



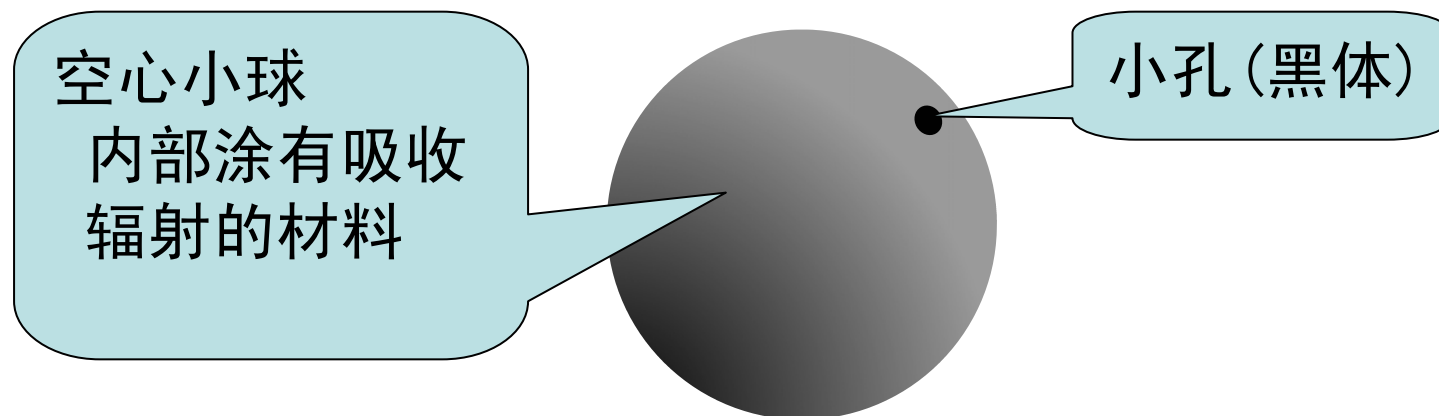
第一章 量子力学基础和原子结构

§ 1-1 量子力学建立的实验和理论背景



1. 黑体辐射问题和普朗克的量子假说

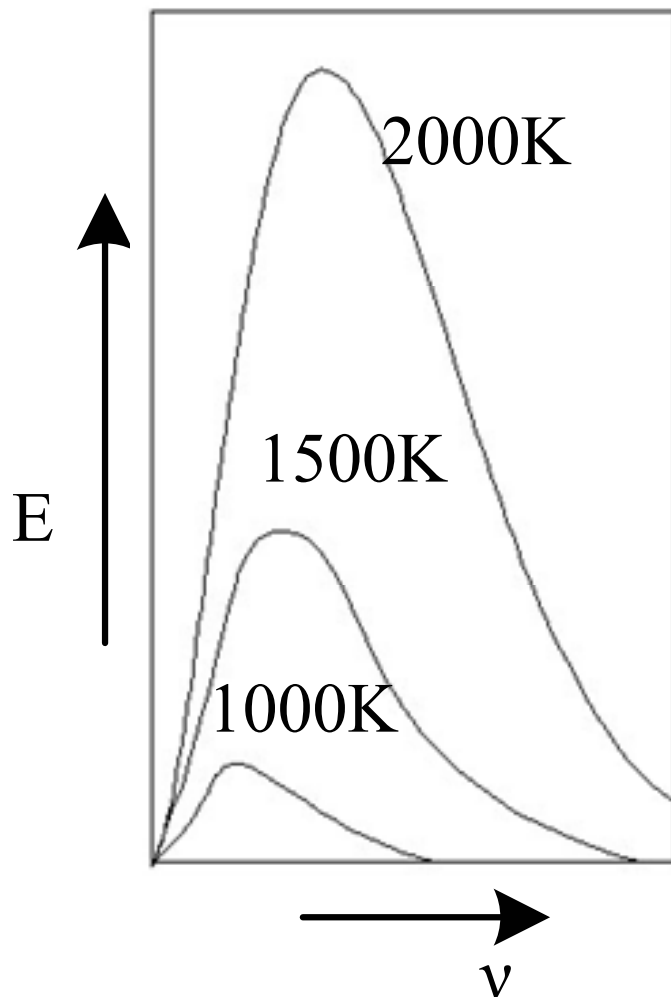
黑体：可以吸收全部外来辐射的物体



黑体辐射：受热时，空腔壁会发出辐射，极小部分通过小孔逸出。



在不同温度下黑体辐射的能量分布曲线



$E\nu$: 黑体辐射的能量密度

$E\nu d\nu$: 黑体在单位时间、单位表面上所辐射的能量在频率范围 $[\nu, \nu+d\nu]$ 内的大小

随着温度的增加， $E\nu$ 的极值向高频移动。



经典物理无法解释黑体辐射能量分布的实验曲线

粒子角度
(经典热力学)



维恩公式



只适用于高频范围

波动角度
(由经典电动力学和统计物理理论)



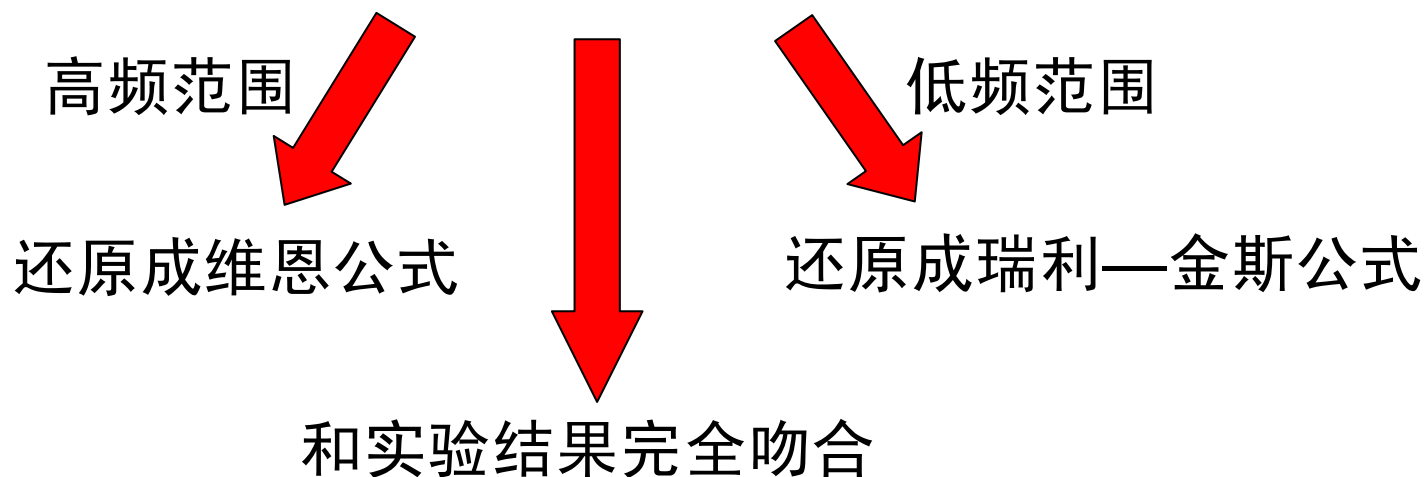
瑞利--金斯公式



只适用于低频范围



普朗克的经验公式



✪从经典物理出发，无法推导出普朗克的经验公式，除非假定，能量的吸收或发射不是一个连续的过程。



当时，我已经为辐射和物质的问题而奋斗了6年，但一无所获。但我知道，这个问题对于整个物理学至关重要，我也已经找到了确定能量分布的那个公式。所以，不论付出什么代价，我必须找到它在理论上的解释。而我非常清楚，**经典物理学是无法解决这个问题的。**

.....

经过一生中最紧张的几个礼拜的工作，我终于看见了黎明的曙光。一个完全意想不到的景象在我面前呈现出来。

.....

要使新方程成立，**必须假设能量在发射和吸收的时候，不是连续不断，而是分成一份一份的。**

—— 普朗克



普朗克的量子假说

黑体内分子、原子做简谐振动(谐振子)，频率各不相同



货币体系包含各种不同的货币

频率为 ν_0 的谐振子，其能量具有最小单位 ε_0



人民币的最小单位是1分钱

该谐振子的能量 E 只能是 ε_0 的整数倍



人民币现金的数量只能是1分钱的整数倍，不可能有1.5分钱现金

$$E=n\varepsilon_0 \quad n=1, 2, 3\dots$$

能量的吸收和发射以量子的整数倍一份一份的进行，而不是连续变化



现金支付人民币也必须是1分钱的整数倍

$$\begin{aligned}\Delta E &= |E_1 - E_2| = |n_1\varepsilon_0 - n_2\varepsilon_0| \\ &= |n_1 - n_2|\varepsilon_0\end{aligned}$$



在普朗克的量子假说中：

能量的最小单位 ε_0 \longleftrightarrow 能量子，或量子



和谐振子的振动频率 ν_0 之间的关系： $\varepsilon_0 = h\nu_0$

普朗克常数， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

量子化：物理量的不连续变化

- ★ 量子化的概念和经典物理冲突
经典物理认为一切自然的过程都是连续不断的



2. 光电效应和爱因斯坦的光量子论

光电效应的发现

赫兹的电磁波实验: 紫外线照在接收器上, 更容易放电产生电火花, 照射在负电极上时效果最为明显。

光电效应

光照在金属表面上, 金属发射出电子的现象。

光电子

从光获得足够的能量而逸出金属表面的电子

光电流

由光电子组成的电流



光电效应的实验事实与经典电磁理论之间的冲突

(1) 对于特定的金属，电子是否逸出，决定于光的频率，与光的强度无关。

钾、钠、锌、铝：

在可见光下即可产生光电效应

锡、铜、铁：

紫外光才能产生光电效应



光是波动，能量由波的强度决定，为什么强烈的红光无法使金属铜中的电子逸出？



光电效应的实验事实与经典电磁理论之间的冲突

- (2) 只要入射光频率大于某个特定值 ν_0 (临阈频率), 一经照射, 电子立即逸出, 没有时间上的延迟。



电子吸收能量应该是一个连续积累的过程, 为什么电子逸出没有时间上的延迟?



光电效应的实验事实与经典电磁理论之间的冲突

(3) 逸出电子的动能随光的频率而增加，与光的强度无关。

对于锌，紫外线照射下，光电子的动能比用紫光照射要大。



光强越大，光的能量越高，为什么增加紫光的强度不能增加光电子的动能？



光电效应的实验事实与经典电磁理论之间的冲突

(4) 光的强度越大，逸出电子的数量增多，光电子数与频率无关。



频率越高，振动就越频繁，应该使更多的电子逸出，为什么与光的频率无关？



光量子论的提出

“在我看来，如果假定光的能量在空间的分布是不连续的，就可以更好地理解黑体辐射、光致发光、紫外线产生阴极射线（即光电效应），以及其他有关光的产生和转化的现象的各种观测结果。根据这一假设，从点光源发射出来的光束的能量在传播中将不是连续分布在越来越大的空间之中，而是由一个数目有限的局限于空间各点的能量子所组成。这些能量子是不可分割的，只能整个地被吸收或产生。”

—爱因斯坦：《关于光的产生和转化的一个试探性观点》



光量子论的提出

光的能量一份一份地集中在一起，每一份为一个**能量子**（后称**光子**）

$$\text{能量子的能量} = h\nu$$

光的频率

光强取决于能量子的密度

电子整份吸收一个能量子

★ 频率 ν 低 \Rightarrow 能量低 \Rightarrow 每个能量子都无法激发电子（无累积性）

★ 频率 ν 高 \Rightarrow 能量高 \Rightarrow 能量子被整份吸收 \Rightarrow 电子立即逸出

★ 光强大 \Rightarrow 能量子数目多 \Rightarrow 光电子数目多



爱因斯坦的光量子论

- ① 光的能量在空间是不连续的，最小的能量单位 ε_0 称为光子。

光子的能量 $\varepsilon_0 = h\nu$

- ② 光是以光速 c 运动的光子流，光的强度正比于光子的密度。



爱因斯坦的光量子论

③ 光子具有运动质量 m 。

相对论总能量

$$\text{质能方程: } E = mc^2 \quad \rightarrow \quad m = \frac{E}{c^2}$$

光子没有静质量 m_0 (速度 $v=0$ 时的质量)。

$$\text{质速关系式: } m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

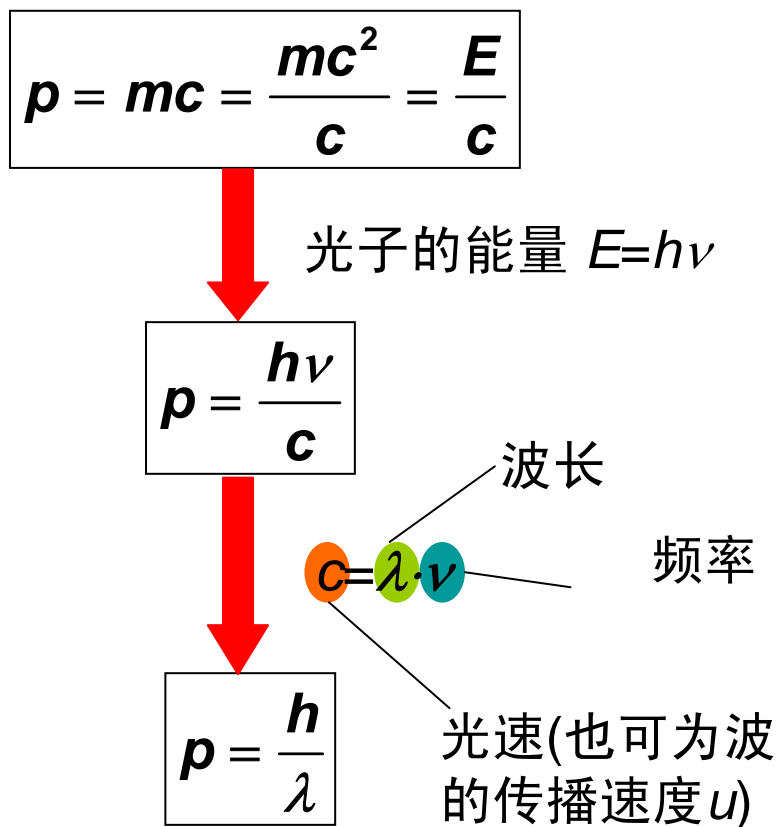
$$E = mc^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} = \frac{m_0 c^2}{0}$$

静质量 m_0 必须为 0



爱因斯坦的光量子论

④ 光子具有动量 p 。





爱因斯坦的光量子论

- ⑤ 光子和电子碰撞，光子消失，并把能量 $h\nu$ 转移给电子。

$$h\nu = W_0 + T$$

光电子的动能 $T = \frac{1}{2}mv^2$

逸出功 W_0 : 克服金属束缚力做功

$$W_0 = h\nu_0$$

临阈频率

★ 频率 $\nu = \nu_0 \Rightarrow$ 电子刚刚能逸出 $\Rightarrow T=0 \Rightarrow h\nu_0 = W_0 + 0$



3. 氢原子光谱和玻尔的原子理论

早期的原子模型

古希腊时代

原子不可分割。

1897年

J. J. 汤姆逊发现电子
提出“葡萄干布丁”模型

1910年

卢瑟福的 α 粒子散射实验：用 α 粒子金属箔，粒子基本上穿过金属箔，少数发生大的偏转，甚至反向折回。



1911年

卢瑟福发表 “行星”原子模型：带负电的电子则沿着特定的轨道绕着原子核运行。

行星模型的困难：

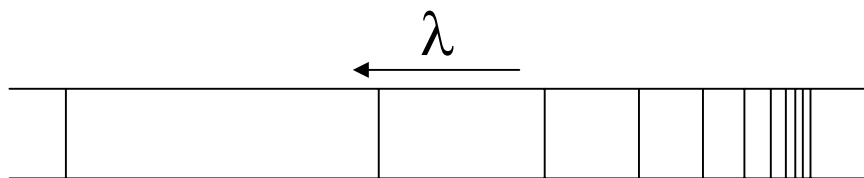
原子坍塌 — 按照经典电磁理论，带负电的电子绕着带正电的原子核运转，将以电磁波的形式辐射能量，电子逐渐失去能量。



原子光谱: 原子被激发时产生特定波长的光线, 产生分立的谱线



连续的可见光谱



分立的氢原子光谱



巴尔末的经验公式:

氢原子光谱可见光区中的14条谱线的规律

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n_1 = 3, 4, 5, \dots$$

波数

里德堡常数 $\tilde{R}_H = 1.096776 \times 10^7 \text{m}^{-1}$

巴尔末的推广形式:

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



n 只能是正整数，这是一种量子化的表述。

原子内部只能释放特定量的能量，说明电子只能在特定的“势能位置”之间转换。也就是说，电子只能在某些“确定的”轨道运行。



玻尔的原子理论

3个假设条件

①

原子只能稳定存在于一系列具有确定能量值的状态，这些状态称为定态。（能量最低的叫基态，其它叫激发态）

各定态的能量构成从低到高的一系列能级。



玻尔的原子理论

②

原子吸收或发射辐射，必须在两个定态之间以跃迁的方式进行。

$$h\nu = |E_2 - E_1| = \Delta E$$

两个定态的能量差



玻尔的原子理论

③

电子的轨道角动量的大小满足量子化条件

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

轨道角动量



玻尔的原子理论

从上述条件出发，可从经典力学得到电子运动的轨道半径

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot n^2 = a_0 n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

真空电容率

电子质量

电子电量

玻尔半径：最小轨道半径

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



玻尔的原子理论

氢原子的能级

$$E = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -R \cdot \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$R = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} = 13.6\text{eV}$$



玻尔的原子理论

电子在定态之间跃迁时，放出或吸收的辐射，其频率满足

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



玻尔的原子理论

和巴尔末公式比较，可以得到里德堡常数的理论值

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



玻尔理论的成功之处以及缺陷

- ★ 解释了原子光谱谱线为何是分立的。
- ★ 预言了新的谱线并得到证实。
- ★ “半经典半量子”的旧量子论：基于牛顿力学，量子化条件是强加的。
- ★ 玻尔理论只适用于单电子原子，而且不能说明化学键



第一章 量子力学基础和原子结构

§ 1-2 物质波



导言 琴弦振动中的量子化现象

经典波的叠加原理

几列波相遇时：

- ★ 在相遇处，各点的振动等于各列波在该点引起的分振动之和

质点的总位移 各列波引起的位移

$$y(x, t) = y_1(x, t) + y_2(x, t) + \dots$$

质点的位置 时间

- ★ 通过重叠区域分开后，各列波保持各自的特性不变，继续前进



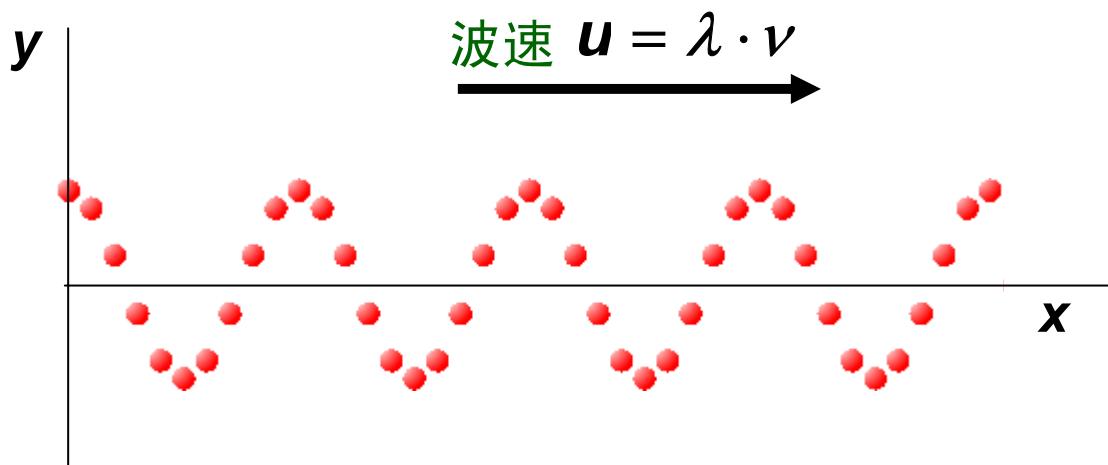
平面简谐波 (正弦波或余弦波)

$$y(x, t) = A \cos\left[2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right) + \phi\right]$$

或 $y(x, t) = A \sin\left[2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right) + \phi\right]$

振幅 频率 波长

x处, 质点振动的位相





驻波

★ 两列波：

振幅、频率和波长**相同**

传播方向**相反**

$$y_2 = A \cos\left[2\pi\left(vt + \frac{x}{\lambda}\right) + \phi_2\right]$$

改用“+”，表示传播方向相反

★ 叠加，产生驻波：

$$y_1 + y_2 = 2A \cos\left(2\pi \frac{x}{\lambda} + \frac{\phi_1 - \phi_2}{2}\right) \cos\left(2\pi vt + \frac{\phi_1 + \phi_2}{2}\right)$$

仅与x有关，其绝对值表示x处质点的振幅



驻波的波形： 停驻不前





小提琴琴弦的振动

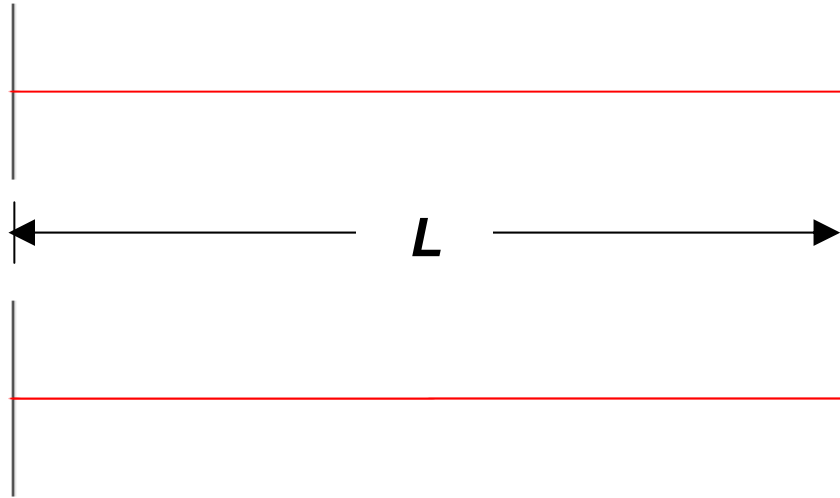
★ 琴弦的振动是驻波

$$y = 2A \cos\left(2\pi \frac{x}{\lambda} + \frac{\phi_1 - \phi_2}{2}\right) \cos\left(2\pi \nu t + \frac{\phi_1 + \phi_2}{2}\right)$$

★ 琴弦两端固定，即两端的振幅为零



小提琴琴弦的振动



基波:

$$\lambda = \frac{2L}{1} \quad \nu = \frac{u}{2L} \cdot 1$$

第一谐波:

$$\lambda = \frac{2L}{2} \quad \nu = \frac{u}{2L} \cdot 2$$

第二谐波:

$$\lambda = \frac{2L}{3} \quad \nu = \frac{u}{2L} \cdot 3$$

第三谐波:

波长或频率是量子化的



小提琴琴弦的振动



什么原因导致琴弦振动的波长或频率发生量子化

- 左端 ($x=0$) 固定

$$\left| 2A \cos\left(2\pi \frac{0}{\lambda} + \frac{\phi_1 - \phi_2}{2}\right) \right| = 0 \Rightarrow \phi_1 - \phi_2 = \pi$$

- 右端 ($x=L$) 固定

$$\left| 2A \cos\left(2\pi \frac{L}{\lambda} + \frac{\phi_1 - \phi_2}{2}\right) \right| = 0 \Rightarrow \left| 2A \cos\left(2\pi \frac{L}{\lambda} + \frac{\pi}{2}\right) \right| = 0$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{2L}{n} \quad n=1,2,3\dots \quad \text{波长是量子化的}$$

$$\Rightarrow \nu = \frac{u}{\lambda} = \frac{u}{2L} n \quad n=1,2,3\dots \quad \text{频率是量子化的}$$



小提琴琴弦的振动



导致频率、波长发生量子化的原因(量子化条件):

琴弦两端必须固定不动



有限空间内, 驻波的波长或频率是量子化的



1. 物质波

德布罗意驻波

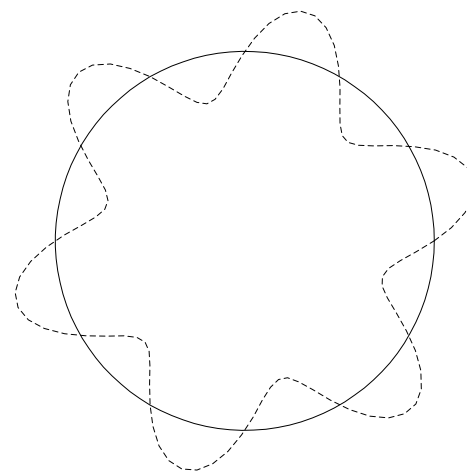
? 玻尔理论中的量子化条件 $M = n\hbar$ 从何而来?

有限空间内驻波的
波长(频率)是量子
化的

假设电子绕核运动
也会伴随着一个封
闭的驻波



电子这个驻波的波长和频
率将是量子化的



轨道周长是波长整数倍

$$2\pi r = n\lambda$$



1. 物质波

假设这个驻波的波长、频率满足光量子论的公式

$$E = h\nu \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

轨道角动量 $M = \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}$

$\mathbf{p} = \frac{h}{\lambda}$

$2\pi r = n\lambda$

玻尔的量子化条件

$$M = \frac{h}{\lambda} \cdot \frac{n\lambda}{2\pi} = n \cdot \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$



1. 物质波



德布罗意驻波的波速 u 远远大于光速 c ?

$$v = \frac{E}{h} = \frac{mc^2}{h}$$

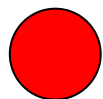
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$



$$u = v\lambda = \frac{c^2}{v}$$

波速

电子的运动速度



德布罗意驻波并不是正确的物理图像




1. 物质波

物质波(德布罗意波)

象电子这样的实物微粒也具有波动性

物质波的波长(德布罗意关系式)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

 动能 $T = \frac{1}{2}mv^2$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mT}}$$



1. 物质波

实物颗粒的波长和质量、速度的关系

	质量m(kg)	速度v (m/s)	波长(pm)
1V加速的电子	9.1×10^{-31}	5.9×10^5	1200
10000V加速的电子	9.1×10^{-31}	5.9×10^7	12
Xe原子(300K)	2.3×10^{-25}	2.4×10^2	12
枪弹	0.01	1.0×10^3	6.6×10^{-23}

$$\lambda = \frac{h}{mv} \text{ 中的 } h \text{ 很小 } (h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{S})$$

宏观物体: 波长非常短, 无法察觉, 无需考察其波动性

微观粒子: 波长较大时, 要考察其波动性。



1. 物质波

物质波的实验证据 (电子衍射现象)

1925年

戴维逊和革末的单晶的电子衍射实验

电子束射在镍单晶表面，观察到类似于X射线衍射的明暗花纹。

1927年

G.P.汤姆逊的多晶的电子衍射实验



1. 物质波



为什么上述实验中可以观察到电子的衍射现象？

产生衍射现象的前提：

障碍物或缝隙的尺寸小于波长，或相差不大

实验中电子的波长为 1.67 \AA

晶体中原子或分子呈整齐的周期性排列，间距为 $1 \sim 10 \text{ \AA}$ 左右

用晶体作为衍射光栅，光栅常数和电子波长接近，从而观察到衍射行为



2. 波粒二象性



电子是粒子还是波？

- 电子的威尔逊云室实验 (粒子性)

粒子通过充满水蒸气的云室，形成一条清晰可辨的水珠轨迹

电子和其他的粒子碰撞完全符合经典粒子的规律。

- 单个电子不产生衍射花纹，只是在屏幕上形成一个亮点 (粒子性)

- 大量电子会衍射花纹 (波动性)



2. 波粒二象性

实物微粒既是粒子，同时又是波。

必须由粒子和波两种角度去作出诠释，任何单方面的描述都是不完全的。



2. 波粒二象性

电子



红绿混合光

电子衍射：波



红色眼镜：红

云室实验：粒子



绿色眼镜：绿

电子呈现粒子性还是波动性，取决于**观察手段**

每次观察只展现出波粒二象性中的一面



2. 波粒二象性

玻尔的互补原理

观测者对被观测物不可避免产生扰动，主体和客体世界必须被理解成一个不可分割的整体。没有一个孤立地存在于客观世界的“事物”

任何事物都只有结合一个特定的观测手段，才谈得上具体意义。

对象所表现出的形态，很大程度上取决于我们如何进行观察。

对同一个对象来说，这些表现形态可能是互相排斥的，但必须被同时用于这个对象的描述中。



3. 测不准原理(不确定原理)

——充满不确定性的量子论

1926年，海森堡和约当建立了矩阵量子力学。

用矩阵代替物理可观测量，对经典的运动方程重新改写。

矩阵的乘积不满足乘法交换律

$$A \cdot B \neq B \cdot A$$



3. 测不准原理(不确定原理)



为什么代表两个物理量的矩阵交换位置后，乘积不相等？

海森堡认为：

暗示着在对某些物理量进行测量时，会对另外某些物理量产生影响

对于微观粒子，这种影响不能忽略，因而不可能同时准确测定。

例如，位置和动量：位置测量的越准确，测量时对动量造成的影响就越大，反之亦然。



3. 测不准原理(不确定原理)

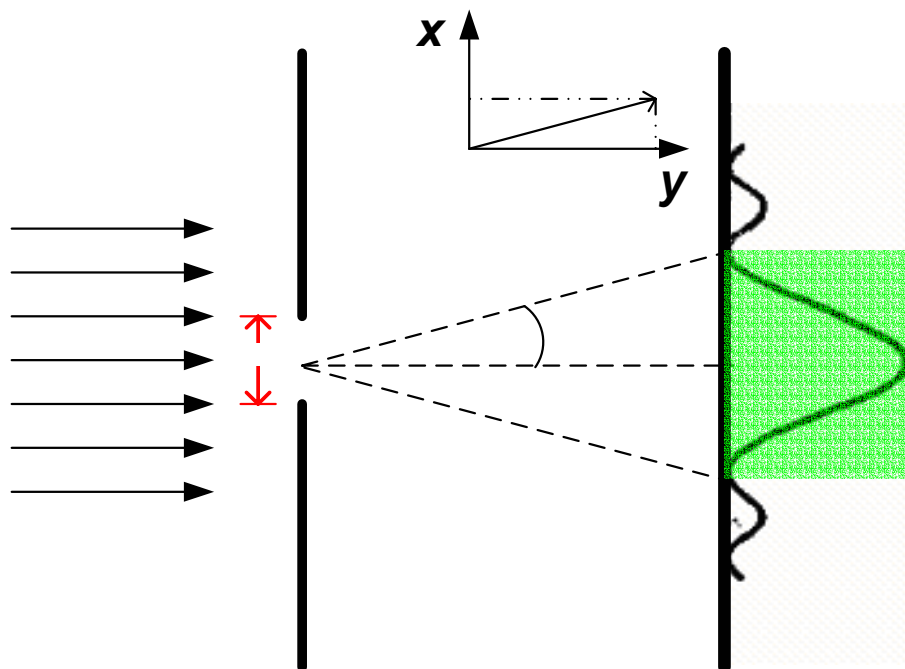
测不准原理

具有波动性的微观粒子，位置和动量不可能同时准确测量



3. 测不准原理(不确定原理)

测不准关系的近似表达式



x方向上:

位置的不确定性: $\Delta x = W$

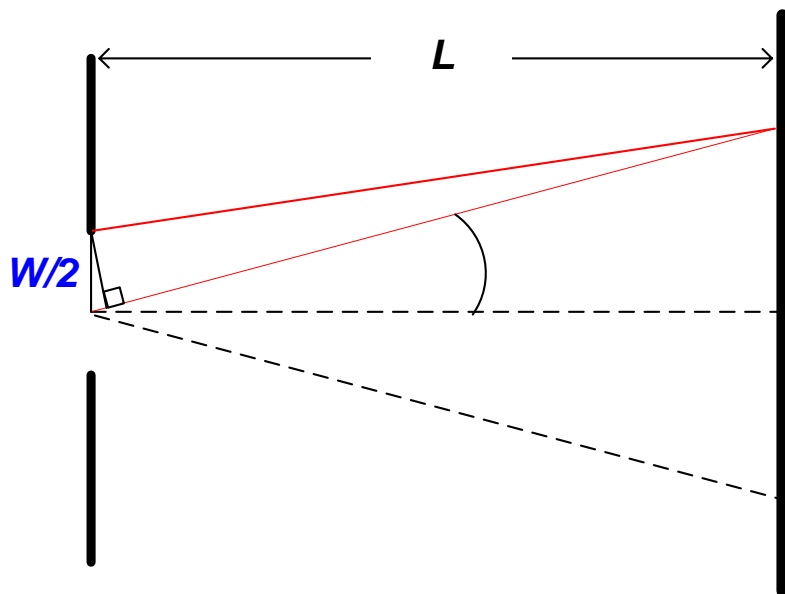
动量的不确定性: $\Delta p = p_x \sin\alpha$

$\longrightarrow \Delta x \cdot \Delta p = W \cdot p_x \sin\alpha$



3. 测不准原理(不确定原理)

