

# 前 言

本书是我们在中国科学技术大学讲授“物质结构”课程所编的讲义的基础上多次补充、修改而成的。

目前，用量子理论处理原子、分子和固体的结果已能根据微观粒子的相互作用来解释和预言很多宏观上所能观察到的规律。因此，这门课的目的旨在使化学、材料科学、生物等专业的学生能在量子理论的基础上了解化学和化学物理的有关现象与物质的微观结构的本质联系，以及掌握有关揭示物质微观结构的理论和实验方法。本书从量子理论的建立和发展讲起，并在了解原子的电子结构的基础上，进而讨论原子的集合体——分子和固体的结构。本书主要由四部分组成：(1)非相对论量子力学的基本原理；(2)原子的电子结构和原子光谱；(3)分子结构和分子光谱；(4)固体结构。

本书在选材上尽量用较新的科研成果和量子观点(分子轨道理论，能带论等)来阐明物质的微观结构，比一般的物质结构教科书增加了算符理论、微扰理论、群表示理论、多原子分子光谱、固体的电子结构和能带理论等内容。这样，本书就包括了量子力学、量子化学、分子光谱学和固体物理学中的基本内容，使学生打下更为坚实的理论基础。

考虑到化学系的学生往往不习惯于将其所学到的数理知识应用于具体科研问题的理论分析和处理，因此本书在写法上有意加强了这方面的训练：对于重要的结果，或用较少的数学运算就能得到的结果，并不回避用高等数学进行严格推导，且对其物理意义作理论分析。对于那些需用冗长的数学运算而又易弄混其物理轮廓的问题，本文直接给出结果并分析其物理意义。

书中的第四章是相对独立部分，亦可作为量子化学课群论部分的教材。

限于作者的学术和教学水平，书中的不妥之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

本书在编写过程中得到辛厚文、俞书勤教授的帮助与支持，在此顺致谢意。

编 者

1990年1月

于中国科学技术大学近代化学系

第一章 量子力学基础 .....	1
1.1 量子概念的提出 .....	1
1.1.1 光的波动性与黑体辐射 .....	1
1.1.2 量子概念的提出 .....	2
1.2 辐射的粒子性 .....	4
1.2.1 光电效应 .....	4
1.2.2 康普顿(Compton)效应 .....	4
1.2.3 辐射的波粒二象性 .....	5
1.3 关于原子结构的早期理论 .....	6
1.3.1 电子的确定 .....	6
1.3.2 汤姆森(Thomson)的原子模型 .....	6
1.3.3 原子核的发现 .....	6
1.3.4 卢瑟福(Rutherford)的原子模型 .....	6
1.3.5 原子结构的玻尔(Bohr)理论 .....	7
1.4 物质的波动性 .....	9
1.4.1 德布洛意(de Broglie)假设 .....	9
1.4.2 微观粒子的波动性 .....	9
1.5 微观粒子状态的描述 .....	10
1.5.1 微观粒子的状态 .....	10
1.5.2 波函数的统计解释 .....	11
1.5.3 波函数的标准化条件 .....	11
1.5.4 态迭加原理 .....	12
1.6 不确定(测不准)原理 .....	12
1.6.1 平面波迭加成波包 .....	12
1.6.2 坐标和动量的不确定关系 .....	13
1.6.3 能量和时间的不确定关系 .....	14
1.7 薛定谔(Schrödinger)方程 .....	15
1.7.1 Schrödinger 方程的得来线索 .....	15
1.7.2 定态 Schrödinger 方程 .....	16
1.8 在势箱中运动的粒子 .....	17
1.8.1 Schrödinger 方程的求解 .....	17
1.8.2 解的讨论 .....	19
1.9 算符和力学量 .....	20
1.9.1 算符的一般概念 .....	20
1.9.2 线性算符和厄密(Hermite)算符 .....	21
1.9.3 本征值方程 .....	21
1.9.4 算符和力学量的关系 .....	21
1.9.5 Hermite 算符的两个性质 .....	22
1.9.6 力学量的平均值 .....	23
1.9.7 对易算符及其力学量 .....	23
1.10 氢原子 Schrödinger 方程的解 .....	24
1.10.1 原子的玻恩-奥本海默(Born-Oppenheimer)近似 .....	24
1.10.2 分离变量 .....	25
1.10.3 $\Phi(\varphi)$ 方程的解 .....	25

1.10.4	$\theta(\theta)$ 方程的解	26
1.10.5	$R(r)$ 方程的解	27
1.11	关于氢原子解的讨论	30
1.11.1	波函数 $\psi_{nlm}$ 是 $\hat{H}$ , $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 的共同本征函数	30
1.11.2	塞曼(Zeeman)效应	32
1.11.3	氢原子的维里(virial)定理	33
1.12	氢原子的电子分布图	33
1.12.1	径向分布图	33
1.12.2	角度分布图	34
1.12.3	空间分布图	35
1.13	电子自旋和角动量耦合	36
1.13.1	电子自旋	36
1.13.2	角动量耦合	38
	习题	39

# 第一章 量子力学基础

## 1.1 量子概念的提出

人们生活在宏观世界中，对微观世界的认识往往总是下意识地照搬在宏观世界中所积累的知识 and 经验。每当人们试图用经典物理学来描述微观粒子（泛指原子、分子、原子核电子等实物微粒）的运动规律时，总会得到与实验有明显矛盾的结论。最明显的例子，是把通常的电动力学用于电子绕原子核作经典轨道运动的原子模型(Rutherford 原子模型)。当电子作这种运动的时候，它和带电粒子的任何加速运动一样，总会不断地辐射电磁波。由于这种辐射，电子便会不断地丧失能量，最终落入原子核中，故按经典电动力学理论，原子将是不稳定的，但这显然与事实完全不符，理论和实验之间如此深刻的矛盾，表明要建立一种适用于描述微观粒子运动规律的理论，需要根本改变基本的物理概念和定律。这显然不是一件容易的事。

