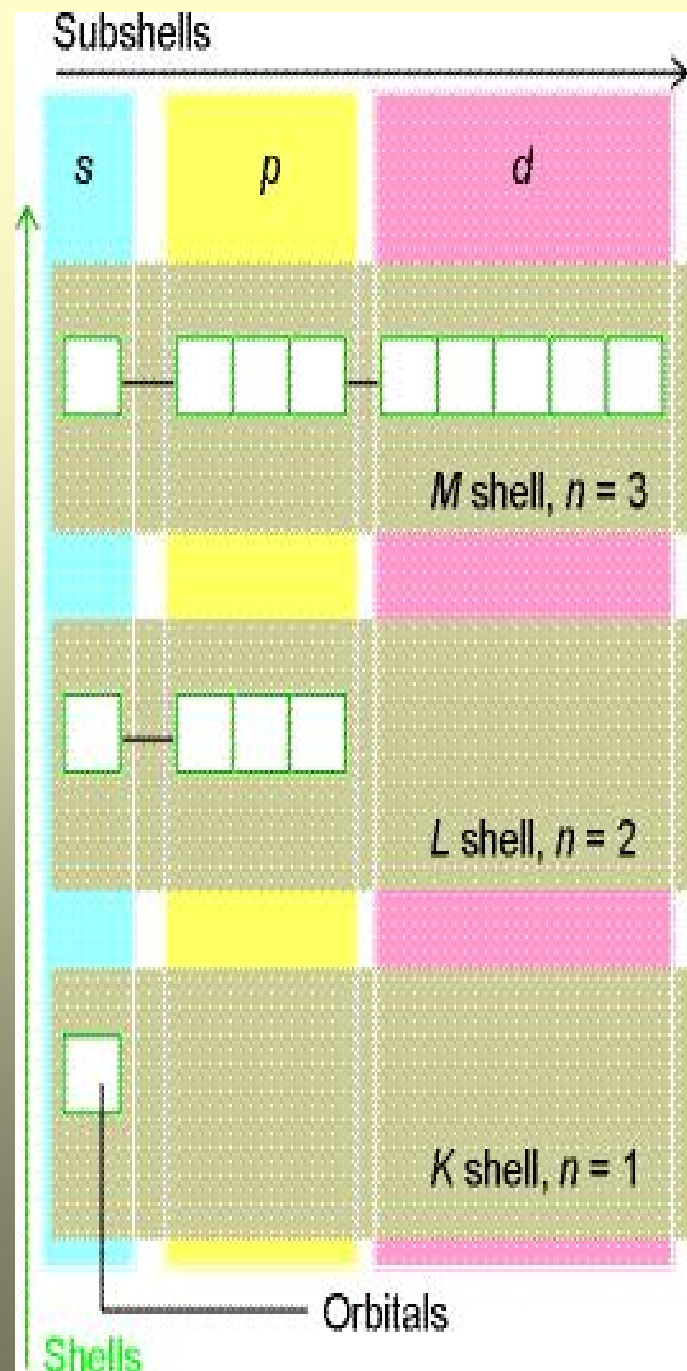
不同的取值对应不同的电子亚层

**0    1    2    3    ..... n-l**

**s    p    d    f    .....**

**l** 决定了  $\psi$  的角度函数的形状。

- 当 **n=1** 时，**l** 可取 **0**，即为 **s**
- 当 **n=2** 时，**l** 可取 **0,1**，即为 **s,p**
- 当 **n=3** 时，**l** 可取 **0,1,2** 即为 **s,p,d**



角量子数取值分别为  $0, 1, 2, 3, 4 \dots$  时, 它所对应的原子轨道分别是  $s, p, d, f \dots$ , 不仅如此, 电子在绕原子核作圆周运动时, 有一力学量——角动量, 表达为算符形式是  $\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$ , 参照经典力学可将

其写成行列式:

$$\begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ P_x & P_y & P_z \end{vmatrix}$$

则 
$$\hat{M}_x = yP_z - zP_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

这是直角坐标形式，写成球极坐标形式：

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

这形式与  $\hat{H}$  中有关变量  $\Theta, \Phi$  部分十分相似。实际上角动量算符平方  $\hat{M}^2$  与能量算符  $\hat{H}$  有共同本征函数  $\psi$ ，所以我们可以写出角动量的本征方程  $\hat{M}^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi$ ，本征值为  $l(l+1)\hbar^2$  ( $\hbar$  是单位)。角动量不为0的电子在磁场中运动会产生磁矩  $\mu$ ， $\mu$  的值也与角量子数有关  $\mu = \sqrt{l(l+1)}\beta_e$ ，其中  $\beta_e$  为玻尔(Bohr)磁子。

当  $l = 1, 2, 3$  时，即  $p, d, f$  电子的磁矩分别是

$$|\mu|_p = \sqrt{2}\beta_e \quad |\mu|_d = \sqrt{6}\beta_e \quad |\mu|_f = 2\sqrt{3}\beta_e$$

即随着量子数的增大，电子受磁场的影响越来越大。

磁量子数  $m$ ：决定电子的轨道角动量在磁场方向上的分量  $M_z$ ，其取值为： $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

$$M_z = m h / 2 \pi$$

不同的取值决定了  $\psi$  的角度函数的空间取向。

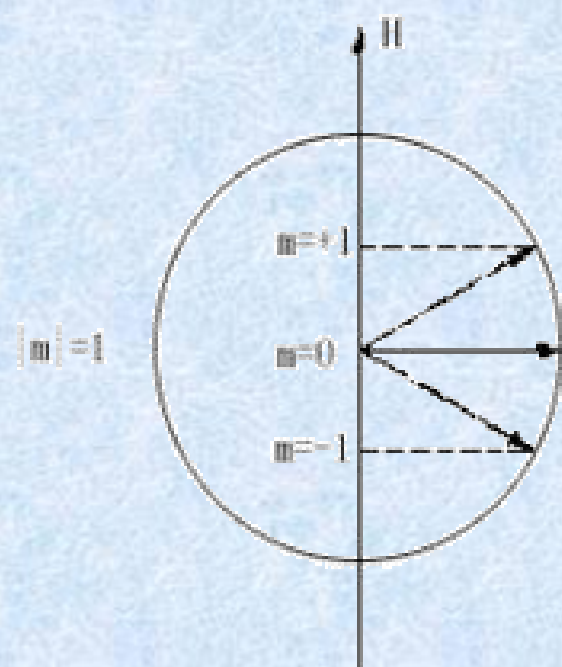
$n, l, m$  一定，轨道也确定

磁量子数  $m$

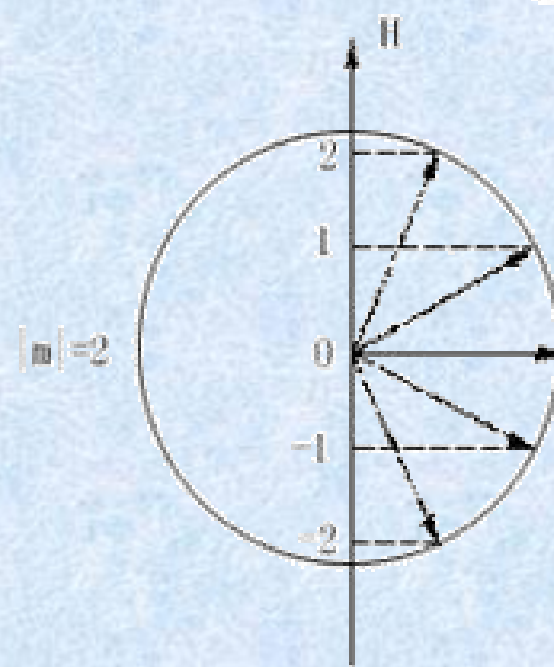
对于一个给定的角量子数  $l$ ， $m$  的取值为  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ，也就是说一个角量子数  $l$  的电子，它的  $m$  取值可为  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  共  $2l+1$  个，这就是 s 轨道只有一个，而 p 轨道有三个，d 轨道有五个，f 轨道有七个。



III的取值是电子运动产生的磁矩在Z轴方向的分量, 如图所示



s电子轨道为球形对称分布, 磁矩为0。p电子当 $m$ 为0, 即 $p_0$ 的磁矩与磁场方向垂直 $m=\pm 1$ 时,  $p\pm 1$ 的磁矩在磁场方向分量为 $\pm 1$



d电子的磁矩在磁场作用下, 分裂成五个值 $0, \pm 1, \pm 2$



# § 1-7 波函数和电子云的图形表示

## 1. 氢原子基态的各种图式

### 作图对象与作图方法

原子轨道的波函数形式非常复杂, 表示成图形才便于讨论化学问题. 原子轨道和电子云有多种图形, 为了搞清这些图形是怎么画出来的, 相互之间是什么关系, 应当区分两个问题:

(1). 作图对象

(2). 作图方法

## 作图对象主要包括:

- (1) 复函数还是实函数?
- (2) 波函数 (即轨道)还是电子云?
- (3) 完全图形还是部分图形?

