

# 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

1900年以前，物理学的发展处于经典物理学阶段，它由Newton(牛顿)的经典力学，Maxwell(麦克斯韦)的电、磁和光的电磁波理论，热力学和统计物理学等组成。这些理论构成一个相当完善的体系，对当时常见的物理现象都可以从中得到说明。但是事物总是不断向前发展的，人们的认识也是不断发展的。在经典物理学取得上述成就的同时，通过实验又发现了一些新现象，它们是经典物理学无法解释的。

### 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。

带有一个微孔的空心金属球，非常接近于黑体，进入金属球小孔的辐射，经过多次吸收、反射，使射入的辐射全部被吸收。当空腔受热时，空腔壁会发出辐射，极小部分通过小孔逸出。

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、单位面积上辐射的能量。以 $E_\nu$ 对 $\nu$ 作图，得到能量分布曲线。

由图中不同温度的曲线可见，随着温度(T)的增加， $E_\nu$ 的极大值向高频移动。

许多物理学家试图用经典热力学和统计力学理论

来解释此现象。其中比较好的有Rayleigh-Jeans(瑞利-金斯)包分子物理学中能量按自由度均分原则用到电磁辐射上，得到辐射强度公式，它和实验结果比较，在长波处很接近实验曲线，而在短波长处与实验显著不符。另一位是Wein(维恩)，他假设辐射按波长分布类似于Maxwell的分子速率分布，所得公式在短波处与实验比较接近，但长波处与实验曲线相差很大。

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 $\epsilon_0$ 位的整数倍， $\epsilon_0$ 被称为能量子，它正比于振子频率 $\epsilon_0=h\nu_0$ ， $h$ 为普朗克常数

$$(h=6.624 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec} = 6.624 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})。$$

$$E=n\epsilon_0, \quad \epsilon_0=h\nu_0 \quad \nu_0 \text{ 为谐振子的频率, } h \text{ 为planck常数}$$

(2) 谐振子的能量变化不连续，能量变化是 $\epsilon_0$ 的整数倍。

$$\Delta E=n_2\epsilon_0-n_1\epsilon_0=(n_2-n_1)\epsilon_0$$

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

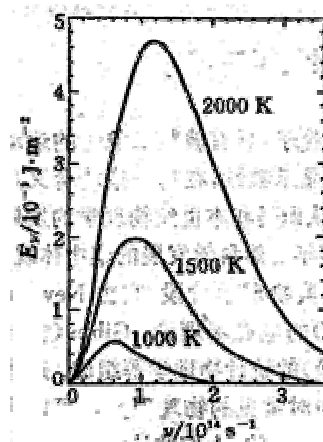


图 1.1 黑体在不同温度下辐射的能量分布曲线

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。

## 2. 光电效应——Einstein的光子学说：光子说的提出

19世纪80年代发现了光电效应。首先认识到Planck能量量子化重要性的是Einstein（爱因斯坦），他将能量量子化的概念应用于电磁辐射，并用以解释光电效应。

**光电效应**是光照在金属表面上，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，称为光电子，由光电子组成的电流叫光电流。

实验事实是：

(1) 在有两个电极的真空玻璃管，两极分别加上正负电压。当光照在正极上，没有电流产生；而当光照在负极上则产生电流，电流强度与光的强度成正比。

(2) 对于一定的金属电极，仅当入射光的频率大于某一频率时，才有电流产生。

(3) 由光电效应产生的电子动能仅随光的频率增大而增加而与光的强度无关。

(4) 入射光照射到金属表面，立即有电子逸出，二者几乎无时间差。

对于上述实验事实，应用经典的电磁波理论得到的却是相反的结论。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，而电子的动能将随着光强的增加而增加，与光的频率无关，这些经典物理学家的推测与实验事实不符。

1905年爱因斯坦(A. Einstein)依据普朗克的能量子的思想，提出了光子说，圆满地解释了光电效应。其要点是：

(1) 光的能量是量子化的，最小能量单位是  $\varepsilon_0 = h\nu$ ，称为光子。

(2) 光为一束以光速c运动的光子流，光的强度正比于光子的密度  $\rho$ ， $\rho$ 为单位体元内光子的数目。

(3) 光子具有质量m，根据相对论原理，

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

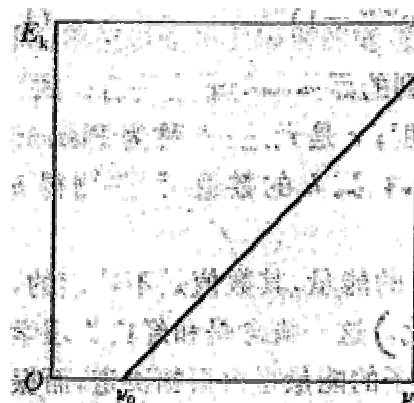


图 1.2 光电子的动能和照射光频率的关系

对于光子 $v=c$ ，所以 $m_0$ 为0，即光子没有静止质量。

(4) 光子有动量 $P$ ,  $P = mc = \frac{h}{\lambda}$

(5) 光子与电子碰撞时服从能量守恒和动量守恒。

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

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，其余则表现出光电子的动能。

上式中的 $W$ 是电子逸出金属所需的最少能量。称脱出功，它等于 $h\nu_0$ 。 $E_k$ 是自由电子的动能，它等于 $mv^2/2$ 。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( $\nu_0$ )。当 $h\nu > W$ 时，从金属中发射的电子具有一定的动能，它随频率的增加而增加，与光强无关。但增加光的强度可增加光束中单位体积内的光子数，因而增加发射电子的速率。只有把光看成是由光子组成的才能理解光电效应，而只有把光看成波才能解释衍射和干涉现象。光表现出波粒二象性。

### 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：

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

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( $E_2$ ) → 定态( $E_1$ ) 跃迁辐射,  $\nu = \frac{1}{h} |E_2 - E_1|$

(3) 电子轨道角动量  $M = n\hbar$  ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ )  $n = 1, 2, 3, \dots$