让我们先从光的本性说起。

### 1.1.1 光的波动性与黑体辐射

光具有波动性，光的干涉、衍射和偏振现象以及光的电磁理论从实验和理论两方面充分肯定了光的波动性。显示光的波动性的典型实验之一是双缝衍射实验，如图 1.1 所示。图中  $A$  和  $B$  是垂直于纸面的屏， $A$  屏上有两条平行狭缝  $S_1$  和  $S_2$ ，缝间距为  $d$ ，且  $d \ll D$ ，同一光源  $S$  发出的光经双缝在  $B$  屏上产生衍射图样。以  $E_1$  和  $E_2$  分别表示经狭缝  $S_1$  和  $S_2$  到达  $P$  点的光波振动，则

$$E_1 = E_0 \cos \omega t$$
$$E_2 = E_0 \cos \left( \omega t + \frac{2\pi d}{\lambda} \sin \theta \right)$$

式中  $\frac{2\pi d}{\lambda} \sin \theta$  为  $E_1$  和  $E_2$  的位相差，其中用到了一个近似，即在  $d \ll D$  时，光程差近似等于  $d \sin \theta$ 。在  $P$  点的光波振动是

$$E = E_1 + E_2 = 2E_0 \cos \left( \frac{\pi d}{\lambda} \sin \theta \right) \cos \left( \omega t + \frac{2\pi d}{\lambda} \sin \theta \right)$$

因而光在  $P$  点的强度是

$$I = 4I_0 \cos^2 \left( \frac{\pi d}{\lambda} \sin \theta \right) \quad (1-1)$$

式中  $I_0 = E_0^2$  是光经一个狭缝到达  $P$  点的强度，由上式可知，当  $P$  点位置满足关系式

$$\sin \theta = n\lambda/d, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1-2)$$

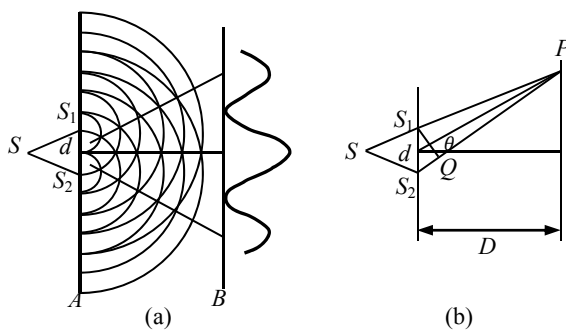


图1.1 光的双缝衍射

时, 其光的强度最大  $I=4I_0$ , 当  $P$  点满足

$$\sin\theta=(2n+1)\lambda/2d, n=0,1,2,\dots \quad (1-3)$$

时, 其光的强度为零。

虽然光的波动性有大量的实验事实和光的电磁理论的支持, 但本世纪初所发现的黑体辐射、光电效应等现象却揭示了只把光看作波动的严重局限性。

黑体辐射问题所研究的是辐射与周围物体处于平衡状态时的能量按波长(或频率)的分布, 所有物体都发射出热辐射, 这种辐射是一定波长范围内的电磁波, 对于外来的辐射, 物体有反射和吸收的作用。如果一个物体能全部吸收投射其上的辐射而无反射, 这种物体就称为绝对黑体, 简称黑体。一个空腔可近似地看作黑体, 当空腔与内部的辐射处于平衡时, 腔壁单位面积所发射出的辐射能量和它所吸收的辐射能量相等, 实验得出的平衡时辐射能量密度按波长分布的曲线, 其形状和位置只与黑体的绝对温度有关, 而与黑体的形状及组成的物质无关, 许多物理学家曾试图用经典物理学来解释这种能量分布的规律, 推导与实验符合的能量分布公式, 但都未获得成功。

1896年, 维恩(Wien)根据能谱实验数据, 并由热力学关系和一些假设提出如下能量分布的经验公式

$$\rho(\nu, T)d\nu=c_1\nu^3e^{-c_2\nu/T}d\nu \quad (1-4)$$

式中  $c_1$  和  $c_2$  为常数,  $\nu$  为频率,  $T$  为绝对温度。(1-4)式只在高频下才与实验相符合。

1900年, 瑞利(Rayleigh)在金斯(Jeans)的帮助下, 根据经典电动力学推导出空腔的单位体积内辐射频率在  $\nu$  到  $\nu+d\nu$  之间的振动方式数目是  $\frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu$ , 每种振动方式总是包括两种能量项: 动能项和势能项, 因此按照经典统计的能量均分定理, 每一振动方式的能量是  $kT$ , 由此得到黑体辐射能量分布的公式为

$$\rho(\nu, T)d\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}kTd\nu \quad (1-5)$$

式中  $c$  是光速,  $k$  是玻尔兹曼(Boltzmann)常数。(1-5)式只在低频下与实验符合。而且由上式计算总能量密度, 即对所有频率积分, 由于高频的贡献, 其结果是发散的, 这在历史上称为紫外灾难(ultraviolet catastrophe)。这样, 经典理论在解释黑体辐射现象上遇到了严重困难, 这些困难是由普朗克(Planck)在1900年提出“量子”的概念后才得到解决的。

### 1.1.2 量子概念的提出

Planck 把黑体看作是由带电的谐振子所组成, 并假定这些谐振子的能量不能连续变化, 而只能量子化地取一些分立值, 即振子的能量只能取

$$E_n=n\epsilon_0 \quad (1-6)$$

式中  $\epsilon_0$  为最小能量,  $n$  为正整数, 由经典统计理论, 振子能量为  $E_n=n\epsilon_0$  的几率与  $e^{-n\epsilon_0/kT}$  成正比, 于是振子的平均能量是

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-n\epsilon_0/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\epsilon_0/kT}} = \frac{\epsilon_0 \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\epsilon_0/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\epsilon_0/kT}} \quad (1-7)$$

令  $x=e^{-n\epsilon_0/kT}$ , 利用展开式

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n, |x|<1$$

则(1-7)式的分母为  $(1-e^{-\epsilon_0/kT})^{-1}$ 。再令  $y=\epsilon_0/kT$ , 利用公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-ny} = -\frac{d}{dy} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-ny} = -\frac{d}{dy} \frac{1}{1-e^{-y}} = \frac{e^{-y}}{(1-e^{-y})^2}$$

得(1-7)式的分子为  $\frac{\epsilon_0 e^{-n\epsilon_0/kT}}{(1-e^{-n\epsilon_0/kT})^2}$ , 所以

$$\bar{E} = \frac{\epsilon_0 e^{-\epsilon_0/kT}}{(1-e^{-\epsilon_0/kT})^2} (1-e^{-\epsilon_0/kT}) = \frac{\epsilon_0}{e^{\epsilon_0/kT} - 1}$$