### 完全图形有:

波函数图  $\psi(r, \theta, \phi)$

电子云图  $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$

### 部分图形有:

径向函数图  $R(r)$

径向密度函数图  $R^2(r)$

径向分布函数图  $r^2 R^2(r)$  即  $D(r)$

波函数角度分布图  $Y(\theta, \phi)$

电子云角度分布图  $|Y(\theta, \phi)|^2$

## 作图方法主要包括:

函数-变量对画图

等值面 (线) 图

界面图

网格图

黑点图

## (1).电子云分布图

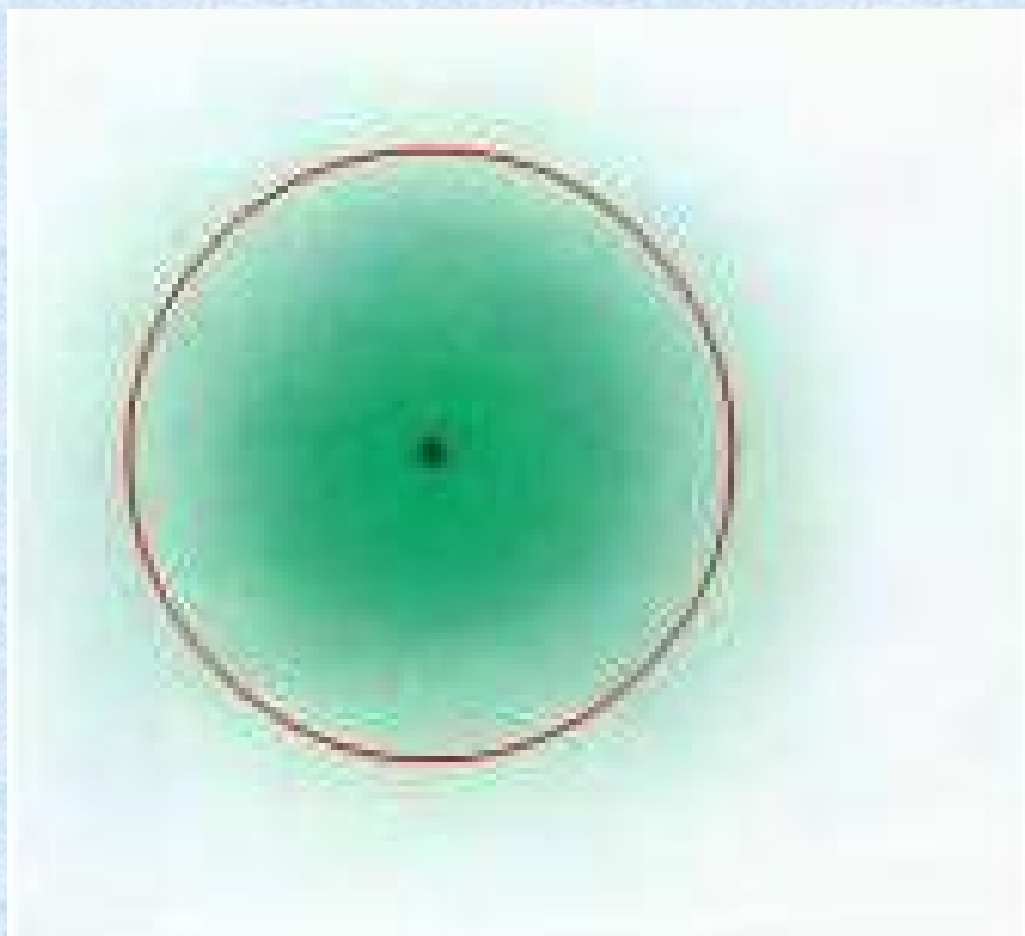
**定义：** 概率密度(即电子云) $\psi^2$ 的等值线图

## (2). $\psi$ 的网格线图

**定义：** 用网格线的弯曲情况表示截面上原子轨道  $\psi$  的等值线的图。

## (3).原子轨道界面图

**定义：** 为了了解电子分布的概率，可以取一个等密度面，使在面内出现的概率达到总概率一定百分数。这种界面称为界面。界面图实际上表示了原子在不同状态时的大小和形状。



电子云界面图



# 关于各种图形的扼要说明

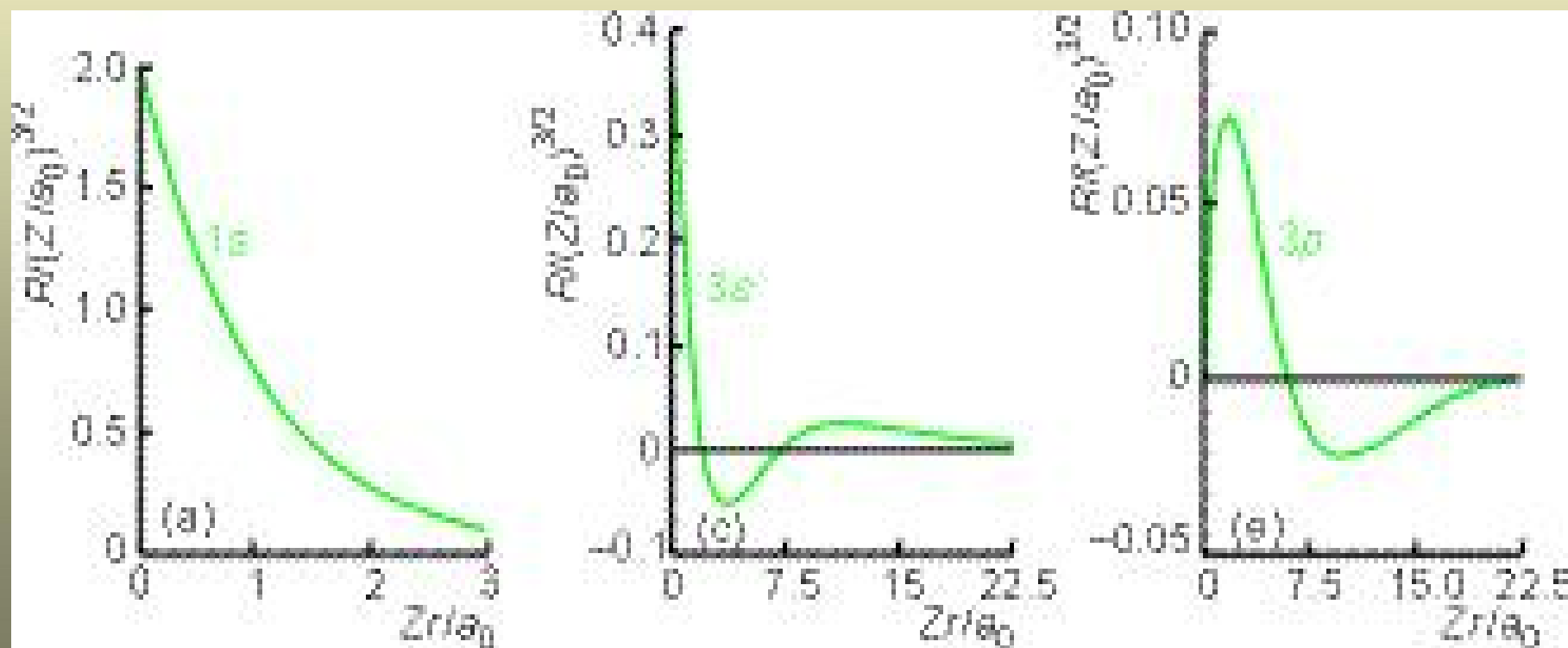
原子轨道(波函数)和电子云都是三元函数, 在三维空间中无法用函数-变量对画图表示其函数值. 解决这一难题的途径有:

- (1) 对  $\psi(r, \theta, \phi)$  或  $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$  作等值面图;
- (2) 将  $\psi(r, \theta, \phi)$  分解成径向部分和角度部分, 分别作函数-变量对画图. 这样的图形都是“部分图形”;
- (3) 将  $\psi(r, \theta, \phi)$  或  $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$  的某个变量固定, 作函数-变量对画图. 如网格图;
- (4) 利用  $R^2(r)$  和  $|Y(\theta, \phi)|^2$  图, 将其乘积用黑点的疏密近似表示, 即电子云黑点图.