测不准关系的近似表达式



$L \gg W \rightarrow AD \approx CD \rightarrow AD \text{ 和 } BD \text{ 的距离差} = BC = \frac{W}{2} \sin \alpha$

D点衍射强度最小 $\rightarrow AD \text{ 和 } BD \text{ 的距离差} = \frac{\lambda}{2}$

$\rightarrow \frac{W}{2} \sin \alpha = \frac{\lambda}{2}$




3. 测不准原理(不确定原理)

测不准关系的近似表达式

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = W \cdot p \sin \alpha$$

$$\frac{W}{2} \sin \alpha = \frac{\lambda}{2}$$

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \lambda \cdot p = \lambda \cdot \frac{h}{\lambda} = h$$

 由于只考虑了第一个衍射峰，得到的是测不准关系的近似表达式

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h$$



3. 测不准原理(不确定原理)

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h$$

h 非常小，只有 $6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$



若 Δx 和 Δp_x 的量级相同

Δx 和 Δp_x 都是在 10^{-17} 数量级。



● 对于宏观物体不必考虑测不准关系。



3. 测不准原理(不确定原理)

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h$$

测不准关系指出了使用经典粒子概念的限度

这个限度用普朗克常数 h 表示

在 h 可以视为0的情况下(如宏观物体), 量子力学回到经典力学。 $\Delta x \cdot \Delta p_x = 0$



第一章 量子力学基础和原子结构

§ 1-3 波函数



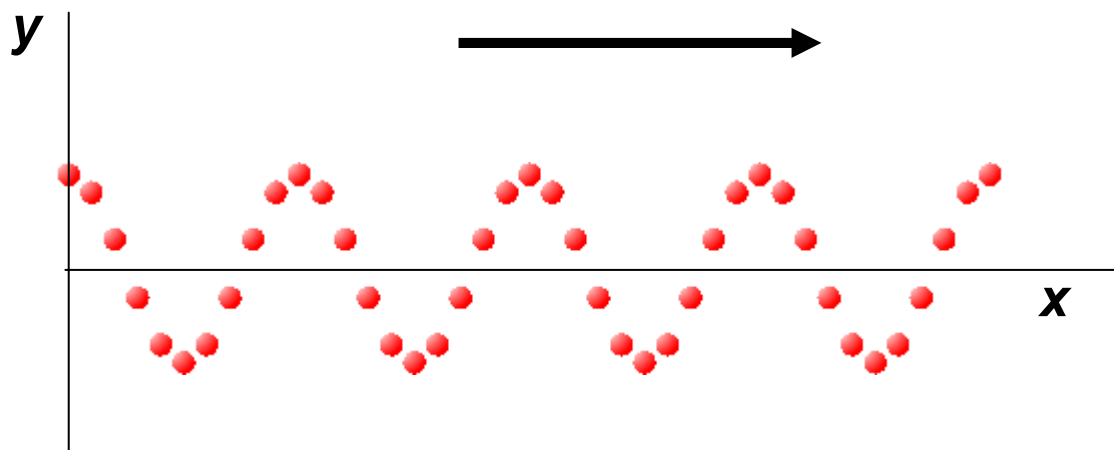
导言 一维自由粒子波函数 (一维德布罗意波函数)

简谐波:

$$y(x, t) = A \cos\left[2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right) + \phi\right]$$

X处, 质点振动的位相

振幅 频率 波长



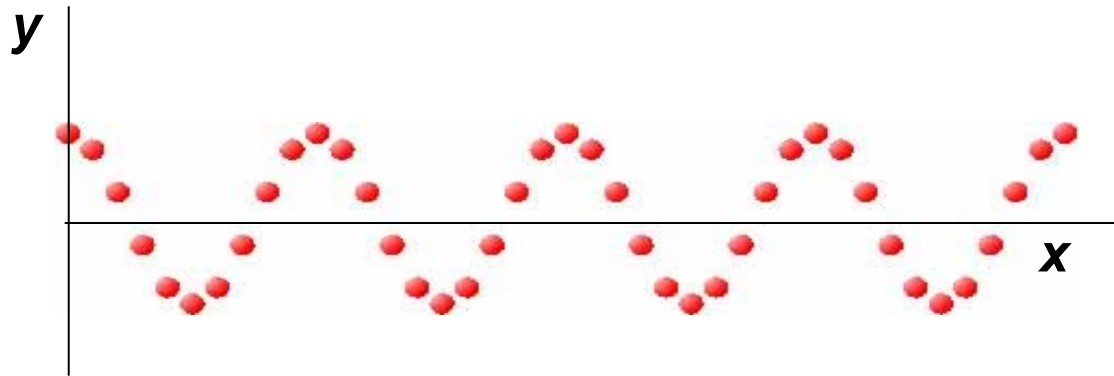
- 选择合适的起始时间, 可以使 $\phi = 0$



导言 一维自由粒子波函数 (一维德布罗意波函数)

简谐波:

选择在起始时间 $t=0$ 时, 波形如下



$t=0$ 时, $x=0$ 处质点的位移为最大振幅 A , 即 $y(0,0) = A$

$$A \cos\left[2\pi\left(\nu \cdot 0 - \frac{0}{\lambda}\right) + \phi\right] = A$$



$$\phi = 0, 2\pi, 4\pi, \dots \quad (\text{通常选择 } \phi = 0)$$



导言 一维自由粒子波函数 (一维德布罗意波函数)

简谐波的表达式:

$$y(x, t) = A \cos\left[2\pi\left(vt - \frac{x}{\lambda}\right)\right]$$

常把 y 写成指数形式的虚函数, 实际波动用实部表示

$$\begin{aligned} y(x, t) &= A \cos\left[2\pi\left(vt - \frac{x}{\lambda}\right)\right] + i \cdot \sin\left[2\pi\left(vt - \frac{x}{\lambda}\right)\right] \\ &= A e^{i \cdot 2\pi\left(vt - \frac{x}{\lambda}\right)} \end{aligned}$$

● 数学上指数运算更加方便



导言 一维自由粒子波函数 (一维德布罗意波函数)

作一维运动的自由粒子 (不受任何外力的粒子)



(相对论) 总能量 E 为常数

动量 p 的大小和方向不变



频率 $\nu = \frac{E}{h}$ 为常数

波长 $\lambda = \frac{h}{p}$ 为常数



代入简谐波的函数

$$y(x, t) = A e^{i \cdot 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right)}$$

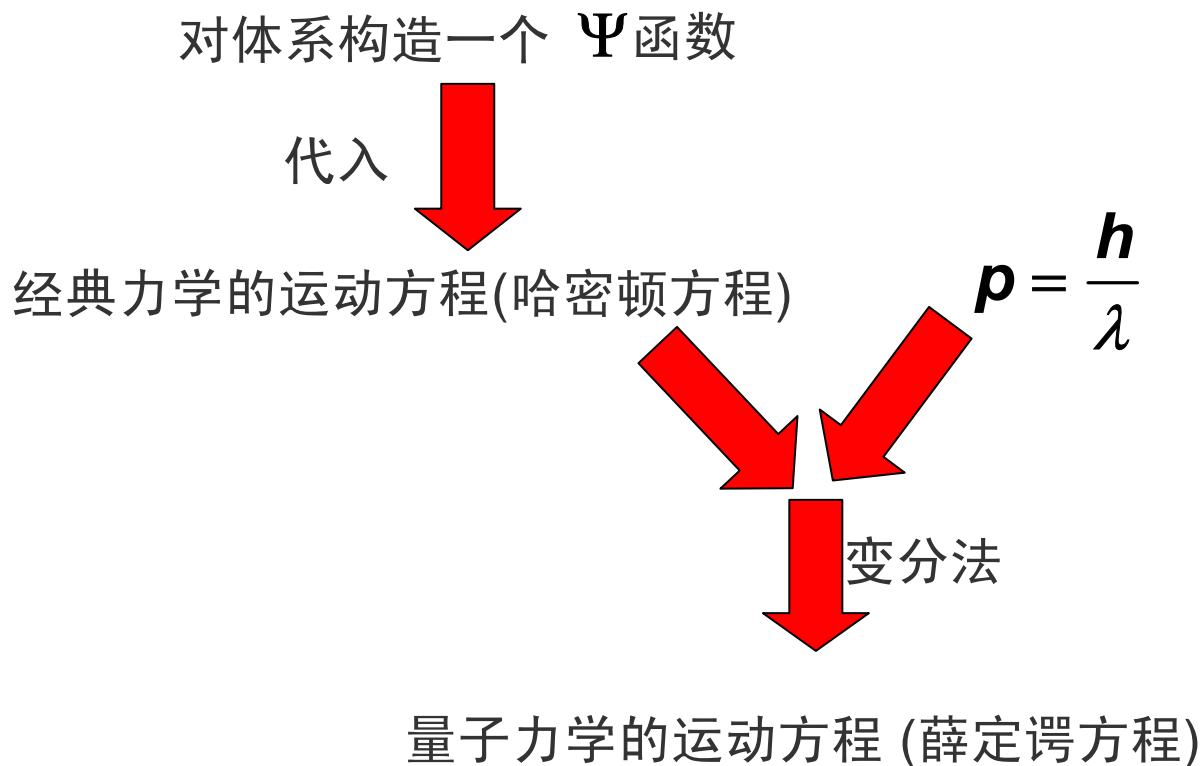
一维自由粒子 波函数 $\Psi(x, t) = A e^{\frac{i \cdot (Et - px)}{\hbar}}$



1. 波函数

薛定谔建立波动量子力学的大致思路：

大致思路：





1. 波函数

作一维运动的一个粒子，其薛定谔方程为

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

粒子的势能函数

粒子的波函数



1. 波函数

Ψ : 波函数(态函数)

- 量子力学中用波函数 Ψ 描述体系的状态
- “态用波函数 Ψ 来描述” = “态 Ψ ”
- 波函数 Ψ 包含着体系可确定的全部知识



1. 波函数

波函数 Ψ 是坐标和时间的函数

- 三维一粒子体系: q : 坐标 (x,y,z)

$$\Psi(x,y,z,t) \text{ 或 } \Psi(q,t)$$

- 三维三粒子体系

$$\Psi(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2,x_3,y_3,z_3,t)$$

$$\Psi(q_1,q_2,q_3,t)$$

$$\Psi(1,2,3,t)$$

$$\Psi(q,t)$$



2. 波函数的解释

玻恩的统计解释

- 一维一粒子体系:

$$|\Psi(x, t)|^2 dx$$



在 t 时刻
 $[x, x+dx]$ 之间
 找到粒子的 几率



2. 波函数的解释

- 三维一粒子体系:

$$|\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz$$



t 时刻

在 (x, y, z) 处

以 dx, dy, dz 为边的无限小方形体积元内
找到粒子的几率



2. 波函数的解释

- 三维多粒子体系:

$$|\Psi|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_n dy_n dz_n$$



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



2. 波函数的解释

玻恩的统计解释

$$|\Psi|^2 d\tau = \text{在体积元 } d\tau \text{ 找到粒子的几率}$$

★ 根据玻恩对波函数的统计解释

知道了态 Ψ

- 不能准确预测位置测量的结果
- 只能预知各种可能结果出现的几率

★ 量子力学本质上是统计性的。



* 哥本哈根解释 (量子力学的基本解释)

① 测不准原理

限制了我们对微观事物认识的极限，对一个物理量的测量行为会对体系产生扰动，影响对另外某些物理量的测量结果，所以，**不是所有物理量都能同时准确测量。**



* 哥本哈根解释 (量子力学的基本解释)

② 互补原理

指出不存在孤立于观察者之外的一个纯粹的客观世界，测量手段决定了对象所表现的形态。尽管波动性和粒子性是互相排斥的，但是由于宏观世界中建立的语言无法对微观世界进行准确描述造成的。我们必须同时用这两种形态来对微观粒子进行描述。



* 哥本哈根解释 (量子力学的基本解释)

③ 波函数的统计解释

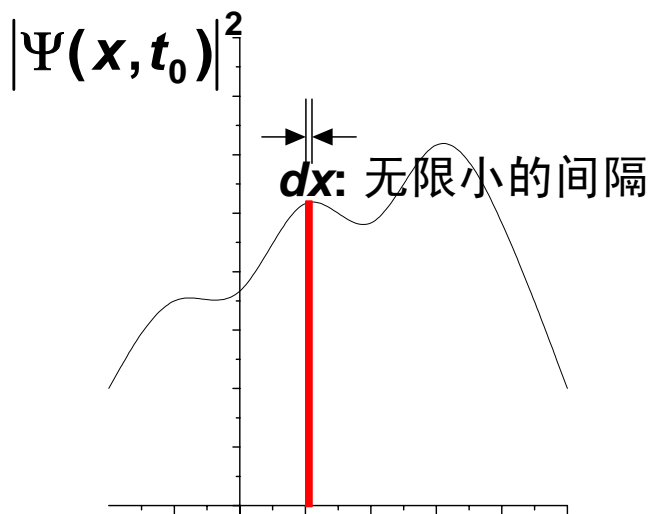
告诉我们量子世界的本质是“随机性”。波函数 Ψ 就是一种统计，它的平方代表了粒子在某处出现的几率密度。“电子出现在 x 位置”完全是一种随机的过程。



3. 波函数的归一化

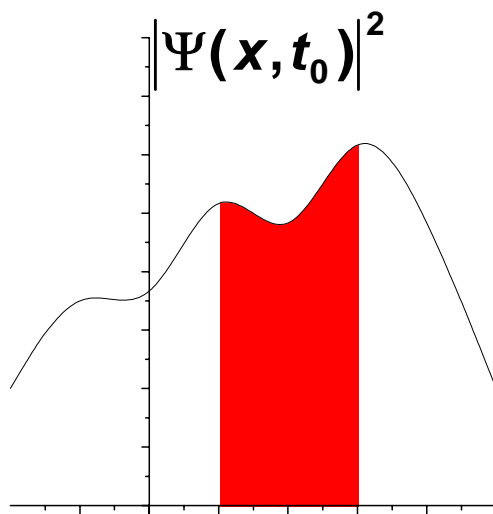
(1) 一维一粒子体系 $\Psi(x, t)$

$t=t_0$ 时, $|\Psi(x, t_0)|^2$ 对 x 作图



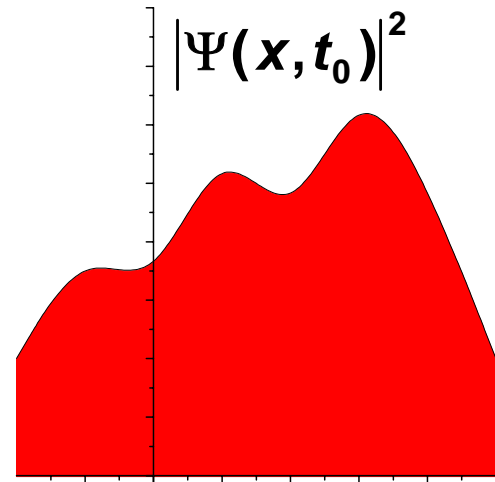
■ 面积= $|\Psi(a, t_0)|^2 dx$

$[a, a+dx]$ 内找到粒子的几率



■ 面积= $\int_a^b |\Psi(x, t_0)|^2 dx$

$[a, b]$ 内找到粒子的几率



■ 面积= $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t_0)|^2 dx$

$[-\infty, +\infty]$ 内找到粒子的几率

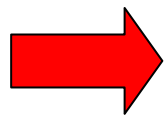


3. 波函数的归一化

(1) 一维一粒子体系 $\Psi(x, t)$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dx = \text{在 } x \text{ 轴上找到粒子的几率}$$

在 x 轴上必然能找到粒子



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

若波函数满足此条件，则称：波函数是归一化的。



3. 波函数的归一化

(2) 三维一粒子体系 $\Psi(x, y, z, t)$

若波函数是归一化的, 则

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



3. 波函数的归一化

(3) 三维n粒子体系 $\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n, t)$

若波函数是归一化的, 则

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



3. 波函数的归一化

★ 归一化条件的一般表达式

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

● 注意:

$\int \dots d\tau$ 表示积分区域遍及所有空间坐标的全部区域
是一个定积分



3. 波函数的归一化

★ 如果波函数 Ψ 是未归一化的

对 Ψ 乘以一个适当的常数 N



$N \cdot \Psi$ 应满足归一化条件

$$\int |N \cdot \Psi|^2 d\tau = 1$$



$$N^2 = \frac{1}{\int |\Psi|^2 d\tau}$$

- N : 归一化系数
- 求 N 的过程: 对波函数进行归一化



4. 合格(品优)波函数的要求

$|\Psi|^2 = \text{几率密度}$ \rightarrow 波函数 Ψ 需满足一定条件

① 平方可积(有限)

归一化时需要求积分: $\int |\Psi|^2 d\tau$ \Rightarrow $|\Psi|^2$ 必须是可积的。

\Rightarrow 通常进一步要求 Ψ 处处有限
(处处有限的函数必然是平方可积的)

★ 例外: 非束缚态的波函数 (粒子不受束缚, 如自由粒子)

波函数不是平方可积的

通常也不要求进行归一化。

★ “ Ψ 要处处有限”是更苛刻的要求: 偶尔会有波函数平方可积的, 但是不处处有限

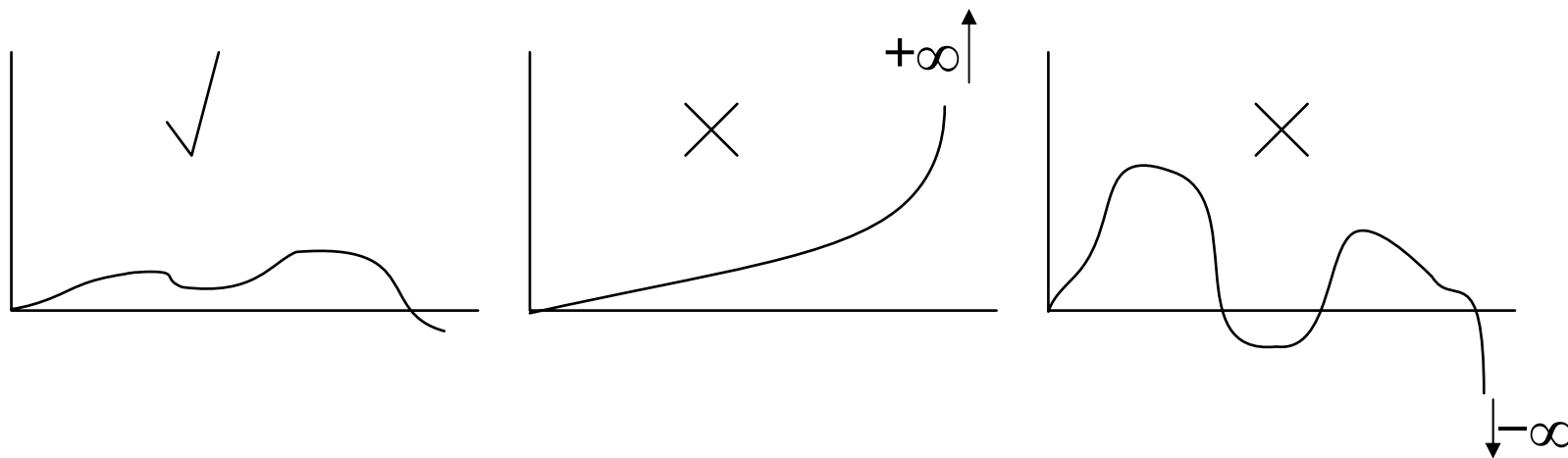


4. 合格(品优)波函数的要求

$|\Psi|^2 = \text{几率密度}$ \rightarrow 波函数 Ψ 需满足一定条件

① 平方可积(有限)

[图例]





4. 合格(品优)波函数的要求

$|\Psi|^2 = \text{几率密度}$ \rightarrow 波函数 Ψ 需满足一定条件

② 单值

几率只能有一个值 \Rightarrow $|\Psi|^2$ 必须单值

\Rightarrow 通常进一步要求 Ψ 单值

★ 要求“ Ψ 单值”同样是更为苛刻的说法，如

$$\Psi(x_1, t_1) = \begin{cases} 1 \\ -1 \\ i \end{cases} \quad |\Psi(x_1, t_1)|^2 = 1$$

Ψ 多值

$|\Psi|^2$ 单值

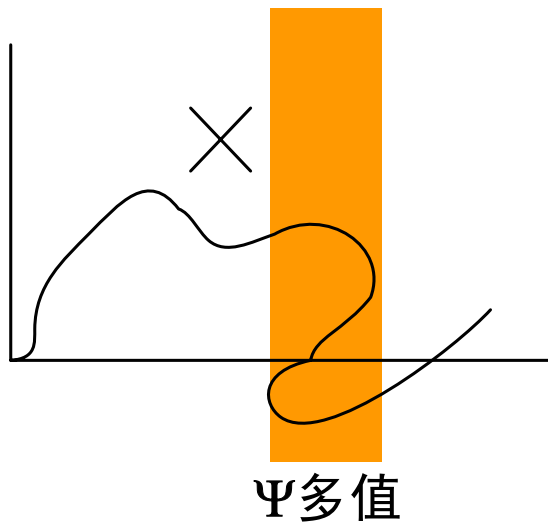


4. 合格(品优)波函数的要求

$|\Psi|^2 = \text{几率密度}$ \rightarrow 波函数 Ψ 需满足一定条件

② 单值

[图例]





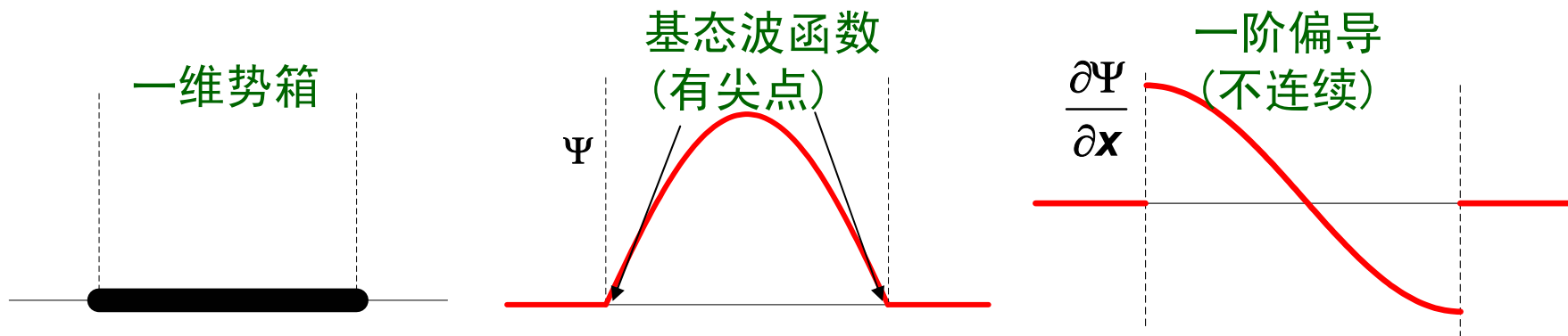
4. 合格(品优)波函数的要求

$|\Psi|^2 = \text{几率密度}$ \rightarrow 波函数 Ψ 需满足一定条件

③ 连续

几率应连续变化 \rightarrow Ψ 连续
(通常还同时要求 Ψ 的一阶偏导数连续)

✦ 例外: 如果势能不是处处有限, 则不要求“一阶偏导数连续”



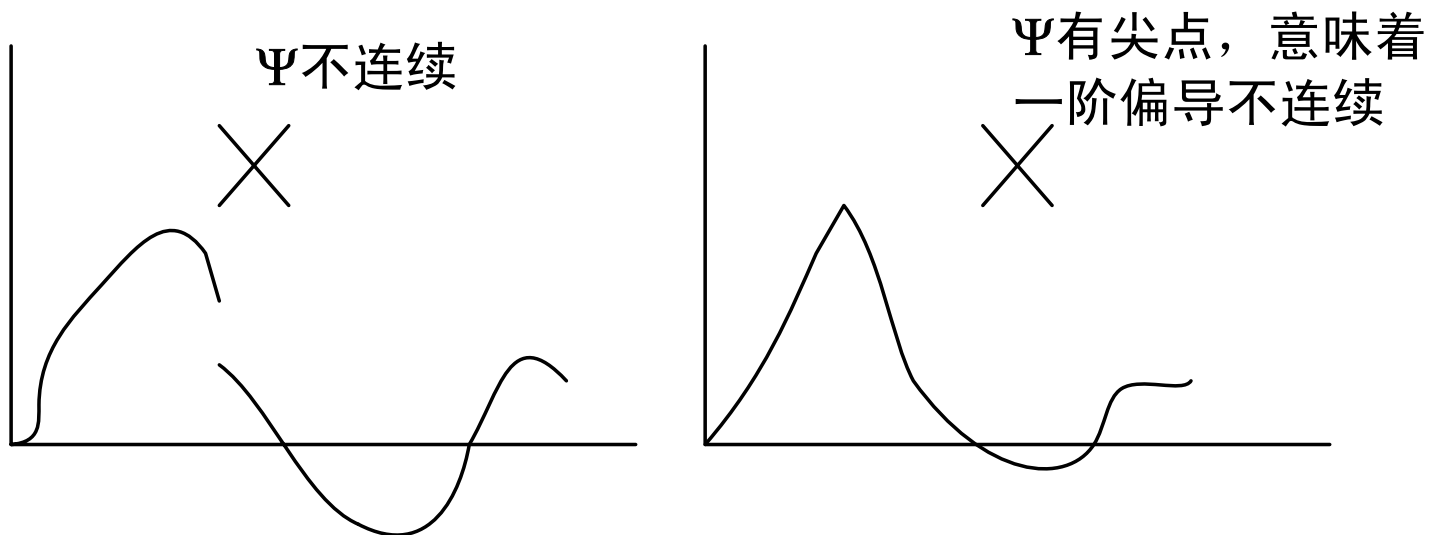


4. 合格(品优)波函数的要求

$|\Psi|^2 = \text{几率密度}$ \rightarrow 波函数 Ψ 需满足一定条件

③ 连续

[图例]





4. 合格(品优)波函数的要求

合格(品优)波函数:

★ Ψ 平方可积 (Ψ 有限)

★ $|\Psi|^2$ 单值 (Ψ 单值)

★ Ψ 连续且 Ψ 的一阶偏导连续

有例外

更苛刻的说法, 但通常是正确的



第一章 量子力学基础和原子结构

§ 1-4 算符



数学复习 常系数二阶线性齐次微分方程

二阶线性微分方程：

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + P(x) \frac{\partial f(x)}{\partial x} + Q(x) f(x) = G(x)$$

二阶 **齐次** 线性微分方程：

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + P(x) \frac{\partial f(x)}{\partial x} + Q(x) f(x) = 0$$

常系数 二阶 **齐次** 线性微分方程：

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + P \frac{\partial f(x)}{\partial x} + Q f(x) = 0$$



数学复习 常系数二阶线性齐次微分方程

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + P \frac{\partial f(x)}{\partial x} + Qf(x) = 0$$

假设: $f(x) = e^{sx}$

$$\longrightarrow s^2 e^{sx} + P \cdot s e^{sx} + Q \cdot e^{sx} = 0$$

两边同除以 e^{sx}

$$\longrightarrow s^2 + P \cdot s + Q = 0 \quad (\text{辅助方程})$$

$$\longrightarrow s = s_1, s_2$$

$f(x)$ 的特解

$$\longrightarrow f(x) = e^{s_1 x}, e^{s_2 x}$$

$f(x)$ 的通解

$$\longrightarrow f(x) = c_1 e^{s_1 x} + c_2 e^{s_2 x} \quad (c_1, c_2: \text{任意常数})$$



1. 算符的定义和运算

(1) 算符的定义:

【例】(a) 定义符号 $\hat{D} = \frac{d}{dx}$ ，代表对函数进行求导

$$\hat{D}f(x) = \frac{d}{dx} f(x) = f'(x)$$

● \hat{D} 称为 微分算符

(b) 定义符号 $\hat{1} = 1 \times$ ，代表对函数乘以1

$$\hat{1}f(x) = f(x)$$

● $\hat{1}$ 称为 单位算符

(c) 定义符号 $\hat{0} = 0 \times$ ，代表对函数乘以0

● $\hat{0}$ 称为 零算符



1. 算符的定义和运算

算符：一种运算规则。

- 将一个给定的函数，变成另外一个对应的函数。
- 算符上通常加上抑扬符：“^”

$$\begin{aligned} \text{【例】 } \hat{D}(2x + e^x) &= (2x + e^x)' \\ &= 2 + e^x \end{aligned}$$

$\int dx, \exp, \Sigma, \frac{d^2}{dx^2}, \dots$ 都可以作为算符

(单纯做乘法的算符，“^”可省略)

$$\hat{x} = x \cdot \rightarrow x$$

$$\hat{1} \rightarrow 1$$

$$\hat{5} \rightarrow 5$$



1. 算符的定义和运算

(2) 算符的等价性:

设: \hat{A} 和 \hat{B} 是两个算符
 f 是任意函数

如果

$$\hat{A}f = \hat{B}f$$

则

$$\hat{A} = \hat{B}$$



1. 算符的定义和运算

(3) 算符的加和:

$$(\hat{A} + \hat{B})f \equiv \hat{A}f + \hat{B}f$$

【例】

$$\begin{aligned} (\hat{D} + \hat{3})(3x^2 + 2e^x) &= \hat{D}(3x^2 + 2e^x) + \hat{3}(3x^2 + 2e^x) \\ &= (3x^2 + 2e^x)' + 3 \cdot (3x^2 + 2e^x) \\ &= (6x + 2e^x) + (9x^2 + 6e^x) \\ &= 6x + 9x^2 + 8e^x \end{aligned}$$

算符 函数

★ 推论: 若 $\hat{A} + \hat{B} = \hat{C}$, 则 $\hat{A} = \hat{C} - \hat{B}$



1. 算符的定义和运算

(4) 算符的乘积:

$$(\hat{A}\hat{B})f \equiv \hat{A}(\hat{B}f)$$

【例】

$$\begin{aligned}(\hat{3}\hat{D})f(x) &= \hat{3}[\hat{D}f(x)] && \text{先用右边的 } \hat{D} \text{ 作用于 } f(x) \\ &= \hat{3}f'(x) && \text{再用左边的 } \hat{3} \text{ 作用于变换得到的 } f'(x) \\ &= 3f'(x)\end{aligned}$$



1. 算符的定义和运算

(5) 算符满足乘法结合律:

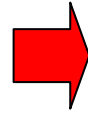
$$(\hat{A}\hat{B})\hat{C} \equiv \hat{A}(\hat{B}\hat{C})$$

(6) 算符的平方:

$$\hat{A}^2 \equiv \hat{A}\hat{A}$$

【例】 $\hat{D}^2 = ?$

$$\begin{aligned}\hat{D}^2 f(x) &= [\hat{D}\hat{D}]f(x) \\ &= \hat{D}f'(x) \\ &= f''(x) \\ &= \frac{d}{d^2x} f(x)\end{aligned}$$


$$\hat{D}^2 = \frac{d}{d^2x}$$

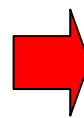


1. 算符的定义和运算

(7) 算符的对易性:

【例】 $\hat{D}^2 = ?$

$$\begin{aligned}\hat{D}^2 f(x) &= [\hat{D}\hat{D}]f(x) \\ &= \hat{D}f'(x) \\ &= f''(x) \\ &= \frac{d}{d^2x} f(x)\end{aligned}$$



$$\hat{D}^2 = \frac{d}{d^2x}$$



1. 一维一粒子体系的含时间的薛定谔方程

(2) 势能函数 $V(x,t)$:

$$\frac{\partial V(x,t)}{\partial x} = -F(x,t)$$



$$V(x,t) = -\int F(x,t)dx + C$$

★ C : 任意常数 (不定积分会引入可任意取值的积分常数)



势能的零点可任意选取

★ 若作用力与时间无关, $F=F(x)$, 则势能与时间无关, $V=V(x)$



1. 一维一粒子体系的含时间的薛定谔方程

(3) 保守力场和保守体系:

保守力场: 作用力与时间无关的力场

如: 重力场、静电场

保守体系: 处在保守力场中的体系

★ 保守体系的势能 V 与时间 t 无关, 仅仅是坐标的函数

● 原子、分子体系: 均属于保守体系, 即势能函数与时间无关



2. 一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程

对于保守体系

可消除薛定谔方程中的时间变量，得到**不含**
时间的薛定谔方程



2. 一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程

(1) 推导:

一维一粒子体系:

前提条件: 保守体系 (处于保守力场中)

含时间的薛定谔方程为

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

势能与 t 无关



2. 一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程

假设： Ψ 可分解为乘积的形式 (分离变量法)

$$\Psi(x,t) = f(t) \cdot \psi(x)$$

只与时间有关 只与坐标有关

✳ 数学上可以证明，如果能找到这种形式的解，薛定谔方程将没有其它形式的解。



2. 一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程

$$\Psi(x, t) = f(t) \cdot \psi(x)$$

Ψ 对 t 求一阶偏导

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

Ψ 对 x 求二阶偏导

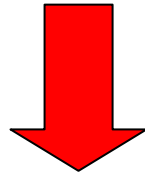
$$\begin{cases} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x} = \frac{d\psi(x)}{dx} f(t) \\ \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} f(t) \end{cases}$$