$\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$  再将这个平均能量乘以空腔单位体积内频率  $\nu$  到  $\nu+d\nu$  之间的振动数目  $\frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu$ , 得到黑体辐射能量分布公式

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\epsilon_0}{e^{\epsilon_0/kT} - 1} d\nu \quad (1-9)$$

此式与 Wien 由热力学得出公式(1-4)比较, 可以看出  $\epsilon_0$  必须与振子的固有频率  $\nu$  成正比

$$\epsilon_0 = h\nu \quad (1-10)$$

$h$  是 Planck 常数,

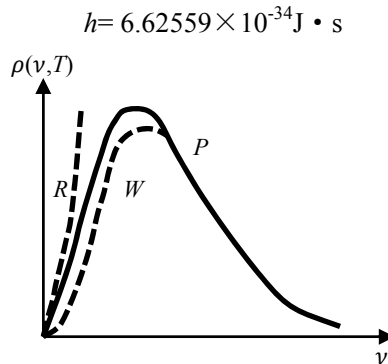


图1.2黑体辐射的能量分布曲线

(R 是 Rayleigh-Jeans 线, P 是 Planck 线和实验曲线, W 是 Wien 线)

将(1-10)式代入(1-9)式中, 得 Planck 的辐射公式

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h \nu^2}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (1-11)$$

公式(1-11)与实验符合得很好, 见图 1.2

当频率很高时, 即  $h\nu/kT \gg 1$ , 则(1-11)式分母中的 1 可以略去, 于是得到

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h \nu^2}{c^3} e^{-h\nu/kT} d\nu$$

这就是 Wien 公式(1-4).

当频率很低时, 即  $h\nu/kT \ll 1$ , 可利用展开式

$$e^{-h\nu/kT} = 1 + h\nu/kT + \dots$$

取前两项, (1-11)式变为

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu$$

这就是 Rayleigh-Jeans 公式(1-5).

Planck 能量量子化的假设如此成功地解释了黑体辐射现象, 使人们不得不来重新探讨辐射的本性, 尽管辐射的波动本性为一系列实验事实所证实, 例如前面讨论的光(辐射)的双缝衍射实验, 但是按照 Planck 的假设, 在辐射过程中所发射和吸收的能量单位却是量子化的能量子  $h\nu$ . 那么可否设想能量子  $h\nu$  具有粒子

的某些性质呢？这一问题留待下一节讨论。

## 1.2 辐射的粒子性

首先肯定光除了波动性之外还有粒子性的是爱因斯坦(Einstein)。他认为电磁辐射不仅在发射和吸收时以能量为  $h\nu$  的粒子形式出现，而且以这种形式在空间以速度  $c$  运动。这种粒子叫做光量子或光子，用这个观点，Einstein 成功地解释了光电效应。

### 1.2.1 光电效应

光电效应是当光照射到金属上时，有电子从金属表面逸出。这种电子称为光电子。实验表明，只有当光的频率大于某一阈值时，才有光电子发射出来；如果光的频率低于这个阈值，则无论光的强度多大、照射时间多长，都没有光电子产生，光的频率越高，光电子的能量就越大，光的强度只影响光电子的数目，而与光电子的能量无关，光电效应的这些规律是经典理论所无法解释的。按照光的电磁理论，光的能量只决定于光的强度而与光的频率无关。

按照 Einstein 的光子学说，当光照射到金属表面时，能量为  $h\nu$  的光子被电子所吸收，电子把这能量的一部分用作为它脱出金属表面所消耗的功  $W_0$ （称为脱出功），另一部分就是电子离开金属后的动能  $\frac{1}{2}\mu v^2$ ，

即 
$$\frac{1}{2}\mu v^2 = h\nu - W_0 \quad (1-12)$$

如果电子所吸收的光子能量  $h\nu$  小于  $W_0$ ，则电子不能脱出金属表面，因而没有光电子产生。光的频率决定光子的能量，光的强度只决定光子的数目，光子多，产生的光电子也多。这样，经典理论所不能解释的光电效应就得到了圆满的说明。

光子不但具有能量，而且具有动量。按照相对论关系式，以速度  $v$  运动的粒子，其能量为

$$E = \mu_0 c^2 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$$

式中  $\mu_0$  为粒子的静止质量，对于光子， $v=c$ 。光子的能量总是有限的，所以由上式得到光子的静止质量为零，由相对论中能量和动量的关系式

$$E^2 = \mu_0^2 c^4 + c^2 P^2$$

可得到光子的能量  $E$  和动量  $P$  的关系是  $E=cP$ ，由光子的能量

$$E = h\nu \quad (1-13)$$

可得到光子的动量为

$$P = h/\lambda \quad (1-14)$$

按照 Einstein 的光子学说，光是一束以光速  $c$  行进的光子流，光的强度取决于单位体积内的光子数目，即取决于光子的密度，空间中某点的光子密度  $\rho$  为

$$\rho = dN/dv \quad (1-15)$$

式中  $dN$  为体积元  $dv$  内的光子数目。

### 1.2.2 康普顿(Compton)效应

Compton 效应的发现，进一步证实了光具有粒子性。实验发现，高频率的 X 射线被轻元素中的电子散射后，波长随散射角的增加而增大，按照经典电动力学，电磁波被散射后波长不应改变，如果把这个过程看作是光子与电子的碰撞过程，则可圆满解释 Compton 效应。

Compton 效应如图 1.3 所示，其中  $h\nu$  和  $h\nu'$ ，分别表示光子在碰撞前后的能量，由此得光子碰撞前的动

量为  $h/\lambda = \frac{h}{c/v} = \frac{hv}{c}$ , 碰撞后的动量为  $\frac{hv'}{c}$ , 电子碰撞前静止, 碰撞后速度为  $v$ , 若电子的静止质量为  $\mu$ , 则根据相对论, 电子碰撞后的动能为

$$E = \frac{\mu_0 c^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}} - \mu c^2$$

动量为

$$P = \frac{\mu v}{\sqrt{1-v^2/c^2}}$$

由于碰撞前后能量守恒、动量的  $x$  和  $y$  分量分别守恒, 因而有

$$\left. \begin{aligned} hv &= hv' + E_c && \text{(能量守恒)} \\ \frac{hv}{c} &= \frac{hv'}{c} \cos\theta + P_c \cos\theta' && \text{(动量的 } x \text{ 分量守恒)} \\ 0 &= \frac{hv'}{c} \sin\theta + P_c \sin\theta' && \text{(动量的 } y \text{ 分量守恒)} \end{aligned} \right\} \quad (1-16)$$

由此方程组可解出

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{2h}{\mu c} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

式中  $\lambda' = \frac{c}{v'}$ ,  $\lambda = \frac{c}{v}$ . 上式由 Compton 首先提出, 由 Compton 和吴有训用实验证实, 这样, 用光的微粒性就解释了 Compton 效应.