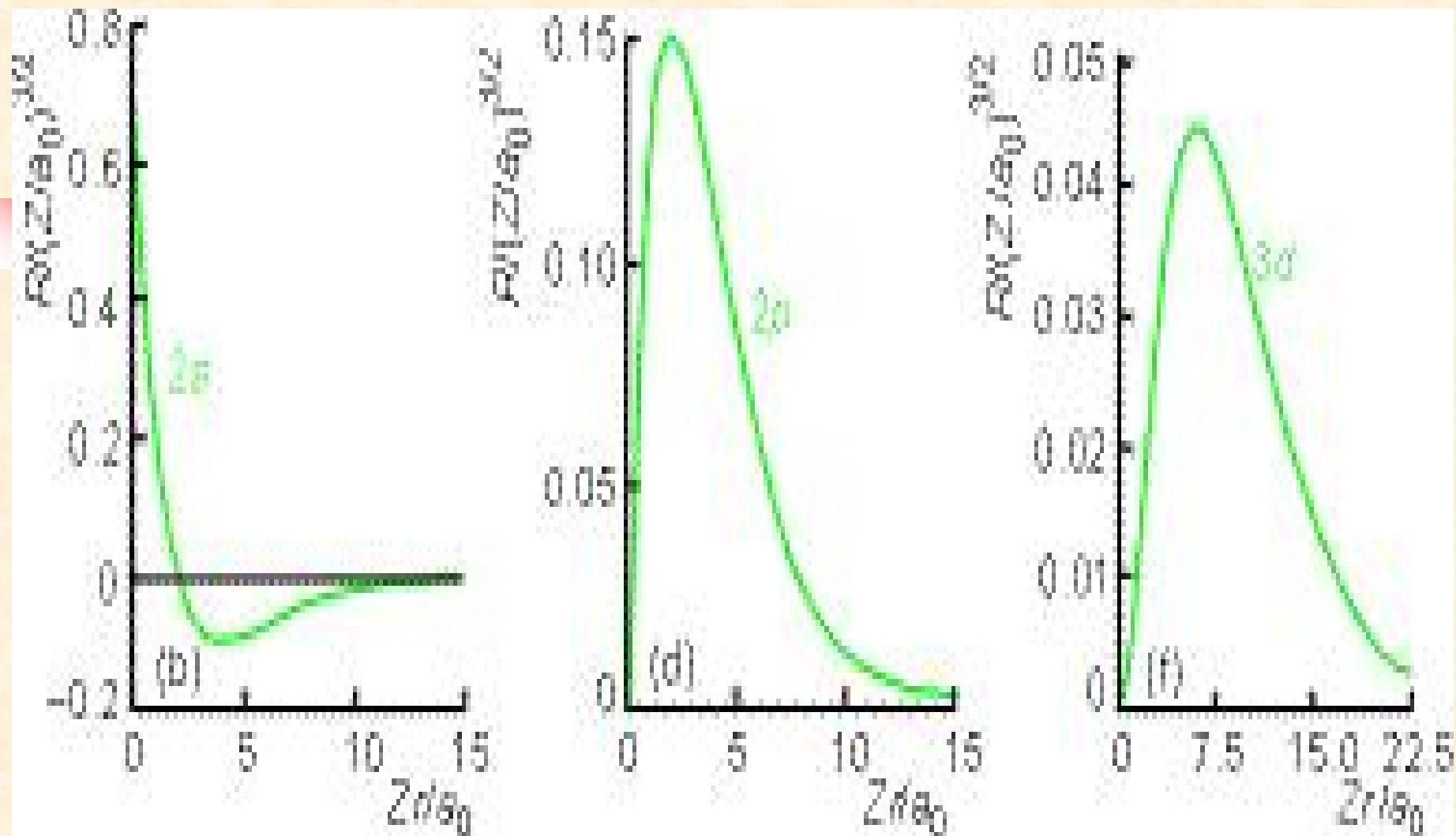
## 2. 径向分布图

### (1) $\Psi - r$ 图和 $\Psi^2 - r$ 图:

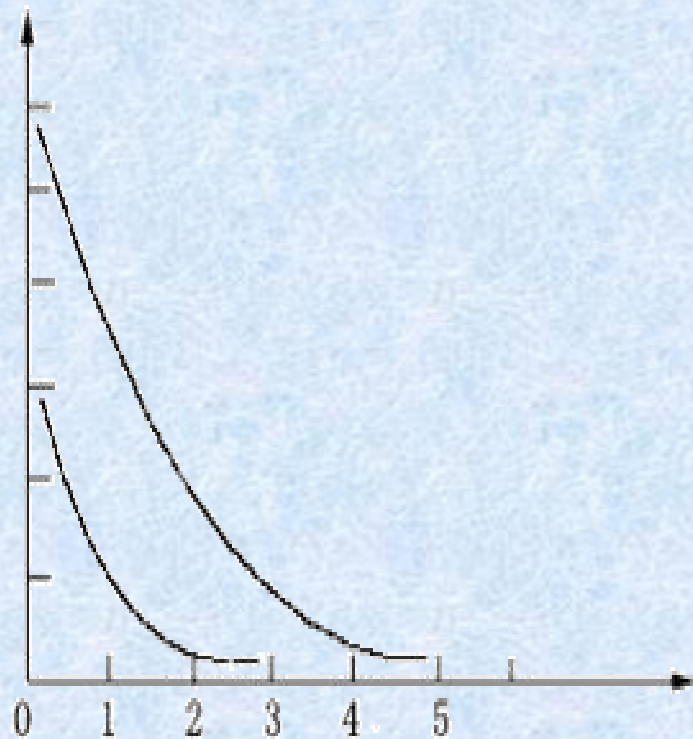
用于表示波函数只是 $r$ 的函数、跟 $\theta$ 、 $\Phi$ 无关的 $ns$ 态电子在离核为 $r$ 的圆球面上波函数和电子云的数值。



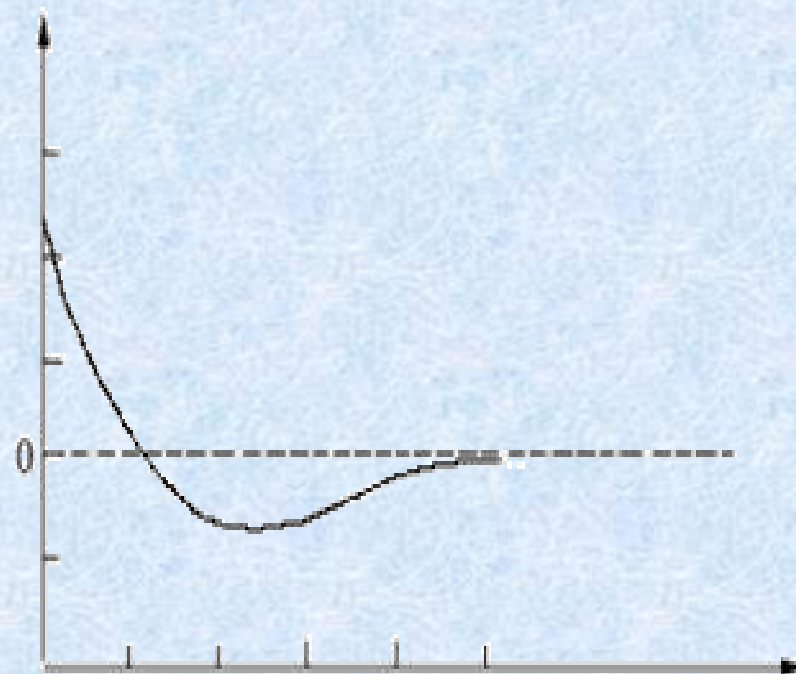




以上分别是氢原子**1s**、**3s**、**3p**、**2s**、**2p**、和**3d**态的 **$\Psi$ - $r$** 图



从图中可看出，氢原子的**1s**态，在核附近电子出现的几率密度最大，随**r**的增加，几率密度平稳地下降。



对于**2s**态，当  $r < a_0$  时，分布情况与**1s**态相似， $r > 2a_0$  时， $\psi$  为负值，负值的绝对值逐渐增大， $r$  至  $4a_0$  达到最低点，然后随  $r$  值增加，逐渐趋于零。 $r = 2a_0$  时， $\psi = 0$  出现的一个节面。

## (2) 径向分布图:

为了计算在半径为 $r$ 的球面到半径为 $r+dr$ 的球面之间薄壳层内电子出现的概率, 引入径向分布函数( $D$ )。

$\Psi^2(r, \theta, \phi)$ 表示在 $(r, \theta, \phi)$ 处电子的概率密度, 因而在点 $(r, \theta, \phi)$ 附近的小体积元 $d\tau$ 中, 电子出现的概率为 $\Psi^2(r, \theta, \phi) d\tau$ 。

反映了电子云的分布随半径 $r$ 的变化情况。

$D$ 的物理意义是:  $Ddr$ 代表在半径 $r$ 到 $r+dr$ 两个球壳夹层内找到电子的几率, 它反映了电子云的分布随半径 $r$ 的变化情况。

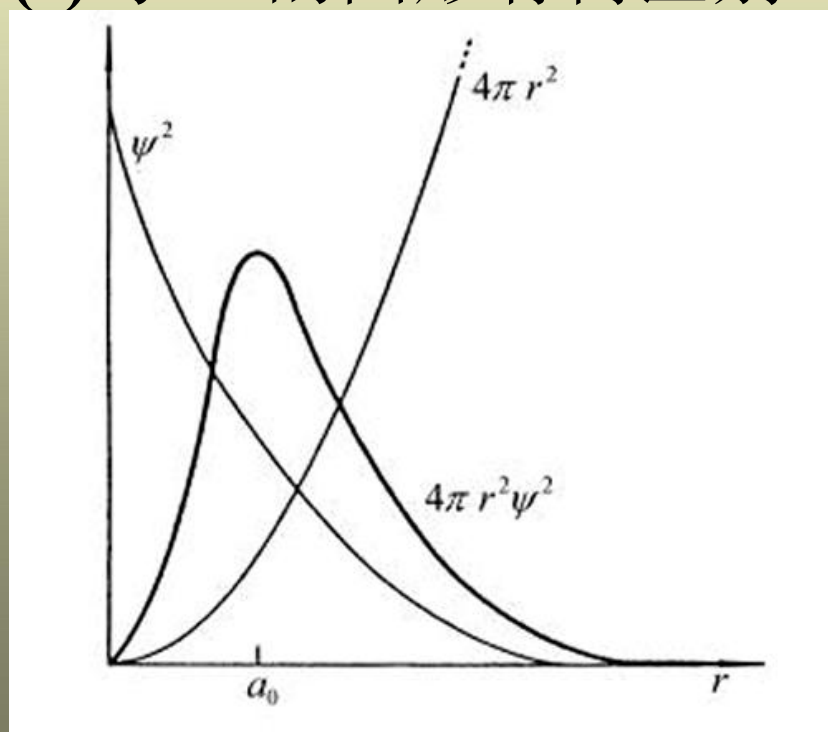
径向分布函数 **$D(r)$**  电子在核外出现的概率 还与空间体积有关。因为概率=概率密度 $\times$ 体积 =  $\psi^2 \cdot d\tau$