2. 一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程

将 $\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}$ 和 $\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2}$ 代入含时间的薛定谔方程

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



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



2. 一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程

方程两边同除以 $f(t) \cdot \psi(x)$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)$$

左端只与 t 有关

右端只与 x 有关



● 两端必定等于同一个常数 E



2. 一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程

★ 左端:
$$\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = E$$

变换形式 \rightarrow
$$\frac{1}{f(t)} df(t) = -\frac{iE}{\hbar} dt$$

不定积分 \rightarrow
$$\ln f(t) = -\frac{iEt}{\hbar} + C \quad (\mathbf{C}: \text{积分常数})$$

\rightarrow
$$f(t) = e^C e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = A e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

略去常数A \rightarrow
$$f(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$



2. 一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程

$$f(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$



保守体系的波函数

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

- 波函数 Ψ 最终应进行归一化，即乘以归一化系数 N ，所以 $f(t)$ 中的常数 A 暂时可略去)



2. 一维一粒子体系的~~不含时间~~的薛定谔方程

★ 右端:
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = E$$



变换形式

不含时间的薛定谔方程

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

或

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)]\psi(x) = 0$$

常数 E 的量纲和势能 V 相同，暂时假定 E 为体系的总能量 (动能+势能)



2. 一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程

(2) 要点:

- 前提条件: 保守体系 [$V=V(x)$]
- 运用分离变量法, 可得到如下形式的波函数

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

- 其中 $\psi(x)$ 满足不含时间的薛定谔方程:

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



2. 一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程

(3) 讨论

I. 保守体系的能量 E

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

推导过程指出： E 是常数，与坐标和时间无关

- 保守体系的能量 E 不随时间变化



2. 一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程

II. 保守体系的几率密度 $|\Psi(x,t)|^2$

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



$$|\Psi(x,t)|^2 = \Psi^*(x,t) \cdot \Psi(x,t)$$

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

$$= \left[e^{\frac{iEt}{\hbar}} \psi^*(x) \right] \cdot \left[e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \psi(x) \right]$$

$$= \psi^*(x) \cdot \psi(x)$$

$$= |\psi(x)|^2$$



2. 一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程

$$|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$$

ψ 与时间无关

- 保守体系的几率密度不随时间变化

- 归一化条件 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1$

可改写为 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$



2. 一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程

III. 定态

定态：几率密度和能量都不随时间变化的状态

- 只有保守体系才能处于定态
- $\psi(x)$ ：称为定态波函数，可根据不含时间的薛定谔方程求解。

总的波函数：
$$\Psi(x,t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \psi(x)$$

(*以后的讨论中，若不特别声明，“波函数”一般指“定态波函数”)



2. 一维一粒子体系的不含时间的薛定谔方程

IV. 三维多粒子体系的一般情形

★ 总的波函数: $\Psi(q, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \psi(q)$ (q : 所有粒子的空间坐标)

$\psi(q)$: 定态波函数

★ 几率密度: $|\Psi(q, t)|^2 = |\psi(q)|^2$

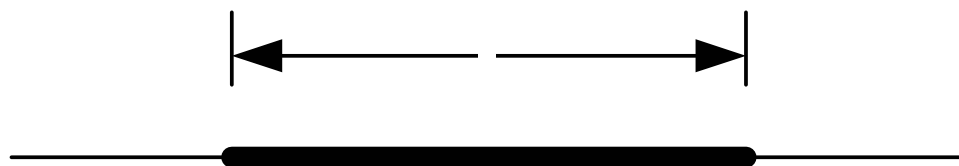
★ 归一化条件: $\int |\Psi(q, t)|^2 d\tau = \int |\psi(q)|^2 d\tau = 1$

(*遍及所有粒子的所有空间坐标变化区域的定积分)



3. 实例：一维势箱中的一粒子

一维势箱：



线段内：势能为常数

(由于势能零点可任意选择，定义势能 $V=0$)

线段外：势能=无穷大，粒子不能出现在线段之外

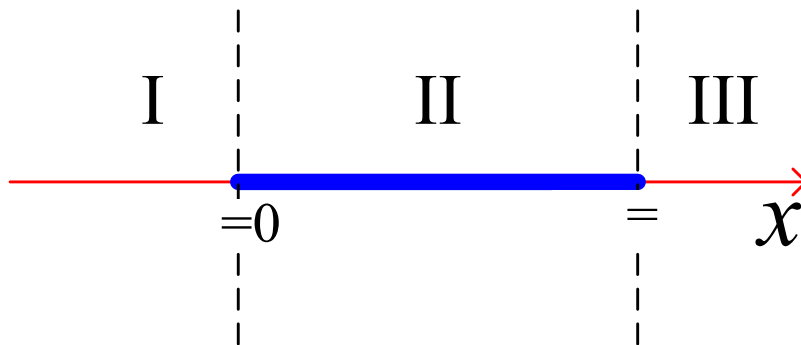
【例】直线性共轭分子：

电子只能在分子内运动，可以抽象地看作是一维势箱。



3. 实例：一维势箱中的一粒子

(1) 确定势能函数的形式



$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{区域I,III} & V(x) = \infty \quad (x \leq 0 \text{ 或 } x \geq l) \\ \text{区域II} & V(x) = 0 \quad (0 < x < l) \end{array} \right.$$



3. 实例：一维势箱中的一粒子

(2) 写出薛定谔方程的具体形式

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{区域I,III} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \infty \cdot \psi(x) = E\psi(x) \\ \text{区域II} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + 0 \cdot \psi(x) = E\psi(x) \end{array} \right.$$



3. 实例：一维势箱中的一粒子

(3) 求薛定谔方程的通解

对于区域I,III：变换方程的形式，得到

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



3. 实例：一维势箱中的一粒子

对于区域II：薛定谔方程是二阶常系数微分方程，通解为

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



利用欧拉公式($e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$)

$$\begin{aligned}\psi_{\text{II}} &= (c_1 + c_2) \cos\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + (c_1 - c_2) \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) \\ &= A \cos\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + B \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)\end{aligned}$$

(能量E未知、系数 A和B 待定)

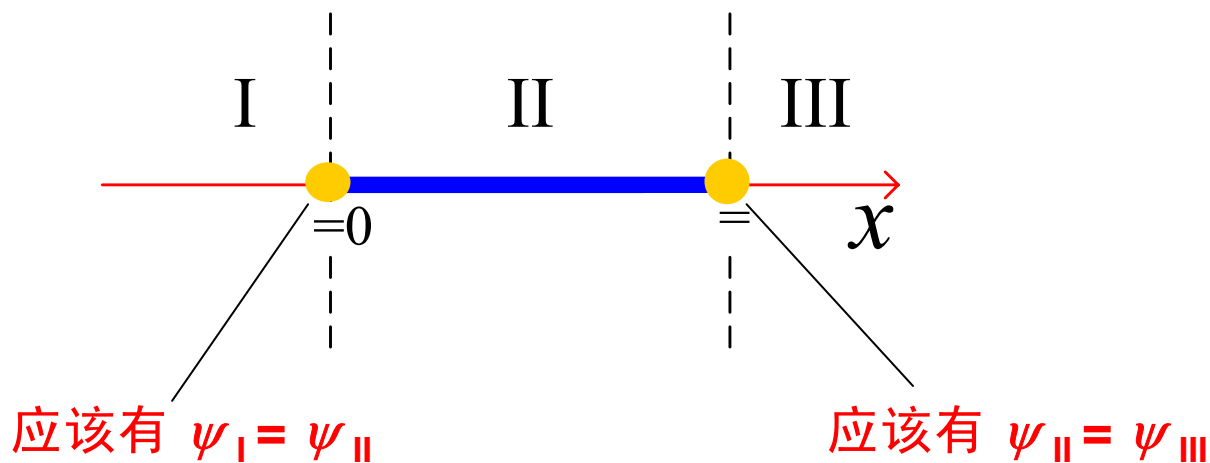


3. 实例：一维势箱中的一粒子

(4) 根据边界条件，可得到量子化的能量 E

边界条件 (附加条件)：

品优波函数必须是平方可积 (有限)、单值、连续的。



(此时， ψ_{II} 中的系数尚未确定，不能保证是整个波函数是连续的)



3. 实例：一维势箱中的一粒子


$x=0$ 处：波函数应该连续：

$$\lim_{x \rightarrow 0} \psi_{\text{I}} = \lim_{x \rightarrow 0} \psi_{\text{II}}$$



$$0 = A \cos(0) + B \sin(0)$$

 $A=0$

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



3. 实例：一维势箱中的一粒子

$x=l$ 处：波函数应该连续

$$\lim_{x \rightarrow l} \psi_{II} = \lim_{x \rightarrow l} \psi_{III}$$

$$B \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} l\right) = 0$$

$$\rightarrow \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} l\right) = 0$$

($B \neq 0$, 否则 $\psi_{II} = 0$, 波函数处处为0, 几率密度也处处为0)

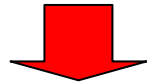
$$\rightarrow \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} l = \pm n\pi \quad n=1,2,3\dots$$

($n \neq 0$, 否则能量 $E=0$, $\psi_{II} = B \sin\left(\frac{\sqrt{2m \cdot 0}}{\hbar} l\right) = 0$, 波函数处处为0)

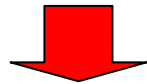


3. 实例：一维势箱中的一粒子

边界条件要求波函数连续



$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} l = \pm n\pi \quad n=1,2,3\dots$$



量子化的能量

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



将 E 代入 ψ_{II}


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



3. 实例：一维势箱中的一粒子

(5) 根据归一化条件，确定待定系数 B


归一化条件: $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$




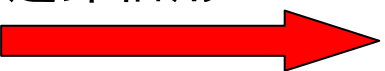
$$\int_{-\infty}^0 |\psi_{\text{I}}|^2 dx + \int_0^l |\psi_{\text{II}}|^2 dx + \int_l^{+\infty} |\psi_{\text{III}}|^2 dx = 1$$

 带入 $\psi_{\text{I}}, \psi_{\text{II}}, \psi_{\text{III}}$

$$0 + |B|^2 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx + 0 = 1$$

 利用 $\sin^2 t = (1 - 2\cos 2t) / 2$

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

 $B = \sqrt{\frac{2}{l}} e^{i\alpha}$ 选择辐角 $\alpha=0$  $B = \sqrt{\frac{2}{l}}$



3. 实例：一维势箱中的一粒子

(1-5) 步骤小结

确定势能函数 $V(x)$



写出(不含时间的)薛定谔方程



解薛定谔方程，得到波函数的通解

(通解中含有待定的系数以及能量 E)



根据边界条件(波函数必须是品优的)，得到量子化的能量 E



根据归一化条件，确定波函数通解中的待定系数



3. 实例：一维势箱中的一粒子

波函数：

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

能量：

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8ml^2}$$

$n=1,2,3,\dots$ ：称为量子数， n 的每个值对应着一个状态(波函数)和能量。



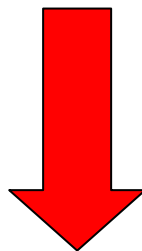
3. 实例：一维势箱中的一粒子

(6) 波函数的正交归一性

- 波函数是归一化的：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n_i}^* \psi_{n_i} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_{n_i}|^2 dx$$

相同



$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n_i}^* \psi_{n_i} dx = 1$$

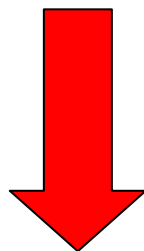


3. 实例：一维势箱中的一粒子

- 波函数是正交的：

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

不同



利用

$$\sin t_1 \sin t_2 = -\frac{1}{2} [\cos(t_1 + t_2) - \cos(t_1 - t_2)]$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n_i}^* \psi_{n_j} dx = 0$$



3. 实例：一维势箱中的一粒子

波函数的正交归一性可表示为

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n_i}^* \psi_{n_j} \mathbf{d}x = \delta_{ij}$$

克罗内克delta符号: $\delta_{ij} = \begin{cases} \mathbf{1} & \text{对于 } i = j \\ \mathbf{0} & \text{对于 } i \neq j \end{cases}$



3. 实例：一维势箱中的一粒子

推广到一般情形，正交归一性可表示为：

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



3. 实例：一维势箱中的一粒子

(7) 讨论

I. 边界条件导致能量 E 是量子化的

每个能量 E 称为一个能级

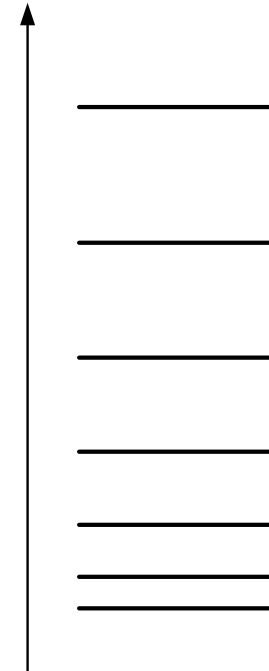
全体 E 构成分立的能量谱

每个能量对应着一个定态

$n=1$: 基态 (相应的能量称为零点能)

$n=2$: 第一激发态

$n=3$: 第二激发态。





3. 实例：一维势箱中的一粒子

II. 相邻能级的间隔为

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n + 1) \frac{h^2}{8ml^2}$$

表明： m 和 l 越大，能级间隔越小，

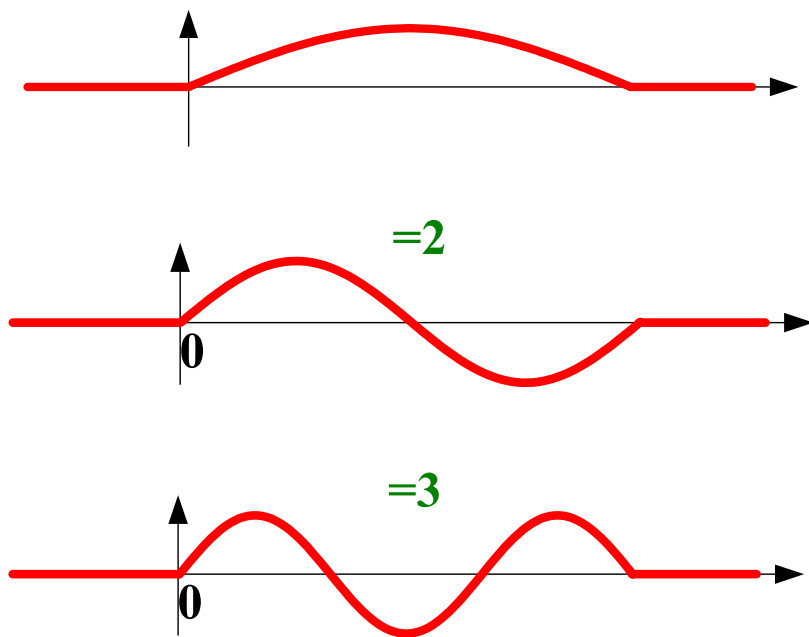
- 对于宏观物体，能级间隔可以看作 0，即能量是连续的



3. 实例：一维势箱中的一粒子

IV. 波函数 ψ 和几率密度 $|\psi|^2$ 的图形

波函数的图形



节点:

势箱内($0 < x < l$) 波函数值为0的点

$n=1$, 无节点

$n=2$, 1个节点

$n=3$, 2个节点

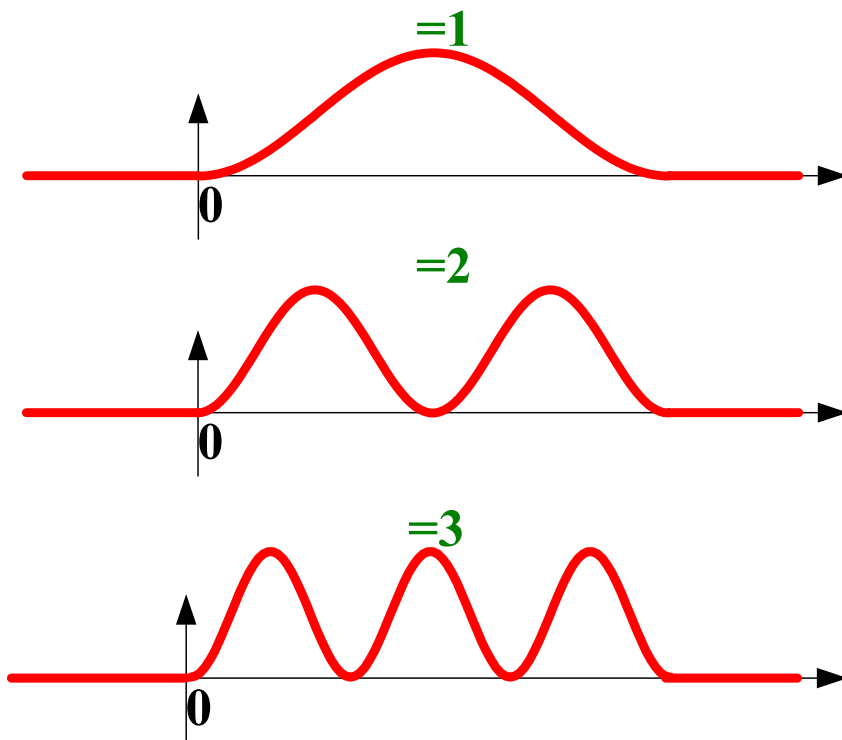
.....

● 节点数 = $n-1$



3. 实例：一维势箱中的一粒子

几率密度的图形



- 粒子在节点处出现的几率为0
- 粒子可以从某处到另一处，而无需经过中间的某点(节点)



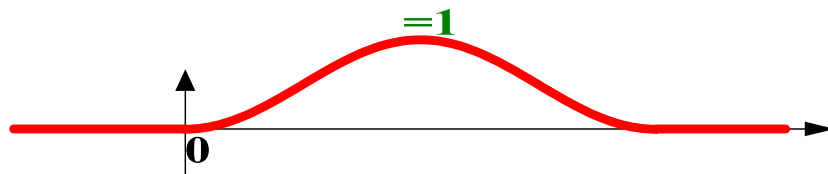
3. 实例：一维势箱中的一粒子

V. 经典力学:

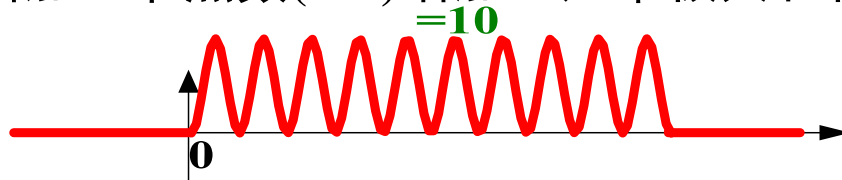
固定能量的粒子在箱内恒速运动
出现在任意一点的几率相同

量子力学:

$n=1$, 在中点找到粒子的几率最大



n 增加, 节点数($n-1$)增加, 几率极大和极小的位置相互靠近



n 趋于无穷大, 几率的变化几乎看不出来, 趋于平均



3. 实例：一维势箱中的一粒子

玻尔的对对应原理：

在大量子数的极限情况下，量子力学过渡到经典力学。



第一章 量子力学基础和原子结构

§ 1-5 算符和量子力学



1. 物理量和量子力学算符的对应关系

量子力学的基本假设:

经典力学中的每个物理可观测量，都有一个线性厄米算符与之对应。

对应关系如下:

- ① 用笛卡儿坐标 q (x, y, z) 和相应的线动量分量 p_q (p_x, p_y, p_z) 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:

$$q \rightarrow \hat{q} = q \quad p_q \rightarrow \hat{p}_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$$



1. 物理量和量子力学算符的对应关系

【例】 $x \rightarrow \hat{x} = x$.

$$p_y \rightarrow \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}$$

$$p_z^2 \rightarrow \hat{p}_z^2 = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

【例】 动能 T

经典力学表达式

$$T = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

量子力学算符

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$



2. 量子力学算符的本征值

要求是品优函数

物理量 $A \rightarrow$ 线性厄米算符 $\hat{A} \rightarrow$ 本征方程 $\hat{A}f_i = a_i f_i$

★ 物理量 A 的观测结果只能是如下本征值之一： a_1, a_2, a_3, \dots
(但不能肯定说得到哪个本征值)

类比：骰子面上的数字：1, 2, 3, 4, 5, 6



本征值： a_1, a_2, a_3, \dots

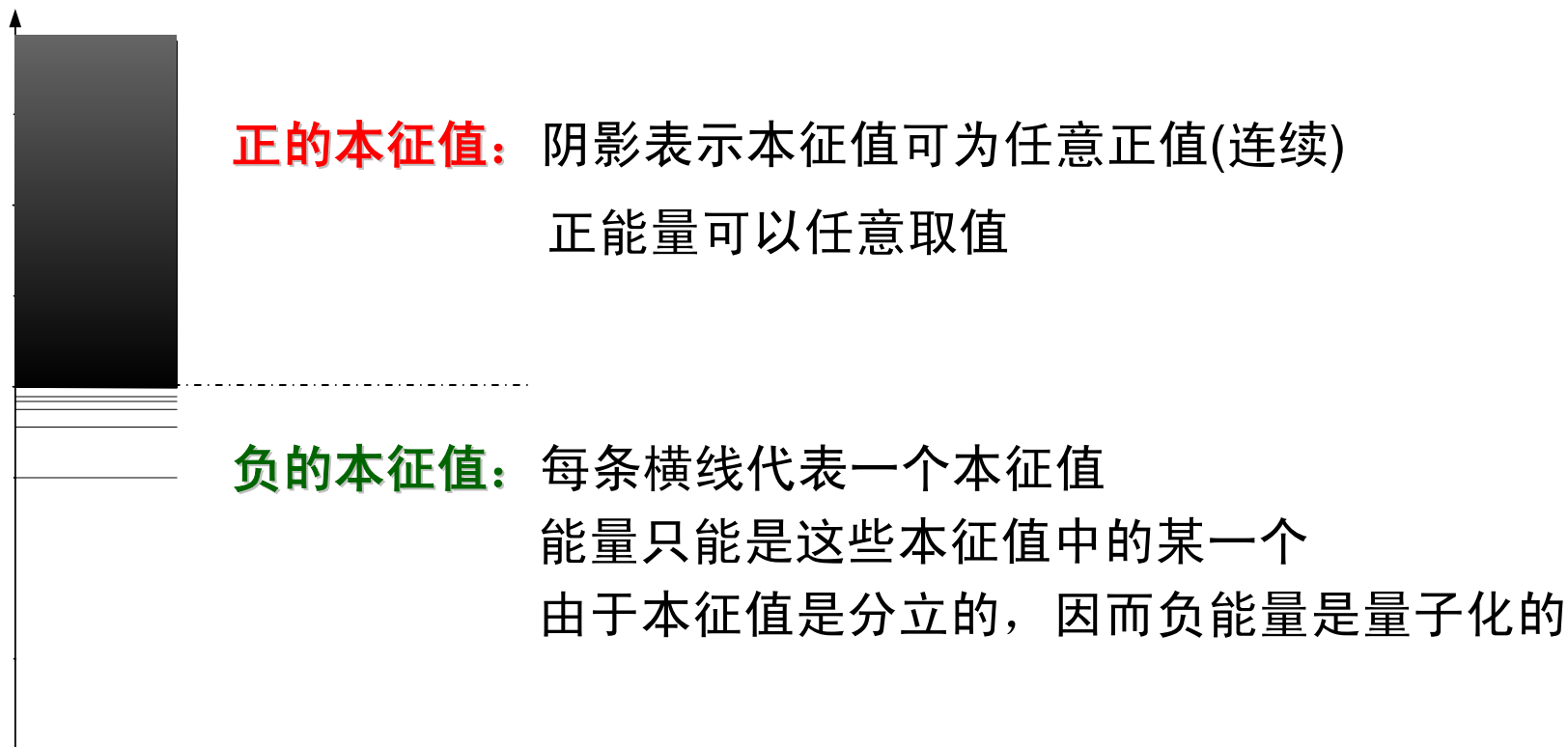
量子力学的基本假设：

设算符 \hat{A} 对应着物理可观测量 A

则，算符 \hat{A} 的本征值是测量物理量 A 时仅可能得到的值



2. 量子力学算符的本征值



【图】氢原子能量 E 所对应的算符的本征值

- 对于每次观测, 氢原子能量只能是这些本征值之一

E



2. 量子力学算符的本征值

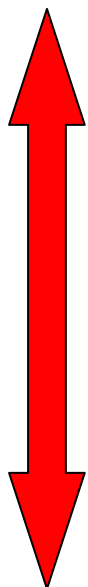
作为理论的基本假设，彼此间不应给出相互矛盾的结果

量子力学算符的本征值：实数

(基本假设：量子力学算符都是厄米算符)

(厄米算符的性质：本征值是实数)

(基本假设)



物理量的观测结果：实数

两者一致



3. 量子力学算符的本征函数

要求是品优函数

物理量 $A \rightarrow$ 线性厄米算符 $\hat{A} \rightarrow$ 本征方程 $\hat{A}f_i = a_i f_i$

★ 所有本征函数，即 $\{f_1, f_2, f_3, \dots\}$ ，构成一个完备的函数集

量子力学的基本假设：

设算符 \hat{A} 对应着物理可观测量 A

则，算符 \hat{A} 的全部本征函数构成一个完备集



3. 量子力学算符的本征函数

概念：“本征函数完备集”：

如果， $\{f_i\}$ 是某个量子力学算符的本征函数集

那么，任何一个函数 F 都可以表示为

$$F = c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3 + \dots = \sum_i c_i f_i$$

(本征函数的线性组合)

必须是：品优函数，边界条件和 f_i 相同



3. 量子力学算符的本征函数

★ 在本征函数完备集 $\{f_i\}$ 中，本征函数相互正交
量子力学算符是线性厄米算符 (基本假设)

对于两个(线性独立的)本征函数:

- 若本征值不相同 必然是相互正交的 (厄米算符的性质)
- 若本征值相同(简并) 不一定是相互正交的

根据施密特正交化步骤
对简并的本征函数重新线性组合

重新组合后，两个简并波函数彼此正交



4. 物理可观测量的平均值

平均值:

【例】 骰子点数的平均值

$$\frac{1}{6} \times 1 + \frac{1}{6} \times 2 + \frac{1}{6} \times 3 + \frac{1}{6} \times 4 + \frac{1}{6} \times 5 + \frac{1}{6} \times 6 = 3.5$$

● 每次投掷时可能得到的点数

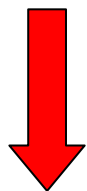
● 每种结果相应的几率

★ 平均值(又称期望值)不一定是实际能观测到的可能值之一



4. 物理可观测量的平均值

假想：有大量恒等体系

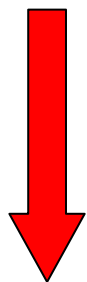


[每个体系的状态相同，即波函数 $\Psi(x,t)$ 相同]

在**同一时刻** t ，对所有体系**同时测量**物理性质 A



一般而言，每个体系的测量结果不同



[这是因为 $|\Psi|^2$ 只是代表几率密度]

[每个结果都是 \hat{A} 的某个本征值]

 同时测量得到了大量不同结果，它们的平均值是多少？



4. 物理可观测量的平均值

量子力学的基本假设:

如果 $\Psi(x,t)$ 是体系在时刻 t 时的归一化的状态波函数
则, 在时刻 t , 物理量 A 的平均值是

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

$\int d\tau$: 定积分, 积分区域遍及所有空间坐标的全部区域



4. 物理可观测量的平均值

【例】 粒子坐标 x 的平均值

写出算符 $x \leftrightarrow \hat{x} = x$.

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

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

【例】 动量 p_x 的平均值

写出算符 $p_x \leftrightarrow \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$

$$p_x \text{ 的平均值 } \langle p_x \rangle = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx dy dz \quad (\text{三维运动})$$



4. 物理可观测量的平均值

一般而言, $\Psi^* \hat{A} \Psi \neq \hat{A} \Psi^* \Psi \neq \Psi^* \Psi \hat{A}$ (视具体情况)

$$(e^{ix})^* x e^{ix} = x (e^{ix})^* e^{ix} \quad \checkmark$$

$$(e^{ix})^* \cdot \frac{d}{dx} e^{ix} \neq \frac{d}{dx} (e^{ix})^* \cdot e^{ix} \quad \times$$

- 求物理量平均值时, 不应随便改变算符的位置



4. 物理可观测量的平均值

■ 求物理量平均值时，波函数应该是归一化的

若波函数 Ψ 不是归一化的



Ψ 应替换为 $N\Psi$ (N 为归一化因子)

$$\langle A \rangle = \int (N\Psi)^* \hat{A} (N\Psi) d\tau = N^2 \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau$$



$$N^2 = \frac{1}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

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



【1-4的主要内容】

物理量A \rightarrow 算符 \hat{A} \rightarrow 本征方程 $\hat{A}f_i = a_i f_i$



所有本征值 $\{a_i\}$: 物理量A的允许值

所有本征函数 $\{f_i\}$: 构成一个**完备集**

- 如不特殊声明，默认 $\{f_i\}$ 已经都是**正交归一**的
 $\{f_i\}$: 是正交的(非简并)，或可以选择是正交的(简并)
是归一化的，若没有，乘以归一化系数即可

物理量A的平均值 $\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau$ (波函数 Ψ 是归一化的)

$\langle A \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$ (波函数 Ψ 不是归一化的)



5. 量子力学的态叠加原理

求和 $\sum_{i=1}^n x_i$ 的平方

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{j=1}^n x_j \quad (i, j \text{ 是“哑变量”，可采用任意符号})$$

$$\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{j=1}^n x_j = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \quad (\text{共 } n^2 \text{ 个项的加和})$$

$$\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \neq \sum_{i=1}^n x_i^2$$



5. 量子力学的态叠加原理

对于一个体系的物理性质A，有

$$\hat{A}f_i = a_i f_i$$

对于该体系的任何一个状态 $\Psi(x, t)$



$\{f_i\}$ 构成完备集

Ψ 是品优函数

Ψ 和 $\{f_i\}$ 满足相同的边界条件 (同一研究对象)

$$\Psi = \sum_i c_i f_i \quad (\Psi \text{可表示为: 本征函数 } f_i \text{ 的线性组合})$$



展开系数 c_i 具有什么物理意义?



5. 量子力学的态叠加原理

$$\Psi = \sum_i c_i f_i \text{ 应满足归一化条件 } \int \Psi^* \Psi d\tau = 1$$

$$\begin{aligned} \int \left(\sum_i c_i^* f_i^* \right) \cdot \left(\sum_j c_j f_j \right) d\tau &= \int \left[\sum_i \sum_j c_i^* c_j f_i^* f_j \right] d\tau \\ &= \sum_i \sum_j \left(\int c_i^* c_j f_i^* f_j d\tau \right) \quad (\text{积分和求和符号的位置可以互换}) \\ &= \sum_i \sum_j \left(c_i^* c_j \int f_i^* f_j d\tau \right) \quad (c_i \text{ 是常数}) \\ &= \sum_i \sum_j \left(c_i^* c_j \delta_{ij} \right) \quad (\text{本征函数 } f_i \text{ 是正交归一的}) \\ &= \sum_i c_i^* c_i \\ &= \sum_i |c_i|^2 = 1 \end{aligned}$$



5. 量子力学的态叠加原理

$$\sum_i |c_i|^2 = 1 \quad \text{几率的加和} = 1$$



 $|c_i|^2$ 和几率有关系吗?