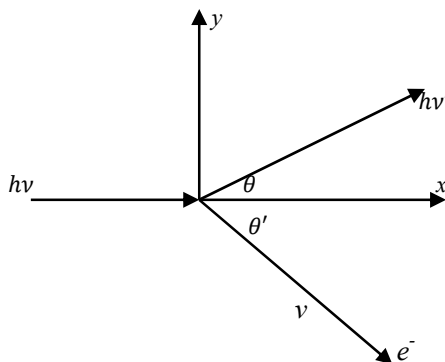


图 1.3 Compton 效应

### 1.2.3 辐射的波粒二象性

Planck 和 Einstein 理论揭示出光的微粒性, 并用这一理论可以定量地解释光电效应和 Compton 效应, 而经典的波动理论却无法说明这些现象, 但是对另外一些现象, 例如光的干涉和衍射, 可用波动理论定量地解释之, 而微粒理论则无能为力. 由此可以得出结论: 辐射 (包括光) 具有微粒和波动的双重性质, 这种性质称为波粒二象性.

究竟辐射表现其波动性还是粒子性, 这要由实验类型来决定, 如果辐射与物质相互作用, 并在物质中引起可测量到的变化 (例如引起电子的发射), 辐射往往显示其粒子性; 如果辐射与物质相互作用, 并使辐射在空间的分布发生可测量到的变化 (例如狭缝衍射), 而并未在物质中引起可测量到的变化, 辐射往往显示其波动性.

关系式(1-13)和(1-14)把辐射的两重性质——波动性和粒子性——联系起来, 式中的能量和动量是描述其粒子性的, 而波长和频率是描述其波动性的. 由这两个关系式还可以看出 Planck 常数  $h$  在微观现象中所占的重要地位, 能量和动量的量子化是通过  $h$  这个小量而表现出来的, 在宏观现象中,  $h$  这一小量的作用实在微不足道, 以至于能量和动量的量子化完全可以忽略, 把这些量视为连续变化是足够精确的, 因此, 凡是  $h$  在其中起重要作用的现象都可称为量子现象, 相应地应该用量子理论来处理, 若用经典理论处理则会导致



荒谬的结论.

## 1.3 关于原子结构的早期理论

### 1.3.1 电子的确定

电子作为一个粒子的概念应追溯到法拉第(Faraday)的电解电池实验. 他发现电极上电解出的物质质量与通过电池的电量成正比, 而且当不同的电池串联时, 各电池析出的产物都有相等的当量数. Faraday 由这些实验所得出的结论是: 相等当量的物质(如 1 克氢, 8 克氧, 118 克银)含有相等的电量. 1891 年, 斯托尼(Stoney)提出用“电子”这一名称来表示电量的单位, 在 1897 年前后, J.J.Thomson 用阴极射线管的实验, 由射线在电场和磁场中的偏转, 测定了电子的电荷和质量比约为  $H^+$  的电荷和质量比的  $\frac{1}{1840}$ , 从而得到电子质量约为氢原子质量的  $\frac{1}{1840}$ . 在 1909 年, 密利肯(R.A.Millikan)采用油滴实验, 由运动着的带有电子的油滴所经受的重力, 电场力和空气阻力之间的关系, 测定了电子电荷  $e$ , 从而最后证实了电子是一个带有负电荷的粒子.

现在采用的电子电荷和质量的精确值是

$$e=1.6201 \times 10^{-19} \text{C}$$
$$\mu=9.1091 \times 10^{-28} \text{g}$$

### 1.3.2 汤姆森(Thomson)的原子模型

因为原子的质量为  $10^{-22}—10^{-24} \text{g}$ , 比电子的质量大 3-5 个数量级, 所以电子对原子质量的贡献很小. 而且, 原子是电中性的, 这一事实表明, 原子中存在着中和电子的正电荷. 另外, 由动力学理论可估计出原子的半径约为  $10^{-8} \text{cm}$ . 在对原子有了这些认识的基础上, Thomson 提出了一种原子模型. 他认为原子的质量和正电荷像“胶冻”一样均匀充满原子占据的空间, 而电子则大致均匀地嵌在胶冻中. Thomson 的原子模型曾被称作为“胶冻”模型或“葡萄干面包”(currant bun)模型. 这一模型并没有延续很长时间, 因为时隔不久新的实验表明这种模型并不正确.

### 1.3.3 原子核的发现

1911 年, Rutherford 和他的学生盖革(Geiger)用带有两个正电荷的  $\alpha$  粒子流轰击重金属箔时, 在所有的角度都发现有经散射后的  $\alpha$  粒子, 少数  $\alpha$  粒子的散射角为  $180^\circ$  (与入射方向相反). 相应的计算表明, 若按 Thomson 原子模型,  $\alpha$  粒子的散射角不应大于  $90^\circ$ , 对这一实验结果的唯一解释是原子的质量和正电荷集中分布在一个粒子上(即原子核上), 原子核的半径约为  $10^{-12} \text{cm}$ , 而运动着的电子则充满半径约为  $10^{-8} \text{cm}$  的原子空间.

### 1.3.4 卢瑟福(Rutherford)的原子模型

根据  $\alpha$  粒子散射实验, Rutherford 提出了一个原子模型. 他认为原子是一个微小的太阳系, 电子绕原子核的运动相似于行星绕太阳的轨道运动.