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。

## §1-2 德布罗意关系式

### 1. 德布罗意假说

**实物粒子**是指静止质量不为零的微观粒子 ( $m_0 \neq 0$ )。如电子、质子、中子、原子、分子等。

1924年德布罗意 (de Broglie) 受到光的波粒二象性的启示，提出实物粒子也具有波粒二象性：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad \varepsilon = h\nu$$

式中， $\lambda$ 为物质波的波长， $P$ 为粒子的动量， $h$ 为普朗克常数， $\varepsilon$ 为粒子能量， $\nu$ 物质波频率。

### 2. 物质波的实验证实

1927年，戴维逊(Dawison)—革末(Germer)用单晶体电子衍射实验，汤姆逊(G.P.Thomson)用多晶体电子衍射实验，发现电子入射到金属晶体上产生与光入射到晶体上同样产生衍射条纹，证实了德布罗意假说。

后来采用中子、质子、氢原子和氦原子等微粒流，也同样观察到衍射现象，充分证明了实物微粒具有波性，而不仅限于电子。

电子等实物微粒具有波性，实物微粒波代表什么物理意义呢？

1926年，玻恩 (Born) 提出实物微粒波的统计解释。他认为空间任何一点上波的强度 (即振幅绝对值的平方) 和粒子出现的几率成正比，按照这种解释描述的粒子的波称为几率波。

实物微粒波的物理意义与机械波 (水波、声波) 和电磁波等不同，机械波是介质质点的振动，电磁波是电场和磁场的振动在空间的传播，而实物微粒波没有这种直接的物理意义。实物微粒波的强度反映粒子几率出现的大小，称几率波。分析电子衍射实验：发现较强的电子流可以在短时间内得到电子衍射照片，但用很弱的电子流，让电子先后一个一个地到达底片，只要时间足够长，也能得到同样的衍射图形，这说明电子衍射不是电子之间相互作用的结果，而是电子本身运动的所固有的规律性。用很弱的电子流做衍射实验，电子一个一个地通过晶体，因为电子具有粒性，开始只能得到照片底片上的一个个点，得不到衍射图象，但电子每次到达的点并不总是重合在一起，经过足够长的时间，通过电子数目足够多时，照片上就得到衍射图象，显示出波性。可见电子的波性是和微粒行为的统计性联系在一起的。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，而衍射强度小的地方，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，在相同的条件下重复多次相同的实验，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的机会少。

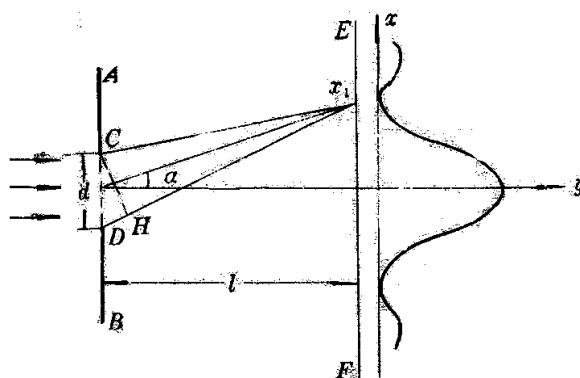
实物微粒有波性，我们对它粒性的理解也应和经典力学的概念有所不同。在经典物理学中，粒子服从牛顿力学，它在一定的运动条件下有可以预测的运动轨道，一束电子在同样条件下通过晶体，每个电子都应达到相片上同一点，观察不到衍射现象。事实上电子通过晶体时并不遵循牛顿力学，它有波性，每次到达的地方无法准确预测，只有一定的与波的强度成正比的几率分布规律，出现衍射现象。

由上可知，一个粒子不能形成一个波，当一个粒子通过晶体到达底片上，出现的是一个衍射点，而不是强度很弱的衍射图象。但是从大量的微观粒子的衍射图象，可揭示出微观粒子运动的波性和这种波性的统计性，这个重要的结论适用于各个原子或分子中电子的行为。原子和分子中的电子其运动具有波性，其分布具有几率性。原子和分子的运动可用波函数描述，而电子出现的几率密度可用电子云描述。

### 3. 不确定关系（测不准原理）

测不准原理是由微观粒子本质特性决定的物理量间的相互关系的原理，它反映物质波的一种重要性质。因为实物微粒具有波粒二象性，从微观体系得到的信息会受到某些限制。例如一个粒子不能同时具有相同的坐标和动量（也不能将时间和能量同时确定），它要遵循测不准关系。这一关系是1927年首先由Heisenberg（海森堡）提出的。

电子束和光一样通过一狭缝可以发生衍射现象（下图）。一束以速度 $v_0$ 沿 $y$ 方向前进的电子束，通过宽度为 $d$ 的狭缝，在屏幕 $E$ （ $x$ 方向）上产生衍射条纹。在 $x_1$ 和 $-x_1$ 处出现第一对衍射条纹（暗线），其所对应的衍射角 $\alpha$ 。实验证明 $\alpha$ 角满足光的狭缝衍射定律，即狭缝上下边缘到达 $x_1$ 处的程差 $\Delta = \lambda$ （波长），根据几何知识， $\lambda = d \sin \alpha$ 。现仅考虑电子到达屏幕出现第一级极小的范围（ $x_1$ 和 $-x_1$ 之间），这一束电子的动量在 $x$ 方向的分量 $p_x$ ， $0 \leq p_x \leq p \sin \alpha$ ，因此电子的动量在在 $x$ 方向的不确定程度 $\Delta p_x = p \sin \alpha$ 。电子在 $x$ 方向的位置不确定程度 $\Delta x = d$ （狭缝的宽度）。



因此可得:  $\Delta x \cdot \Delta p_x = d \cdot p \sin \alpha$ , 根据德布罗意关系式  $p = \frac{h}{\lambda}$ , 并根据上述的电子衍射条件  $d = \frac{\lambda}{\sin \alpha}$ , 于是  $\Delta x \cdot \Delta p_x = h$ , 考虑到其他各级衍射, 则应有:  $|\Delta x| \cdot |\Delta p_x| \geq h$