5. 量子力学的态叠加原理

$$A \text{ 的平均值 } \langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau$$

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int \left(\sum_i c_i^* f_i^* \right) \cdot \hat{A} \left(\sum_j c_j f_j \right) d\tau \\ &= \int \left(\sum_i c_i^* f_i^* \right) \cdot \left(\sum_j c_j \hat{A} f_j \right) d\tau \quad (\text{线性算符的性质}) \\ &= \int \left(\sum_i c_i^* f_i^* \right) \cdot \left(\sum_j c_j a_j f_j \right) d\tau = \sum_i \sum_j \left(c_i^* c_j a_j \int f_i^* f_j d\tau \right) \\ &= \sum_i \sum_j \left(c_i^* c_j a_j \delta_{ij} \right) \quad (\text{本征函数的正交归一性}) \\ &= \sum_i |c_i|^2 a_i \end{aligned}$$



5. 量子力学的态叠加原理

$$\langle A \rangle = \sum_i |c_j|^2 a_j$$

物理量A的平均值

$$|c_1|^2 a_1 + |c_2|^2 a_2 + |c_3|^2 a_3 + |c_4|^2 a_4 + \dots = \langle A \rangle$$

(本征值 a_i 是单次测量A时的各种可能值)

骰子点数的平均值

$$\frac{1}{6} \times 1 + \frac{1}{6} \times 2 + \frac{1}{6} \times 3 + \frac{1}{6} \times 4 + \frac{1}{6} \times 5 + \frac{1}{6} \times 6 = 3.5$$

 $|c_i|^2$ 是测量时得到 a_i 的几率




5. 量子力学的态叠加原理

如果 波函数 Ψ 正好是 \hat{A} 的一个本征函数

$$\Psi = f_k$$

 ? 测量A会得到什么结果?

$$\Psi = f_k$$

 在 $\Psi = \sum_i c_i f_i$ 中, $c_k = 1$, $c_i = 0 (i \neq k)$

 测量时, 得到 a_k 的几率是 $|c_k|^2 = 1$

 ! A的测量结果肯定是 f_k 的本征值 a_k
(此时物理量A能够被准确测量)



5. 量子力学的态叠加原理

✦ 单个物理量的准确测量

如果状态波函数 Ψ 正好是 \hat{A} 的一个本征函数

$$\hat{A}\Psi = a\Psi$$

- 在该状态下, 物理量 A 能被准确测量
- 测量结果就是该本征函数对应的本征值 a



5. 量子力学的态叠加原理

★ 物理量 A 的本征态: 算符 \hat{A} 的本征函数 (所描述的状态)

本征态 = 本征函数

本征态 总是和某个物理量联系在一起

如: 能量的本征态、角动量分量的本征态
需要指明是哪个物理量的本征态

在 本征态 下, 相应的物理量 = 该本征态的本征值 (能准确测量)



5. 量子力学的态叠加原理

★ 态叠加原理

体系的任何一个一般状态 Ψ

都可以按照某个物理量的本征态 $\{f_i\}$ 展开

$$\Psi = \sum_i c_i f_i$$

本征态 f_i 对应的本征值

• $|c_i|^2$: 测量物理量 A 时, 得到 a_i 的几率

• $\sum_i |c_i|^2 = 1$



6. 多个物理量的同时准确测量

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

(Ψ 同时是物理量 A 和 B 的本征态)



物理量 A 和 B 同时有确定值，分别为 a 和 b

★ 共同本征态:

两个或多个量子力学算符共同的本征函数

共同本征态 = 多个算符共同的本征函数

在 共同本征态 下，相应的物理量都能准确测量)



6. 多个物理量的同时准确测量



什么情况下，几个算符会有共同的本征函数？

测不准关系的准确表达式：

根据量子力学可以证明

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [A, B] \Psi d\tau \right|$$

如果 $[A, B] = 0$



$$\Delta A \Delta B \geq 0$$



有可能 $\Delta A = \Delta B = 0$ (A, B 能同时准确测量)



6. 多个物理量的同时准确测量

★ **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】 如果 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ $[\hat{B}, \hat{C}] = 0$ $[\hat{C}, \hat{A}] = 0$

则 $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$ 可以找到共同的本征函数完备集

如果有的本征值是简并的

简并的本征函数可以任意线性组合(本征值保持不变)

有无数种方式表示一个算符的本征函数完备集

但总会有一种组合方式使这些算符的本征函数集相同



6. 多个物理量的同时准确测量

- ★ 逆定理: 若一组算符可以找到共同本征函数完备集。
则这些算符彼此两两对易



6. 多个物理量的同时准确测量

关于对易子的一些恒等式

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \quad [\hat{A}, \hat{A}^n] = 0$$

$$k[\hat{A}, \hat{B}] = [k\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, k\hat{B}]$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$$

$$[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}]$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C}$$



第一章 量子力学基础和原子结构

§ 1-6 薛定谔方程的算符表示



物理量 $A \rightarrow$ 算符 $\hat{A} \rightarrow$ 本征方程 $\hat{A}f_i = a_i f_i$



本征值 $\{a_i\}$: 物理量 A 的允许值

本征函数 $\{f_i\}$: 本征态, 构成一个**完备集**

体系处于**本征态**: 物理量 A 有确定值, 即相应的本征值

体系处于**非本征态**: 波函数可表示为本征态的叠加(线性组合)

物理量 A 没有确定值, 但可以求出平均值

● **量子力学问题: 求量子力学算符的本征值和本征态。**

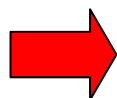


1. 一维一粒子的(保守)体系

能量的经典力学表达式:

$$\text{动能 } T = \frac{p_x^2}{2m}$$

$$\text{势能 } V = V(x)$$

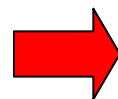


$$\text{总能量 } E = T + V \\ \text{(哈密顿量)}$$

能量算符(哈密顿算符):

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

$$\text{势能算符 } \hat{V} = V(x).$$



$$\text{能量算符 } \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \\ \text{(哈密顿算符)}$$



1. 一维一粒子的(保守)体系

能量算符(哈密顿算符)的本征方程:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

能量的本征态

能量算符(哈密顿算符)

本征值: 体系能量的允许值

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

不含时间的薛定谔方程:

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



比较 能量本征方程 和 (不含时间的)薛定谔方程, 是否等价?



1. 一维一粒子的(保守)体系

(不含时间的)薛定谔方程 \longleftrightarrow 能量本征方程

E \longleftrightarrow 能量本征值

定态波函数 $\psi(x)$ \longleftrightarrow 能量的本征态



1. 一维一粒子的(保守)体系

定态的**完全**波函数: $\Psi(x,t) = f(t)\psi(x) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\psi(x)$

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi(x,t) &= \hat{H}[f(t)\psi(x)] \\ &= f(t)\hat{H}\psi(x) \quad [\hat{H} \text{ 中不含时间, } f(t) \text{ 可视为常数 }] \\ &= f(t)E\psi(x) \quad [\psi(x) \text{ 是 } \hat{H} \text{ 的本征函数 }] \\ &= E[f(t)\psi(x)] \\ &= E\Psi(x,t)\end{aligned}$$

 定态的完全波函数必然是能量本征态



1. 一维一粒子的(保守)体系

定态的物理量平均值:

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \\ &= \int \left(e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \psi \right)^* \hat{A} \left(e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \psi \right) d\tau \\ &= \int e^0 \psi^* \hat{A} \psi d\tau \\ &= \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau\end{aligned}$$

 定态的物理量平均值可直接用定态波函数计算



1. 一维一粒子的(保守)体系

含时间的薛定谔方程:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H} \Psi(x, t)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x, t) \quad \text{不要求是保守体系}$$

 含时间的薛定谔方程也是量子力学的基本假设



2. 三维一粒子的(保守)体系

能量的经典力学表达式:

$$E = T + V = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(x, y, z)$$

哈密顿算符:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z} \right) + V(x, y, z)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$$

动能算符

■ $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$: 拉普拉斯算符 (“del 平方”)



2. 三维一粒子的(保守)体系

薛定谔方程:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (\text{算符表达式})$$

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



3. 三维n粒子的(保守)体系

能量的经典力学表达式:

$$E = T + V = \sum_{i=1}^n T_i + V(q_1, q_2, \dots, q_n)$$

哈密顿算符:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + V(q_1, q_2, \dots, q_n)$$

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



3. 三维n粒子的(保守)体系

薛定谔方程:

$$\left[\sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + V(q_1, q_2, \dots, q_n) \right] \psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = E \psi(q_1, q_2, \dots, q_n)$$



4. 实例：三维势箱中的一粒子

(1) 势能函数

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

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



4. 实例：三维势箱中的一粒子

(2) 薛定谔方程

势箱外：

$$\text{波函数} = 0$$

势箱内：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + 0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} \right)$$
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} \right) \psi = E \psi$$



4. 实例：三维势箱中的一粒子

(3) 解薛定谔方程

令 $\psi(x, y, z) = f(x)g(y)h(z)$ (分离变量法)



代入薛定谔方程

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



两边同除以 fgh , 移项

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

左端只与 x 有关

右端只与 y, z 有关

两端必等于同一个常数, 设: 该常数 $= E_x$



4. 实例：三维势箱中的一粒子

$$\begin{aligned} & \downarrow \\ & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{f''}{f} = E_x \\ & \downarrow \\ & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} f(x) = E_x f(x) \end{aligned}$$

用类似方法，得到关于 $g(y)$ 和 $h(z)$ 的方程

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} g(y) = E_y g(y) \\ & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} h(z) = E_z h(z) \end{aligned}$$

上面三个方程相加，和薛定谔方程比较，可以看出： $E_x + E_y + E_z = E$



$f(x)$, $g(y)$ 和 $h(z)$ 都是归一化的

4. 实例：三维势箱中的一粒子

上面三个方程的形式和一维势箱相同，可直接写出解

一维势箱

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$\psi(x)$ 是归一化的

三维势箱

$$f(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \quad E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} \quad (n_x = 1, 2, 3, \dots)$$

$$g(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \quad E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} \quad (n_y = 1, 2, 3, \dots)$$

$$h(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \quad E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2} \quad (n_z = 1, 2, 3, \dots)$$

$f(x)$, $g(y)$ 和 $h(z)$ 都是归一化的



4. 实例：三维势箱中的一粒子

势箱内的波函数：

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

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

能量

$$E = E_x + E_y + E_z$$

$$= \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \frac{h^2}{8m}$$

$$(n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots)$$



4. 实例：三维势箱中的一粒子

波函数是归一化的

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz &= \int_0^c \int_0^b \int_0^a |fgh|^2 dx dy dz \\ &= \int_0^a |f|^2 dx \cdot \int_0^b |g|^2 dy \cdot \int_0^c |h|^2 dz \quad (f, g \text{ 和 } h \text{ 都已经归一化}) \\ &= 1 \cdot 1 \cdot 1 = 1\end{aligned}$$

★ 分离变量后，若每个因子是归一化的，则它们的乘积也必然是归一化的



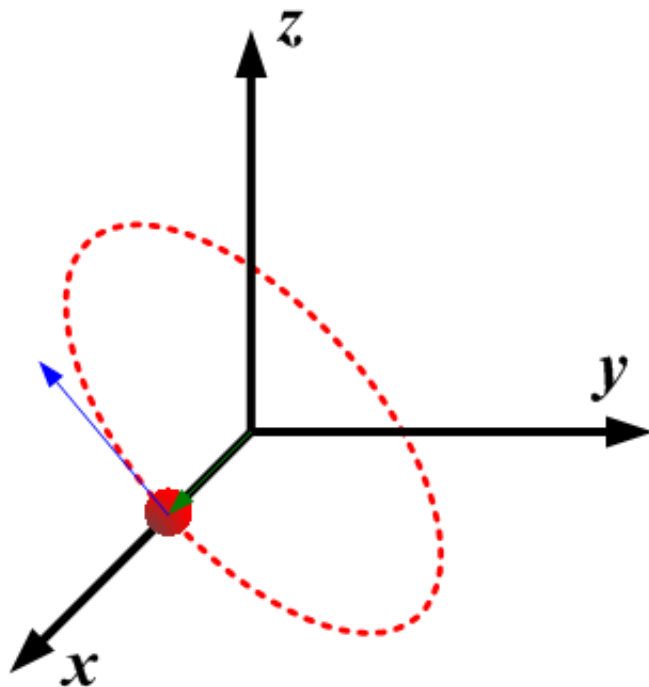
第一章 量子力学基础和原子结构

§ 1-7 角动量



1. 轨道角动量的算符

(1) 轨道角动量的经典力学表达式



【图】绕原点作轨道运动的粒子
(经典力学图像)

位置(矢量)

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

线动量(矢量)

$$\begin{aligned}\vec{p} &= m\vec{v} \\ &= m(\vec{i}v_x + \vec{j}v_y + \vec{k}v_z)\end{aligned}$$

$$\text{或 } \vec{p} = \vec{i}p_x + \vec{j}p_y + \vec{k}p_z$$

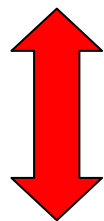


1. 轨道角动量的算符

轨道角动量 \vec{M} 的定义

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

$$\vec{M} = \vec{i}(yp_z - zp_y) + \vec{j}(zp_x - xp_z) + \vec{k}(xp_y - yp_x)$$



等价的表示

$$\vec{M} = \vec{i}M_x + \vec{j}M_y + \vec{k}M_z$$

$$\begin{cases} M_x = yp_z - zp_y \\ M_y = zp_x - xp_z \\ M_z = xp_y - yp_x \end{cases}$$



1. 轨道角动量的算符

轨道角动量大小的平方 M^2

$$M^2 = \vec{M} \cdot \vec{M}$$

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

$$= M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$$

★ 这是一个**标量**



1. 轨道角动量的算符

(2) 与轨道角动量有关的量子力学算符

(利用物理量 \rightarrow 算符的对应关系)

角动量分量的算符

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{M}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{M}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{M}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{array} \right.$$

角动量平方的算符

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



1. 轨道角动量的算符

(3) 角动量算符之间的对易性质

? 各个角动量分量的算符彼此可对易吗?

$$\hat{M}_y f = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial z} \right)$$

$$\hat{M}_x (\hat{M}_y f) = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial f}{\partial x} + yz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} - yx \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} + zx \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \right)$$

同样的方法，可得到

$$\hat{M}_y (\hat{M}_x f) = -\hbar^2 \left(zy \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + x \frac{\partial f}{\partial y} + xz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} \right)$$

相减，得到

$$(\hat{M}_x \hat{M}_y - \hat{M}_y \hat{M}_x) f = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial y} \right) = i\hbar \hat{M}_z f \neq 0$$



1. 轨道角动量的算符

A. 角动量分量算符之间的对易性质

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

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

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

B. 总角动量平方和角动量分量算符之间的对易性质

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

思考题：证明 B 所示的对易关系

提示：依次利用 $\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$ 、对易子恒等式、以及对易关系A



1. 轨道角动量的算符

讨论:

A. $\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$ 彼此不对易

★ 角动量的三个分量不能同时有确定值 (即,不能同时准确测量)

例外: 角动量等于0, 此时三个分量都是0

★ 三个角动量分量算符没有共同本征函数完备集

B. \hat{M}^2 和 $(\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z)$ 中的任意一个对易

★ M^2 和 (M_x, M_y, M_z) 中任意一个可以同时有确定值 (只能一个)

★ 可以对 \hat{M}^2 和 $(\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z)$ 中的任意一个求共同本征函数集

一般选择角动量的 z 分量 \hat{M}_z



2. 角动量算符在球极坐标系中的表达式

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



可以求出 \hat{M}^2 和 \hat{M}_z 的共同本征函数完备集以及各自的本征值



为什么不在笛卡尔坐标系中讨论角动量问题、而选择球坐标系？

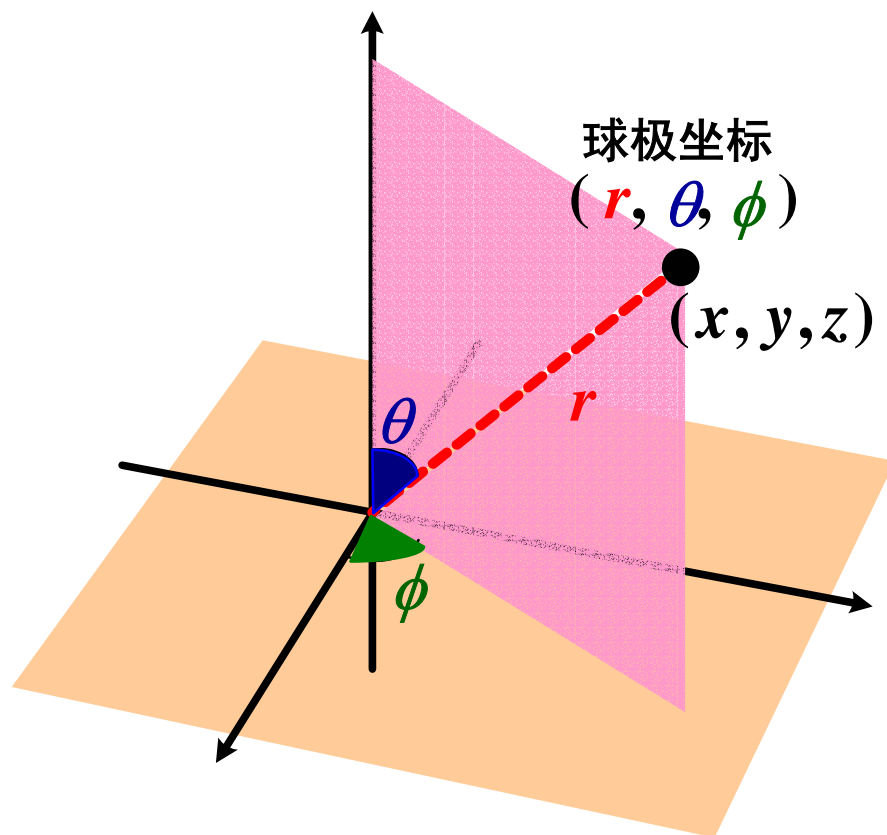
在笛卡尔坐标系中，**无法**对 x, y, z 进行**变量分离**

在球极坐标系中，**可以利用变量分离**解本征方程



2. 角动量算符在球极坐标系中的表达式

(1) 球极坐标和笛卡儿坐标的变换关系



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

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

$$z = r \cos \theta$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

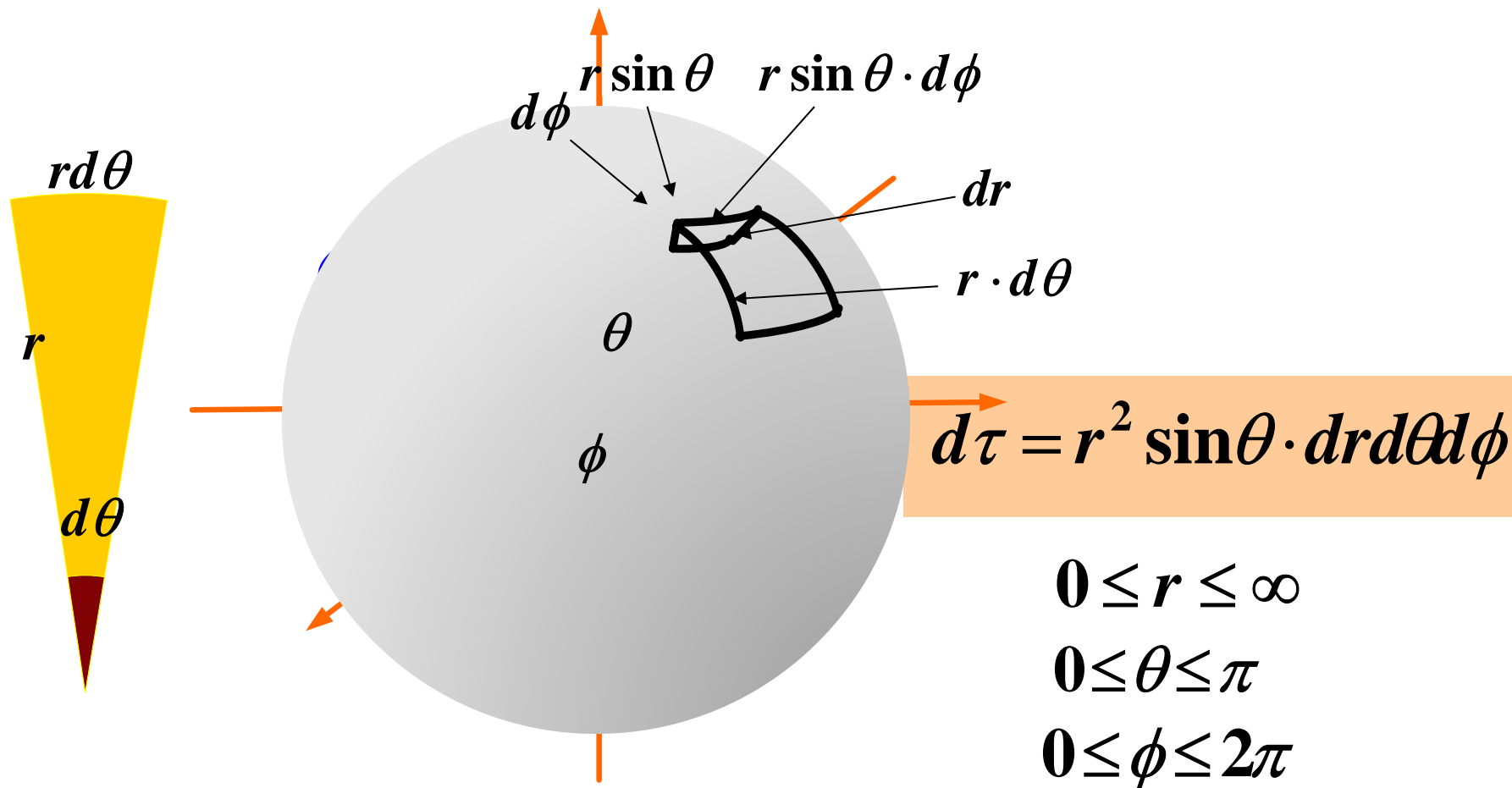
$$\cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{y}{x}$$



2. 角动量算符在球极坐标系中的表达式

(2) 球极坐标系中的体积元 $d\tau$





2. 角动量算符在球极坐标系中的表达式

(3) 球极坐标系中的归一化条件

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

★ 如果 $\psi(r, \theta, \phi)$ 可以通过分离变量表示为 $R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$, 则

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

若每个因子都是归一化的, 那么 ψ 必然是归一化的



2. 角动量算符在球极坐标系中的表达式

(4) 角动量算符的极坐标表达式

$$\hat{M}_x = i\hbar(\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{ctg}\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi})$$

$$\hat{M}_y = -i\hbar(\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{ctg}\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi})$$

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

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



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

\hat{M}_z 和 \hat{M}^2 只对变量 θ 、 ϕ 起作用



共同本征函数应该只是 θ 和 ϕ 的函数

$$Y(\theta, \phi)$$



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

(1) 本征方程

$$\hat{M}_z Y(\theta, \phi) = b Y(\theta, \phi)$$

$$\hat{M}^2 Y(\theta, \phi) = c Y(\theta, \phi)$$

$Y(\theta, \phi)$: 两个算符共同的本征函数

b : \hat{M}_z 的本征值

c : \hat{M}^2 的本征值



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

(2) 分离变量法

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

(3) 解 \hat{M}_z 的本征方程

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

↓ $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$

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

↓ 算符中不含 ϕ

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

↓ 两边同除以 $\Theta(\theta)$, 整理

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



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

★ 本征函数的通解:

$$\Phi(\phi) = A e^{\frac{ib\phi}{\hbar}}$$

本征值: 未知

任意常数



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

★ 利用边界条件得到本征值 b :

$\Phi(\phi)$ 应该是单值的

ϕ 转动 2π 后回到同一点

→ $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$

→ $Ae^{\frac{ib(\phi+2\pi)}{\hbar}} = Ae^{\frac{ib\phi}{\hbar}}$ → $e^{\frac{ib2\pi}{\hbar}} = 1$

欧拉公式 → $\frac{b \cdot 2\pi}{\hbar} = m \cdot 2\pi$ → 本征值 $b = m\hbar$

磁量子数

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

★ 利用归一化条件确定待定的常数 A : $\Phi(\phi) = Ae^{im\phi}$

$$\begin{aligned}\int_0^{2\pi} (Ae^{im\phi})^* Ae^{im\phi} d\phi &= |A|^2 \int_0^{2\pi} e^0 d\phi \\ &= |A|^2 \cdot 2\pi \\ &= 1\end{aligned}$$

$$\rightarrow |A| = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \rightarrow \text{本征函数 } \Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

★ $\Phi_m(\phi)$ 是正交归一的

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



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

(4) 解 \hat{M}^2 的本征方程

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



$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

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



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

$$\frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{d\Theta}{d\theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta = -\frac{c}{\hbar^2} \Theta$$



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

★ 本征函数的通解 (级数解):

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

级数的系数 a_i 满足一个两项的递推关系式

本征值: 未知

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

任意常数

$a_0 \rightarrow a_2 \rightarrow a_4 \rightarrow$ 偶次项的系数

$a_1 \rightarrow a_3 \rightarrow a_5 \rightarrow$ 奇次项的系数



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

★ 利用边界条件得到本征值 c :

通解是无穷级数，而 $\Theta(\theta)$ 应该保持有限

 如何使无穷项加和变成有限项加和？

- 例:
1. 令 $a_0=0 \rightarrow a_2, a_4, \dots =0 \rightarrow$ 偶次项 消失
 $a_7=0 \rightarrow a_9, a_{11}, \dots =0 \rightarrow$ a_5 以后的奇次项 消失
 2. 令 $a_1=0 \rightarrow a_3, a_5, \dots =0 \rightarrow$ 奇次项 消失
 $a_{10}=0 \rightarrow a_{12}, a_{14}, \dots =0 \rightarrow$ a_8 以后的偶次项 消失



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

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

让 $i=k$ 时, a_k 前的表达式=0 $\Rightarrow a_k, a_{k+2}, a_{k+4} \dots = 0$

若 k 为偶数 \Rightarrow 进一步让 $a_1=0$ 去掉奇次项
 k 为奇数 \Rightarrow 进一步让 $a_0=0$ 去掉偶次项

有限级数

$$\left[\frac{(k + |m|)(k + |m| + 1) - c / \hbar^2}{(k + 1)(k + 2)} \right] = 0 \Rightarrow c = (k + |m|)(k + |m| + 1)\hbar^2$$



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

令 $k + |m| = l$, 得到

$$\text{本征值 } c = l(l+1)\hbar^2$$

角量子数

● $k, |m|=0,1,2\dots \rightarrow$ 角量子数 $l = 0, 1, 2\dots$

● $l = k + |m| \geq |m| \rightarrow$ 磁量子数 $m = 0, \pm 1, \pm 2\dots \pm l$



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

★ 利用归一化条件确定待定的常数：

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

i 从 0 还是 1 开始，取决于 $l-|m|$ 是奇数还是偶数

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

● $l-|m| = \begin{cases} \text{奇数} & \text{归一化求出 } a_1 \\ \text{偶数} & \text{归一化求出 } a_0 \end{cases}$



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

$\Theta_{lm}(\theta)$ 在数学中被称为：联属勒让德函数

归一化后的联属勒让德函数：

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

勒让德多项式

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



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

★ $\Theta_{lm}(\theta)$ 是正交归一的

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

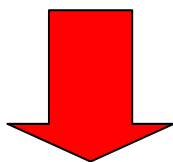


3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

(5) 共同的本征函数

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

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



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

(球谐函数)



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

(5) 要点和讨论

★ \hat{M}^2 和 \hat{M}_z 对易，可以有共同的本征函数完备集

★ 共同的本征函数

联属勒让德函数

球谐函数 = $\Phi_m(\phi)$

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



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

★ 角量子数 $l=0, 1, 2, \dots$

磁量子数 $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

★ 本征方程

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

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



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

★ \hat{M}_z 的本征值: $m\hbar$

在一次测量中, 角动量 z 分量只能是 $m\hbar$

\hat{M}^2 的本征值: $l(l+1)\hbar^2$

在一次测量中, 角动量大小的平方只能是 $l(l+1)\hbar^2$



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

★ 球谐函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 是 M_z 和 M^2 的共同本征态

在 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 描述的状态下

角动量 z 分量和角动量大小的平方同时有确定值

$$M_z = m\hbar$$

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



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

★ 若 仅仅给定角量子数 l

Y_l^m 中的 $m = -l, l+1, \dots, +l$, 有 $2l+1$ 种可能取值

\hat{M}^2 的每个本征值是 $2l+1$ 重简并的。



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

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

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



3. \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 本征值和共同本征函数

★ 在 Y_l^m 描述的共同本征态下,

M_z 和 M^2 同时确定

M_y 和 M_x 不能准确确定 ($l \neq 0$ 的情况除外)



第一章 量子力学基础和原子结构

§ 1-8 类氢原子



★ 类氢原子是两粒子问题

类氢原子 = 1个原子核 + 1个电子

★ 两粒子问题可以约化为一粒子问题



1. 经典力学中两粒子问题的处理

一个粒子的位置: $\vec{r} = \vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z$

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

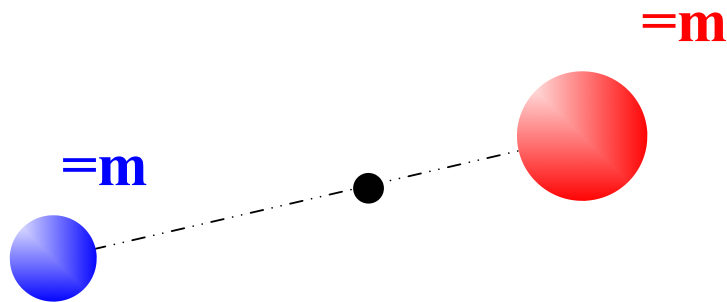
$$v = |\vec{v}| = \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2$$

动能: $T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m \left| \frac{d\vec{r}}{dt} \right|^2$

● $v = \left| \frac{d\vec{r}}{dt} \right| \neq \frac{d|\vec{r}|}{dt}$



1. 经典力学中两粒子问题的处理



(相互作用的势能与粒子间的相对位置有关)

$$\text{势能} = V(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$$

【图】 两粒子体系(彼此间有相互作用力)



1. 经典力学中两粒子问题的处理

两粒子体系的运动

- **整体运动：** 体系抽象成一个质点



整个体系没有受到外力的作用

质心(m_1+m_2) 作匀速直线运动 (平动)

- **相对运动：** 将坐标系原点设在质心上

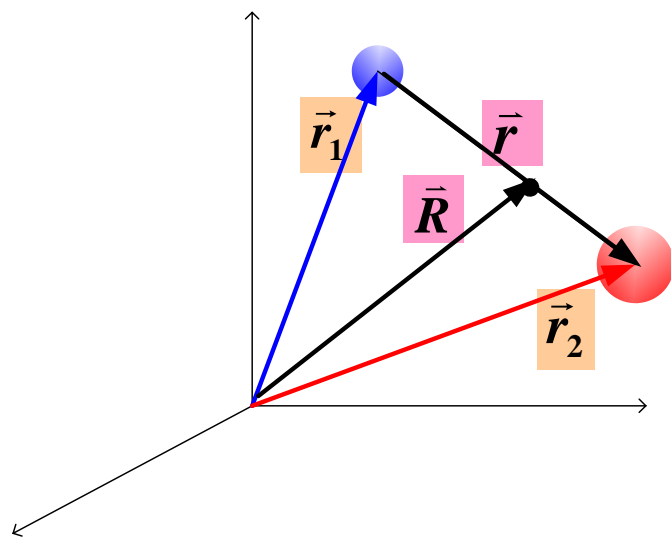


距离发生变化 (振动)

方向发生变化 (转动)



1. 经典力学中两粒子问题的处理



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{相对位置 } \vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \\ \text{质心位置 } \vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} \end{array} \right.$$
$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{r}_1 = \vec{R} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{r} \\ \vec{r}_2 = \vec{R} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{r} \end{array} \right.$$

两粒子体系的能量

$$E = T_1 + T_2 + V = \frac{1}{2} m_1 \left| \frac{d\vec{r}_1}{dt} \right|^2 + \frac{1}{2} m_2 \left| \frac{d\vec{r}_2}{dt} \right|^2 + V(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$$

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

m_1



1. 经典力学中两粒子问题的处理

两粒子体系的能量：

① $\frac{1}{2} (m_1 + m_2) \left| \frac{d\bar{R}}{dt} \right|^2$ 质心的位置
总质量 代表整体平动的动能（常数，可不考虑）

② $\frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left| \frac{d\vec{r}}{dt} \right|^2 + V(\vec{r})$ 代表相对运动的能量



假设有一个质量为 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 的粒子，势能服从函数 $V(\vec{r})$

其能量 = ?