在这一原子模型下, 原子序数为  $Z$  的原子, 其原子核与一个电子间的静电势能为

$$V = -\frac{Ze^2}{r} \quad (1-18)$$

式中  $r$  为核与电子的距离，一个电子所受到的核的静电引力为

$$F = -\frac{dV}{dr} = -\frac{d}{dr}\left(-\frac{Ze^2}{r}\right) = -\frac{Ze^2}{r^2}$$

这个力应作为电子绕核作圆周运动（速度为  $v$ ）的向心力（假定核固定不动）

$$\frac{\mu v^2}{r} = -\frac{Ze^2}{r^2}$$

由此得电子的动能为

$$T = \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{Ze^2}{2r} = -\frac{1}{2}V \quad (1-19)$$

总能量为

$$E = T + V = \frac{1}{2}V = -T \quad (1-20)$$

可见电子的总能量为负值，这是因为选取了  $r=\infty$  的点作为能量零点。关系式(1-19)或(1-20)称为 virial 定理(virial 源自拉丁文 vires, 原意是“力”), 即总能量为平均总势能的  $\frac{1}{2}$  或平均总动能的负值, 这里的 virial 定理虽然是用经典理论得到的, 但可以证明, 在量子力学中 virial 定理也成立, 并适用于所有原子和平衡构型下的分子体系。

### 1.3.5 原子结构的玻尔(Bohr)理论

一百多年以前, 人们就发现了关于原子光谱的现象和规律, 如原子光谱是分立的谱线, 谱线的频率只能为某些特定数值等。

在光谱实验中, 常常先测定波长  $\lambda$ , 并由下式

$$\nu = c/\lambda \quad (1-21)$$

计算频率  $\nu$ 。实际上光谱的数据一般比光速  $c$  的实验数据精确, 因此为了避免不甚精确的大数  $c$  出现在光谱数据中, 在光谱学中常以波数  $\tilde{\nu}$  为单位,  $\tilde{\nu}$  的定义是

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \frac{\nu}{c} \text{ cm}^{-1} \quad (1-22)$$

可见  $\tilde{\nu}$  是单位长度(cm)中波的数目。

里德堡(Rydberg)在对氢原子光谱的研究中发现, 其所有谱线都可由下式得到

$$\tilde{\nu} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-23)$$

$$n_1 = 1, 2, 3, \dots; n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$$

式中  $R$  为 Rydberg 常数, 其精确值为

$$R = 1.0967758 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} = 13.5979 \text{ eV} \quad (1-24)$$

用 Rutherford 原子模型无法解释原子光谱的分立谱线, 而且正像本章的开头所指出的, 按经典理论 Rutherford 模型是不能稳定存在的, 为了解决理论和实验之间的这些矛盾, 1913 年, Bohr 提出两点假设:

1) 定态规则

原子中的电子不可能沿着经典理论所允许的每一个轨道运动, 而只能沿着其中一组特殊的轨道运动, 沿着这一组特殊轨道运动的电子既不吸收也不发出辐射, 即电子处于稳定状态(定态)。定态的条件是: 电子作圆周运动的角动量  $M$  满足

$$M = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-25)$$

显然每一个定态有一个确定的能量点。

## 2) 频率规则

当电子由能量为  $E_n$  的定态跃迁到能量为  $E_m$  的定态时，就会吸收或发射频率为

$$\nu = \frac{|E_m - E_n|}{h} \quad (1-26)$$

的光子。

根据 Bohr 提出的电子轨道角动量的量子化条件

$$M = \mu v r = n \frac{h}{2\pi}$$

得到电子的速度

$$v = n \frac{h}{2\pi \mu r} \quad (1-27)$$

式中  $\mu$  为电子的质量， $r$  为轨道半径。对于氢原子中的电子，其静电引力为向心力，即

$$-\frac{\mu v^2}{r} = -\frac{e^2}{r} \quad (1-28)$$

由以上两式得

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \mu e^2} \quad (1-29)$$

由(1-20)、(1-18)和(1-29)式得氢原子的电子总能量为

$$E = -\frac{2\pi^2 \mu e^4}{n^2 h^2} \quad (1-30)$$

对  $n=1$  的第一个轨道的半径可用(1-29)式计算为

$$r = 0.52917 \times 10^{-9} \text{cm} \equiv a_0 \quad (1-31)$$

式中： $a_0$  为 Bohr 半径，在原子单位中用作为长度单位。

当电子由能量为  $E_1$  的  $n_1$  轨道跃迁到能量为  $E_2$  的  $n_2$  轨道，电子吸收的光子频率为

$$\nu = \tilde{\nu} c = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

利用(1-30)式，得

$$\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{ch^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-32)$$

上式与(1-23)式比较，得 Rydberg 常数

$$R = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{ch^2} = 1.09737 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$$

与(1-24)式精确的  $R$  值比较，这里计算的  $R$  值略大，这由于我们采用了核固定近似，精确计算应采用电子和氢核的折合质量

$$\mu_r = \frac{\mu m_H}{\mu + m_H} \quad (1-33)$$

代替电子质量  $\mu$ ，从而得到

$$R = 1.09737 \times 10^5 \times \frac{1836.1}{1837.1} = 1.09677 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$$

可见计算值与  $R$  的精确值  $1.0967758 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$  定量一致，这是 Bohr 理论的一大成就，但 Bohr 理论仅能计算氢原子谱线的频率，而不能计算出其谱线强度。更严重的是，当把 Bohr 理论应用到多电子原子时，其计算结果与实验完全不符。后来，Bohr 理论虽经萨摩菲尔德(Sommerfeld)改进而能解释含有一个价电子的一些原子的光谱，但是仍然不能解释含有多个价电子的原子光谱，这说明 Bohr 理论有很大的局限性。

## 1.4 物质的波动性

### 1.4.1 德布洛意(de Broglie)假设

Bohr 理论所遇到的困难促使人们进一步探索微观粒子的本性及其运动规律. 1924 年, de Broglie 在光具有波粒二象性的启示下, 提出微观粒子也具有波粒二象性的假说. 他认为 19 世纪对光的研究重视了其波动性而忽略了其粒子性, 而对于物质的研究则可能发生了相反的情况, 即过分重视了其粒子性而忽略了其波动性. 因此他提出微观粒子也具有波动性的假说. 对于光子, 其波长和动量的关系为  $P=h/\lambda$ , de Broglie 由此推论出实物微粒的动量和波长也满足同样的关系式, 因为相同的相对论运动方程不仅适用于光子, 也同样适用于静止质量不等于零的微观粒子.

按照 de Broglie 的假设, 粒子的能量  $E$  和动量  $P$  与波的频率  $\nu$  和波长  $\lambda$  之间的关系, 正像光子和光波的关系一样,

$$E=h\nu \quad (1-34)$$

$$P=h/\lambda \quad (1-35)$$

两个关系式称为 de Broglie 公式.