这里并不是严格的证明, 通过上述简要的推导, 在于说明这样一个事实。由于实物粒子具有波动性, 不能同时确定微观粒子的坐标和动量, 即微观粒子的坐标被确定的愈精确, 则其动量就愈不确定, 反之亦然。

#### 4. 一维de Broglie波

在波动力学中, 一维平面单色波是一维坐标 $x$ 和时间 $t$ 的函数:

$$\psi(x, t) = A \sin 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1)$$

考虑到一个在一维空间运动的自由粒子, 根据de Broglie假说:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad ; \quad \epsilon_0 = h\nu, \quad \nu = \epsilon_0 / h$$

将 $\lambda$ 和 $\nu$ 代入式(1), 有:  $\psi(x, t) = A \exp \frac{i}{h} (p_x \cdot x - \epsilon \cdot t)$  其中:  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

### §1-3 波函数

#### 1. 波函数假设

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。

量子力学和其他许多学科一样, 建立在若干基本假设的基础上。从这些基本假设出发, 可推导出一些重要结论, 用以解释和预测许多实验事实。经过半个多世纪实践的考验, 说明作为两组力学理论基础的那些基本假设的是正确的。

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 $\Psi$ 来描述”可以简单说成“态 $\Psi$ ”。

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。

## 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  $\Psi$  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)

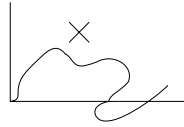
作为代替，有时也说波函数  $\Psi$  要处处有限，这是因为处处有限的函数必然是平方可积的。但是，这是更为苛刻的说法，偶尔也会有波函数在原点处的值无限大，但仍平方可积。



### 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  $\Psi$  单值。

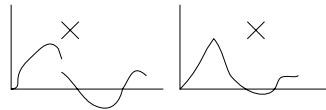
尽管有时多值的波函数也满足几率为单值的要求，如，在某个坐标处， $\Psi = \{1/2, -1/2, i/2\}$ ，则  $|\Psi|^2 = 1/4$  为单值，但我们通常仍要求波函数单值。



### 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。

## 4. 量子力学态叠加原理

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  $\Psi$ ，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)<sup>1</sup>。

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

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i$$

上式中的展开系数  $c_i$  可以根据  $\Psi$  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  $a_i$  的几率；②  $|c_i|^2$  的加和为 1(正如几率所应该的那样)。

<sup>1</sup> 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。



这时我们说 $\Psi$ 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 $\Psi$ 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。

## §1-4 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

$$\text{如， } \hat{D}(2x^2 + e^x) = 4x + e^x$$

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。

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

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。

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

**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。 $\hat{A}^n = \hat{A} \cdots \hat{A}$

**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：

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}, \quad [\hat{A}, \hat{B}] \text{ 称为对易子。}$$

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。

## 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

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

例如， $(\hat{D} + x)^2 = (\hat{D} + x)(\hat{D} + x) = \hat{D}(\hat{D} + x) + x(\hat{D} + x) = \hat{D}^2 + \hat{D}x + x\hat{D} + x^2 = \hat{D}^2 + 2x\hat{D} + x^2 + 1$

## 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

$$\hat{A}f = af \quad a \text{ 为常数}$$

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,  $\frac{d^2}{dx^2}(5e^{2x}) = 4 \cdot (5e^{2x})$ ,  $\frac{d^2}{dx^2}\sin x = -1 \cdot \sin x$ , 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。

线性独立的定义是: 对于一组函数  $f_1, f_2, \dots, f_n$ , 如果要让下式成  $c_1f_1 + c_2f_2 + \dots + c_nf_n = 0$  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。

$$\text{上式也可以改写成 } f_k \neq \sum_{i \neq k} \frac{c_i}{c_k} f_i$$

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  $\hat{A}f = \hat{A}(c_1f_1 + c_2f_2 + \dots + c_nf_n)$

$= c_1 \hat{A}f_1 + c_2 \hat{A}f_2 + \dots + c_n \hat{A}f_n = c_1 af_1 + c_2 af_2 + \dots + c_n af_n = a(c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n) = af$ 。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:  $\int f^* \hat{A}f d\tau = \int f(\hat{A}f)^* d\tau \Rightarrow \int f^* af d\tau = \int f(af)^* d\tau \Rightarrow (a - a^*) \int f^* f d\tau = 0$ 。排除  $f=0$  的情况, 积分  $\int f^* f d\tau \neq 0$ , 所以  $a - a^* = 0$  或  $a = a^* \Rightarrow a$  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  $\hat{A}f = af$ ,  $\hat{A}g = bg$

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  $\varphi_1 = f$ ,  $\varphi_2 = g + cf$ , 其中  $c$  是一个常数。 $\varphi_1$  和  $\varphi_2$  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  $\varphi_1$  和  $\varphi_2$  正交时系数  $c$  的取值

$$\begin{aligned} \int \varphi_1^* \varphi_2 d\tau = 0 &\Rightarrow \int f^* (g + cf) d\tau = 0 \\ &\Rightarrow \int f^* g d\tau + c \int f^* f d\tau = 0 \\ &\Rightarrow c = \frac{\int f^* g d\tau}{\int f^* f d\tau} \end{aligned}$$

这样就确定了  $\varphi_2$  中的系数  $c$ , 该系数使  $\varphi_1$  和  $\varphi_2$  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。

## §1-5 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:

笛卡儿坐标  $q \rightarrow \hat{q} = q$ .