$d\tau$ —空间微体积  $d\tau = 4\pi r^2 dr$

概率 =  $\psi^2 \cdot d\tau = \psi^2 \cdot 4\pi r^2 dr$

令 **$D(r) = 4\pi r^2 \psi^2$**

思考： **$D(r)$** 与  $\psi^2$ 的图形有何区别？(参见图)



1s轨道的径向分布函数图

## D的公式的推导:

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

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$D dr = \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \psi^2(r, \theta, \phi) d\tau$$

$$= \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} [R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)]^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$= r^2 R^2 dr \int_0^{\pi} \Theta^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \Phi^2 d\phi$$

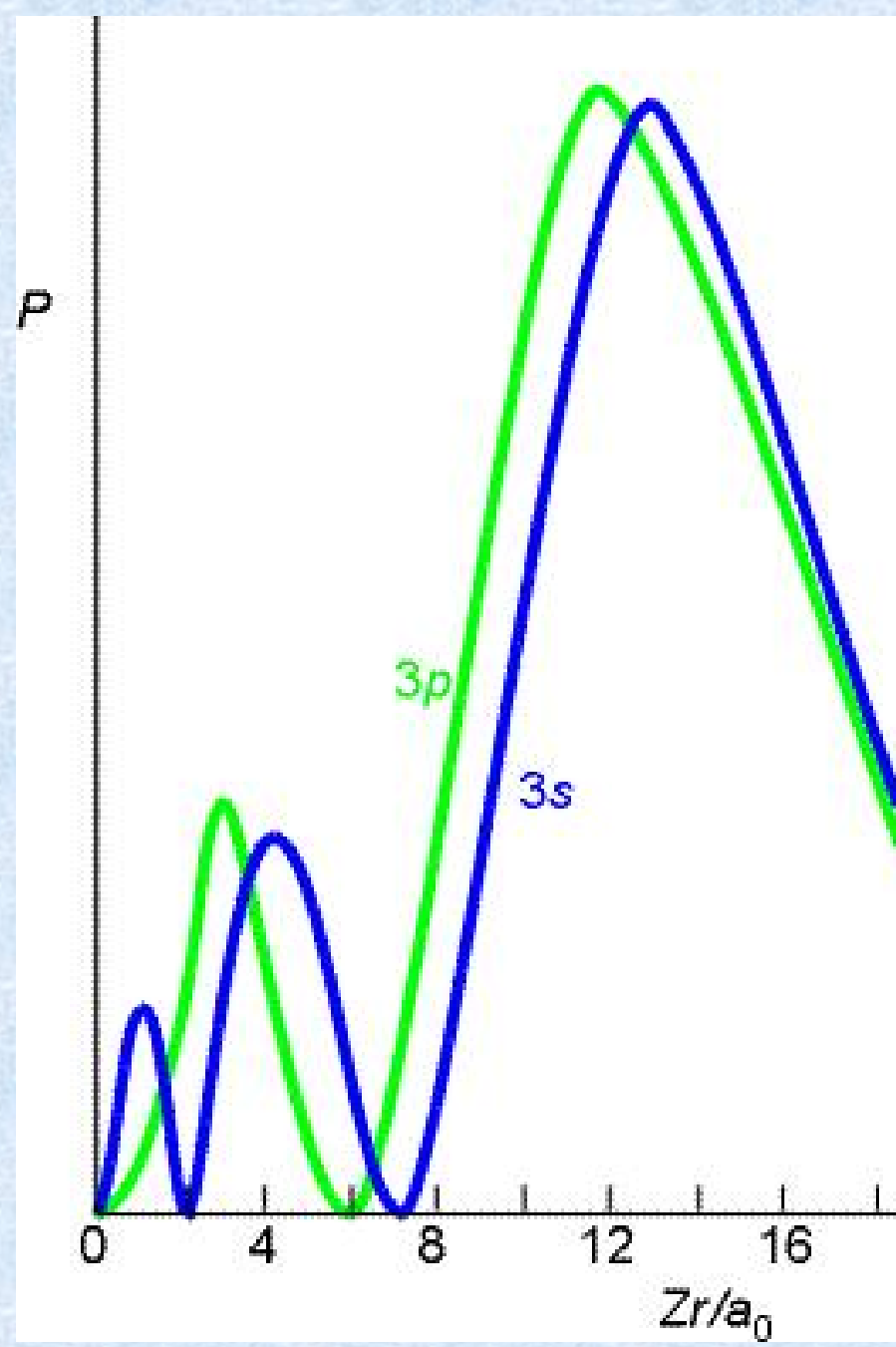
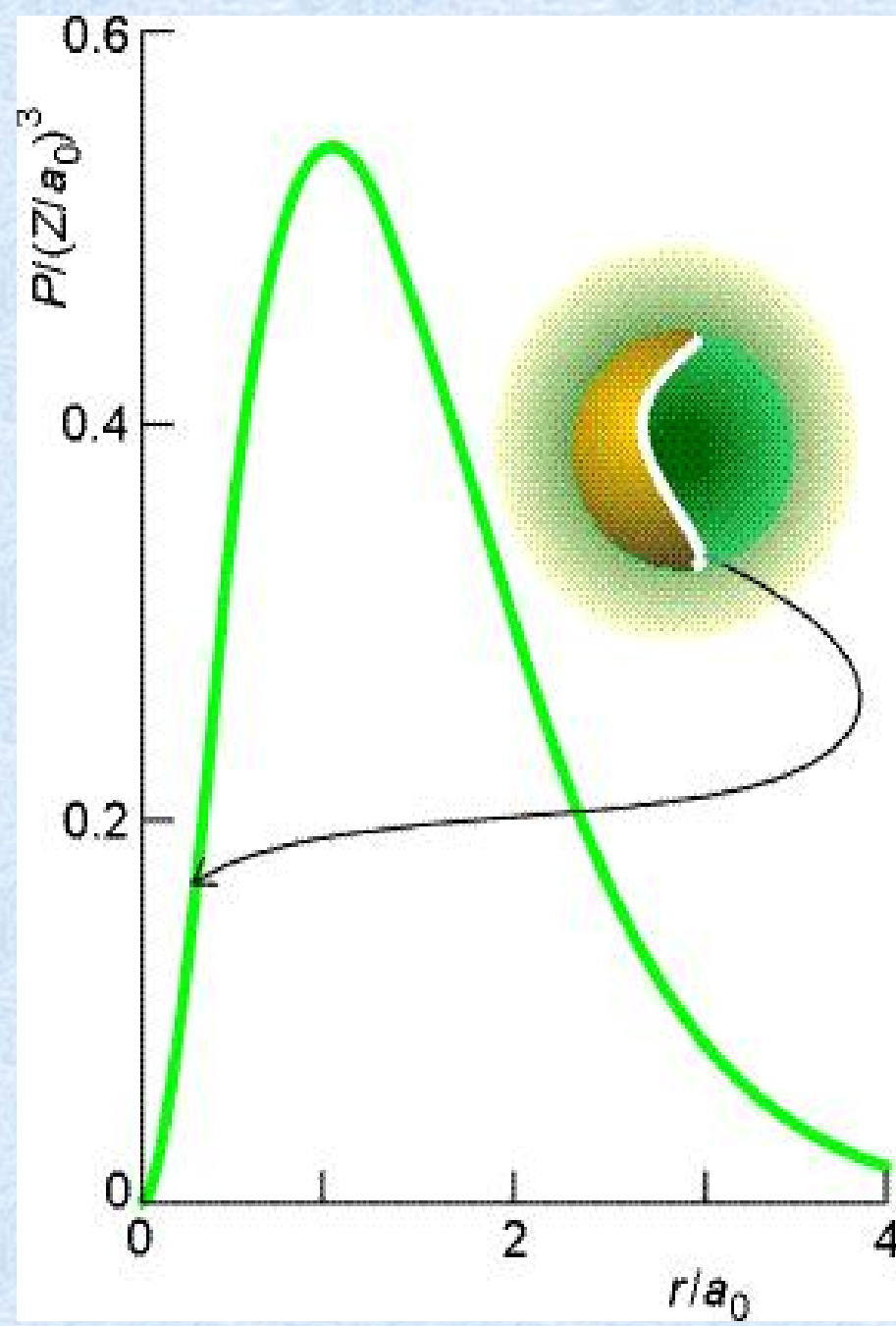
$$= r^2 R^2 dr$$