能量 = ②式



1. 经典力学中两粒子问题的处理

结论:

两粒子的运动 = 整体平动 + 相对运动(振动、转动)

- 整体平动: 能量为常数, 研究体系的内部结构时可不予考虑
- 相对运动: 能量等价于一个质量为 μ 、在势场 V 中运动的粒子的能量

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

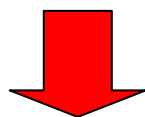
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{约化质量})$$

势能 $V(\vec{r})$: 和粒子间的势能具有相同的函数形式

2. 两粒子体系的哈密顿算符

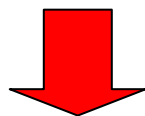
(1) 拉普拉斯算符的球极坐标表达式

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$



(利用笛卡尔坐标和球极坐标的变换关系)

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$



$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{M}^2$$

$$-\frac{\hat{M}^2}{\hbar^2}$$



2. 两粒子体系的哈密顿算符

(2) 两粒子相对运动的哈密顿算符

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



(物理量和算符的对应关系)

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



(代入拉普拉斯算符的表达式)

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



2. 中心力场问题

(1) 中心力场

作用力 F : 仅仅与距离 r 有关
与角度 θ 、 ϕ 无关
呈球形对称

点电荷形成的静电场: 中心力场

电偶极子形成的静电场: 非中心力场

★ 中心力场中, 势能 V 与角度 θ 、 ϕ 无关

$$V = V(r, \theta, \phi) \quad \rightarrow \quad V = V(r)$$



2. 中心力场问题

(2) 中心力场中 $\hat{H}, \hat{M}^2, \hat{M}_z$ 的对易关系

$$[\hat{H}, \hat{M}^2]$$

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

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

只对 r 起作用

可与任何不含 r 的算符对易

不含 r

算符自身可对易

中心力场的势能只和 r 有关

★ $[\hat{H}, \hat{M}^2] = 0$



2. 中心力场问题

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

$[\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0$ (见角动量一节)

★ $[\hat{H}, \hat{M}_z] = 0$



2. 中心力场问题

结论 1:

在中心力场中,

$\hat{H}, \hat{M}^2, \hat{M}_z$ 彼此两两对易, 有共同的本征函数完备集

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

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

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

共同的本征函数 $\psi = \psi(r, \theta, \phi)$



2. 中心力场问题

(3) $\hat{H}, \hat{M}^2, \hat{M}_z$ 共同本征函数的一般形式



\hat{M}^2, \hat{M}_z 的共同本征函数：球谐函数 $Y_l^m(\theta, \varphi)$

那么， $R(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$ 仍是 \hat{M}^2, \hat{M}_z 的共同本征函数吗？



是。〔 \hat{M}^2, \hat{M}_z 不含 r ，因此 $R(r)$ 可视为常数〕

● 共同本征函数： $\psi = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$

称为：径向因子



2. 中心力场问题

(4) 径向方程

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

(代入 \hat{H} 和 ψ 的表达式)

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

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

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

(算符只含 r , 两边可消去 $Y_l^m(\theta, \phi)$)

径向方程
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r)$$



2. 中心力场问题

结论 2 :

在中心力场中,

$\hat{H}, \hat{M}^2, \hat{M}_z$ 的共同本征函数是 **径向因子 $R(r)$** **球谐函数 $Y_l^m(\theta, \varphi)$** 的乘积

$R(r)$ 满足径向方程

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



3. 类氢原子的波函数和能级结构

(1)

● 两粒子问题

(一个电荷为 $+Ze$ 的原子核) + (一个电子)

● 相对运动的哈密顿算符

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



$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \approx m_e = m \text{ (电子质量)}$$

真空电容率

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



3. 类氢原子的波函数和能级结构

- 势能 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ 只与 r 有关，是中心力场

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

$R(r)$ 满足径向方程

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



3. 类氢原子的波函数和能级结构

(2) 非束缚态 ($E \geq 0$)

电子的动能大于势能的绝对值



电子脱离原子核的束缚



非束缚态

- 能量: $E = T + V = T - |V| \geq 0$

任何非负的能量都是允许的 (连续)

- 波函数: 又称连续谱波函数

单值、连续、有限, 但**不是**平方可积的



如果不特殊声明, 原子状态均指束缚态



3. 类氢原子的波函数和能级结构

(2) 束缚态 ($E < 0$)

★ 解径向方程，可得到级数形式的通解

$$R(r) = r^l e^{-cr} \sum_{i=0}^{\infty} b_i r^i$$

能量，待解

l : 角量子数

$$c = \sqrt{-\frac{8\pi\epsilon_0 E}{a_0 e^2}}$$

玻尔半径

系数 b_i 满足递推关系式

$$b_{i+1} = \left[\frac{2c(i+l+1) - \frac{2Z}{a_0}}{(i+1)(i+2l+2)} \right] b_i$$



3. 类氢原子的波函数和能级结构

★ 利用边界条件得到能量本征值 E :

通解是无穷级数，而 $R(r)$ 应该保持有限

令 $i=k$ 时，递推关系式中系数 b_k 前的表达式=0

$$b_{i+1} = \left[\frac{2c(i+l+1) - \frac{2Z}{a_0}}{(i+1)(i+2l+2)} \right] b_i$$

➡ $b_{k+1}=0$ ➡ $b_{k+2}=b_{k+3}b_{k+4}=\dots=0$ ➡ 级数在 k 项后中断



3. 类氢原子的波函数和能级结构

$$\left[\frac{2c(k+l+1) - \frac{2Z}{a_0}}{(k+1)(k+2l+2)} \right] = 0$$

$$c = \sqrt{-\frac{8\pi\epsilon_0 E}{a_0 e^2}}$$



$$2\sqrt{-\frac{8\pi\epsilon_0 E}{a_0 e^2}}(k+l+1) - \frac{2Z}{a_0} = 0$$

定义 $n = k + l + 1$



$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$



3. 类氢原子的波函数和能级结构

能量本征值 $E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$

$= -R \frac{Z^2}{n^2}$

主量子数 n

$R = -13.6\text{eV}$ (Rydberg常数)

$n = k + l + 1$ $\xrightarrow{k, l = 0, 1, 2, \dots}$ 主量子数 $n \geq 1$

角量子数 $l = n - 1 - k \leq n - 1$



3. 类氢原子的波函数和能级结构

★ 利用归一化条件确定待定的常数：

将能量代入通解，且级数在第 $k=n-l-1$ 项后中断

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

$$\text{系数满足: } b_{i+1} = \left[\frac{2Z}{na_0} \frac{(i+l+1-n)}{(i+1)(i+2l+2)} \right] b_i$$

(若知道 b_0 ，可确定所有系数)

(b_0 可以通过归一化条件确定)



3. 类氢原子的波函数和能级结构

$R_{nl}(r)$ 在数学中被称为：联属拉盖尔函数

归一化后的联属拉盖尔函数：

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

$\rho = \frac{2Zr}{na_0}$

联属拉盖尔多项式

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



3. 类氢原子的波函数和能级结构

★ $R_{nl}(r)$ 是正交归一的

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



3. 类氢原子的波函数和能级结构

★ 完全的束缚态波函数

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



3. 类氢原子的波函数和能级结构

★ 类氢原子的能级结构

- 非束缚态的能级是连续的
- 束缚态的能级是分立的

$$E = -R \frac{Z^2}{n^2}$$



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

(1) 量子数

束缚态波函数 ψ_{nlm} 与三个量子数有关:

- ① 主量子数 $n=1,2,3\dots$, 决定能量

$$E = -R \frac{Z^2}{n^2}$$

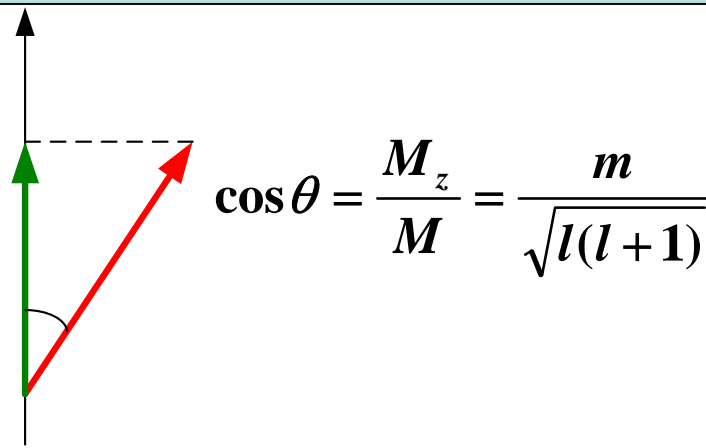
- ② 角量子数 $l=0,1,\dots,n-1$, 决定轨道角动量的大小

$$M = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

- ③ 磁量子数 $m=-l, -l+1, \dots, l$, 决定轨道角动量沿 z 轴的分量

$$M_z = m\hbar$$

- l 和 m 也决定着
轨道角动量与 z 轴的夹角

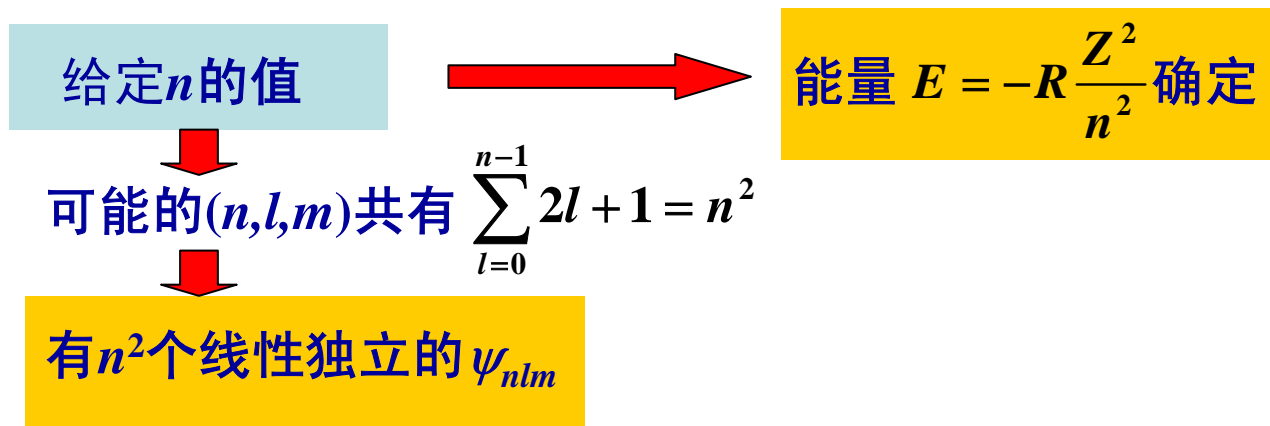
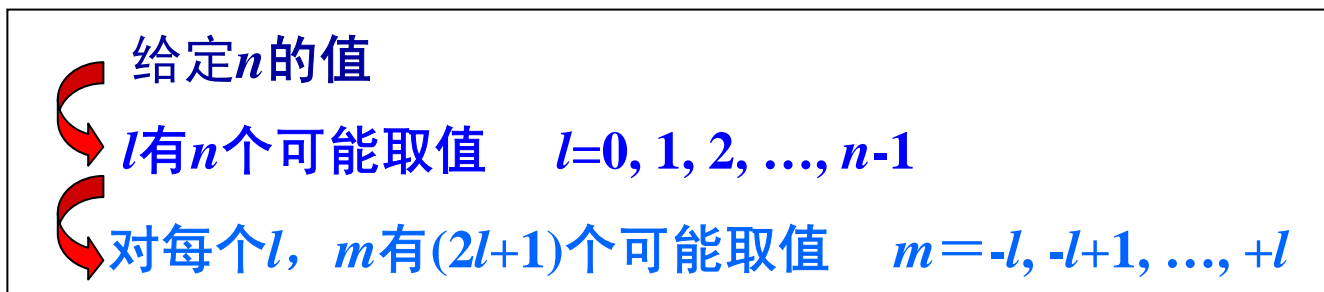




4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

(2) 能级的简并性

● 束缚态的分立能级



★ 能量是 n^2 重简并的，即能级的简并度= n^2

4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

● 非束缚态的连续能级

能量连续变化，没有主量子数



l 的数量没有限制

 能量是无限重简并的



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

(3) 束缚态波函数的标记

角量子数 l	1	2	3	4	5	6	7	8
标记符号	s	p	d	f	g	h	i	k

(从 g 以后按字母顺序, 但不用 j)

【例】

$$\begin{aligned}\psi_{21-1} &\Leftrightarrow \psi_{2p_{-1}} & \psi_{210} &\Leftrightarrow \psi_{2p_0} \\ \psi_{211} &\Leftrightarrow \psi_{2p_1} & \psi_{200} &\Leftrightarrow \psi_{2s}\end{aligned}$$

★ s 态的 l 为 0

➡ m 一定为 0

➡ s 态没必要标出 m 的值。



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

(4) 束缚态波函数的正交归一性

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

 束缚态波函数构成一个完备集吗

 否，束缚态波函数不是 \hat{H} 的全部本征函数

全部的能量本征函数中还包括**非束缚态**波函数



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

(5) 波函数的物理意义

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

代表在

$$r \rightarrow r + dr, \theta \rightarrow \theta + d\theta, \phi \rightarrow \phi + d\phi$$

的一个无限小的体积元 $d\tau$ 内找到电子的几率

【例】

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

代表在

$$r_1 \rightarrow r_2, \theta_1 \rightarrow \theta_2, \phi_1 \rightarrow \phi_2$$

的空间范围内找到电子的几率

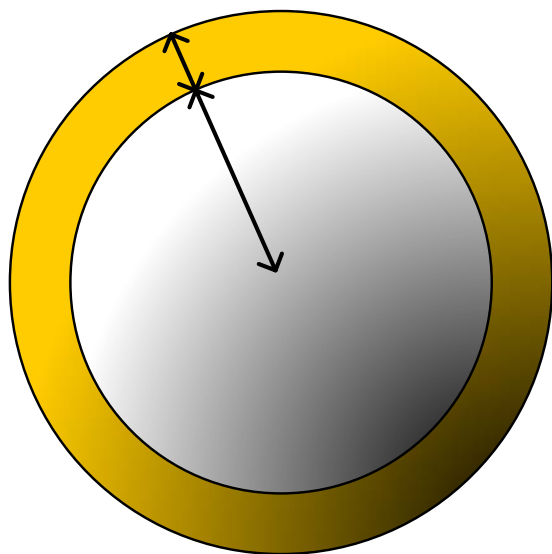


4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

(6) 径向分布函数

球壳内找到电子的几率

对所有角度的几率加和(积分)



$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |R_{nl} Y_l^m|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

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

$$= R_{nl}^2 r^2 dr$$

球谐函数是归一的



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

$R_{nl}^2(r)r^2 dr$ 代表在半径 r 处的球壳内找到电子的几率

★ 定义: 径向分布函数

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

(半径为 r 处单位厚度的球壳内找到电子的几率)



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

【特例】 ns 波函数 ($l=0, m=0$)

$$\Psi_{ns}^2 = R_{ns}^2 \cdot |Y_0^0|^2$$

$$Y_0^0 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \longrightarrow \Psi_{ns}^2 = R_{ns}^2 \frac{1}{4\pi}$$

$$\longrightarrow R_{ns}^2 = 4\pi \cdot \Psi_{ns}^2$$

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

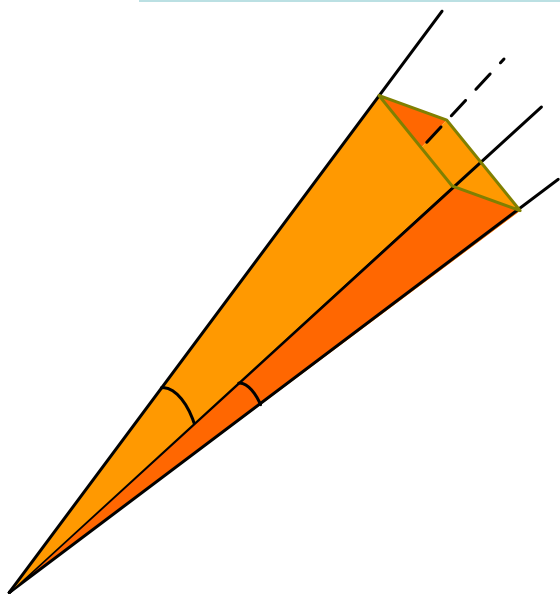


4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

(7) 角度分布函数

立体角 $d\Omega$ 范围内找到电子的几率

$$d\Omega = \sin\theta dr d\theta d\phi$$



对所有距离上的几率加和(积分)

$$\int_0^\infty |R_{nl} Y_l^m|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

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

$$= |Y_l^m|^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

$$= |Y_l^m|^2 d\Omega$$

径向因子是归一化的



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

$|Y_l^m(\theta, \phi)|^2 d\Omega$ 代表在立体角 $d\Omega$ 内找到电子的几率

★ 定义: 角度分布函数

$$|Y_l^m(\theta, \phi)|^2$$

[在 (θ, ϕ) 方向上的单位立体角内找到电子的几率]



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

(8) 实波函数和复波函数

$$\psi_{nlm} = R_{nl} \cdot \Theta_{lm} \cdot \Phi_m$$

实函数

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

$$\begin{cases} \text{若 } m=0, \Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \\ \text{若 } m \neq 0, \Phi_m \text{ 为复函数} \end{cases}$$

★ 若 $m \neq 0$, 波函数为复函数



$n=3$ 时, 相应的波函数有几个? 其中有几个实函数?



9, 3



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

★ 得到实波函数的方法

若 $l=3$, 则 $m = 0 \begin{matrix} 1 & 2 & 3 \\ -1 & -2 & -3 \end{matrix}$

$m \neq 0$ 时, 有一个 $+|m|$, 必有一个 $-|m|$



将 $\psi_{nl|m|}$ 和 $\psi_{nl-|m|}$ ($m \neq 0$) 按如下方式进行线性组合:

$$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{nl|m|} + \psi_{nl-|m|}) \\ \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{nl|m|} - \psi_{nl-|m|}) \end{cases}$$

即, 两个本征态进行叠加



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

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

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



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

★ $\psi_{nl|m|}$ 和 $\psi_{nl-|m|}$ ($m \neq 0$) 组合的结果相当于:


$$\Phi(\phi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i|m|\phi} \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i|m|\phi} \end{cases} \xrightarrow{\text{替换为}} \Phi(\phi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(|m|\phi) \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(|m|\phi) \end{cases}$$

虚函数

实函数



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论


$$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{nl|m|} + \psi_{nl-|m|}) \\ \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{nl|m|} - \psi_{nl-|m|}) \end{cases}$$
 仍然是 $\hat{H}, \hat{M}^2, \hat{M}_z$ 的共同本征态吗?

- \hat{H} $\psi_{nl|m|}$ 和 $\psi_{nl-|m|}$ 的本征值相同，都是 $-R \frac{Z^2}{n^2}$ (简并波函数)
简并波函数的线性组合仍然是 \hat{H} 的本征函数，本征值不变
- \hat{M}^2 $\psi_{nl|m|}$ 和 $\psi_{nl-|m|}$ 的本征值相同，都是 $l(l+1)\hbar^2$
仍然是 \hat{M}^2 的本征函数
- \hat{M}_z $\psi_{nl|m|}$ 和 $\psi_{nl-|m|}$ 的本征值不同，分别是 $+|m|\hbar$ 和 $-|m|\hbar$
组合后不再是 \hat{M}_z 的本征函数




4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

【证明】 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{nl|m|} + \psi_{nl-|m|})$ 不是 \hat{M}_z 的本征函数

$$\begin{aligned}\hat{M}_z \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{nl|m|} + \psi_{nl-|m|}) \right] &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{M}_z \psi_{nl|m|} + \hat{M}_z \psi_{nl-|m|}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|m| \psi_{nl|m|} - |m| \psi_{nl-|m|}) \\ &= |m| \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{nl|m|} - \psi_{nl-|m|}) \right] \\ &\neq \text{常数} \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{nl|m|} + \psi_{nl-|m|}) \right]\end{aligned}$$



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

 实波函数

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{nl|m|} + \psi_{nl-|m|}) \\ \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{nl|m|} - \psi_{nl-|m|}) \end{array} \right.$$

不是 $\hat{H}, \hat{M}^2, \hat{M}_z$ 的共同本征态

但仍然是 \hat{H}, \hat{M}^2 的共同本征态



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

$$\begin{aligned} \text{【例】 } & \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p_1} + \psi_{2p_{-1}}) \\ &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \cos \phi \\ &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} x \end{aligned}$$

由于式中含有 x ，该实波函数记作 $2p_x$



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

★ 实函数和复函数的对应:

p_0	$p_{\pm 1}$
p_z	$p_x \ p_y$

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

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

原本就是实函数



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

【练习题】

利用 $\psi_{nl|m|}$ 和 $\psi_{nl-|m|}$ 的正交归一性，

证明：组合得到的两个实波函数是正交归一的



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

(9) 实波函数的节面

● 节面: $\psi(r, \theta, \phi) = 0$ 的面

(在节面上, 粒子出现的几率为零)

$$\psi(r, \theta, \phi) = \mathbf{R}(r) \cdot \mathbf{\Theta}(\theta) \cdot \mathbf{\Phi}(\phi)$$

任何一个因子等于0, 均可使波函数为0

● 径向节面 ($\mathbf{R}_{nl}=0$)

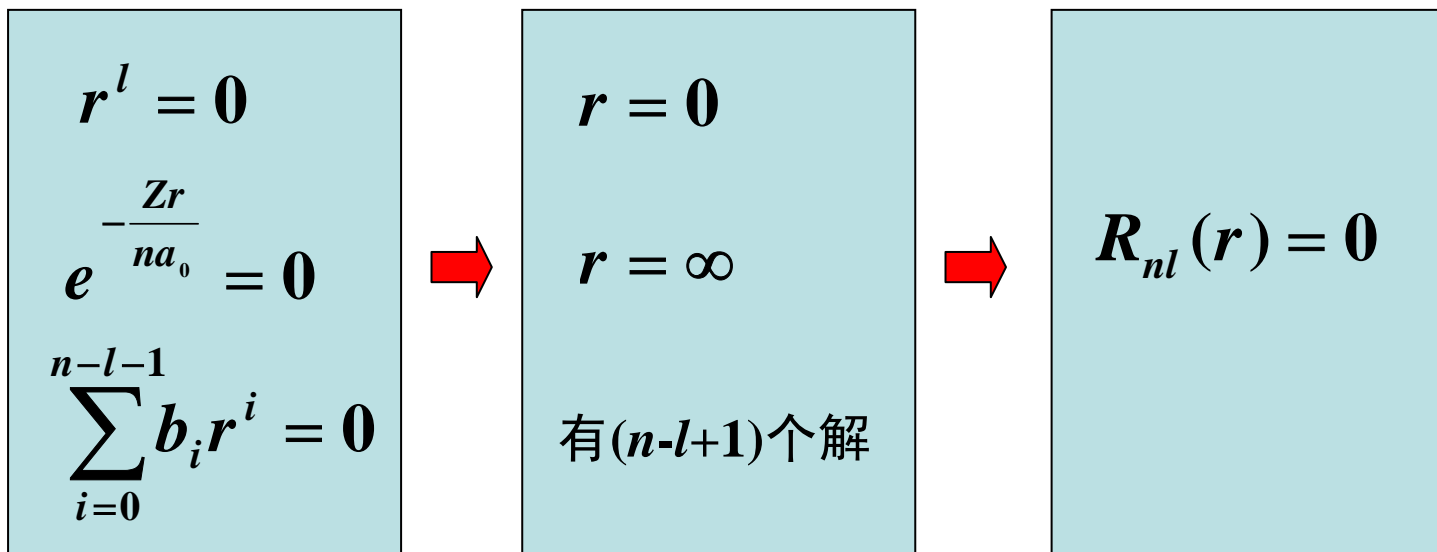
角度节面: θ 节面 ($\mathbf{\Theta}_{lm}=0$)
 ϕ 节面 ($\mathbf{\Phi}=0$)



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

① 径向节面

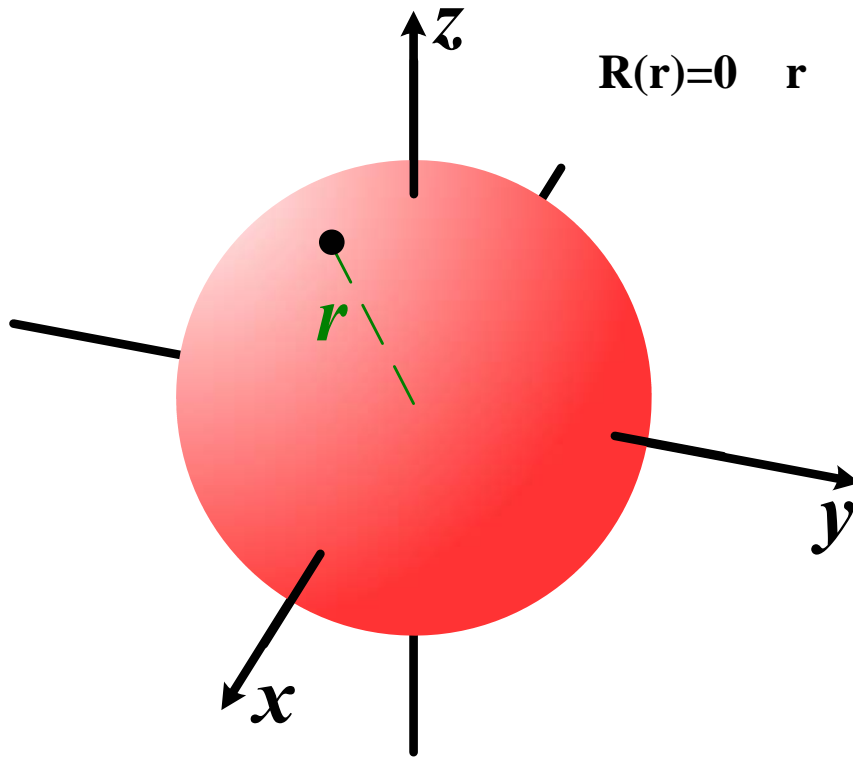
$$R_{nl}(r) = r^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} \sum_{i=0}^{n-l-1} b_i r^i \quad (\text{径向因子的级数解})$$



除去原点和无穷远, 有 $(n-l-1)$ 个 r 值使得 $R_{nl}(r)=0$



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论



★ 径向节面数: $n-l-1$

★ 径向节面的形状: 球面



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

② ϕ 节面

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

若 $m \neq 0$

$$\Phi(\phi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(|m|\phi) = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(|m|\phi) = 0 \end{cases} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \phi = \frac{(2k+1)\pi}{2|m|} \\ \phi = \frac{k\pi}{|m|} \end{cases}$$

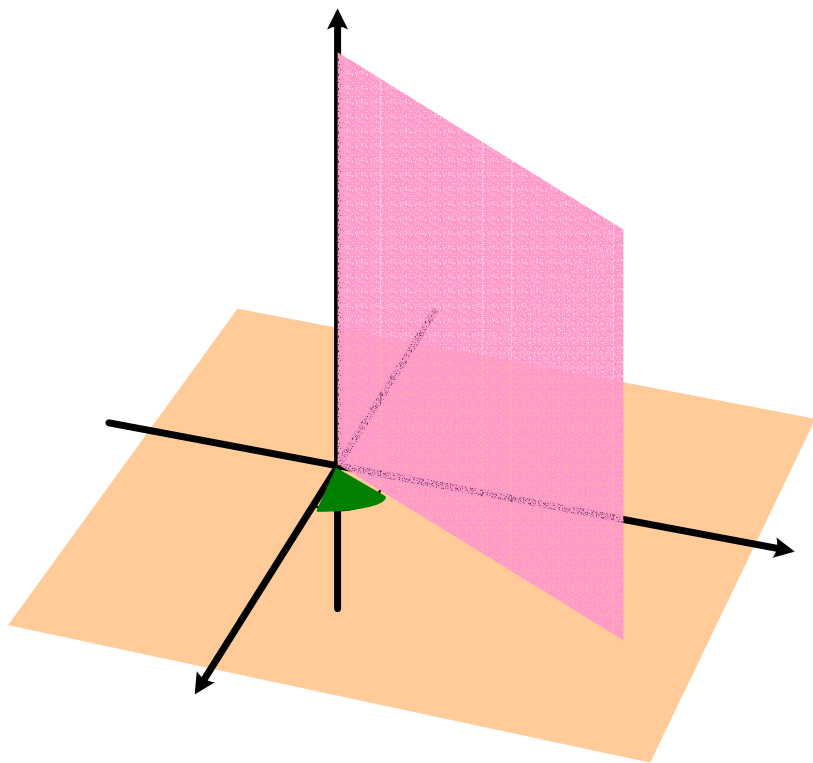
$0 \leq \phi < 2\pi$



$k = 0, 1, 2, \dots, 2|m| - 1$ ($2|m|$ 个值)



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论



有 $2|m|$ 个 ϕ 值, 使得 $\Phi(\phi)=0$



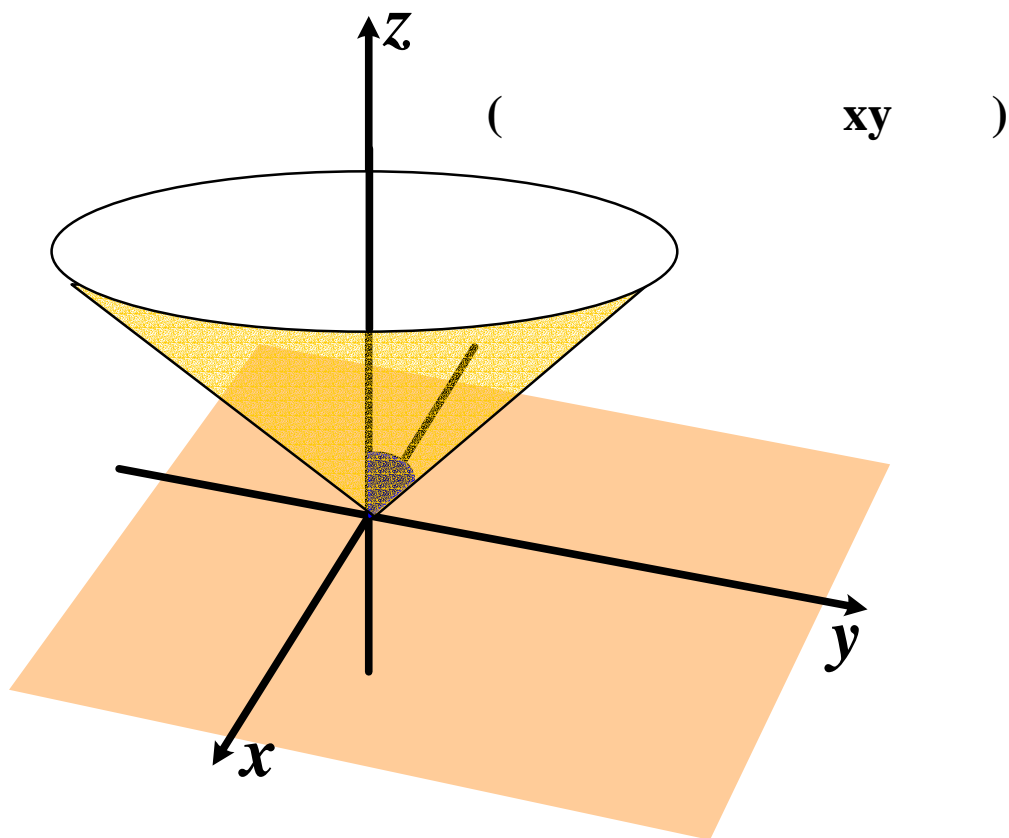
★ ϕ 节面数: $|m|$
(也适用于 $m=0$ 的情况)

★ ϕ 节面的形状:
平面 (通过z轴)



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

③ θ 节面



★ θ 节面数: $l - |m|$
(证明较复杂, 略)

★ θ 节面的形状:
圆锥面 (以 z 轴为轴线)
或 xy 平面



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

径向节面数: $n-l-1$

θ 节面数: $l-|m|$
 ϕ 节面数: $|m|$ \rightarrow 角度节面数: l

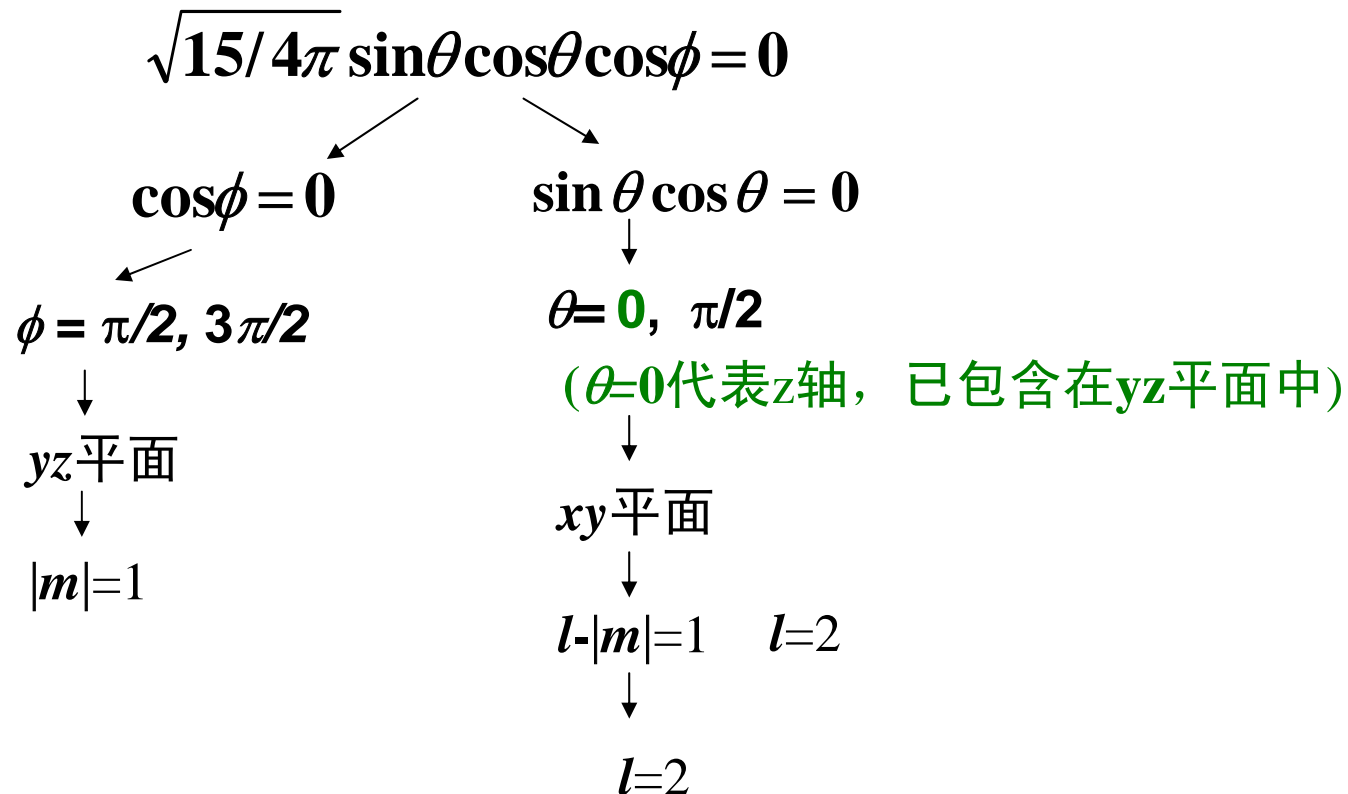
★ 总节面数: $n-1$



4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

【例】某个实波函数的角度因子为 $\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin\theta \cos\theta \cos\phi$