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  $\varphi_i$  用如下的本征方程定义

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

**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<sup>2</sup>。



### 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 $\Psi$ 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，需要指出是哪一个物理量的本征态。

### 物理量的平均值

波函数 $\Psi$ 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 $\Psi$ 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

<sup>2</sup> 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。

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

$\int d\tau$  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

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

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

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，

$$\Psi^* \hat{A} \Psi \neq \hat{A} \Psi^* \Psi \neq \Psi^* \Psi \hat{A}$$

◆  $\Psi$  必须是归一化的，

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

$$\hat{A} \Psi = a \Psi, \quad \text{则}$$

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

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  $\Psi$  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  $\Psi$  同时是两个算符  $\hat{A}$  和  $\hat{B}$  的本征函数，

$$\hat{A} \Psi = a \Psi, \quad \hat{B} \Psi = b \Psi. \quad \text{显然，物理量 } A \text{ 和 } B \text{ 同时有确定值，分别为 } a \text{ 和 } b.$$

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。

## §1-6 定态薛定谔方程

### 1. 力学量与算符本征值假设

当对量子体系的某一力学量进行测量时，每次可得一个数值  $q$ 。 $q$  和体系状态  $\psi$  与该力学量的算符  $Q$  之间有以下关系：

$$\hat{Q} \psi = q \psi$$

上式称为算符  $Q$  的本征方程， $q$  是算符  $Q$  的本征值， $\psi$  是算符  $Q$  的本征函数。

### 2. 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  $H$  不显含时间变量， $H$  算符的本征方程：

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

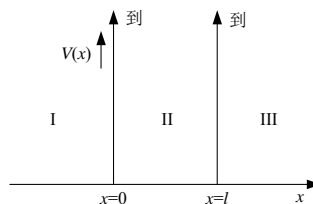
为定态薛定谔方程，其本征值  $E$  为体系可以测量的能量值，其本征函数  $\psi$  为体系的与本征值  $E$  对应的定态波函数。显然这里  $\psi = \psi(q)$ ，不再包括时间变量。

### 3. 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，

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

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

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

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

其次，在  $x=l$  处，波函数也必须相等

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

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

$$E = n^2 \frac{h^2}{8ml^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

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

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  $\psi_I, \psi_{II}, \psi_{III}$  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  $\alpha$  为 B 的辐角。选取辐角为 0，最后得到

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

⑥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  $n_i$

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

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  $\psi_i$  和  $\psi_j$  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  $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^* \psi_j dx = \delta_{ij}$ ， $\delta_{ij}$  称为克罗内克 delta 符号。

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{对于 } i = j \\ 0 & \text{对于 } i \neq j \end{cases}$$

推广到更复杂的体系，波函数的正交归一性可统一简写为

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$$

### 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. 根据能级公式，相邻能级的间隔为  $\Delta E = (2n+1) \frac{h^2}{8ml^2}$ ，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 为  $n-1$ 。

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。

### 4. 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

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

采用分离变量法，令

$$\psi(x, y, z) = f(x)g(y)h(z)$$

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

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

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

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

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} g(y) = E_y g(y), \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} h(z) = E_z h(z)$$

比较上述几式，容易看出

$$E_x + E_y + E_z = E$$

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

$$\begin{aligned} f(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) & E_x &= \frac{n_x^2 \hbar^2}{8ma^2} \\ g(y) &= \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) & E_y &= \frac{n_y^2 \hbar^2}{8mb^2} \\ h(z) &= \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) & E_z &= \frac{n_z^2 \hbar^2}{8mc^2} \end{aligned}$$

上式中的三个函数  $f, g, h$  都是归一化的。

最后，得到能量本征函数和能量的表达式

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

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

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，

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

**简并能级：**

如果三维势箱是立方体，即， $a=b=c$ ，则  $E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

下面列出了一些量子数以及对应的能量。

| $n_x, n_y, n_z$ | $E (h^2/(8ma^2))$ |
|-----------------|-------------------|
| 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**。

## §1-6 粒子的角动量

### 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

$$\vec{r} = \vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z$$

线动量的矢量为

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

轨道角动量的定义为

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p}$$

根据矢量的差积的定义，有

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

角动量是一个矢量。根据上式，角动量的三个分量分别为

$$M_x = yp_z - zp_y, \quad M_y = zp_x - xp_z, \quad M_z = xp_y - yp_x$$

角动量的平方是一个标量，为角动量与自身的点积

$$M^2 = \vec{M} \cdot \vec{M} = (\vec{i}M_x + \vec{j}M_y + \vec{k}M_z) \cdot (\vec{i}M_x + \vec{j}M_y + \vec{k}M_z) = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$$

**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

$$\hat{M}_x = \frac{\hbar}{i}(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}), \quad \hat{M}_y = \frac{\hbar}{i}(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}), \quad \hat{M}_z = \frac{\hbar}{i}(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})$$

角动量平方的算符为

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$$

**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

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

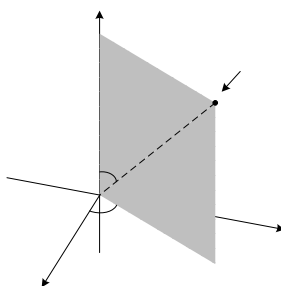
$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0$$

根据 1.5 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  $(r, \theta, \phi)$  和笛卡儿坐标  $(x, y, z)$  之间的关系如下图所示



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

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

### 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)

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad 0 < r < \infty, 0 < \theta < \pi, 0 < \phi < 2\pi$$

归一化条件为:

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

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

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

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

$$\hat{M}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

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

## 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  $\theta, \phi$ ，它们的共同本征函数应该只是  $\theta$  和  $\phi$  的函数。

**本征方程：**

$$\hat{M}_z Y(\theta, \phi) = bY(\theta, \phi), \quad \hat{M}^2 Y(\theta, \phi) = cY(\theta, \phi)$$

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  $\theta$  因子和一个  $\phi$  因子的乘积

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad *$$

$\Theta(\theta)$  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

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} Y(\theta, \phi) = bY(\theta, \phi)$$

将\*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

$$\frac{d\Phi(\phi)}{\Phi(\phi)} = \frac{ib}{\hbar} d\phi \Rightarrow \Phi(\phi) = Ae^{\frac{ib\phi}{\hbar}}$$

边界条件是：为了保证 $\Phi(\phi)$ 单值， $\phi$ 改变 $2\pi$ 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 $2\pi$ 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

$$b = m\hbar \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad m \text{ 称为磁量子数}$$