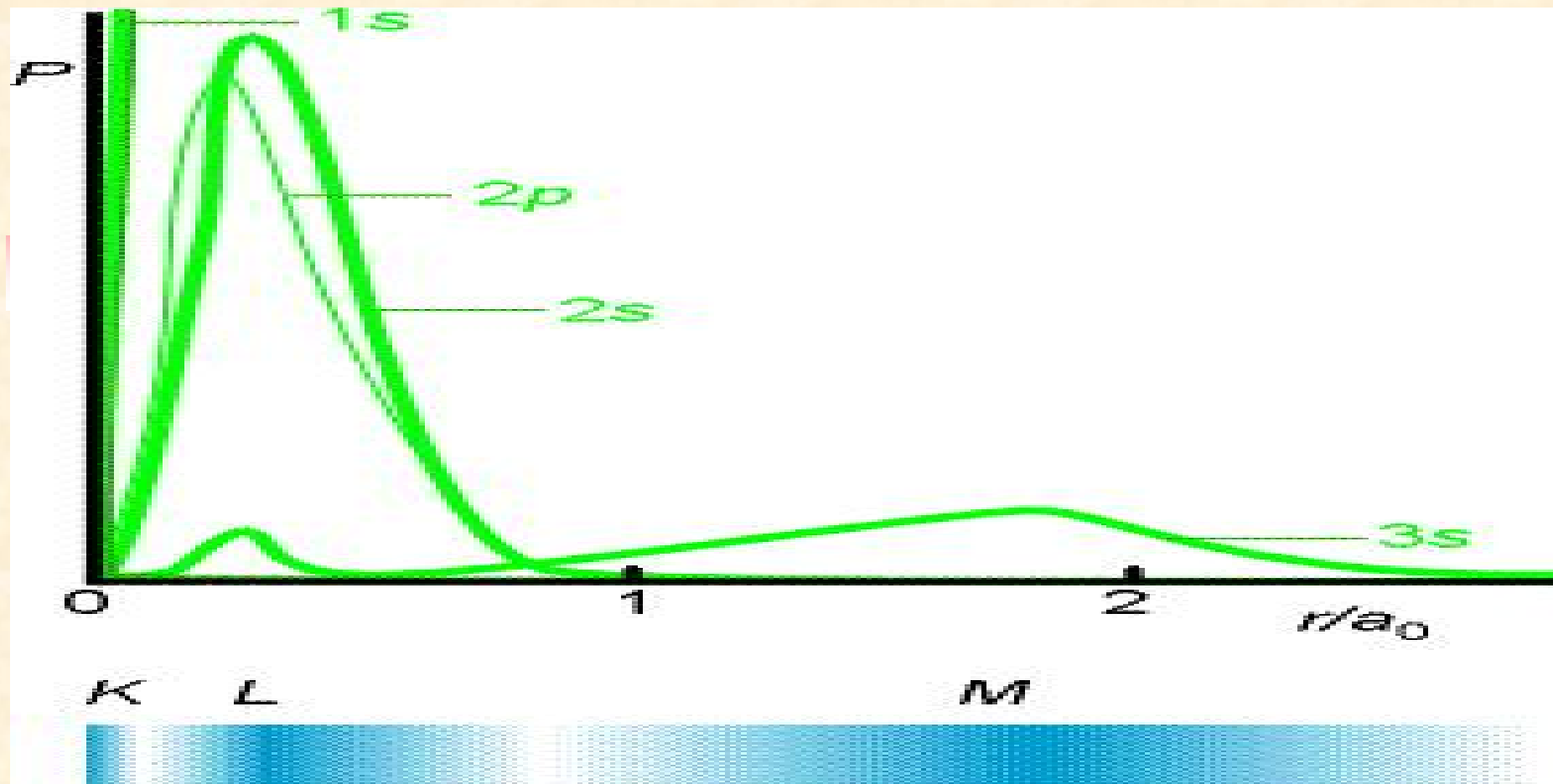
$$D = r^2 R^2$$

对于s态,  $\psi$ 只是r的  
函数, 与  $\theta$ 、 $\phi$ 无关

$$D = r^2 R^2 = 4\pi \psi_s^2$$

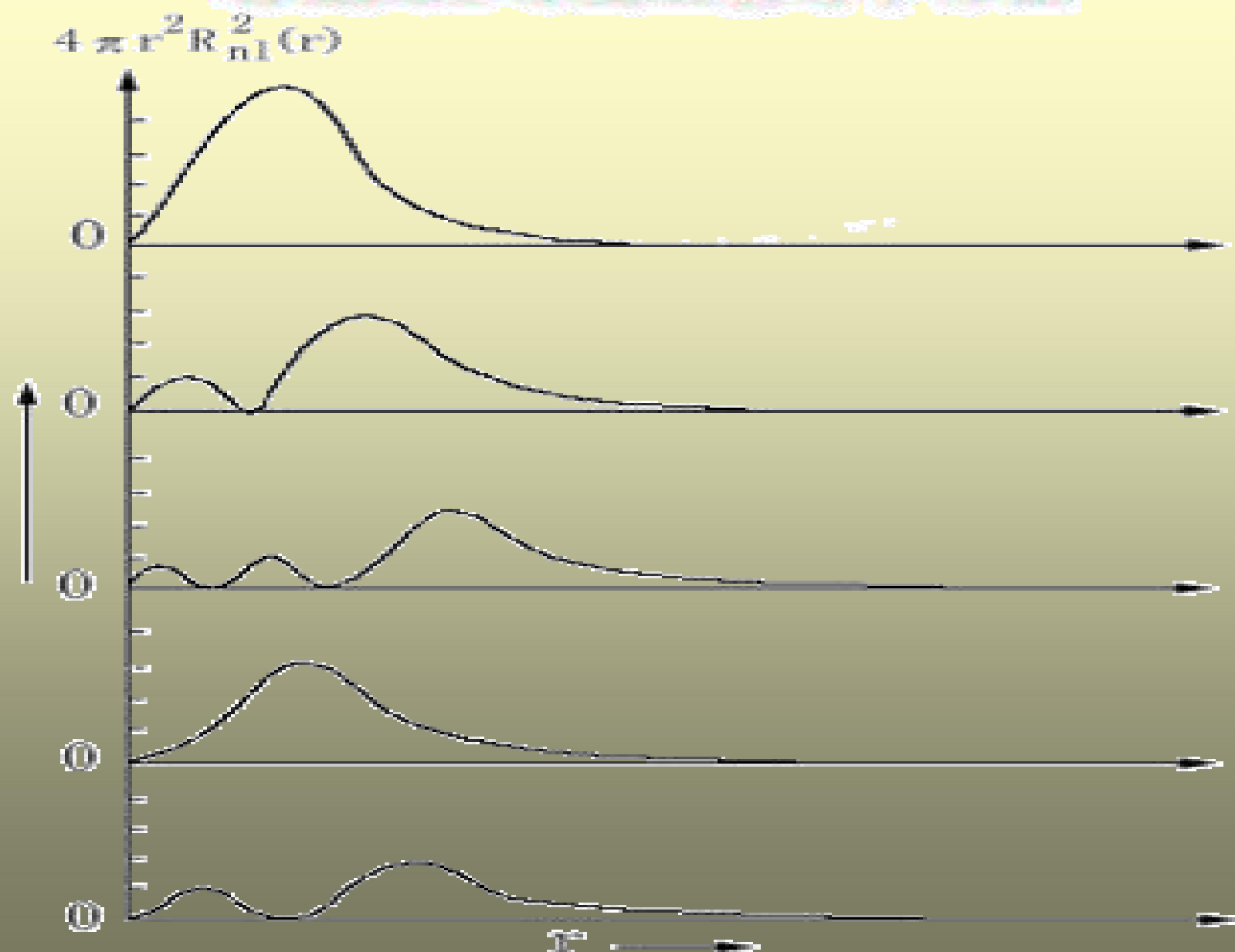






径向分布图中有  $(n - 1)$  个极大值峰和  $(n - l - 1)$  个为 0 的点(不算原点)，虽然主峰的位置随  $l$  增加而向核移近，但  $l$  值越小，峰数目越多，最内层的峰离核越近。 $n$  值不同而  $l$  值相同的轨道，其主峰按照主量子数增加的顺序向离核远的方向排列，例如，**3p** 态的主峰在 **2p** 态的外面，**4p** 态的主峰在 **3p** 外面。