(a) θ 节面和 ϕ 节面数是多少? (b) $l, |m| = ?$





4. 类氢原子的能级和束缚态波函数的讨论

【例】某个实波函数的径向因子为

$$\frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(6 \frac{Zr}{a_0} - \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

(a) 径向节面数是多少？ (b) $n-l=?$

$$R(r) = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} r \cdot \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{a_0}} = 0$$

r 的最高次幂为1：径向节面数为1



$$n-l-1=1 \quad \Rightarrow \quad n-l=2$$



第一章 量子力学基础和原子结构

§ 1-9 类氢原子束缚态波函数的图形



1. 波函数的图形



作为替代，可以分别对

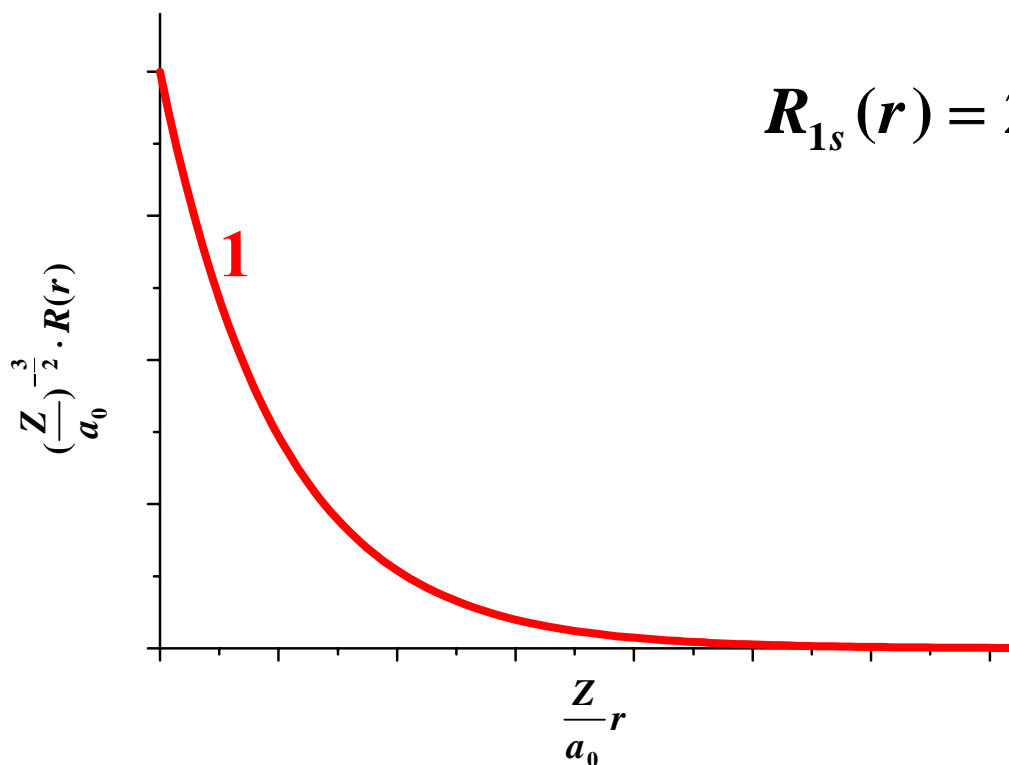
$R(r)$	作	二维图像
$\Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$		三维图像



1. 波函数的图形

(1) 径向因子 $R(r)$ 的曲线图

● $n=1$

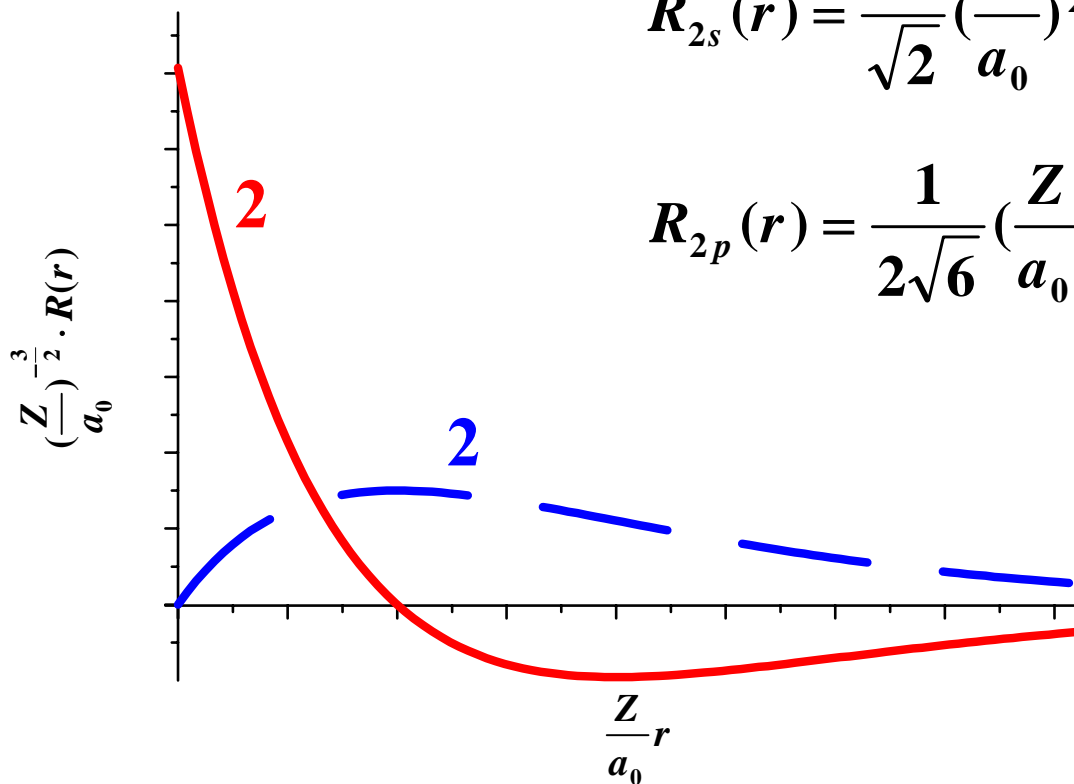


$$R_{1s}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$



1. 波函数的图形

● $n=2$



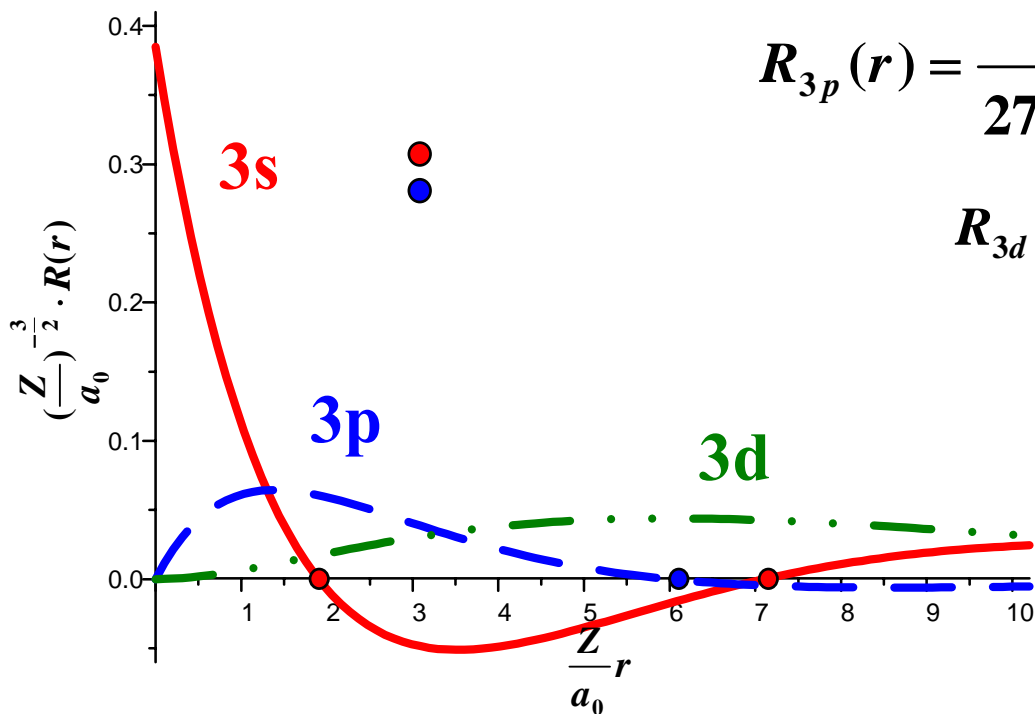
$$R_{2s}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$$R_{2p}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$



1. 波函数的图形

● $n=3$



$$R_{3s}(r) = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2r^2}{27a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

$$R_{3p}(r) = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r \left(1 - \frac{Zr}{6a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

$$R_{3d}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

■ 每个节点对应着波函数的一个径向节面，节点数= $n-l-1$

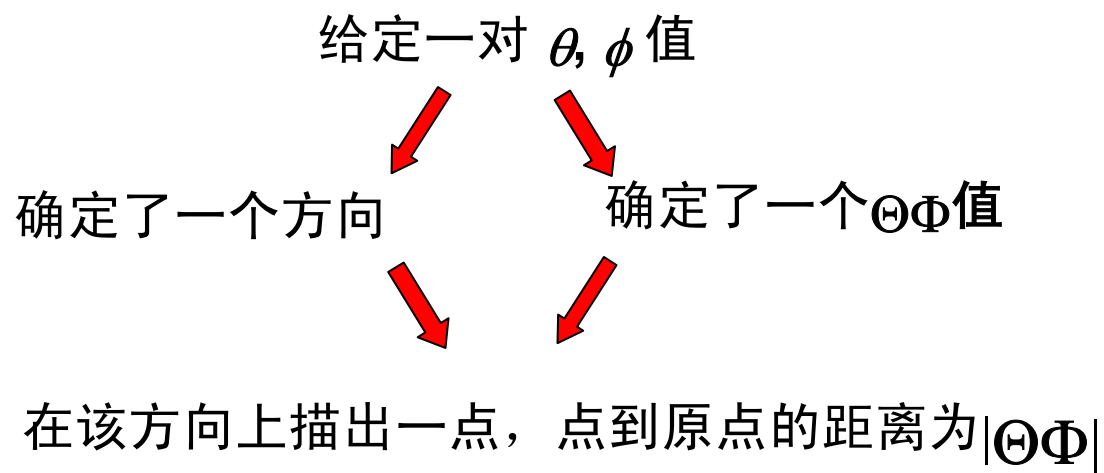
■ s 态: $R(0) \neq 0$ 其它态: $R(0) = 0$



1. 波函数的图形

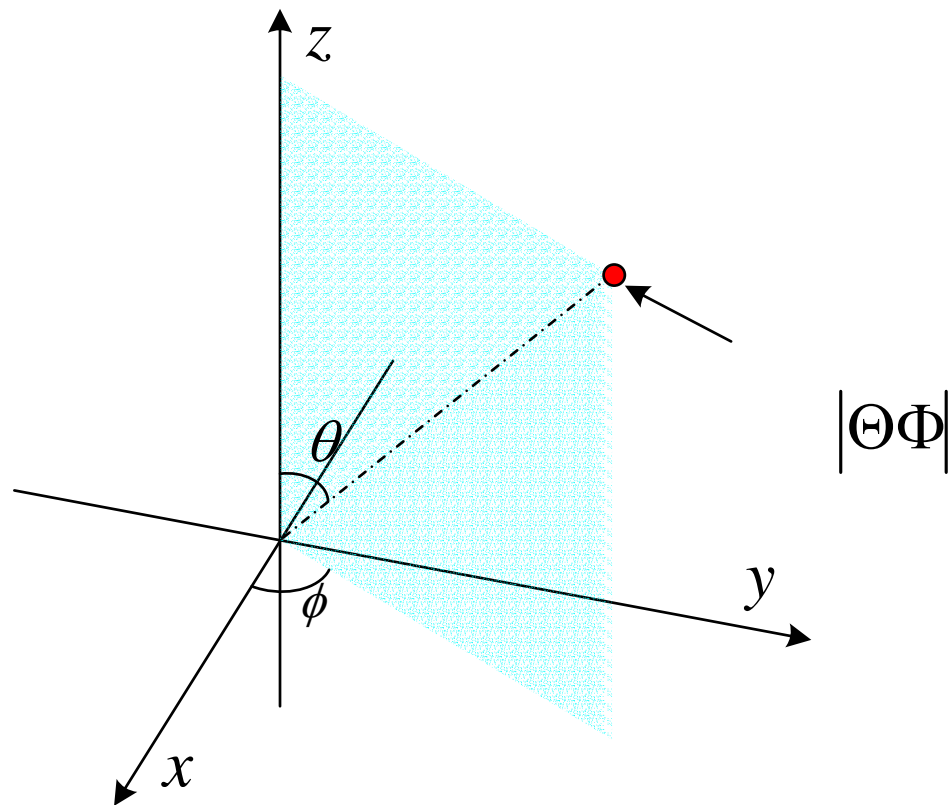
(2) 角度因子 $[\Theta\Phi]$ 的图形表示

① 在球极坐标系中作三维图 ($\Theta\Phi$ — θ, ϕ 图)





1. 波函数的图形





1. 波函数的图形

 为什么化学中常常采用实波函数？

 $m \neq 0$ 时, $Y_l^{|m|}(\theta, \phi)$ 和 $Y_l^{-|m|}(\theta, \phi)$ 的绝对值相等

$$\left| \Theta_{lm}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i|m|\phi} \right| = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} |\Theta_{lm}(\theta)|$$

$$\left| \Theta_{lm}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i|m|\phi} \right| = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} |\Theta_{lm}(\theta)|$$

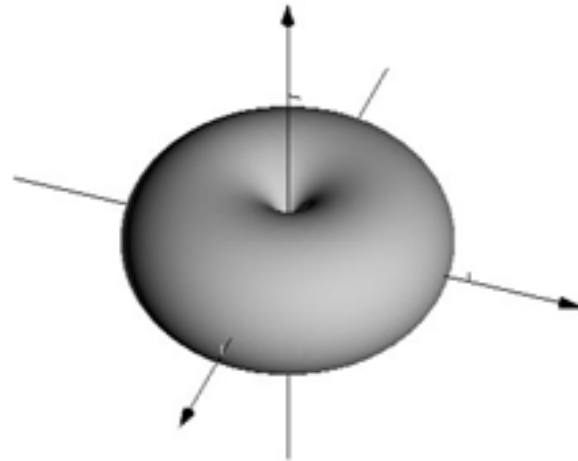
● $Y_l^{|m|}(\theta, \phi)$ 和 $Y_l^{-|m|}(\theta, \phi)$ 的角度因子图形相同



1. 波函数的图形

【例】 p_1 和 p_{-1} : 角度因子图相同

$$|Y_1^{+1}(\theta, \phi)| = |Y_1^{-1}(\theta, \phi)| = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} |\sin\theta|$$



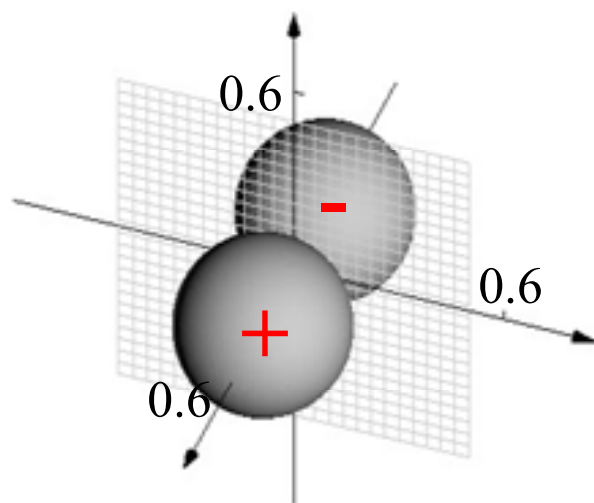


1. 波函数的图形

作图采用的是绝对值 $|\Theta\Phi|$



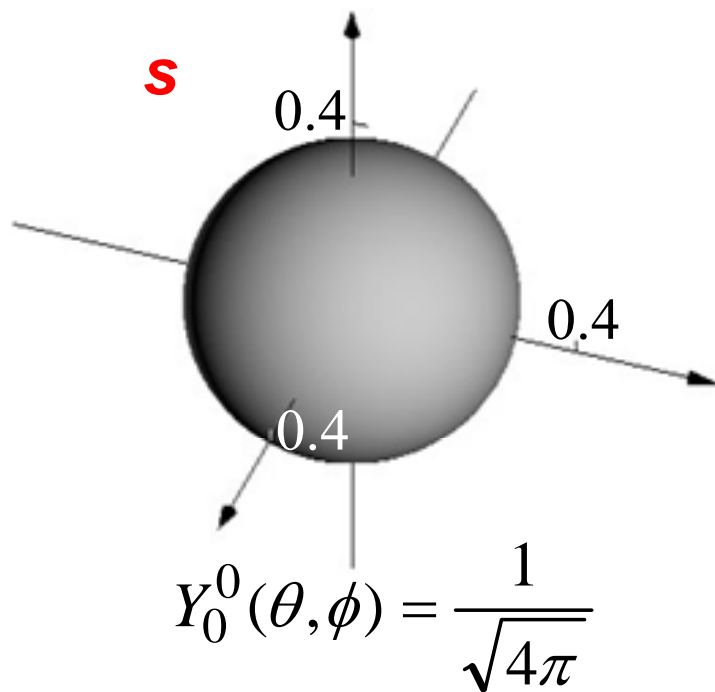
角度因子图中还需要用 “+、-” 标出各部分曲面对应的函数值符号。





1. 波函数的图形

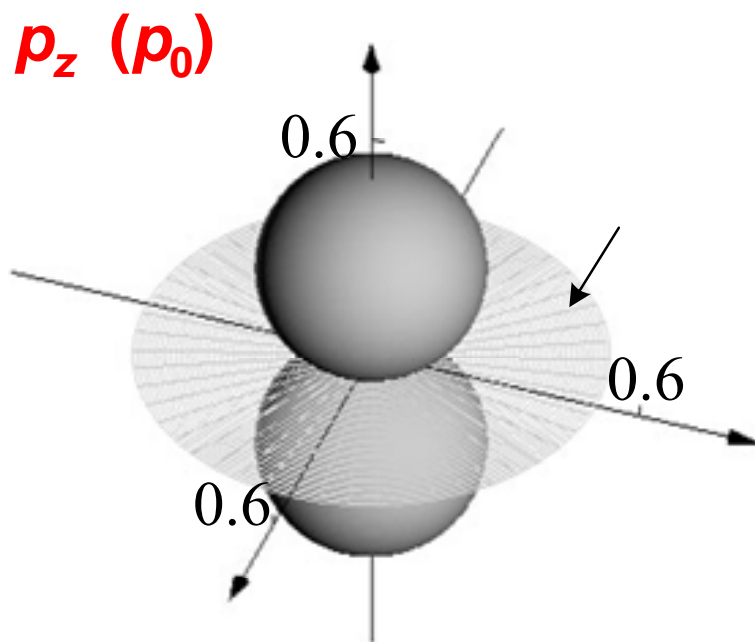
● s态





1. 波函数的图形

● p态

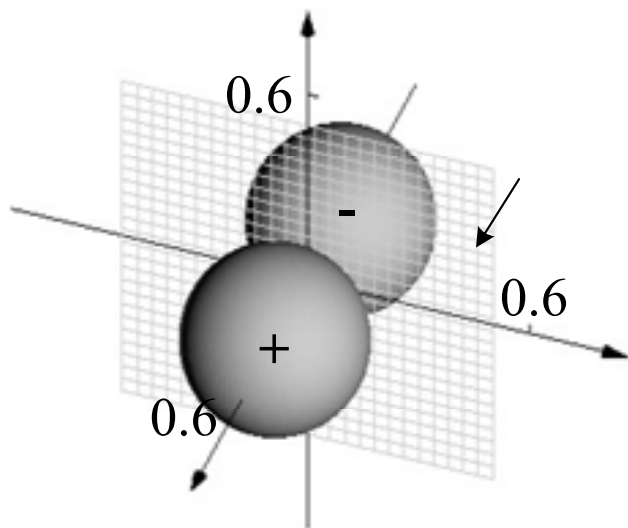


$$Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$



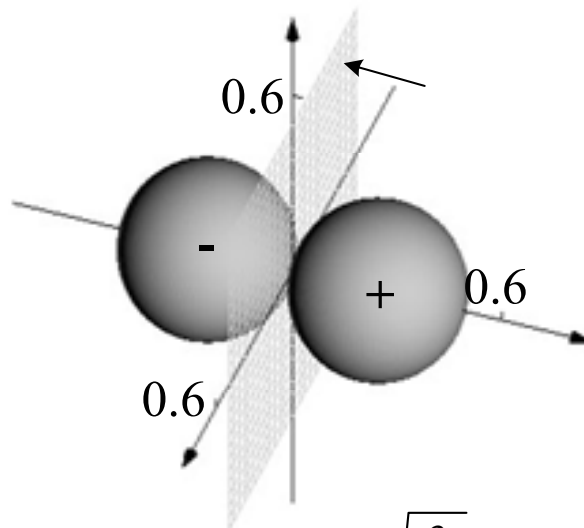
1. 波函数的图形

p_x



$$\frac{1}{\sqrt{2}}[Y_1^1(\theta, \phi) + Y_1^{-1}(\theta, \phi)] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$$

p_y



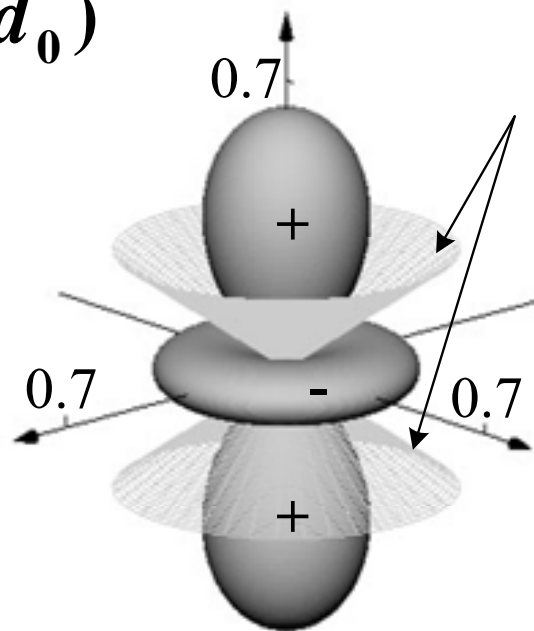
$$\frac{1}{i\sqrt{2}}[Y_1^1(\theta, \phi) - Y_1^{-1}(\theta, \phi)] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$$



1. 波函数的图形

● d态

$d_{z^2} (d_0)$

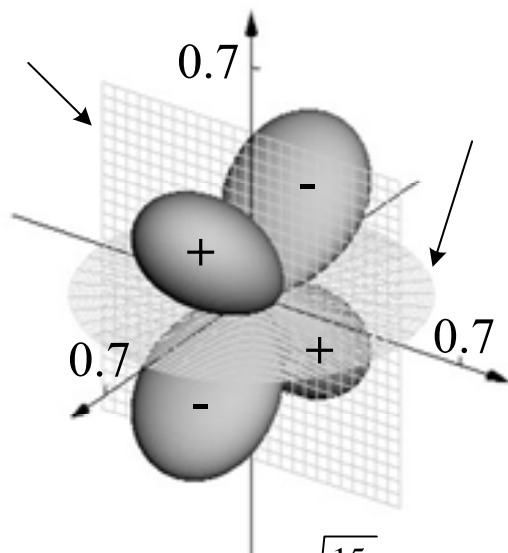


$$Y_2^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$$



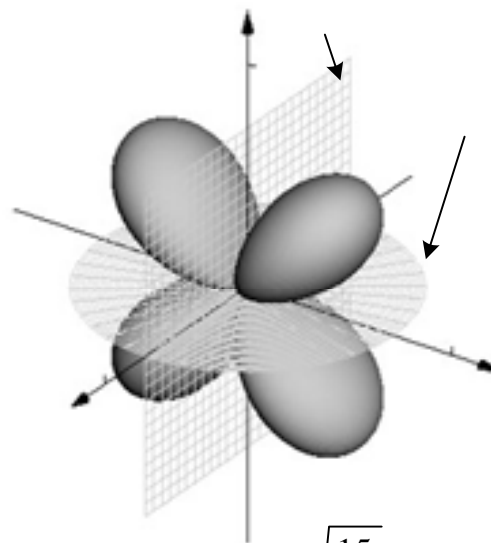
1. 波函数的图形

d_{xz}



$$\frac{1}{\sqrt{2}}[Y_2^1(\theta, \phi) + Y_2^{-1}(\theta, \phi)] = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$$

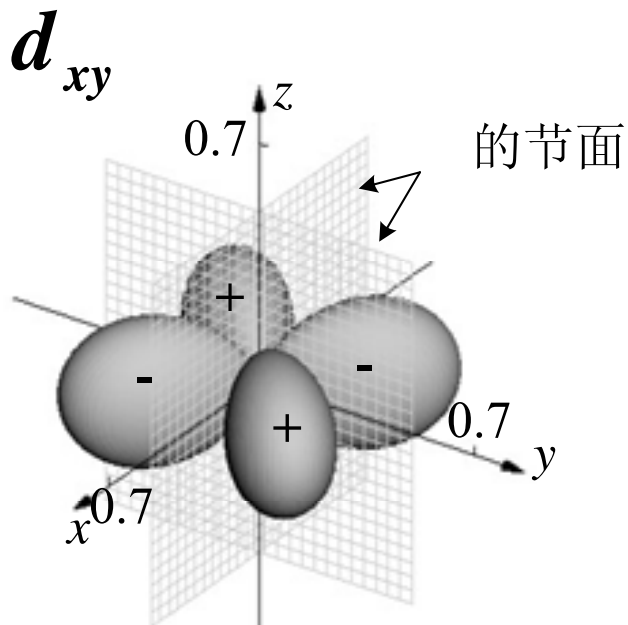
d_{yz}



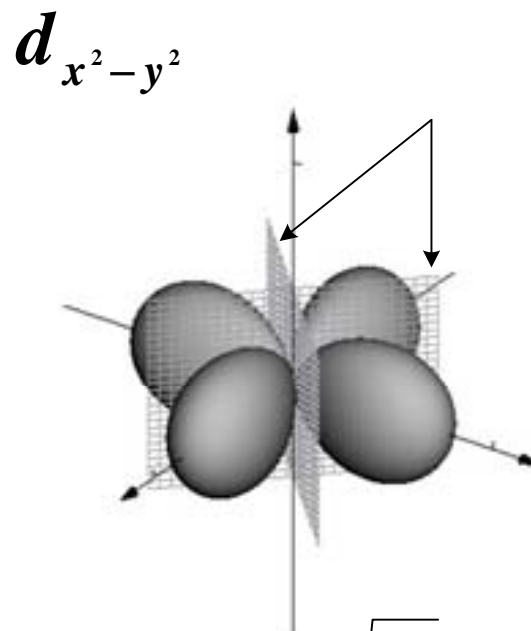
$$\frac{1}{i\sqrt{2}}[Y_2^1(\theta, \phi) - Y_2^{-1}(\theta, \phi)] = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$$



1. 波函数的图形



$$\frac{1}{i\sqrt{2}}[Y_2^2(\theta, \phi) - Y_2^{-2}(\theta, \phi)] = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi$$

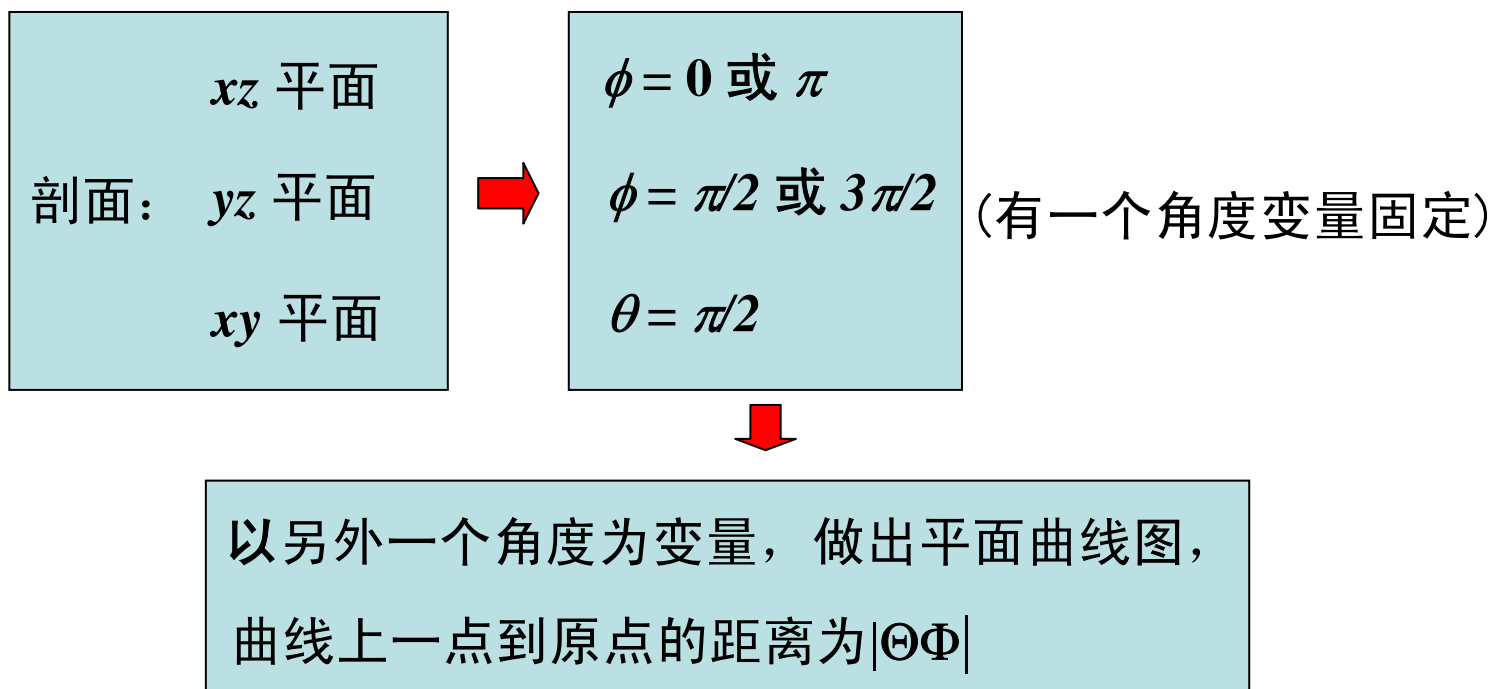


$$\frac{1}{\sqrt{2}}[Y_2^2(\theta, \phi) + Y_2^{-2}(\theta, \phi)] = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$$



1. 波函数的图形

② 在平面极坐标系中作二维剖面图





1. 波函数的图形

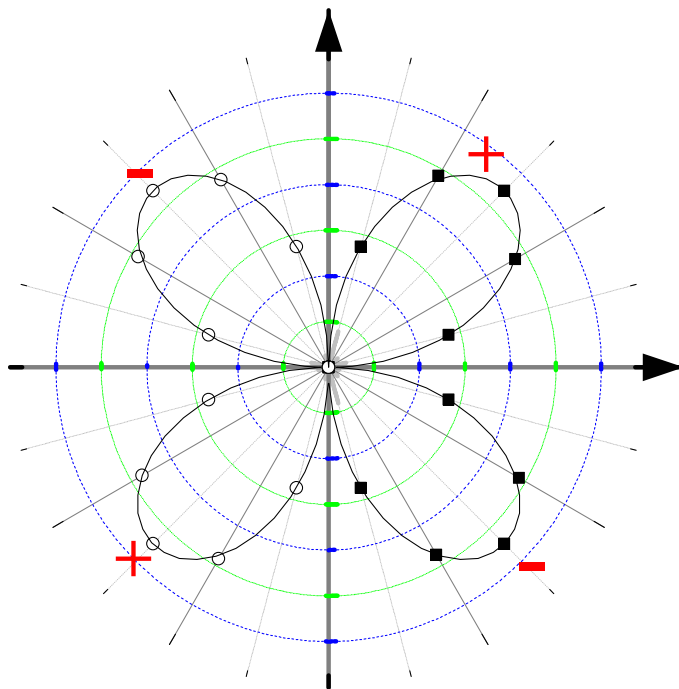
剖面的选择:

- 函数符号不含 x, y, z 如 s 态
可以选择任何一个平面
- 函数的符号只含有 x, y, z 之一 如 p_x 态
可以选择含有该轴的任何平面
- 函数的符号中含有两个坐标 如 d_{yz}
选择同时通过两个坐标轴的平面