再利用归一化条件确定常数 $A$ ，

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

得到 $\Phi(\phi)$ 的函数形式为

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

$\Phi$ 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

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_{m'} d\phi = \delta_{mm'}$$

$\Theta(\theta)$ 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

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

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

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

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

$$\Theta(\theta) = (\sin\theta)^{|m|} \sum_{i=0}^{\infty} a_i \cos^i\theta$$

级数中的系数满足如下的两项递推关系式

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

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。

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

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。

根据上式，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

$$c = l(l+1)\hbar^2$$

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

$$\Theta_{lm}(\theta) = (\sin\theta)^{|m|} \sum_{\substack{i=0,2,\dots \\ \text{或 } i=1,3,\dots}}^{l-|m|} a_i \cos^i \theta \quad , \quad \text{其中系数满足 } a_{i+2} = \left[ \frac{(i+|m|)(i+|m|+1) - l(l+1)}{(i+1)(i+2)} \right] a_i$$

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。 $\Theta$  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

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

其中  $P_l^{|m|}(\cos\theta)$  为勒让德多项式，

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

$\Theta_{lm}(\phi)$  也是正交归一化的

$$\int_0^\pi \Theta_{lm} \Theta_{l'm'} d\phi = \delta_{ll'} \cdot \delta_{mm'}$$

两个  $\Theta$  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

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

$Y_l^m(\theta, \phi)$  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

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_l^{m*} Y_{l'}^{m'} \sin\theta d\theta d\phi = \int_0^\pi \Theta_{lm}^* \Theta_{l'm'} \sin\theta d\theta \cdot \int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_{m'} d\phi$$

$$= \delta_{ll'} \cdot \delta_{mm'}$$

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】

### §1-7 类氢原子

几个物理量的矢量表示:

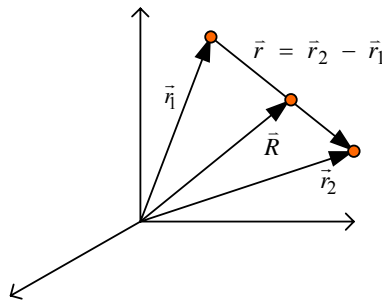
位置:  $\vec{r} = \vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z$   $r = |\vec{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

速度:  $\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{i} \frac{dx}{dt} + \vec{j} \frac{dy}{dt} + \vec{k} \frac{dz}{dt} = \vec{i}v_x + \vec{j}v_y + \vec{k}v_z$ ,  $v = |\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$

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

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

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

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

如果将上式中的 $\vec{r}_1$ 、 $\vec{r}_2$ 用 $\vec{r}$ 、 $\vec{R}$ 表示,有

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

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。

在上式中，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去）。这样，可以去掉第一项，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

$$E = \frac{p_\mu^2}{2\mu} + V(\vec{r}) \quad *$$

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

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

上面的表达式中， $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  是约化质量。\*式可理解为：假想有一个质量为 $\mu$ 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：**

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{M}^2$$

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 $\mu$ 的假想粒子在势场 $V$ 中运动，如果势场是中心场，综合上两式，两粒子做相对运动的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{M}^2 + V(r)$$

### 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

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

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

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

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

**径向方程：**

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

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

第一个方程称为径向方程，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  $Y_l^m(\theta, \phi)$ ，径向因子  $R(r)$  满足径向方程。

### 3. 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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{由于 } m_e \ll m_N, \quad \mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \approx m_e = m$$

往往也将哈密顿算符表示为

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

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 $\mu$ , 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

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

### 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 $\Theta$ 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

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \cdot \frac{Z^2}{2n^2} = -R \frac{Z^2}{n^2}$$

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

$$n \geq l+1 \quad \text{或} \quad l \leq n-1$$

#### ② 径向因子的表达式

$R(r)$  的级数形式的解为  $R_{nl}(r) = r^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} \sum_{i=0}^{n-l-1} b_i r^i$ , 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

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

$R_{nl}(r)$  满足正交归一化条件, 其正交归一性可表示如下

$$\int_0^\infty R_{nl}^* R_{n'l'} r^2 dr = \delta_{nn'} \cdot \delta_{ll'}$$

### ③ 束缚态的定态波函数

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\varphi}$$

### 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。

## 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

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2l+1 = n^2$$

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

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

$$\int \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} d\tau = \int_0^\infty R_{nl}^* R_{n'l'} r^2 dr \cdot \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_l^m Y_{l'}^{m'} \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{nn'} \cdot \delta_{ll'} \cdot \delta_{mm'}$$

### 波函数的物理意义

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

$$|\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 d\tau = |R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

根据上式，在  $r_1 \rightarrow r_2, \theta_1 \rightarrow \theta_2, \phi_1 \rightarrow \phi_2$  的空间范围内找到电子的几率为

$$\int_{r_1}^{r_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{\phi_1}^{\phi_2} |R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

### 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

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = R_{nl}^2(r) r^2 dr \cdot \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = R_{nl}^2(r) r^2 dr$$

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

$$D(r) = R_{nl}^2(r)r^2$$

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

$$D(r) = 4\pi^2 r^2 \psi_{ns}^2(r)^2$$

### 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

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 d\Omega$$

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  $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$ , 角度分布函数可看作是在  $(\theta, \varphi)$  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)  $\psi_{nlm} = R_{nl}\Theta_{lm}\Phi_m$ , 其中  $R_{nl}, \Theta_{lm}$  均为实函数, 但是  $\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}$  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,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{nl|m|} + \psi_{nl-|m|}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i|m|\phi} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i|m|\phi}\right) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta) \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos(|m|\phi) \\ \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{nl|m|} - \psi_{nl-|m|}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i|m|\phi} - \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i|m|\phi}\right) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta) \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin(|m|\phi) \end{aligned}$$

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。

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。

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  $\Phi$  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( $\theta$ 节面和 $\varphi$ 节面)。