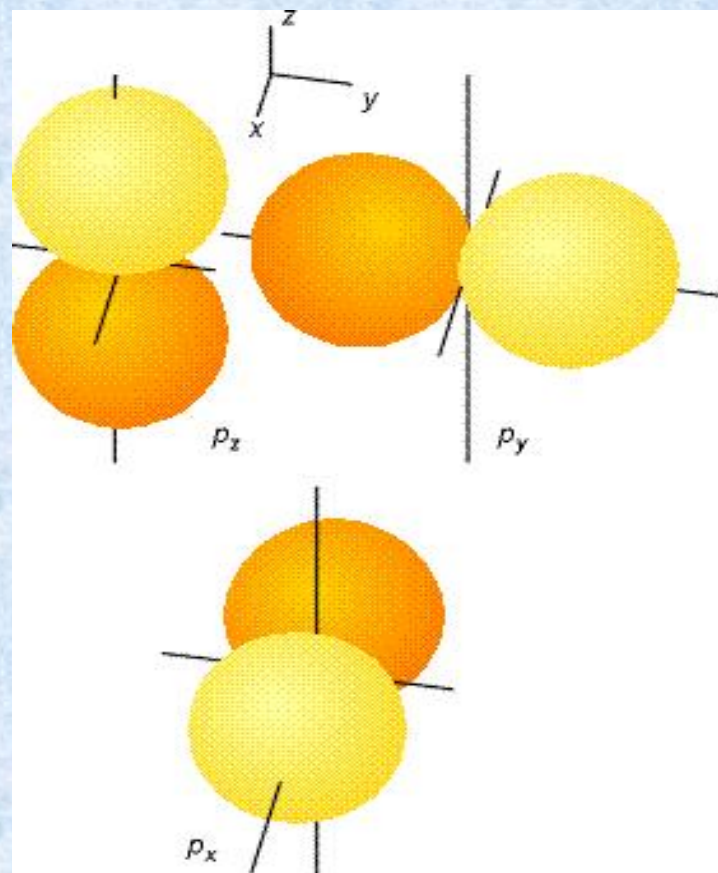
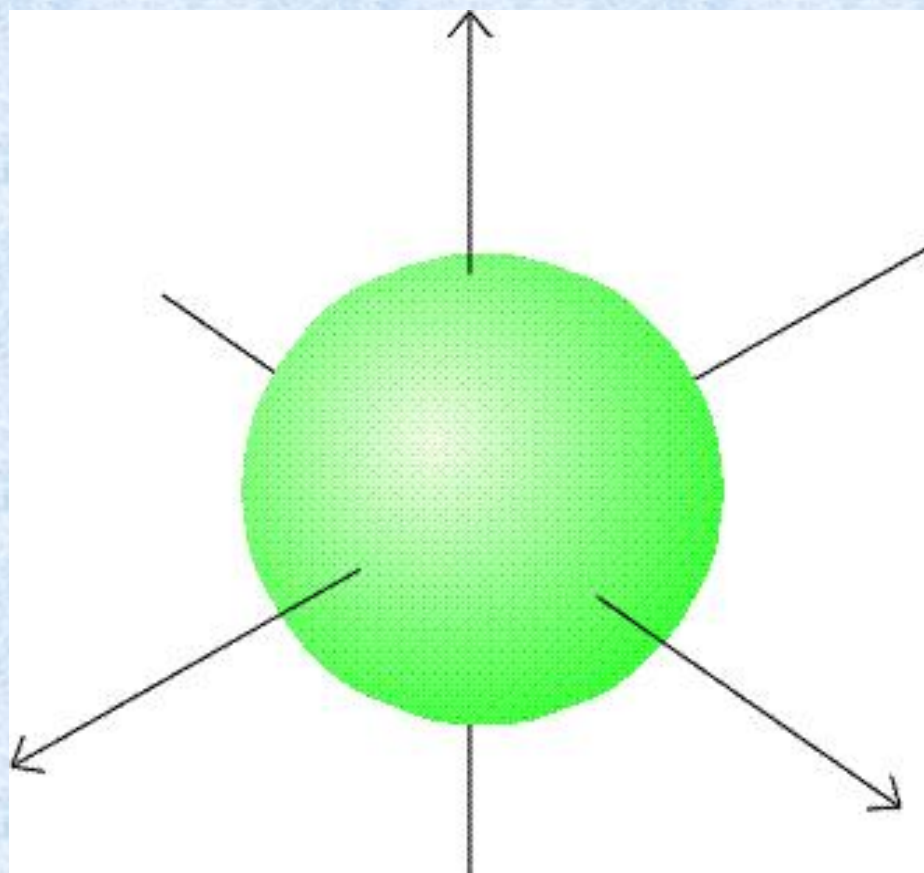
将径向分布函数D对P作图



从图中可看出，对球对称的电子径向分布函数，极大值已不在 $r=0$ 处。这是因为几率分布 $R^2(r)$ 随 $r$ 值增加而减少，而壳层体积 $4\pi r^2$ 随的增大。两者综合结果，在离核 $a_0$ 处，**1s**态几率最大。当氢原子处于基态时，**1s**电子运动构成一个围绕原子核的球。**2s**态电子运动构成一个小球和一个外球壳，**3s**态电子运动则构成一个小球和两个同心球壳，即有两个节面。比较这些径向分布图可发现，**1s**态的 $4\pi r R^2$ 的极大值最大，**2s**态其次，**3s**态再次，而极大值离核的距离越来越远。而**2p**态径向分布没有节面，**3p**态有一节面……主量子数为 $n$ ，角量子数为 $l$ 的径向分布图共 $(n-l-1)$ 个节面，和 $(n-l)$ 个极大峰。