### 1.4.2 微观粒子的波动性

如果存在物质波, 即如果 de Broglie 的假定是正确的话, 应该能观察到电子的波动性, 下面我们来估算一下这种电子波的波长. 设电子被  $V$  伏的电势差加速, 则电子的动能

$$E=P^2/2\mu=eV$$

由(1-35)式得

$$\lambda=\frac{h}{\sqrt{2\mu eV}}=\frac{12.26}{\sqrt{V}} \text{ \AA} \quad (1-36)$$

计算中用到了

$$1\text{eV}=1.6021 \times 10^{-19}\text{J} \quad (1-37)$$

$$1\text{\AA}=10^{-8}\text{cm}$$

由(1-36)式可知, 若用 150 V 的电势差加速电子, 则电子的波长约为 1\AA, 与 X 射线的波长具有相同的数量级, 由前面关于衍射的讨论可知, 只有波程差与波长具有同数量级时, 才有可能观察到衍射现象, 这就要求仪器的某些线度与波长同数量级. 由此可以理解为什么电子的衍射现象(即波动性)长期未被察觉的原因.

得到电子波长的数量级之后即可设计电子衍射实验. 1927 年, 戴维森(Davisson)和革夫(Germer)把电子束垂直入射到镍单晶上, 观察散射电子束的强度与散射角之间的关系. 实验发现, 散射电子束的强度随散射角而改变, 当散射角取某些值时, 强度有最大值. 这现象与 X 射线的衍射现象相同, 由适用于晶体 X 射线衍射的 Bragg 方程所计算出来的电子波长与 de Broglie 公式的结果相一致, 这充分说明了电子确实具有波动性, 因而 de Broglie 假说是正确的.

如果一束高能电子射线穿过气体, 同样可以得到电子衍射图样, 在这种情况下, 气体分子中的每个原子都是电子的散射中心, 原子间的相对位置就决定了衍射环的半径, 由此可确定气体分子中原子的相对位置. 虽然气体中电子衍射图样的数学分析比较复杂, 但电子衍射已经成为确定分子几何构型的重要手段.

不仅电子具有波动性, 在适当的实验条件下, 其它粒子(如氢原子、中子等)射线也可以观察到衍射现象, 这说明 de Broglie 关系是普遍适用的, 所有的微观粒子都具有波动性.

不受任何力场作用的粒子称为自由粒子, 自由粒子的能量核动量都是常量. 由 de Broglie 关系可知, 与自由粒子相联系的波, 它的波长和频率都不变, 因此是平面波. 频率为  $\nu$ , 波长为  $\lambda$ , 沿  $x$  方向传播的平面波可用下式表示

$$\Psi = A \cos[2\pi(x/\lambda - vt)] \quad (1-38)$$

将 de Broglie 关系式(1-34)和(1-35)代入上式得

$$\Psi = A \cos[2\pi(xP - Et)/h] \quad (1-39)$$

将上式写成复数形式，即得到描述自由粒子的平面波

$$\Psi = A e^{i2\pi(xP - Et)/h} \quad (1-40)$$

这种波称为 de Broglie 波，在量子力学中描述自由粒子的平面波通常用复数形式(1-40)式表示。

## 1.5 微观粒子状态的描述

经典力学对一个宏观粒子的状态进行描述时，可以采用该粒子在一个给定时刻的坐标值和速度值，有了这些初始值后，通过运动方程，就能完全确定该粒子在以后所有时刻的行为。例如一个质量为  $m$  的宏观粒子，在  $x$  方向上运动的初始坐标为  $x_0$ ，初始速度为  $v_0$ ，并在  $x$  方向受一恒力  $f$  的作用，为描述这一宏观粒子的状态，可对其 Newton 方程

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = f$$

积分两次，并利用初始坐标和速度，从而解出

$$x(t) = \frac{1}{2} \frac{f}{m} t^2 + v_0 t + x_0$$

$$v(t) = \frac{f}{m} t + v_0$$

由上式即可确定该宏观粒子任一时刻的行为。这样的描述方式，用来描述量子力学中的微观粒子在原则上是不可能的，因为采用这种描述方式的前提是，被描述的粒子要有确定的轨道  $x(t)$  和速度  $v(t)$ 。

### 1.5.1 微观粒子的状态

如果对一个微观粒子的坐标相继进行多次测量，每次间隔的时间为  $\Delta t$ 。这些测量结果，一般说来，并不位于一条光滑的曲线上，而且测量得愈精确，这些结果会变得愈不连续愈不规则，这说明微观粒子并不存在运动轨道，只有在极为粗糙地测量粒子坐标的情况下，例如，在 Wilson 云室中根据蒸汽凝成的液滴确定电子坐标的情形下，才会得到一条光滑的轨道，如果保持测量的精确度，缩短测量的时间间隔  $\Delta t$ ，那么一系列相继测量结果虽然都会落到某一很小的空间范围内，但其分布却毫无规则，根本不位于任何光滑曲线上，特别是  $\Delta t$  趋于零时，相继测量的结果并不趋于分布在同一直线上，这表明微观粒子并不具有经典意义下的速度。既然微观粒子没有轨道和经典意义下的速度，就不能采用经典方法描述微观粒子的状态。

而且在测量中总要用到仪器，仪器通常是宏观物体。用仪器测量微观粒子的过程实际上是微观粒子与仪器的相互作用过程，因此测量本身势必影响微观粒子的状态。原则上不可能使这种影响变得任意小，否则将意味着被测量本身具有一个和测量无关的定值，由于测量的这种性质，使得多次测量的结果只能确定微观粒子处在各种可能状态的几率，而量子力学也只能在这种统计的意义上描述微观粒子的状态。

在上一节中我们讨论了自由粒子，因为自由粒子不受任何力场作用，所以它的能量和动量都是常量，由 de Broglie 关系可知，其频率和波长也都是常量，从而得到了描述自由粒子状态的平面波(1-39)式。如果粒子受到随时间和位置变化的力场作用，它的动量和能量不再是常量，这时粒子的状态就不能用平面波来描述，而必须用一个复杂的波来描述，这个波通常可用一个实变量的复函数来表示，这个复函数称为波函数，即在一般情况下，总是用波函数来描述微观粒子的状态。