① 径向节面 **【 $R_{nl}(r)=0$  的节面】：**

根据径向因子的级数表达式

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

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

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

除去原点和无穷远，有  $n-l-1$  个  $r$  值使得  $R_{nl}=0$ ，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 **【 $\Theta_{nl}(\theta)\Phi(\phi)=0$  的节面】**

1)  $\phi$ 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  $\phi$  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  $\pi$  的  $\phi$  值构成了一个平面, 所以  $\phi$  节面数为  $|m|$  个, 形状为垂直于  $xy$  平面的平面。

2)  $\theta$ 节面 **【 $\Theta_{nl}(\theta)=0$ 】**

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

$\theta$ 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  $\theta$ 节面, 形状是以  $z$  轴为轴心、半顶角为  $\theta$  的圆锥面(因为对于  $\theta$ 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  $(n-l-1)+l=n-1$

## 6. 波函数的特征及物理意义

波函数 ( $\psi$ , 原子轨道) 和电子云 ( $\psi^2$  在空间的分布) 是三维空间坐标的函数, 将它们用图形表示出来, 使抽象的数学表达式成为具体的图象, 对于了解原子的结构和性质, 了解原子化合为分子的过程都具有重要的意义。

1)  $\psi-r, \psi^2-r$

这两种图形一般只用来表示 S 态的分布, 因为 S 态的波函数只与  $r$  有关, 而与  $\theta, \phi$  无关。  $\psi_{ns}$  这一特点使它分布具有球体对称性, 即离核为  $r$  的球面上各点波函数  $\psi$  的数值相同, 几率密度  $\psi^2$  的数值也相同。

$$\psi_{1s} = \left( \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4} \left( \frac{Z^3}{2\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

2) 径向函数  $R_{n,l}(r)$  (参见书P82图1-7.6) 极值处;节点数

$\int_a^b R_{n,l}^2(r) r^2 dr$  的物理意义是在电子处于由  $n,l$  确定的状态时, 不问电子在那一个方向上, 在距核  $a$  到  $b$  的球壳内电子出现的几率。  $R_{n,l}^2(r) r^2$  被称为径向分布函数

3) 角度函数  $Y_l^m(\theta, \phi)$  (参见书P86图1-7.7, P88图1-7.8) 极值方向;节面

$\int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{\phi_1}^{\phi_2} |Y_l^m|^2 \sin\theta d\theta d\phi$  的物理意义是在电子处于由  $l,m$  确定的状态时, 不问电子出现在距核多远处, 在  $\theta_1$  到  $\theta_2$  和  $\phi_1$  到  $\phi_2$  确定的方向角内电子出现的几率。

4) 波函数  $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$  (应结合上述的讨论)

$\int_{r_1}^{r_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{\phi_1}^{\phi_2} |\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$  的物理意义是在电子处于由  $n,l,m$  确定的状态时, 在由  $r_1$  到  $r_2$ ,  $\theta_1$  到  $\theta_2$ ,  $\phi_1$  到  $\phi_2$  确定的空间范围内电子出现的几率。

## §1-8 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  $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ 。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

$$\hat{H}_1\psi_1(q_1) = E_1\psi_1(q_1), \quad \hat{H}_2\psi_2(q_2) = E_2\psi_2(q_2)$$

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 $\psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1) \cdot \psi_2(q_2)$ 证明如下，

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

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 $E = E_1 + E_2$ 。

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

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

下标 $\alpha$ 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 $T_\alpha$ ，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

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

$\nabla_i^2$  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

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

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

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

$\hat{H}_i$  为单电子哈密顿算符  $\hat{H}_i$  之和。

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

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，

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

总能量是单电子能量之和，

$$E = \sum_{i=1}^N E_i$$

### 中心场近似：

在 1-8 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

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

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

$$\psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) = h_i(r_i) Y_l^{m_i}(\theta_i, \phi_i) = h_i(r_i) \Theta_{l, m_i}(\theta_i) \Phi_{m_i}(\phi_i)$$

其中  $h_i(r_i)$  为径向因子，它满足如下的径向方程

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

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。

### 3. 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  $U_i(r_i) = \frac{\sigma_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$ , 其中  $\sigma_i$  是一个常数。由此可写出势能函数

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

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,  $\sigma_i$  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

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

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  $\sigma_{ji}$  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

$$\sigma_i = \sum_{j \neq i}^N \sigma_{ji}$$

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:

从波函数的径向分布图, 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

### §1-9 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  $\vec{M}$  具有相似的性质，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

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

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

其中的本征函数  $\eta$  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  $\pi$  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  $M_s = s(s+1)\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ ，自旋角动量  $z$  分量为  $M_{sz} = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2}\hbar$ 。

**自旋磁矩的大小和  $z$  分量：**

虽然可以猜想，电子的自旋磁矩  $\vec{\mu}_s$  和轨道磁矩的形式类似，等于  $-e/(2m_e c)$  乘以自旋角动量  $\vec{M}_s$ ，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  $\vec{\mu}_s = -g_e \frac{e}{2m_e c} \vec{M}_s$ 。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

$$\mu_s = |\vec{\mu}_s| = g_e \frac{e}{2m_e c} M_s = g_e \frac{e}{2m_e c} \cdot \sqrt{s(s+1)}\hbar = g_e \cdot \sqrt{s(s+1)}\mu_B = \sqrt{3}\mu_B$$

自旋磁矩  $z$  分量为

$$\mu_{sz} = -g_e \frac{e}{2m_e c} M_{sz} = -g_e \frac{e}{2m_e c} \cdot m_s \hbar = -g_e \cdot m_s \mu_B = \mp \mu_B$$

### 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  $\alpha, \beta$ ，

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

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

$$\hat{M}^2\alpha = \frac{3}{4}\hbar\alpha \quad \hat{M}^2\beta = \frac{3}{4}\hbar\beta$$