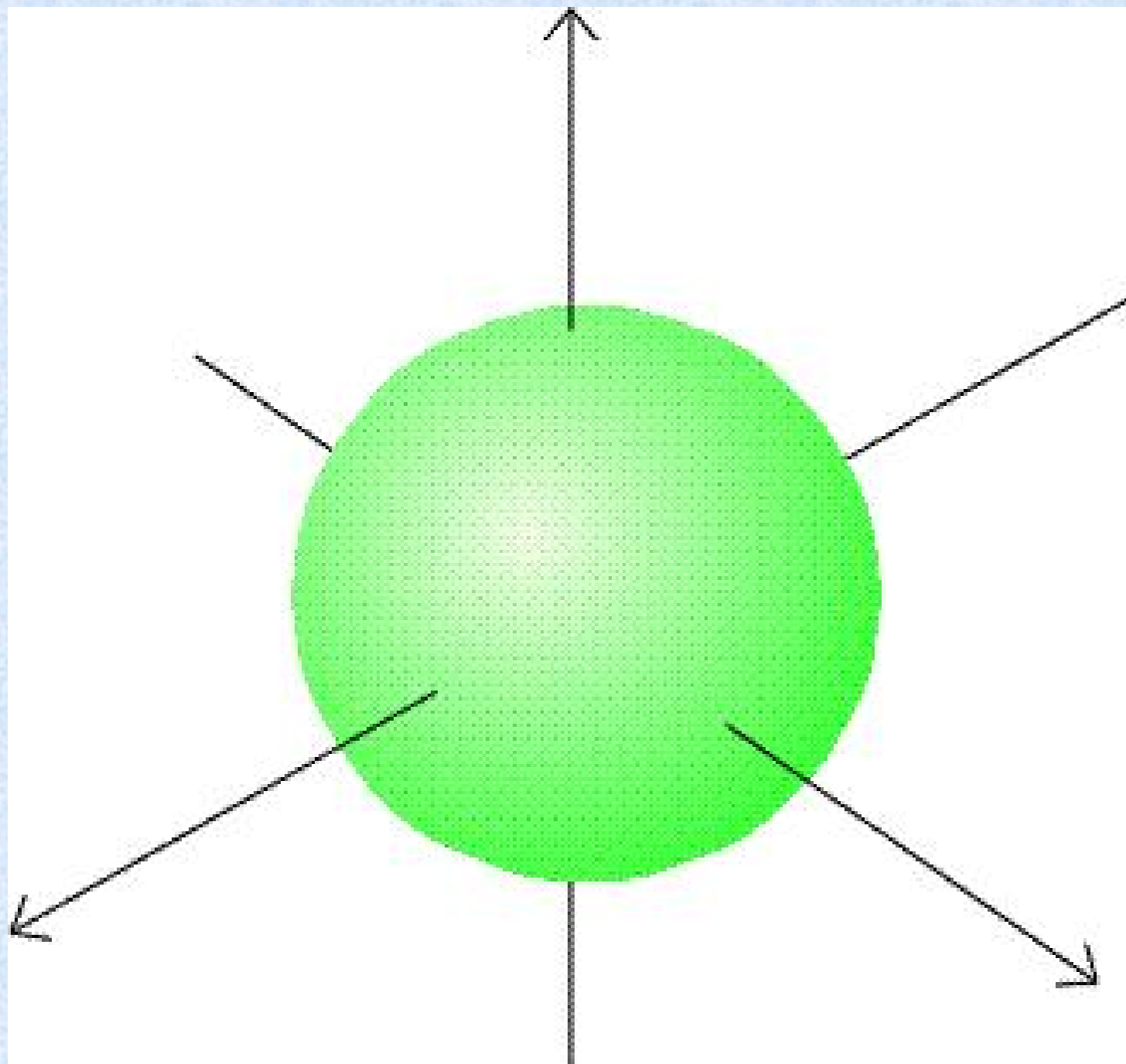
### 3.角度分布图

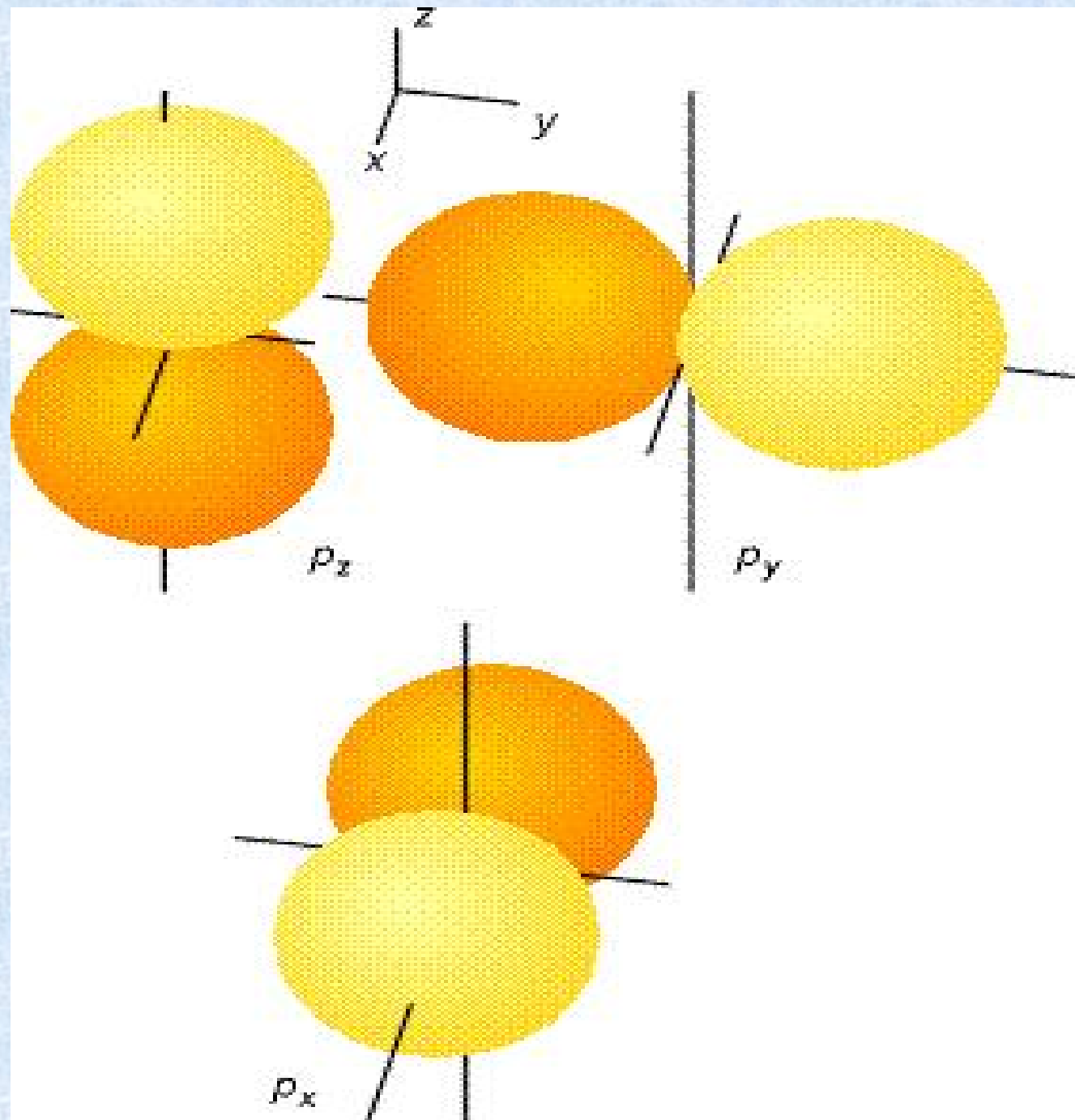
在直角坐标系中选择一个合适的等值面，使它反映 $\Psi$ 在空间的分布图形。由于它具有正、负和大、小，适用于了解原子轨道重叠形成化学键的情况，是一种简明而又实用的图形。



把 $\psi$ 的大小轮廓和正负在直角坐标系中表达出来，以反映 $\psi$ 在空间分布的图形叫原子轨道轮廓图或称原子轨道图。







## § 1-8 多电子原子结构理论的轨道近似模型—原子轨道

### 1. 多电子原子的Schrodinger方程及其近似解

原子核外有2个或2个以上电子的原子称为多电子原子。

氢原子是最简单的原子体系，仅有一个原子核与一个电子。即使这样简单的体系，解薛定谔方程时，还需用特殊函数，如连属勒让特多项式和拉盖尔多项式。对任意一个多电子原子来说，要精确求解薛定谔方程是不可能的，只能寻找某种近似方法。其中比较成功的是中心力场近似。假定原子的质心与原子核心重合，哈密顿算符中，可略去原子核的动能项，并以原子单位表示一些数  $\hbar = 1au, m_e = 1au, e = 1au$ 。这样， $\hat{H}$  化简为：

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

其中第一项是对原子中所有电子的动能求和，第二项是电子与核间相互作用势能的加和。第三项是电子间的相互排斥势能。

### 多电子原子的Schrodinger方程

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \varphi = E \varphi$$

**近似方法**希望能将原子的总哈密顿算符分解成一个单电子哈密顿算符的加和，薛定谔方程中前两项很容易分解成单电子项，只有第三项难以分解。

由于此式的势能函数涉及两个电子的坐标，无法分离变量，只能采用近似求解法。常用的近似求解法有：

## 1.中心力场法

中心力场近似假设每个电子处在原子核与其它电子组成的平均势场中运动：

$$\hat{H}(1, 2 \cdots n) = \sum_i \hat{h}_i = \sum_i \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(i) \right]$$

此处**V(i)**是某电子**i**的单电子势能函数，它以原子核势场、其余**(n-1)**个电子产生的瞬时场平均值为基础，总波函数  $\psi$  写成单电子波函数的乘积：

$$\psi(1, 2, 3 \cdots n) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \cdots \varphi_n(n)$$



波函数的平方——几率密度函数 $\psi^2$ ，根据概率论，恰好是单电子几率密度函数 $\psi^2$ 的乘积。因此，用单电子轨道乘积求多电子近似波函数所隐含的物理模型是一种独立电子模型。 $\hat{H}_i \varphi_i = E_i \varphi_i$  体系的总能量近似为各电子能量之和

$$E = E_1 + E_2 + \cdots E_n$$

## 2. 半经验处理方法—屏蔽模型

将原子其他电子对第  $i$  个电子的排斥作用看成是球对称的、只于径向有关的力场。引进屏蔽常数 $\sigma_i$ ，第  $i$  个电子的单电子Schrodinger方程为：

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z - \sigma_i}{r_i} \right] \varphi = E_i \varphi_i$$

这样可从屏蔽常数的估算规则算出原子轨道能 $E_i$ ：

$$E_i = -13.6 \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

### 3. 自洽场法

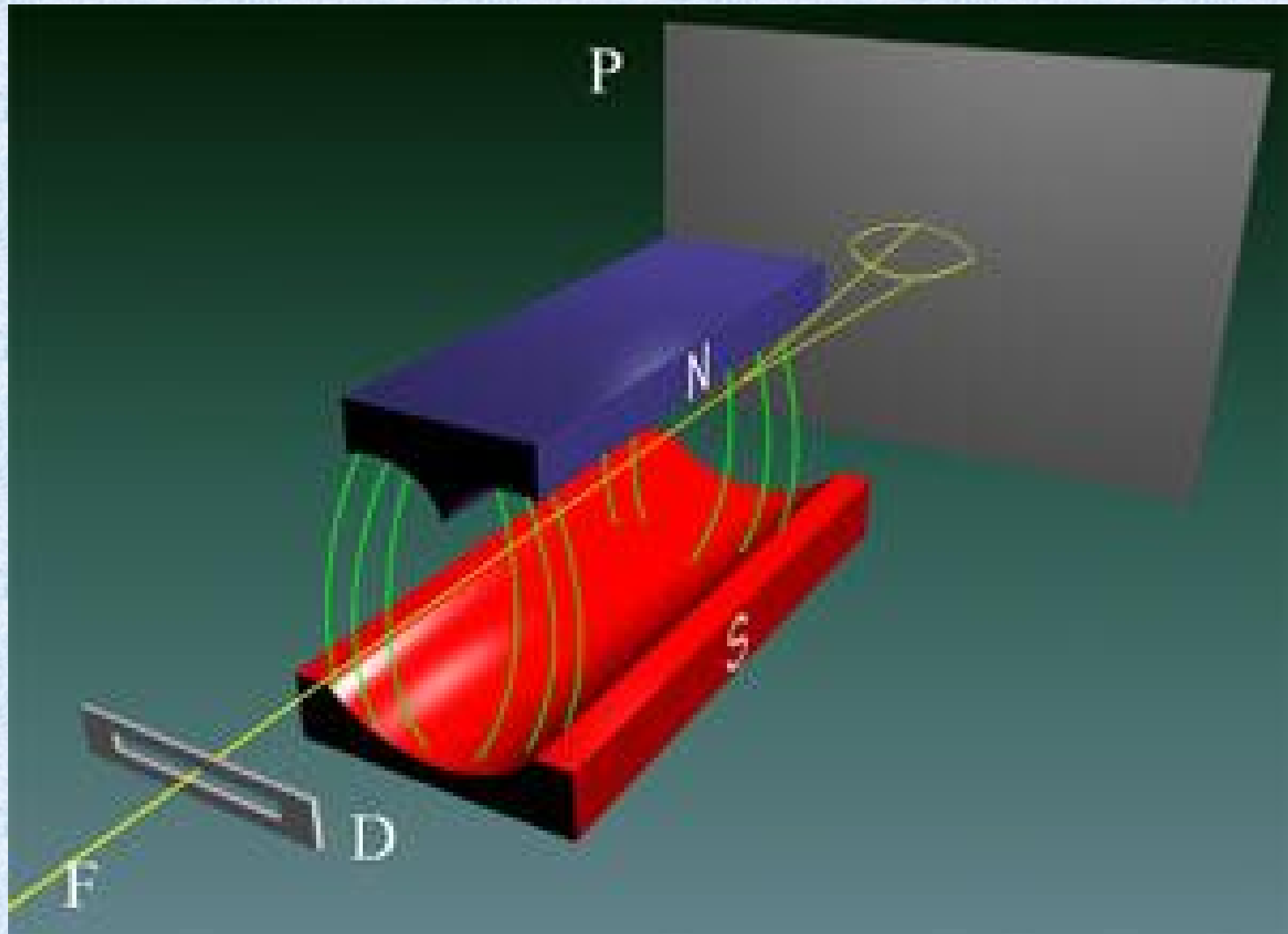
假定电子*i*处在原子核及其他(*n*-1)个电子的平均势能场中运动, 先采用只和*i*有关的近似波函数 $\phi_i$ 代替和 $r_{ij}$ 有关的波函数进行计算、求解、逐渐逼近, 直至自洽。