### 1.5.2 波函数的统计解释

如前所述，量子力学只能在统计的意义上描述微观粒子的状态，因而表征这些状态的波函数应该具有统计解释。

对于光，按照光的波动理论，光的强度应该与光波的振幅平方成正比，若把平面光波

$$\Psi = A \cos[2\pi(x/\lambda - \nu t)]$$

写成复数形式

$$\psi = A e^{i2\pi(x/\lambda - \nu t)}$$

则光的强度  $I$  与振幅的关系为

$$I = k_1 A^2 = k_1 |\Psi|^2$$

按照 Einstein 的光子说，光的强度与光子的密度  $\rho$  成正比

$$I = k_2 \rho$$

合并以上两式，得

$$\rho = \frac{k_1}{k_2} |\Psi|^2$$

式中  $k_1, k_2$  为比例常数，若  $dN$  为体积元  $d\nu$  内光子数目，则

$$\rho = \frac{dN}{d\nu} = \frac{k_1}{k_2} |\Psi|^2$$

$$dN = \frac{k_1}{k_2} |\Psi|^2 d\nu \quad (1-41)$$

$$N = \frac{k_1}{k_2} \int |\Psi|^2 d\nu \quad (1-42)$$

由上两式相除，得

$$\frac{dN/N}{d\nu} = \frac{|\Psi|^2}{\int |\Psi|^2 d\nu} \quad (1-43)$$

上式可写为

$$\frac{dN}{N} = \frac{|\Psi|^2 d\nu}{\int |\Psi|^2 d\nu} \quad (1-44)$$

上式是由光子的波粒二象性得到的，微观粒子也具有波粒二象性，所以任何微观粒子都应满足上式，只是式中的  $\Psi$  不再是光波而是波函数罢了。上式右边分母的积分总要等于一个具体的数值，因此上式表示在  $d\nu$

体积元附近的单位体积中发现粒子的几率  $\frac{dN/N}{d\nu}$ （即几率密度）与波函数绝对值的平方

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi \quad (1-45)$$

成正比。

由于粒子必定要在空间中的某一点出现，所以粒子在空间各点出现的几率总和等于 1，因而粒子在空间各点出现的几率只决定于波函数在空间各点的相对强度，而不决定于其绝对强度的大小，如果把波函数在空间各点的振幅同时加大一倍，并不影响粒子在空间各点的几率，或者说将波函数乘上一个常数后，所描述的粒子状态并不改变，因此，对于粒子的某一状态，总可以找到一个适当的波函数  $\Psi$ ，而使(1-44)式的分母

$$\int |\Psi|^2 d\nu = \int \Psi^* \Psi d\nu = 1 \quad (1-46)$$

于是(1-44)式表示  $|\Psi|^2$  为发现粒子的几率密度，这就是  $|\Psi|^2$  的物理意义，对波函数的这种统计解释是玻恩(Born)于 1926 年首先提出的。

### 1.5.3 波函数的标准化条件

既然  $|\Psi|^2$  代表几率密度，因此(1-46)式就表示在整个空间发现粒子的几率等于 1。满足(1-46)式的  $\Psi$  称为归一化的波函数。按照波函数的统计解释，除了波函数的归一化条件外，波函数还应满足下列三个标准化条件：

(1)  $\Psi$  必须是单值的, 因为  $|\Psi|^2$  表示几率密度, 在某一时刻, 空间某点的几率密度必须是一个确定的值, 因而要求  $\Psi$  是单值函数,

(2)  $\Psi$  必须是平方可积的. (1-46)式可知, 这个条件是显然的.

(3)在所研究的区域内, 要求  $\Psi$  及其一阶偏导数连续, 以后我们将会看到, 如这一条件不满足, 则确定微观粒子运动规律的薛定谔(Schrödinger)方程将失去意义.

这就是说, 并不是任何一个函数都可以作为波函数来描述微观粒子的状态, 只有满足以上标准化条件的才能作为波函数.

以后我们将会看到, 波函数一经确定, 则微观粒子的任一力学量的平均值都可用波函数计算出来, 这就在统计的意义上完全描述了微观粒子的状态.

### 1.5.4 态迭加原理

波函数对微观粒子状态的统计描述是微观粒子波粒二象性的表现之一, 波粒二象性还通过量子力学中的态迭加原理表现出来.

在经典物理学中, 波动过程遵从迭加原理; 两个可能的波动过程  $\phi_1$  和  $\phi_2$  线性迭加的结果  $a\phi_1+b\phi_2$  也是一个可能的波动过程. 实际上光学中的惠更斯(Huygens)原理就是这样一个原理, 它告诉我们: 在空间任意一点  $P$  的光波强度, 可以由前一时刻波前上所有各点传播出的光波在  $P$  点迭加起来而得到. 利用这一原理可以解释波的干涉、衍射现象.

微观粒子也具有波动性, 因此相应地有一个量子力学中的态迭加原理: 如果  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$  都是体系的可能状态, 那么它们的线性迭加

$$\Psi=c_1\Psi_1+c_2\Psi_2+\dots+c_n\Psi_n \quad (1-47)$$

也是这个体系的一个可能状态, 其中  $c_1, c_2, \dots, c_n$  为复系数. 态迭加原理告诉我们, 体系的某种状态可表示为其它状态的迭加, 因而作为描述其状态的波函数的形式也不是唯一的.

## 1.6 不确定(测不准)原理

不确定原理(uncertainty principle), 也称为测不准原理, (indeterminacy principle), 是量子力学中的一个基本原理.

### 1.6.1 平面波迭加成波包

在上节中我们曾提到: 微观粒子分布的几率密度与波函数绝对值的平方  $|\Psi|^2$  成正比. 这就是说, 如果  $|\Psi|^2$  在空间某个区域有较大的值, 则粒子很可能在那个区域出现. 假定在某一时刻(例如  $t=0$ ), 对在一维空间运动的粒子的坐标进行测量, 发现粒子定域在  $-x_0$  和  $x_0$  之间, 那么描述粒子的波函数的绝对值在这个区域就较大, 即粒子的波函数  $\Psi(x)$  应该是一个定域波(波包), 如图 1.4(a)所示.