1. 波函数的图形

【思考】对于如下角度因子剖面图

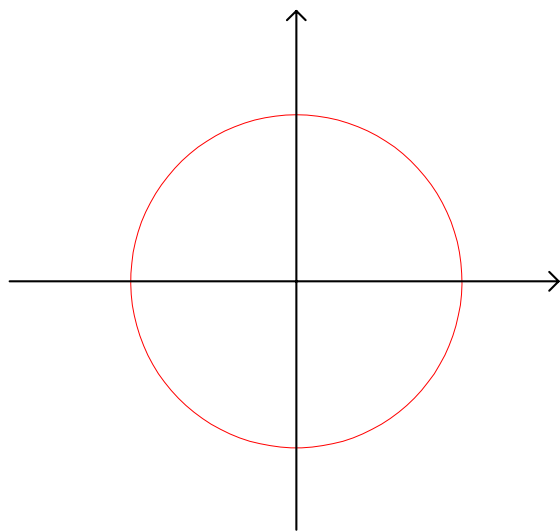


哪个角度的值是固定的，值为多少？ $(\phi = 0, \pi)$

另外一个角度是连线和哪个轴的夹角？ (z)

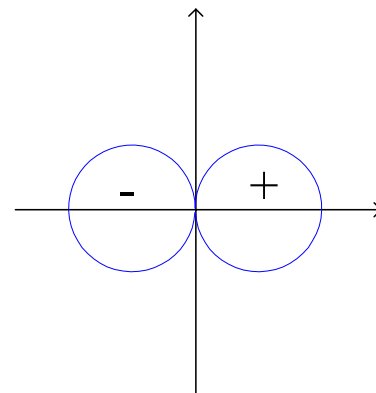
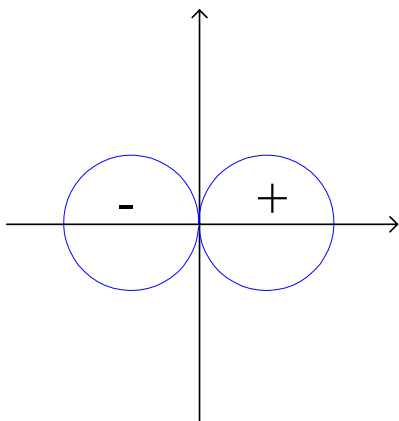
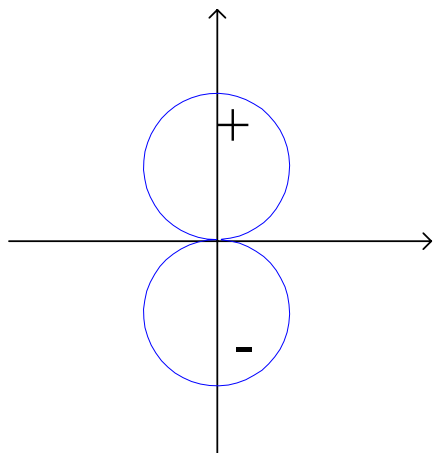


1. 波函数的图形



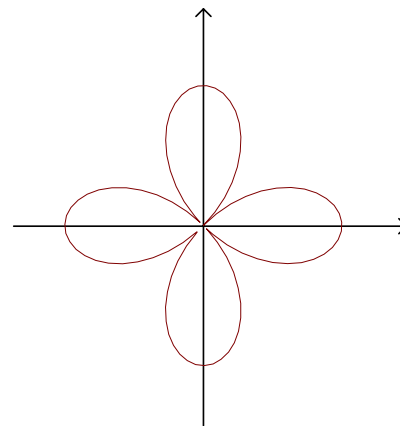
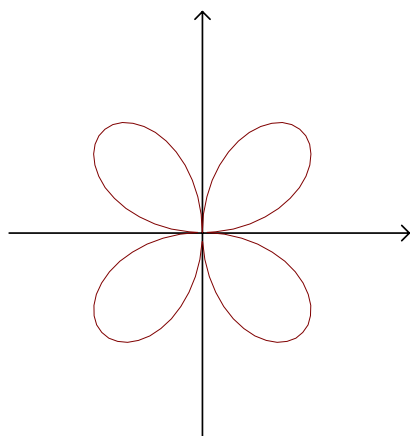
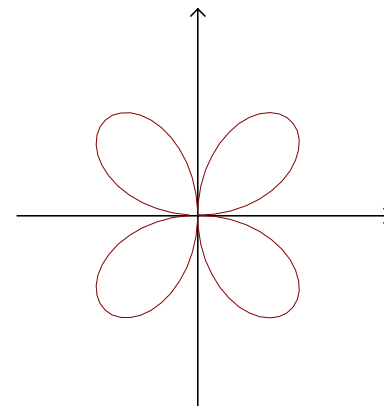
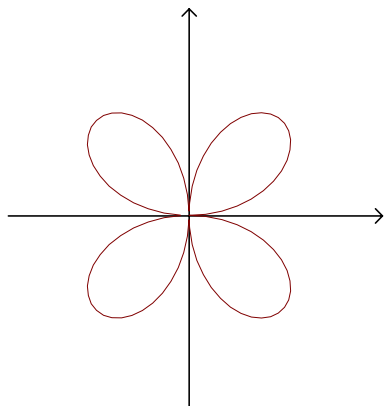
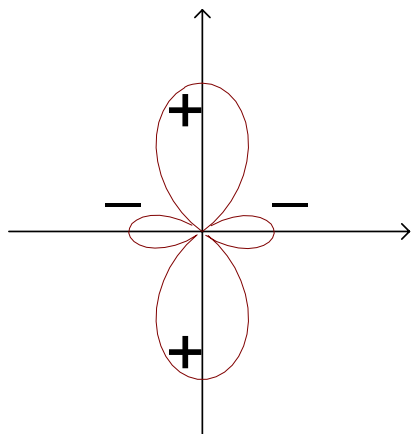


1. 波函数的图形





1. 波函数的图形





2. 径向分布图和角度分布图

(1) 径向分布图

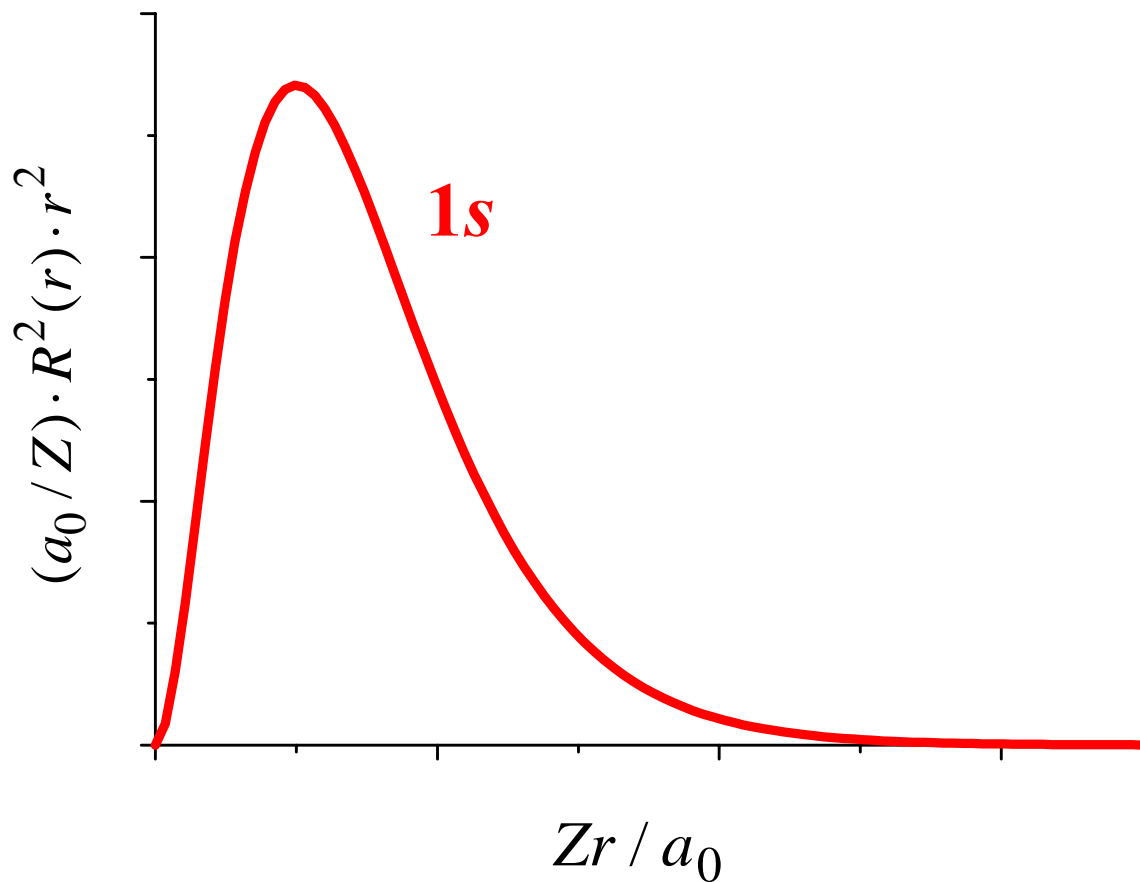
用径向分布函数

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

对 r 作图

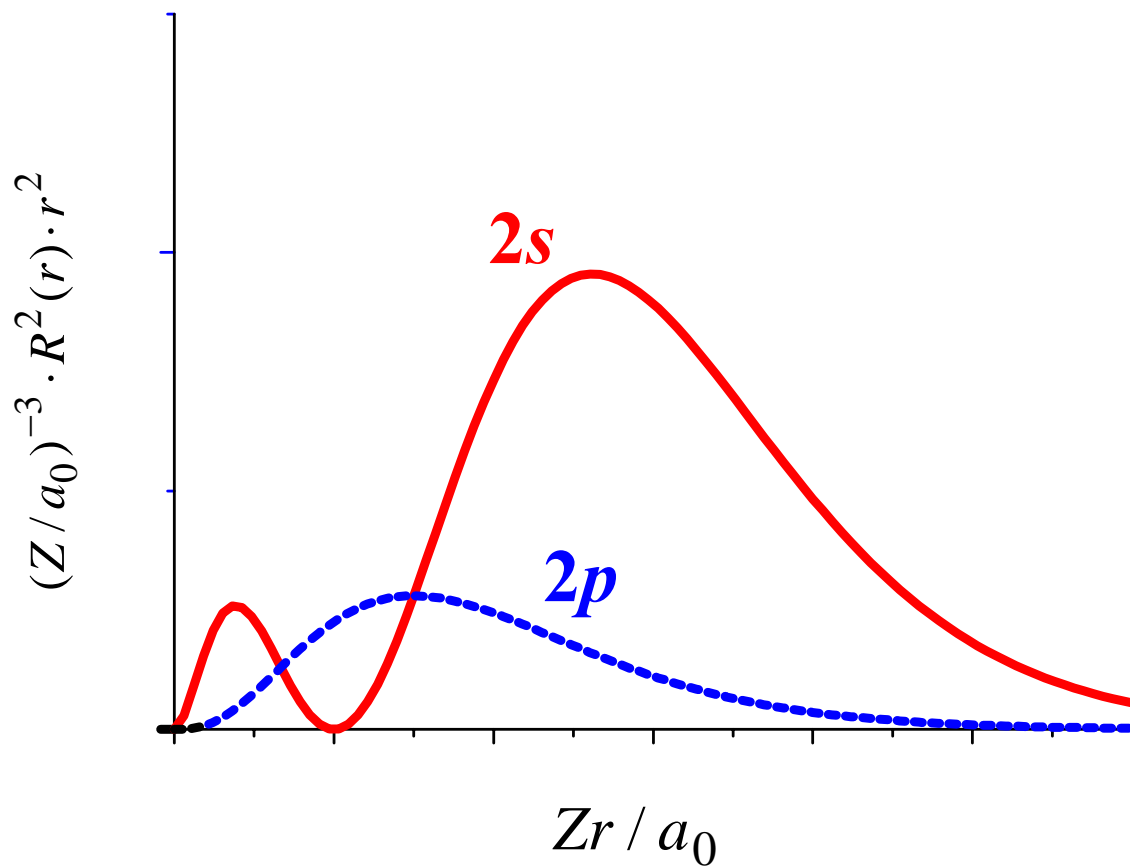


2. 径向分布图和角度分布图



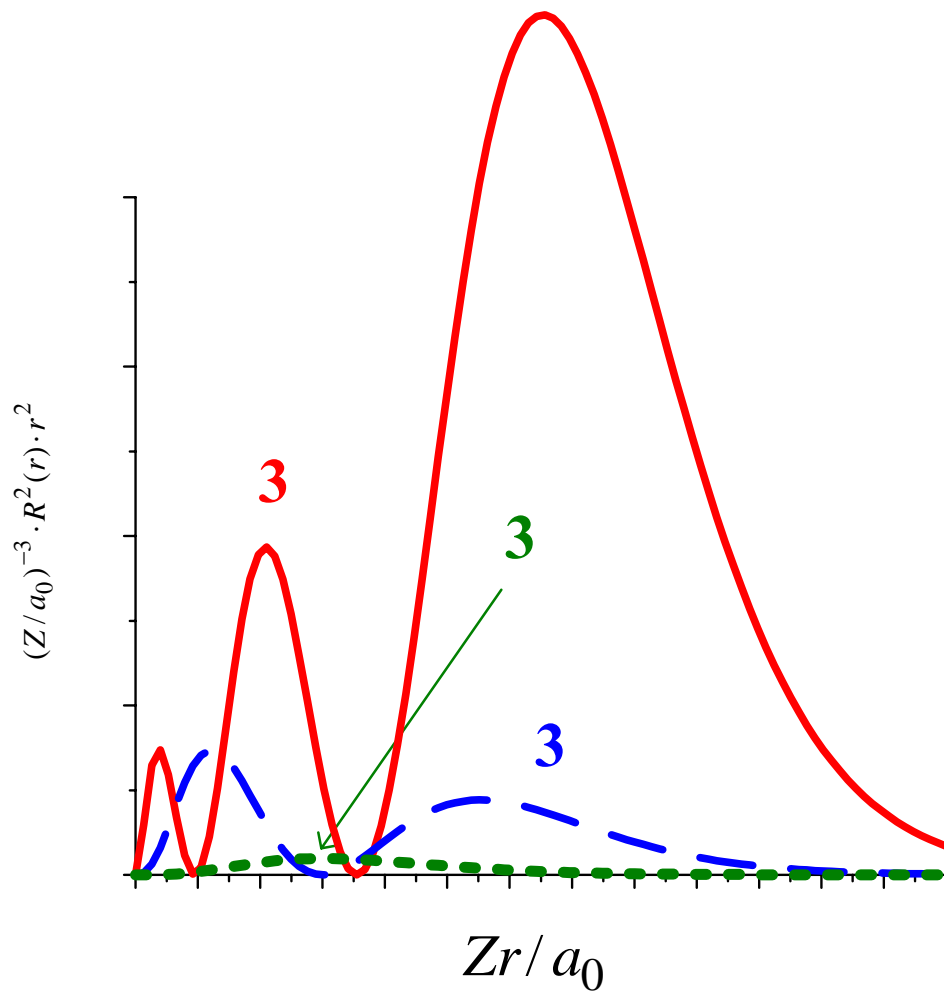


2. 径向分布图和角度分布图





2. 径向分布图和角度分布图





2. 径向分布图和角度分布图

- 径向分布函数的数值总是大于或等于0
- s 态： 径向因子 $R(0) \neq 0$
径向分布函数 $D(0) = R(0)^2 \cdot 0^2 = 0$



2. 径向分布图和角度分布图

(2) 角度分布图

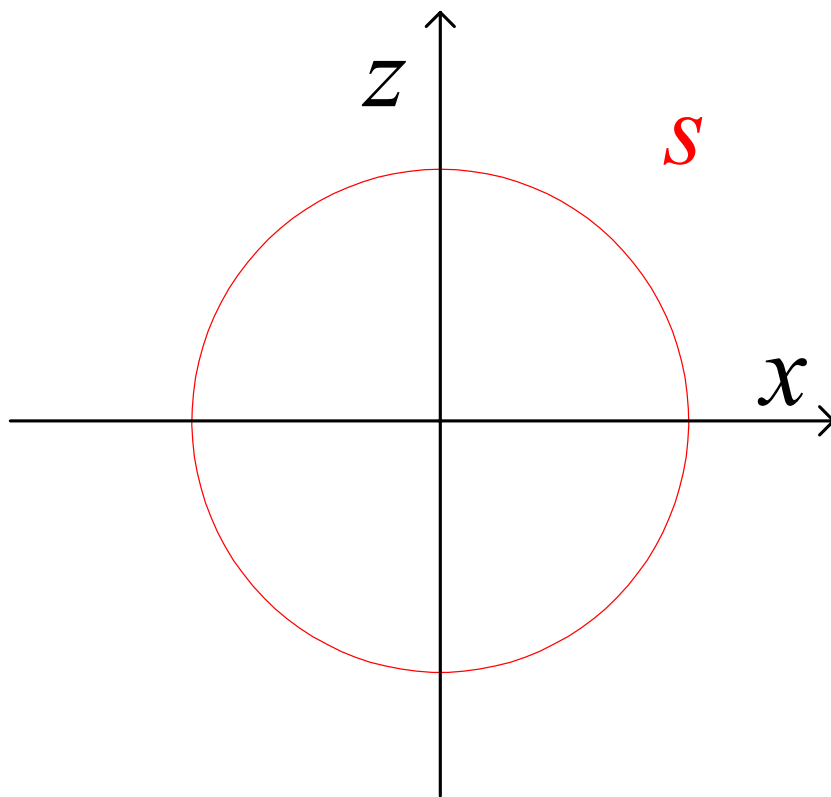
若用角度分布函数 $|Y_l^m(\theta, \phi)|^2$ 对 (θ, ϕ) 在极坐标系中作图

$|Y_l^{-|m|}(\theta, \phi)|^2$ 和 $|Y_l^{+|m|}(\theta, \phi)|^2$ 的图形将会相同

需要将球谐函数中的 Φ 因子替换为实函数，再作图。

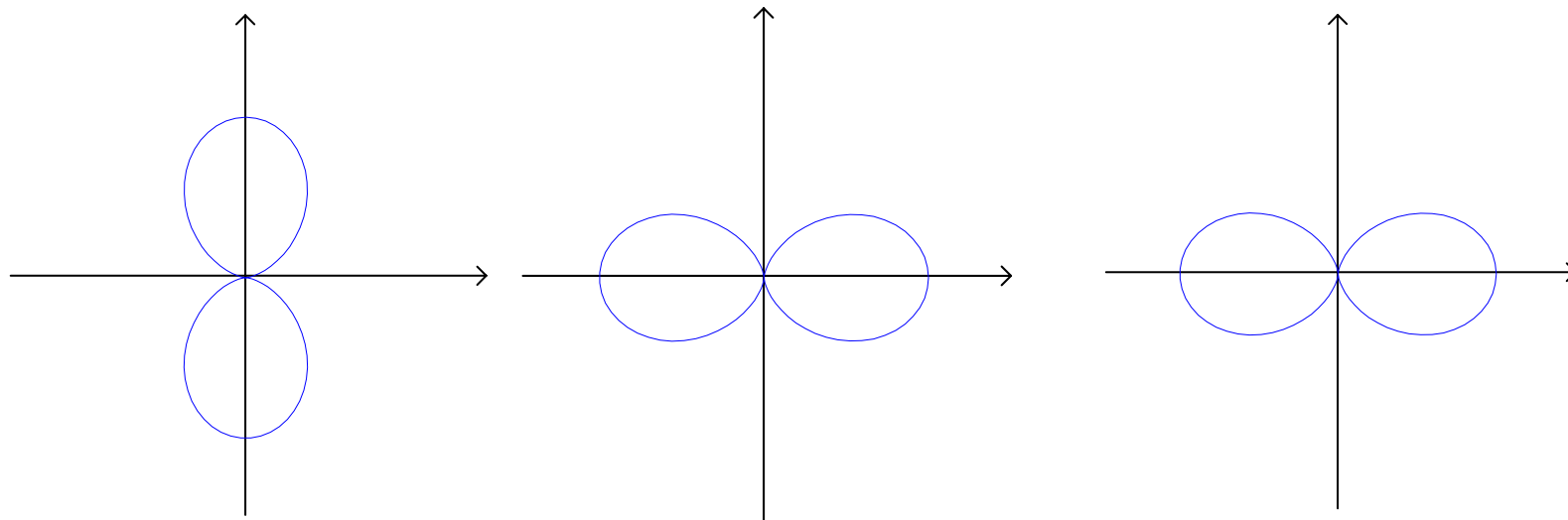


2. 径向分布图和角度分布图



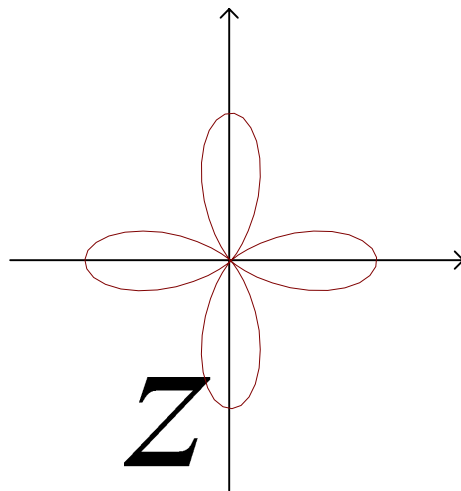
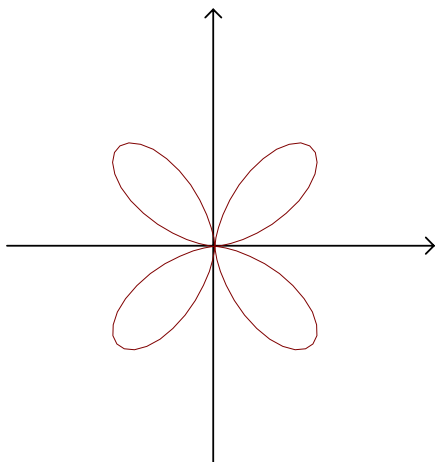
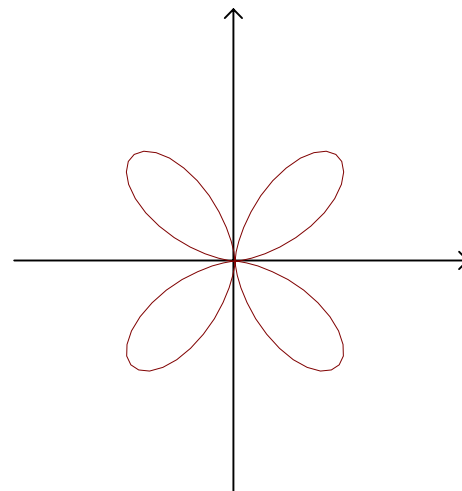
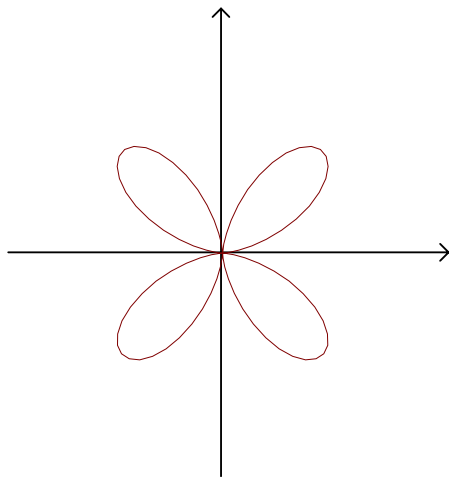
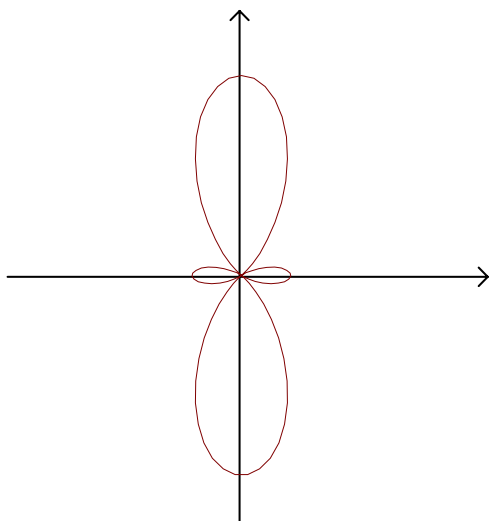


2. 径向分布图和角度分布图





2. 径向分布图和角度分布图



Z

d_{z^2}



2. 径向分布图和角度分布图

角度分布函数的值：在 (θ, ϕ) 方向上的单位立体角内找到电子的几率。

曲面上的点离原点的距离越远



角度分布函数值越大



该方向上电子出现的几率越大



角度分布函数值总是大于或等于0

不需要象角度因子图那样标正、负号



2. 径向分布图和角度分布图

★ 波函数的形状由径向因子和角度因子共同决定

径向因子图
角度因子图
径向分布图
角度分布图

均不代表类氢原子波函数的形状



3. 几率密度的等值面图

(1) 几率密度的等值面图

空间画出一系列等值面：

对于一个等值面上的点，几率密度 $|\psi|^2$ 相等，
相应的， $|\psi|$ 也相等

(类似于地图的等高线图)



3. 几率密度的等值面图

等值面图的作法:

令 $|\psi(r, \theta, \phi)| = \text{常数}$

指定了 (r, θ, ϕ) 中的任意两个, 由此可确定另一个

在球极坐标系中描点 (r, θ, ϕ)

大量点连接成平滑曲面, 即得一个等值面



3. 几率密度的等值面图

(2) 界面图 (特定的等值面)

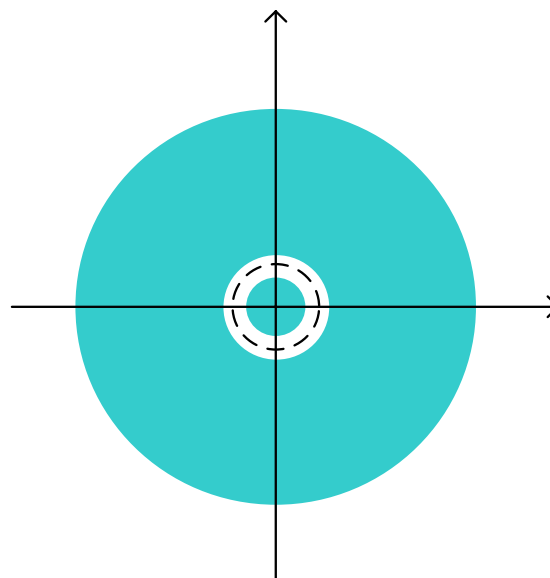
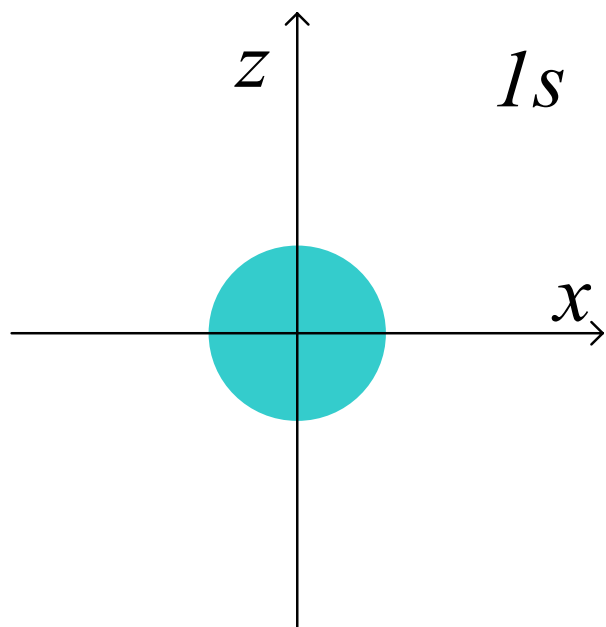
$$|\psi(r, \theta, \phi)| = c$$

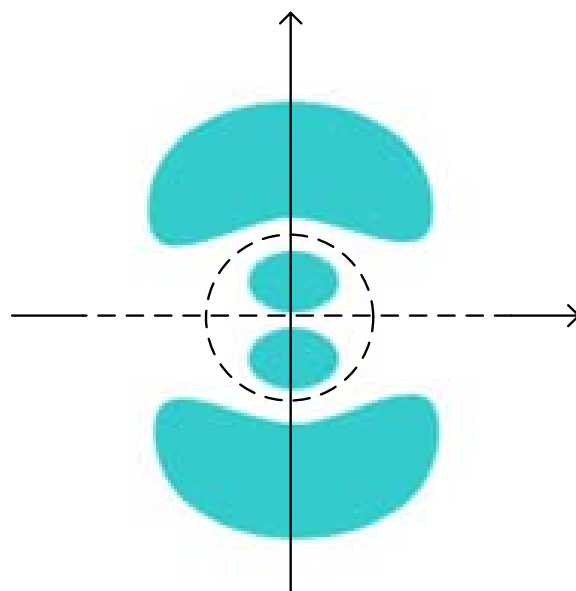
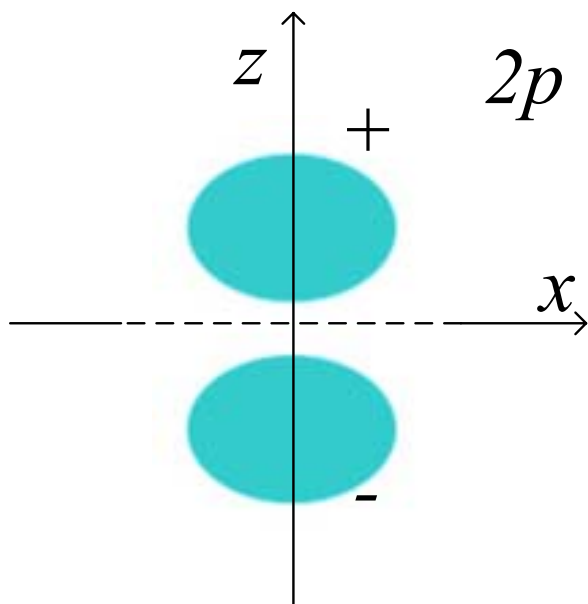
c : 特定值

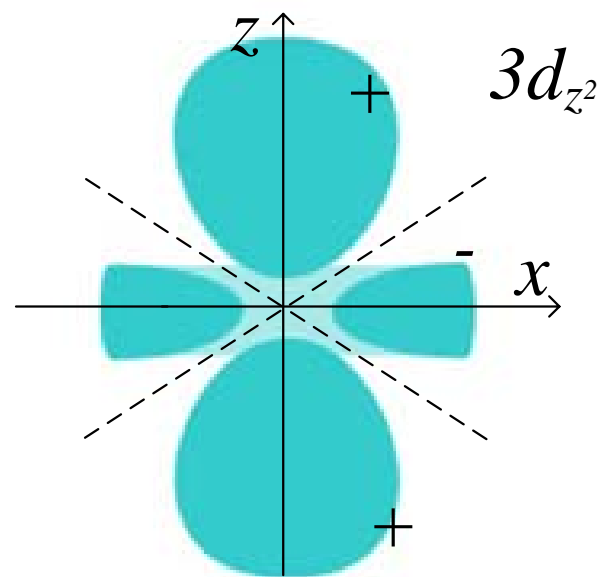
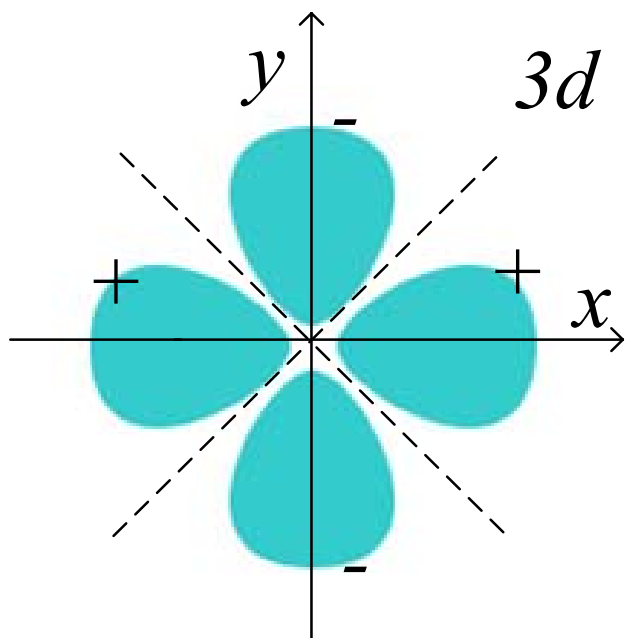
使得在等值面内, 找到电子的几率为0.9

★ $\int_V |\psi|^2 d\tau = 0.9$ (V: 等值面所包围的体积)