### 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

$$\alpha = \alpha(m_s) \quad \beta = \beta(m_s)$$

对变量  $m_s$  的不同取值，自旋波函数的数值为：

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

### 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：

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

正交性：

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

## 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  $\alpha, \beta$  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 $\psi_{1s}$ ， $2p_0(2p_z)$ 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： $2p_x, 2p_y, 2p_z$ ，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。

## §1-10 和泡利原理和行列式波函数

### 1. 全同粒子不可分别性

**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 $\hat{P}_i$ 为交换函数 $f$ 中的第 $i$

和  $j$  个变量,

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

$q_i$  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,

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

所以, 根据算符等价性的定义, 有  $\hat{P}_{ij}^2 = \hat{1}$ 。现在求  $\hat{P}_{ij}$  的本征函数  $f$  和本征值  $k$ , 本征

方程为  $\hat{P}_{ij} f(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = k f(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n)$ 。用置换算符作用于上式两端, 得到

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

根据上式,  $k^2=1$ , 所以本征值  $k=\pm 1$ 。

于是,  $\hat{P}_{ij}$  的本征方程为

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

$k=1$  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  $\psi = \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n)$ 。  $q_i$  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,  $\psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n) = c \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n)$ 。将上式的左端用置换算符表示, 则

$\hat{P}_{ij} \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = c \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n)$ 。  $\hat{P}_{ij}$  表示交换  $i$  和  $j$  的位置, 上式说明波函数  $\psi$  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  $c=\pm 1$ 。

$$\hat{P}_{ij} \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = \pm \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n)$$

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， $\psi = \psi_1(1)\eta_1(1) \cdot \psi_2(2)\eta_2(2) \dots \psi_N(N)\eta_N(N)$ 。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  $\psi_1$  轨道上，第二个电子在  $\psi_2$  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

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

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。

【解】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  $\beta$ ，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  $\alpha$ ；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

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

$$D_5 = |2s2p_{-1}| \quad D_6 = |\overline{2s2p_{-1}}| \quad D_7 = |\overline{2s2p_{+1}}|$$

$$D_8 = |\overline{2s2p_{+1}}| \quad D_9 = |\overline{2s2p_0}| \quad D_{10} = |\overline{2s2p_0}|$$

$$D_{11} = |\overline{2s2p_{-1}}| \quad D_{12} = |\overline{2s2p_{-1}}|$$

**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  $\Phi$  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。

## 1-10 原子整体的状态与原子光谱项

描述原子中个别电子的运动状态用  $n$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $m_s$  这四个量子数。原子整体的状态, 取决于核外所有电子的轨道和自旋状态。然而由于原子中各电子间存在着相当复杂的作用, 所以原子状态又不是所有电子运动状态的简单加和。

例: 碳原子基态电子层结构  $1s^2 2s^2 2p^2$  原子的组态 (Configuration)

$1s^2 2s^2$  构成了闭壳层,  $2p$  轨道上的两个电子, 共有六种可能性  $m=0, \pm 1, m_s = \pm 1/2$ ,

$\therefore p^2$  组态的微观状态数可能有  $C_6^2 = 6 \cdot 5 / 2 = 15$  种之多。

微观状态原子能量、角动量等物理量以及其中电子间静电相互作用, 轨道及自旋相互作用, 以及在外磁场存在下原子所表现的性质等, 原子光谱从实验上研究了这些问题。

### 1. 原子的量子数与角动量的耦合

**角动量守恒原理:** 在没有外界的影响下, 一个微粒的运动或包含若干微粒运动的体系, 其总角动量是保持不变的。

原子内只有一个电子时, 虽可粗略地认为它的轨道角动量和自旋角动量彼此独立, 又都保持不变。但严格说, 这两个运动产生的磁矩间会有磁的相互作用, 不过它们的总角动量却始终保持恒定。

多电子原子体系, 由于静电作用, 各电子的轨道运动势必发生相互影响, 因而个别电子角动量就不确定, 但所有电子的轨道运动总角动量保持不变。同样个别电子的自旋角动量也不确定。但总有一个总的确定的自旋角动量。这两个运动的总角动量也会进一步发生组合, 成为一个恒定的总角动量, 且在某一方向上有恒定的分量。

## 2. 角动量耦合

由几个角动量相互作用得到一个总的、确定的角动量的组合方式，称为角动量的耦合。

L-S 耦合：先将各电子的轨道角动量或自旋角动量分别组合起来，得到  $\vec{L}$  和  $\vec{S}$ ，然后再进一步组合成  $\vec{J}$ 。

j-j 耦合：将每个电子的轨道角动量  $\vec{l}$  和自旋角动量  $\vec{s}$  先组合，形成总角动量  $\vec{j}$ ，各电子的总角动量再组合起来，求得原子的总角动量  $\vec{J}$ 。

我们只讨论 L-S 耦合。

### ① 轨道运动——轨道角动量

每个电子  $|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$  ( $|\vec{M}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ )

把各电子的轨道角动量加起来得到原子的总轨道角动量  $\vec{L}$ 。

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar, L: \text{原子的总轨道角动量量子数}$$

$L=l_1+l_2, l_1+l_2-1, \dots, |l_1-l_2|$  由量子力学得到。

例  $2p^2$  组态  $l_1=l_2=1, L=2, 1, 0$

电子的轨道角动量在 Z 方向的分量  $L_z = M_L \hbar$

$M_L$  取值  $\Sigma m = L, L-1, \dots, 0, \dots, -L+1, -L$  (共  $2L+1$ ) 个

$M_L$  称为总轨道磁量子数

例  $2p^2, l=1, m=1, 0, -1, L=2, M_L=2, 1, 0, -1, -2$

### ② 自旋角动量

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar, S: \text{总自旋量子数}$$

$S=s_1+s_2, s_1+s_2-1, \dots, |s_1-s_2|$

总自旋量子数在 z 方向的分量  $S_z = M_S \hbar, M_S$ : 总自旋磁量子数

$M_S$  取值  $= \Sigma m_s = S, S-1, \dots, 0, \dots, -S+1, -S$  (共  $2S+1$ ) 个

S 的取值由满足保里原理要求的  $M_S = \Sigma m_s$  的可能取值来判断

例  $1s^2$ , 按 s 轨道上电子的自旋量子数,  $s_1=s_2=1/2$

$S=1, 0$

当 S 取 1 时,  $M_S$  可取 1, 0, -1。但实际上 S 不可能为 1。

∴ 两个电子在同一个 1S 轨道上, 自旋必相反, 即  $m_{s1}=1/2, m_{s2}=-1/2$

∴  $M_S$  的取值只能为 0, S 只能取 0。

### ③ L-S 耦合

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad |\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