Hartree在1928年首先提出, 后经Fock改进的自洽场方法如下: 先假设一套试探的单电子波函数  $\{\phi_i^0\}$ , 例如可仿照类氢类子波函数  $\{\epsilon_i\}\{\phi_i^1\}$  由径向函数与球谐函数组成, 将试探波函数代入Hartree-Fock方程, 得到第一次循环后的能量和波函数, 再将波函数  $\{\phi_i^2\}$  代入Hartree-Fock方程.....这样反复计算, 直至*n*次能量与(*n*-1)次的能量的差值(或波函数形成的密度函数差值)小于某一指定值, 则称方程达到自洽。此方法刚开始是解原子的Hartree-Fock方程, 以后五、六十年代经Roothaan改进后可处理分子体系。Hartree-Fock-Roothaan方程:  $FC = ES$  直至目前, 仍是量子化学计算使用的重要方程, 自洽场方法随着计算机的普及, 变得越来越有效了。

## § 1-9 电子自旋

### 1. 电子自旋问题的提出

**施特恩(O. Stern, 1888-1969)**美国实验物理学家，**格拉赫(W. Gerlach, 1899-1979)**德国实验物理学家，施特恩发现分子射线和发现质子的磁矩，于**1943**年获得诺贝尔物理学奖。施特恩和格拉赫于**1921**年首先从实验发现类氢元素中的电子具有自旋，如右图是实验装置简图，其中**F**为原子源，**D**为狭缝，**N**和**S**为产生不均匀磁场的磁铁的两个磁极，**P**为屏，实验发现，锂原子射线在磁场作用下，分裂为上、下对称的两条，这个实验结果说明，在外磁场中，锂原子中电子的自旋有两个取向，一个平行于磁场，另一个与磁场相反，所以，实验观察到锂原子射线在磁场中分裂为对称的两条，此外还发现，银、铜这些原子也有相同结果。



原子中的电子除在核外运动外，还要绕自身的轴旋转，这是沿用了经典图象来描述的电子自旋，而按波粒二象性来说，自旋是电子的一种基本属性，并不能理解为自转。尽管如此，由于经典图象比较形象，人们通常仍沿用它，现在发现，许多微观粒子，如光子、中子等，都具有自旋的属性。

## 2. 自旋角动量与自旋磁量子数

电子在自旋过程中，也有自旋角动量，与轨道角动量一样，自旋角动量也是量子化的，如以  $S$  代表自旋角动量，则其值为  $S = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$ ， $s$  为自旋角动量量子数，简

称自旋量子数。由量子力学计算和实验得知， $s = \frac{1}{2}$ ，故电

子自旋角动量  $S$  的值为  $\sqrt{\frac{3}{4}} \frac{h}{2\pi}$

电子自旋角动量的特定方向（如 $z$ 轴）上的分量也是量子化的，如下图所示，



# 电子自旋的经典图像



自旋角动量:  $S = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$

电子自旋量子数  $S = \frac{1}{2}$

多原子中电子分布



自旋角动量在轴上的分量为

$$S_z = m_s \frac{h}{2\pi}$$

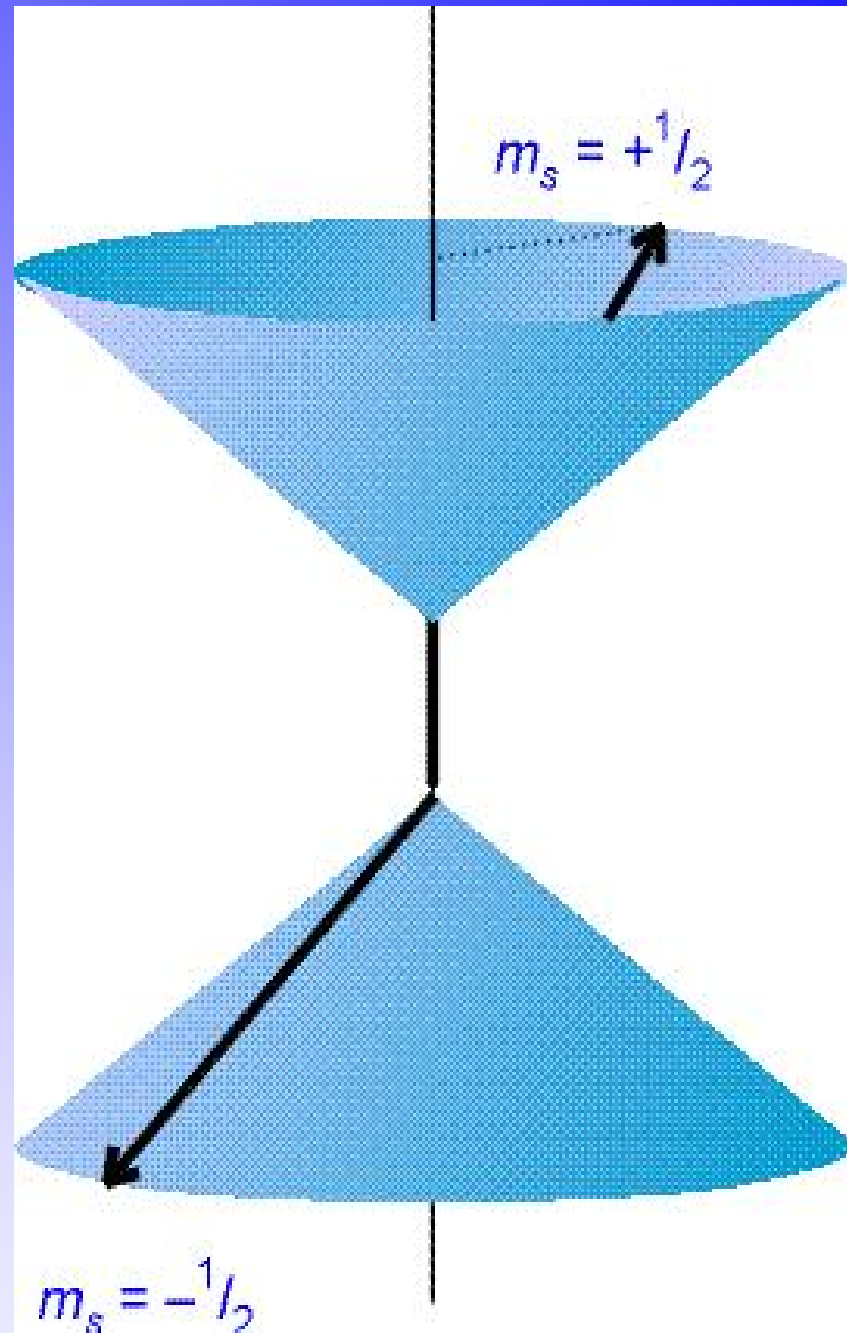
式中  $m_s$ ，称为自旋角动量磁量子数，简称自旋磁量子数，其可能值为  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 。这说明自旋角动量在特定方向的分量只能取两种数值。

自旋量子数  $s$ ：决定电子的自旋角动量绝对  $|M_s|$  的大小，其数值只能为  $1/2$

$$|M_s| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$$

自旋磁量子数  $m_s$ ：决定自旋角动量在磁场方向的分量  $M_{sz}$ ，其数值  $+1/2$  或  $-1/2$

$$M_{sz} = m_s h / 2\pi$$



### 3. 全同粒子和保里不相容原理

根据粒子的自旋状态，可以将它们分为两大类，自旋量子数为半整数(即 $\mathbf{1/2}$ ， $\mathbf{3/2}$ 等等)的粒子称为费米子。质子和中子的自旋量子数与电子一样，都是 $\mathbf{1/2}$ ，所以它们都是费米子。自旋量子数为整数(即 $\mathbf{0}$ ， $\mathbf{1}$ ， $\mathbf{2}$ ， $\mathbf{3}$ 等等)的粒子称为玻色子，光子的自旋为 $\mathbf{1}$ ，所以它是玻色子。需要说明的是：一般教科书中，由于教学的需要，将自旋看成粒子绕本身轴的自转，这显然是不确切的，这仅仅是一种形象的比喻而已，也可以说人们对自旋本质真正认识之前的一种无奈之举。相信在不久的将来，人们一定会对粒子自旋性质有一个本质上的认识。

# Pauli(泡利)原理

在同一原子轨道或分子轨道上，至多只能容纳两个电子，这两个电子的自旋状态必须相反。

或者说两个自旋相同的电子不能占据相同的轨道。

## Pauli原理引申规则：

(1) Pauli不相容原理——在一个多电子体系中，两个自旋相同的电子不能占据同一个轨道，也就是说，在同一原子中，两个电子的量子数不能完全相同。

(2) Pauli排斥原理——在一个多电子体系中，自旋相同的电子尽可能分开、远离。