★ 界面图代表波函数的形状







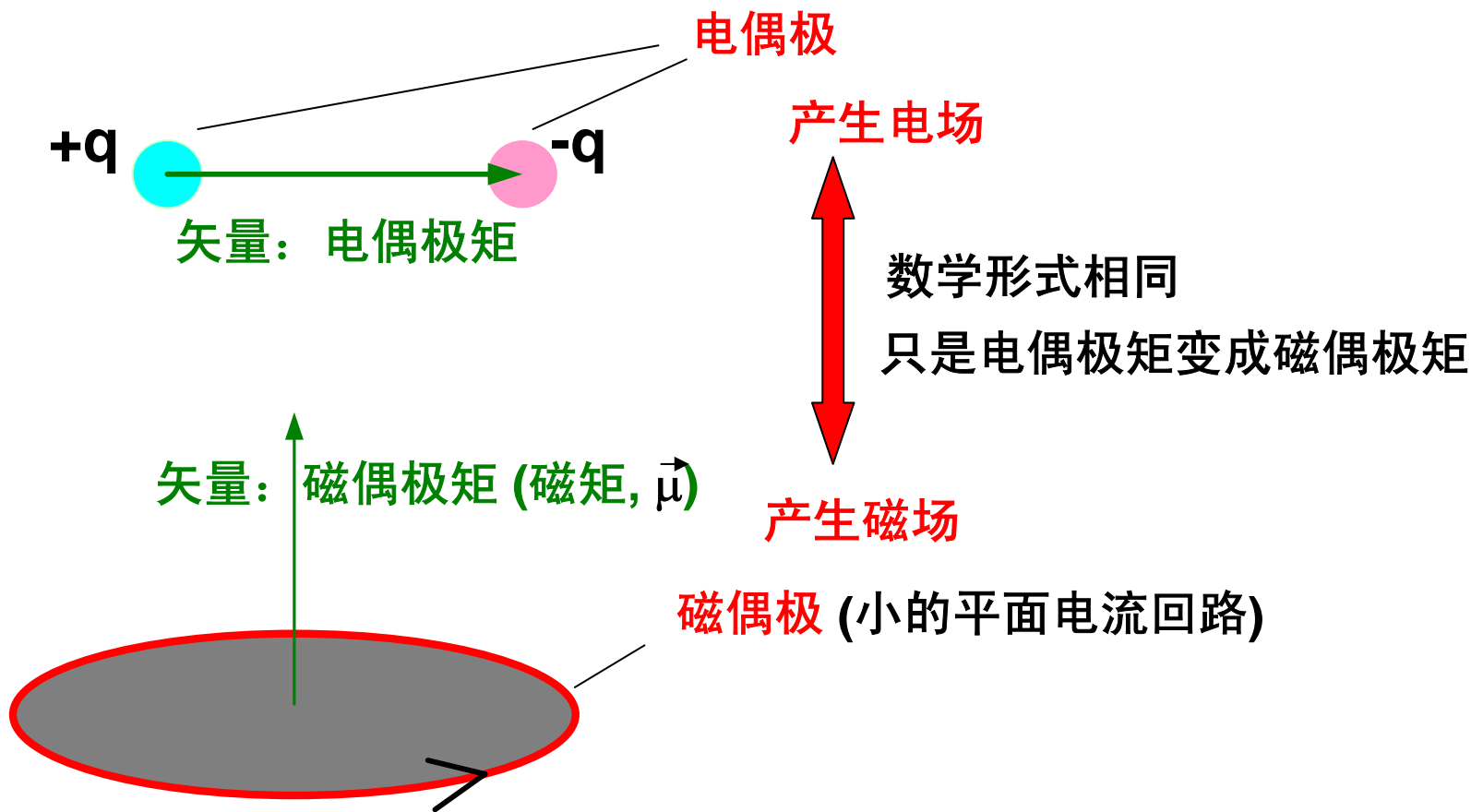


第一章 量子力学基础和原子结构

§ 1-10 轨道磁矩

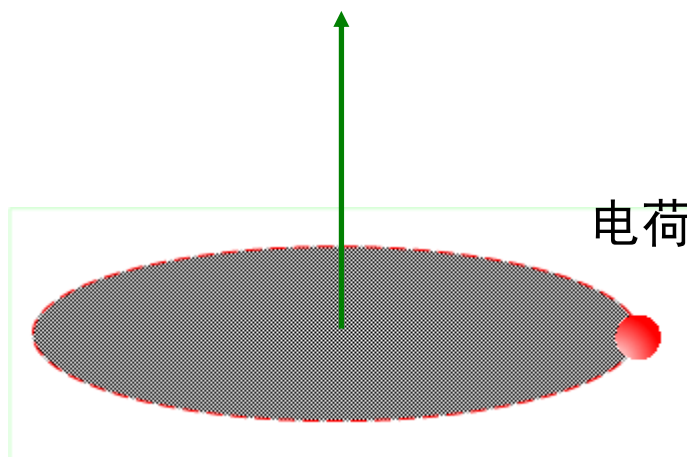


1. 轨道磁矩的经典物理表达式





1. 轨道磁矩的经典物理表达式



电荷做轨道运动

电荷: q
质量: m
轨道半径: r
速度: v

磁矩:
$$\vec{\mu} = \frac{q}{2mc} \vec{r} \times \vec{p}$$

$$= \frac{q}{2mc} \vec{M}$$

位置矢量
线动量矢量
角动量矢量



1. 轨道磁矩的经典物理表达式

假设：电子做轨道运动

磁矩

$$\vec{\mu} = \frac{-e}{2m_e c} \vec{M}$$

磁矩的大小

$$\mu = \frac{e}{2m_e c} M$$

轨道运动的磁旋比

磁矩的 z 分量

$$\mu_z = \frac{-e}{2m_e c} M_z$$



2. 电子轨道磁矩的量子力学算符

根据物理量和算符的对应关系

轨道磁矩平方的算符

$$\hat{\mu}^2 = \left(\frac{e}{2m_e c}\right)^2 \hat{M}^2$$

轨道磁矩 z 分量的算符

$$\hat{\mu}_z = \frac{-e}{2m_e c} \hat{M}_z$$



2. 电子轨道磁矩的量子力学算符

● 能量本征函数(定态波函数) ψ_{nlm} 也是 $\hat{\mu}^2$ 和 $\hat{\mu}_z$ 的本征函数

(证)

$$\begin{aligned}\hat{\mu}^2 \psi_{nlm} &= \left(\frac{e}{2m_e c} \right)^2 \hat{M}^2 \psi_{nlm} \\ &= \left(\frac{e}{2m_e c} \right)^2 l(l+1) \hbar^2 \psi_{nlm} \\ \hat{\mu}_z \psi_{nlm} &= \frac{-e}{2m_e c} \hat{M}_z \psi_{nlm} \\ &= \frac{-e}{2m_e c} m \hbar \psi_{nlm}\end{aligned}$$

★ 定态下, 轨道磁矩平方和 z 分量有确定值



2. 电子轨道磁矩的量子力学算符

★ 定态下，

轨道磁矩的大小为：

$$\mu = \frac{e}{2m_e c} \cdot \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

$$= \sqrt{l(l+1)}\mu_B$$

玻尔磁子：

$$\mu_B = \frac{e}{2mc} \hbar$$

$$= 9.274 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$$

轨道磁矩的 z 分量为：

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e c} \cdot m\hbar$$

$$= -m\mu_B$$



2. 电子轨道磁矩的量子力学算符

* 塞曼效应:

对原子外加一个磁场



电子的轨道磁矩和外磁场相互作用



原子的能量发生变化



原本能量简并的一组定态可能会分成几组能量不同的状态



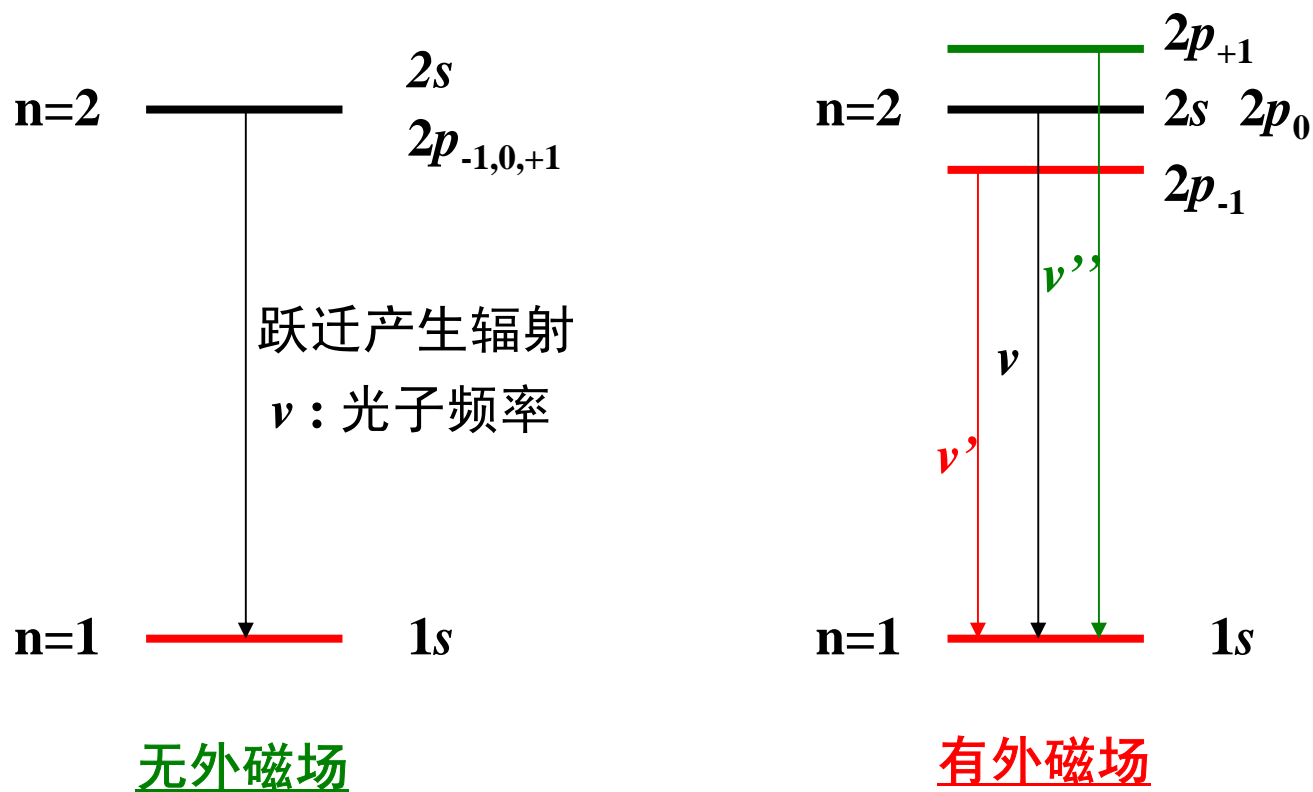
原来简并能级分裂为几个能级



光谱谱线发生了分裂



2. 电子轨道磁矩的量子力学算符



赛曼效应导致氢原子能级和光谱线分裂



第一章 量子力学基础和原子结构

§ 1-11 多电子原子



1. 无相互作用的多粒子体系

(1) 无相互作用的多粒子体系

设体系中有2个粒子，在势场 V 中运动

- 若粒子间无相互作用

$$E = [T_1 + V(q_1)] + [T_2 + V(q_2)]$$

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

每项只和一个粒子有关，是单粒子算符

★ 无相互作用 N 粒子体系：

哈密顿算符可分解为 N 个单粒子算符的加和

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \cdots + \hat{H}_N$$



1. 无相互作用的多粒子体系

- 若粒子间有相互作用，且相互作用的势能为 V'

$$E = [T_1 + V(q_1)] + [T_2 + V(q_2)] + V'(q_1, q_2)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}'(q_1, q_2)$$

此项同时和两个粒子有关，双粒子算符

例如：两个电子之间的静电作用能

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad r = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$$

V' 不能分解成两项加和

$$V' \neq f(x_1, y_1, z_1) + f(x_2, y_2, z_2)$$



1. 无相互作用的多粒子体系

(2) 无相互作用的多粒子体系的能量和波函数

无相互作用的两粒子体系

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

薛定谔方程

$$\left(\hat{H}_1 + \hat{H}_2\right)\psi(q_1, q_2) = E\psi(q_1, q_2)$$



1. 无相互作用的多粒子体系

✦ 如果各个单粒子算符分别有如下本征方程

$$\begin{cases} \hat{H}_1 \psi_1(q_1) = E_1 \cdot \psi_1(q_1) \\ \hat{H}_2 \psi_2(q_2) = E_2 \cdot \psi_2(q_2) \end{cases}$$

则

$$\psi_1(q_1) \cdot \psi_2(q_2)$$

$$E_1 + E_2$$

分别为 $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ 的本征函数和本征值



1. 无相互作用的多粒子体系

【证明】

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)] \\ &= \hat{H}_1[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)] + \hat{H}_2[\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)] \\ & \quad \downarrow \text{(单粒子算符只和一个粒子的坐标有关)} \\ &= \psi_2(q_2)[\hat{H}_1\psi_1(q_1)] + \psi_1(q_1)[\hat{H}_2\psi_2(q_2)] \\ &= \psi_2(q_2)[E_1\psi_1(q_1)] + \psi_1(q_1)[E_2\psi_2(q_2)] \\ &= [E_1 + E_2] \cdot [\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)] \end{aligned}$$

此结果可推广到无相互作用的多粒子体系



1. 无相互作用的多粒子体系

★ 结论:

无相互作用的 N 粒子体系的处理:

先解单粒子的薛定谔方程

$$\hat{H}_1 \psi_1(q_1) = E_1 \cdot \psi_1(q_1)$$

.....

$$\hat{H}_N \psi_N(q_N) = E_N \cdot \psi_N(q_N)$$

多粒子问题

转变成

单粒子问题

对于整个多粒子体系

$$\hat{H} \psi(q_1, \dots, q_N) = E \cdot \psi(q_1, \dots, q_N)$$

实质: 分离变量法

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \dots + \hat{H}_N$$

$$\psi(q_1, \dots, q_N) = \psi(q_1) \dots \psi(q_N)$$

$$E = E_1 + \dots + E_N$$



2. 多电子原子的近似处理

(1) 多电子原子的总能量

多电子原子: 1个核 + N个电子

核的动量 T_α

电子的动能 T_i ($i = 1, \dots, N$)

核对电子的吸引能 $V_{\alpha i}$ ($i = 1, \dots, N$)

电子之间的排斥能 V_{ij} ($i = 1, \dots, N$ $j > i$)

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

(吸引能和排斥能都和两个粒子有关)



2. 多电子原子的近似处理



为什么对多电子原子问题不能精确处理？



对于多电子原子

根据能量表达式可写出准确的哈密顿算符



哈密顿算符中的势能项同时和两个粒子有关



相应的薛定谔方程无法分离变量，不能精确求解



必须对问题进行简化，或者求近似解



2. 多电子原子的近似处理

(2) 第一个近似处理：核固定近似

处理体系内部的相对运动时，坐标原点为质心

核质量 \gg 电子质量

➡ 近似认为核位于质心位置

➡ 核位于原点，静止不动

● 核的动能 $T_\alpha = 0$

● 核对电子的吸引能

$$V_{\alpha i} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

只和电子的位置有关



2. 多电子原子的近似处理

核固定近似下，多电子原子的哈密顿算符

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

第 i 个电子的拉普拉斯算符

电子 i 和 j 的距离

第 i 个电子的到原点的距离

第一项：电子的动能算符 (单粒子算符)

第二项：电子与核的吸引能 (单粒子算符)

第三项：电子间排斥能，含有 r_{ij} → 不能转化为单电子问题处理



2. 多电子原子的近似处理

(3) 第二个近似处理：独立粒子近似

各电子的相对位置不同，排斥作用不同

将每个电子和其它电子的排斥作用进行平均

→ 平均排斥能用一个近似函数表示

$$U_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$$

→ 函数只含单个电子坐标(单电子算符)



2. 多电子原子的近似处理

核固定近似和独立粒子近似下，哈密顿算符

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_i(r_i, \theta_i, \phi_i) \right]$$
$$= \sum_{i=1}^N \hat{H}_i \text{——— 只和电子 } i \text{ 的坐标有关}$$

- 总的哈密顿算符是单电子哈密顿算符的加和
(无相互作用的多粒子体系)

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

每个电子在核和其它电子形成的平均势场中“独立”运动



2. 多电子原子的近似处理

独立粒子近似



无相互作用的多粒子体系



对每个电子单独处理

$$\psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$$

$$E_i$$

(单电子的状态和能量)



$$\psi = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (\text{体系的状态和总能量})$$




2. 多电子原子的近似处理

(4) 第三个近似处理：中心场近似

中心场：势能函数仅仅与距离 r 有关

在中心场中运动的粒子的波函数：径向因子 \times 球谐函数

平均排斥能 $U_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$ 和角度有关，不是中心场

 $U_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$ 对所有角度进行平均
 $U_i(r_i)$ 是中心场



2. 多电子原子的近似处理

中心场近似下，单电子波函数可表示为

$$\begin{aligned}\psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) &= h_i(r_i) Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \phi_i) \\ &= h_i(r_i) \Theta_{l_i, m_i}(\theta_i) \Phi_{m_i}(\phi_i)\end{aligned}$$

径向因子

径向因子满足如下径向方程

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

与类氢原子的径向方程类似，只是势能中多了一项 $U_i(r_i)$



2. 多电子原子的近似处理

小结

多电子原子问题 (有相互作用的多粒子体系)

↓ 核固定近似、独立粒子近似

无相互作用的多粒子体系 $\psi = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$ $E = \sum_{i=1}^N E_i$



对个单电子分别进行处理

↓ 中心场近似

$$\psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) = h_i(r_i) Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \phi_i)$$



3. 屏蔽模型

(1) 单电子哈密顿算符

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

设:

$$U_i(r_i) = \frac{\sigma_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

(σ_i : 常数)

屏蔽常数

势能函数为

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

有效核电荷

- 势能函数的物理意义: 由于电子间的排斥, 部分抵消了核的吸引



3. 屏蔽模型

(2) 单电子能量

单电子的势能函数 相似 类氢原子的势能函数

$$-\frac{(Z - \sigma_i)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad \longleftrightarrow \quad -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

单电子能量 改变核电荷 类氢原子的能量

$$-\boxed{R \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n_i^2}} \quad \longleftrightarrow \quad -R \frac{Z^2}{n^2}$$



3. 屏蔽模型

(3) 单电子波函数

- 和类氢原子相同，只是用有效核电荷替换核电荷 Z
- 每个单电子波函数用 3 个量子数标记：($n_i l_i m_i$)



3. 屏蔽模型

(4) 关于单电子能量的讨论

● n 相同

l 越小, 峰的数目越多



靠近核的峰钻得深

受到的屏蔽作用小, 能量低

$$\text{如: } E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$$



3. 屏蔽模型

● l 相同

n 越小，主峰离核越近



受到的屏蔽作用小，能量低

如： $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}$

★ 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



第一章 量子力学基础和原子结构

§ 1-12 电子自旋



1. 电子自旋问题的实验基础

(1) 斯特恩-盖拉赫实验



基态氢原子： $1s$ ($n=1, l=0$)



轨道磁矩： $\mu = \sqrt{0(0+1)}\mu_B = 0$



原子束的偏转 **不是** 由于 轨道磁矩 和 外磁场 的作用引起的



1. 电子自旋问题的实验基础

(2) 电子“自旋”的提出

乌伦贝克和哥斯密特提出：

电子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。

自旋磁矩和外磁场有相互作用 \rightarrow 基态氢原子发生偏转



1. 电子自旋问题的实验基础

电子具有自旋(角动量) 和自旋磁矩是根据实验现象提出的假设
(不能认为电子在自转)

- 自旋是粒子自身固有的一个属性
- 非相对论量子力学中，自旋是一个基本假设



1. 电子自旋问题的实验基础

自旋没有经典物理量与之对应



不能写出自旋算符的明确表达式



- 自旋算符简单地用符号表示

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{M}_S^2 \quad \text{自旋(角动量)平方的算符} \\ \hat{M}_{SZ} \quad \text{自旋(角动量) } z \text{ 分量的算符} \end{array} \right.$$



2. 自旋角动量

(1) 自旋的本征方程

假设：自旋角动量 \vec{M}_s 性质相似
轨道角动量 \vec{M}



本征方程

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

$$\hat{M}_{sz} \eta = m_s \hbar \eta$$

共同的本征函数

η : 自旋波函数

量子数

s : 自旋量子数

$$s = 1/2 \text{ (电子)}$$

m_s : 自旋磁量子数

$$m_s = \pm 1/2 \text{ (电子)}$$



2. 自旋角动量

(2) 自旋角动量的大小和 z 分量

自旋的大小

$$M_S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

自旋的 z 分量

$$M_{SZ} = m_s\hbar = \pm\frac{1}{2}\hbar$$



3. 自旋磁矩

(1) 自旋磁矩

电子的自旋磁矩

$$\vec{\mu}_s = -g_e \frac{e}{2m_e c} \vec{M}_s$$

g : 朗德因子

对于电子, $g_e = 2.0023 \approx 2$

电子的轨道磁矩

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e c} \vec{M}$$



3. 自旋磁矩

(2) 自旋磁矩的大小和 z 分量

自旋磁矩的大小

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

自旋磁矩 z 分量

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



4. 自旋波函数

(1) 两个的自旋波函数

$$\hat{M}_{SZ} \text{ 的本征值 } \begin{cases} +\frac{1}{2}\hbar \\ -\frac{1}{2}\hbar \end{cases} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{l} \text{2个本征函数} \\ \text{(彼此独立)} \end{array} \quad \eta = \begin{cases} \alpha \\ \beta \end{cases}$$

$$\begin{array}{l} \bullet \hat{M}_{SZ} \\ \hat{M}_{SZ} \alpha = +\frac{1}{2}\hbar \alpha \\ \hat{M}_{SZ} \beta = -\frac{1}{2}\hbar \beta \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \bullet \hat{M}_S^2 \\ \hat{M}_S^2 \alpha = \frac{3}{4}\hbar^2 \alpha \\ \hat{M}_S^2 \beta = \frac{3}{4}\hbar^2 \beta \end{array}$$



4. 自旋波函数

(2) 自旋波函数的变量

- 通常采用自旋磁量子数 m_s 作为变量

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

- 自旋波函数的值

$$\begin{cases} \alpha(+\frac{1}{2}) = \mathbf{1} \\ \alpha(-\frac{1}{2}) = \mathbf{0} \end{cases} \quad \begin{cases} \beta(+\frac{1}{2}) = \mathbf{0} \\ \beta(-\frac{1}{2}) = \mathbf{1} \end{cases}$$



3. 自旋波函数

(3) 自旋波函数的正交归一性

对一维势箱单粒子波函数：

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

变量 x 在 $-\infty \rightarrow +\infty$ 范围内连续变化

对自旋波函数：

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

变量 m_s 只有两个取值： $\pm 1/2$



积分应变为求和



4. 自旋波函数

- 归一性

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

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

- 正交性

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



5. 自旋-轨道

(1) 类氢原子的完整波函数

电子有2种自旋状态 $\eta(m_s) = \begin{cases} \alpha(m_s) \\ \beta(m_s) \end{cases}$



考虑电子的自旋

类氢原子的完整波函数

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

空间波函数

自旋波函数



5. 自旋-轨道

忽略自旋磁矩和轨道磁矩之间的相互作用能



哈密顿算符的形式保持不变



$$\begin{aligned}\hat{H}[\psi(r, \theta, \phi)\eta(m_s)] \\ &= \mu(m_s) [\hat{H}\psi(r, \theta, \phi)] \quad (\text{哈密顿算符只和空间坐标有关}) \\ &= \eta(m_s) [E\psi(r, \theta, \phi)] \\ &= E[\psi(r, \theta, \phi)\eta(m_s)]\end{aligned}$$

- 完整的波函数仍然是能量本征函数(能量本征态、定态)
- 能量本征值不变



5. 自旋-轨道

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

↓ (考虑自旋)

$$\psi(r, \theta, \phi)\alpha$$

$$\psi(r, \theta, \phi)\beta$$



体系的状态数加倍



(忽略自旋磁矩-轨道磁矩的相互作用,
考虑自旋后, 体系的能量不变)

● 类氢原子的能级简并度加倍: $n^2 \rightarrow 2n^2$



5. 自旋-轨道

(2) 轨道

N 电子原子



核固定近似, 单电子近似

不考虑自旋

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

(体系的波函数 = 单电子空间波函数的乘积)

- 轨道: 单电子的空间波函数
- 轨道能: 单电子的能量



5. 自旋-轨道

● 每个轨道用3个量子数表征： $n_i l_i m_i$

2s轨道 $\leftrightarrow \psi_{2s} \leftrightarrow \psi_{200}$

$2p_{+1}$ 轨道 $\leftrightarrow \psi_{2p1} \leftrightarrow \psi_{211}$

★ $2p$ 是指 3 个能量简并的轨道

$2p_{-1} \quad 2p_{+1} \quad 2p_0$

或者 $2p_x \quad 2p_y \quad 2p_z$ (实函数, m 无确定值)



5. 自旋-轨道

(3) 自旋-轨道

N 电子原子



核固定近似，单电子近似

考虑自旋

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

- 自旋-轨道：单电子的空间波函数 × 自旋波函数
(单电子的波函数)



- 每个自旋-轨道用4个量子数表征: $n_i l_i m_i m_{szi}$

$$2p_{+1}\beta (2, 1, 1, -1/2)$$

- 每个轨道包含2个自旋-轨道 (自旋波函数分别为 α 、 β)

★ $2p$ 是指 **6个** 能量简并的自旋-轨道

$$\underline{2p_{-1}\alpha \quad 2p_{+1}\alpha \quad 2p_0\alpha} \quad \underline{2p_{-1}\beta \quad 2p_{+1}\beta \quad 2p_0\beta}$$



第一章 量子力学基础和原子结构

§ 1-13 泡利原理和行列式波函数



1. 全同粒子不可分辨性

(1) 全同粒子不可分辨性

全同粒子：质量、电荷、大小等性质完全相同的粒子。

经典力学中

全同粒子有各自的运动轨迹，可以区分

量子力学中

各个全同粒子在空间随机出现，没有轨迹，无法区分
(全同粒子不可分辨)



1. 全同粒子不可分辨性

多电子原子中，电子是全同粒子



全同粒子不可分辨

不能明确地指明哪个电子在那个轨道上



两个电子互换后位置后，体系的状态保持不变



● 两个电子交换位置后，波函数至多乘以一个常数



1. 全同粒子不可分辨性

(2) 置换算符

- 置换算符 \hat{P}_{ij} 的定义: 将函数 f 中的第 i 个和第 j 个变量进行交换

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

q_i : 可以代表1个或多个变量

例如 $q_i: x_i$ $q_i: (x_i, y_i)$ $q_i: (x_i, y_i, z_i)$

也可以表示为

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



1. 全同粒子不可分辨性

连续两次交换 = 没有交换

$$\hat{P}_{ij}^2 f(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = f(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N)$$



$$\hat{P}_{ij}^2 = \hat{1}$$



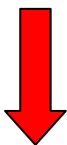
1. 全同粒子不可分辨性

- 置换算符的本征值

$$\hat{P}_{ij} f(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = k f(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \quad (\text{本征方程})$$

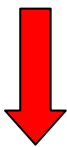


$$\hat{P}_{ij}^2 f(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = k^2 f(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N)$$



$$\hat{P}_{ij}^2 = \hat{1}$$

$$k^2 = 1$$



$$k = \pm 1$$



1. 全同粒子不可分辨性

- 置换算符的本征函数

$$\hat{P}_{ij} f(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \pm f(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) \quad (\text{本征方程})$$

左边交换变量 \downarrow \downarrow 右边不变

$$f(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N) = \pm f(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N)$$

本征函数交换2个变量 = $\begin{cases} \text{函数值不变 (对称的)} \\ -1 \times \text{函数值 (反对称的)} \end{cases}$

置换算符的本征函数必须是：对称或者反对称的



1. 全同粒子不可分辨性

如

$$f(x_1, x_2) = x_1^2 + x_2^2$$

$$f(x_1, x_2) = x_1^2 - x_2^2$$

是 \hat{P}_{12} 的本征函数

$$f(x_1, x_2) = x_1 + x_2^2$$

不是 \hat{P}_{12} 的本征函数



1. 全同粒子不可分辨性

(3) 全同粒子体系波函数的特征

设: n 个全同粒子的体系的波函数为

$$\psi = \psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, n) \quad i: \text{代表第 } i \text{ 个粒子的 4 个坐标分量}$$

(3个空间坐标、1个自旋坐标)

↓ 交换两个粒子, 波函数相差一个常数乘因子
(全同粒子不可分辨)

$$\hat{P}_{ij} \psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = c \psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N)$$

↓ 根据置换算符的本征方程

ψ 是置换算符的本征函数, $c = \pm 1$

- 由于全同粒子不可分辨,
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

- 若粒子的自旋量子数 s 为半整数
波函数对交换任意两个粒子必须是反对称的
电子、质子、中子： $s = 1/2$
- 若粒子的自旋量子数 s 为整数
波函数对交换任意两个粒子必须是对称的
 π 介子： $s = 0$



2. 泡利不相容原理

泡利不相容原理 (表述1)

电子体系的波函数对交换任意两个电子必须是反对称的



3. 斯雷特行列式

多电子原子波函数(自旋-轨道的乘积)

$$\underline{\psi_1(1)\eta_1(1)} \cdot \underline{\psi_2(2)\eta_2(2)} \dots \underline{\psi_N(N)\eta_N(N)}$$

↓ 交换电子1和2的位置

$$\underline{\psi_1(2)\eta_1(2)} \cdot \underline{\psi_2(1)\eta_2(1)} \dots \underline{\psi_N(N)\eta_N(N)}$$



对交换两个电子不是反对称的

(不满足全同粒子不可分辨性的要求)



3. 斯雷特行列式

● 行列式形式的多电子原子波函数 (斯雷特行列式)

归一化系数 $\frac{1}{\sqrt{N!}}$

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

或者

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



3. 斯雷特行列式

交换两个电子的位置，比如交换电子1和2

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



行列式的两行发生了互换



行列式的值需乘以-1 (行列式的性质)



- 斯雷特行列式是反对称的
(满足全同粒子不可分辨性的要求)



3. 斯雷特行列式

如果两个自旋-轨道相同, 比如 $\psi_1\eta_1 = \psi_2\eta_2$
(有2个电子占据了同一自旋轨道)

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



行列式的两列相同



行列式的值=0 (行列式的性质)



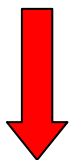
波函数不能处处为0

- 两个电子不能占据同一个自旋-轨道 (泡利不相容原理 **表述2**)



3. 斯雷特行列式

一个自旋-轨道用 4 个量子数($n_i l_i m_i m_{SZi}$)标记



不能有两个电子占据同一个自旋-轨道

- 两个电子的 4 个量子数不能都相同 (泡利不相容原理 **表述3**)



3. 斯雷特行列式

【例】 $1s^2$ 电子组态下所有可能的斯雷特行列式

如果一个 $1s$ 电子占据的自旋-轨道是

$$1s\alpha$$

则另外一个 $1s$ 电子占据的自旋-轨道必然是

$$1s\beta$$

只有一个可能的斯雷特行列式

$$\frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s(_) \alpha(_) & 1s(_) \beta(_) \\ 1s(_) \alpha(_) & 1s(_) \beta(_) \end{vmatrix} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s(1) \alpha(1) & 1s(1) \beta(1) \\ 1s(2) \alpha(2) & 1s(2) \beta(2) \end{vmatrix}$$



3. 斯雷特行列式

斯雷特行列式的缩写形式

$$\frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$



$$1s\alpha \rightarrow 1s$$

$$1s\beta \rightarrow \overline{1s}$$

$$\begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} \end{vmatrix}$$

表示： $1s\alpha$ 和 $1s\beta$ 两个自旋-轨道构成的斯雷特行列式



3. 斯雷特行列式

【例】 $2s2p$ 电子组态下所有可能的斯雷特行列式

$2s$ 电子有 2 个可能的自旋-轨道

$$2s\alpha \quad 2s\beta$$

$2p$ 电子有 6 个可能的自旋-轨道

$$2p_{+1}\alpha \quad 2p_{+1}\beta \quad 2p_0\alpha \quad 2p_0\beta \quad 2p_{-1}\alpha \quad 2p_{-1}\beta$$

共有 $2 \times 6 = 12$ 个可能的行列式



3. 斯雷特行列式

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

或用缩写形式

$$D_1 = \begin{vmatrix} 2s & 2p_{+1} \end{vmatrix} \quad D_2 = \begin{vmatrix} 2s & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$$

$$D_3 = \begin{vmatrix} 2s & 2p_0 \end{vmatrix} \quad D_4 = \begin{vmatrix} 2s & \overline{2p_0} \end{vmatrix}$$

$$D_5 = \begin{vmatrix} 2s & 2p_{-1} \end{vmatrix} \quad D_6 = \begin{vmatrix} 2s & \overline{2p_{-1}} \end{vmatrix}$$

$$D_7 = \begin{vmatrix} \overline{2s} & 2p_{+1} \end{vmatrix} \quad D_8 = \begin{vmatrix} \overline{2s} & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$$

$$D_9 = \begin{vmatrix} \overline{2s} & 2p_0 \end{vmatrix} \quad D_{10} = \begin{vmatrix} \overline{2s} & \overline{2p_0} \end{vmatrix}$$

$$D_{11} = \begin{vmatrix} \overline{2s} & 2p_{-1} \end{vmatrix} \quad D_{12} = \begin{vmatrix} \overline{2s} & \overline{2p_{-1}} \end{vmatrix}$$