J: 总角动量量子数

J 取值:  $L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$

$$J_z = M_J \hbar$$

$M_J$ 取值:  $J, J-1, \dots, -J+1, -J$

总角动量在  $z$  方向的分量共有  $(2J+1)$  个不同的数值, 用它可以表示在外磁场作用下能级的分裂。

参见课本 P121 表

## 2. 原子光谱项

$l=0, 1, 2, 3, \dots$  个别电子的角动量量子数

$s, p, d, f, \dots$

$L=0, 1, 2, 3, \dots$  原子的总轨道角动量量子数

$S, P, D, F, \dots$

对于一种确定的电子组态 (如  $2P^2$  组态) 可以有几种不同的  $S, L, J$  状态, 这些状态的自旋、轨道和总角动量不同, 就包含着不同的电子间相互作用状况, 因而能量有所不同。

根据原子光谱的实验数据及量子力学理论可以得出结论: 对原子的同一组态而言,  $L$  和  $S$  都相同, 而  $M_L$  和  $M_S$  不都相同的诸状态, 若不计轨道相互作用, 且在没有外界磁场作用下, 都具有完全相同的能量。因此, 就把同一组态中, 由同一个  $L$  和同一个  $S$  的构成的诸状态合称为一个光谱项, 每一个光谱项相当于一个能级。

$^{2S+1}L$  原子光谱项的符号

$2S+1$  自旋多重度

对  $S=1$  的状态,  $S_z$  总有三种可能取值  $\hbar, 0, -\hbar$  故称之为三重态或多重度为 3。

对  $S=0$ , 的状态  $S_z = 0$  称之为单重态或多重度为 1

$L=2, S=1/2$  的光谱项  $^2D$ 。

其次, 由于轨道和自旋的相互作用, 不同的  $J$  对应的能级会有微小的区别, 因此又将  $J$  的数值记在  $L$  的右下角  $^{2S+1}L_J$ 。

例  $L=1, S=1, J=2, 1, 0$

$^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$

最后, 对于给定的  $J$  来说, 又可沿磁场方向 ( $z$  方向) 有  $(2J+1)$  个不同取向 (既  $M_J$  的取值有  $2J+1$  个)。所以当外磁场存在时, 原属同一光谱支项又可发生分裂, 得到  $2J+1$  个状态能级。

举例: (1)、H 原子基组态  $(1S)^1$  因为  $L=0, S=1/2, J=1/2$

光谱项为  $^2S$ , 光谱支项  $^2S_{1/2}$ 。

(2) He 原子基组态  $(1S)^2, l_1=l_2=0$ , 因为  $L=0, S=0$  ( $S=1$  省去, 根据保里原理要求,

$M_{S1}=1/2, M_{S2}=-1/2$  所以  $M_S = \sum M_S = 0$

所以  $S=0, L=0, J=0$ 。所以光谱项  $^1S$  光谱支项  $^1S_0$ 。

结论 (a) 凡是充满壳层  $S^2, P^6, d^{10}, f^{14}$  等的总轨道角动量和自旋角动量均为 0。

$M_L = \sum m = 0$ , 所以  $L=0$ , 所以  $L=0$

$M_s = \sum m_s = 0$  所以  $S=0$ , 所以  $S=0$

(b) 周期表 II A 族原子的基组态  $nS^2$  外层电子结构, 故其对应的光谱项和光谱支项均与 He 原子相同。

(c) 因为闭壳层的角动量为 0, 故  $P^2$  组态的总角动量是和  $P^4$  组态的总角动量就相互抵消, 也就是说, 它们大小相等, 方向相反。

$\therefore p^2$  和  $p^4$  的光谱项相同, 为  $^1S, ^1D, ^3P$ 。

同理, 知道了  $p^1$  组态的光谱项为  $^2P$ , 就知道了  $p^5$  组态的光谱项也为  $^2P$ 。

(3) 硼原子  $1s^2 2s^2 2p^1$   $S=1/2, L=1,$

光谱项为  $^2P$ , 光谱支项为  $^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$

(4) 氟原子  $1s^2 2s^2 2p^5$   $\sum m_s=1/2, S=1/2, L=1$

光谱项为  $^2P$ , 光谱支项为  $^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$

(5) 碳原子  $1s^2 2s^2 2p^2$

$p^2$  同类电子, 推求比较复杂。

$l_1=1, l_2=1$   $L=2, 1, 0$   $S=1, 0$

取  $L+S$ =偶数,  $\therefore$  光谱项为  $^1D, ^3P, ^1S$

光谱支项为  $^1D_2, ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1S_0$

(6)  $2p^1 3p^1$

$l_1=1, l_2=1$   $L=2, 1, 0$   $S=1, 0$

光谱项为  $^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$

(7)  $p^1 d^1$   $l_1=1, l_2=2$   $L=3, 2, 1$   $S=1, 0$

光谱项为  $^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P$

### 3. 原子光谱项对应能级的相对大小

洪特总结了大量的光谱数据, 归纳出几条:

- (1) 具有最大多重度, 即  $S$  值最大的谱项的能量最低, 也最稳定。
- (2) 若不止一个谱项具有最大的多重度, 则以有最大的  $L$  值的谱项的能级最低。
- (3) 对于一定的  $S$  和  $L$  值时, 在开壳层半满之前, 如  $p^2, d^4$ ,  $J$  越小的光谱支项所对应的能级越低; 反之,  $J$  越大者越稳定。