按照态迭加原理,  $\Psi(x)$  可表示为一系列可能存在的状态的迭加, 可将图 1.4(a)所示的定域波用  $t=0$  时的平面波(1-38)式迭加起来

$$\Psi(x)=c_1(\lambda_1)\Psi_1(x)+c_2(\lambda_2)\Psi_2(x)+\dots \quad (1-48)$$

其中

$$\Psi_1(x)=A_1\cos(2\pi x/\lambda_1)$$

$$\Psi_2(x)=A_2\cos(2\pi x/\lambda_2) \quad (1-49)$$

为简化讨论, 假设只有两个平面波参与迭加, 并设(1-48)式的  $c_1(\lambda_1)=c_2(\lambda_2)=1$ , (1-49)式的  $A_1=A_2=A$ , 则(1-43)式变为

$$\Psi'(x)=A\cos(2\pi x/\lambda_1)+A\cos(2\pi x/\lambda_2) \quad (1-50)$$

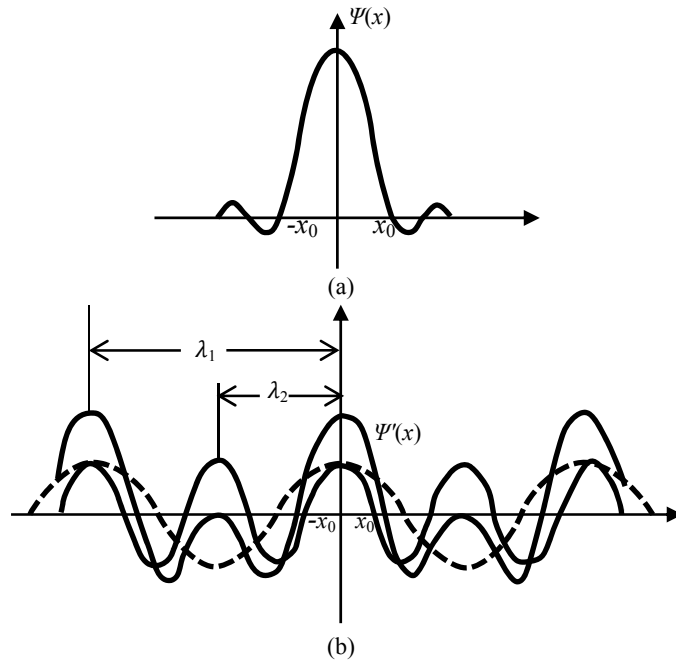


图 1.4 定域波和平面波的迭加

为使两个平面波迭加的合成波  $\Psi'(x)$  能接近定域波  $\Psi(x)$ , 应适当选取  $l_1$  和  $l_2$ . 一种合理的选择方式是在  $\pm x_0$  处使二者相等, 即

$$\Psi'(\pm x_0) = \Psi(\pm x_0) = 0 \quad (1-51)$$

将上式代入到(1-50)式中, 得

$$\Psi'(\pm x_0) = A \cos(2\pi x_0 / \lambda_1) + A \cos(2\pi x_0 / \lambda_2) = 0$$

上式表明两个平面波的位相差为  $\pi$  的奇数倍, 令  $\lambda_1 > \lambda_2$ , 得

$$\frac{x_0}{\lambda_2} = \frac{x_0}{\lambda_1} + \frac{n}{2}, \quad n=1,3,5,\dots$$

$$x_0 \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) = \frac{n}{2}, \quad n=1,3,5,\dots \quad (1-52)$$

图 1.4(b) 示出了这两个平面波迭加的合成波  $\Psi'(x)$ , 显然仅取两个平面波不能迭加成精确的定域波  $\Psi(x)$  [见图 1.4(a)], 实际上应该取无限多个平面波 (波长  $\lambda$  的范围为  $\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2$ ) 迭加起来, 于是(1-48)式的求和就变成相应的傅里叶(Fourier)积分, 迭加的结果就是精确的  $\Psi(x)$ .

### 1.6.2 坐标和动量的不确定关系

假定定域波的绝对值平方  $|\Psi(x)|^2$  仅在区域  $[-x_0, x_0]$  内不为零, 即粒子完全定域在  $-x_0$  到  $x_0$  之间, 则粒子坐标的不确定量为

$$\Delta x = 2x_0 \quad (1-53)$$

由于波长  $\lambda$  的范围为  $\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2$ , 因此波长的不确定量为  $\Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda_2$ . 波长的倒数定义为波数  $\tilde{\nu}$ , 即

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \quad (1-54)$$

由此得波数的不确定量为

$$\Delta \tilde{\nu} = 1/\lambda_2 - 1/\lambda_1 \quad (1-55)$$

将(1-53)式和(1-55)式代入到(1-52)式, 得

$$\Delta x \Delta \tilde{\nu} = n, \quad n=1,3,5,\dots \quad (1-56)$$

由 de Broglie 关系式  $P = h/\lambda = h\tilde{\nu}$ , 得动量的不确定量为

$$\Delta P = \Delta \tilde{\nu} h \quad (1-57)$$

由(1-56)式和(1-57)式得

$$\Delta x \Delta P = nh, \quad n=1,3,5,\dots$$

显然

$$\Delta x \Delta P \geq h \quad (1-58)$$



这就是不确定原理。这一原理是由海森堡(Heisenberg)首先提出的。

在这里有两点需要强调：第一，(1-58)式是在一维运动粒子的情况下得到的，对于三维运动的粒子，即对于一般的情况，不确定关系式为

$$\left. \begin{aligned} \Delta x \Delta P_x &\geq h \\ \Delta x \Delta P_y &\geq h \\ \Delta x \Delta P_z &\geq h \end{aligned} \right\} \quad (1-59)$$

上式的左边分别表示坐标和动量的不确定量的三个分量。第二，在不同的教科书中，不确定关系式(1-58)右边的常数不尽相同，这原因是(1-58)式与 $\Delta x$ 和 $\Delta P$ 的定义有关。如果把 $\Delta x$ 和 $\Delta P$ 都定义为均方根偏差，则(1-58)式右边将是 $\frac{1}{2}h$ 而不是 $h$ ，因此不确定关系式(1-58)只能看成是给出了 $\Delta x \Delta P$ 的量级，而不是一个精确的最小的极限。

不确定原理表明，微观粒子的坐标和动量不能同时准确地测定；在测定它的位置（或动量）时，必然会扰动它，因此就改变了它的动量（或位置）。倘若微观粒子的动量能被精确地确定( $\Delta P=0$ )，于是它的波长 $l (=h/P)$ 也就被精确地确定，按不确定关系式(1-58)，它的位置就完全不能确定( $\Delta x=\infty$ )，这时描述它的波函数就是一种空间无界的波，倘若微观粒子的位置能被精确地确定( $\Delta x=0$ )，则它的动量就完全不能确定( $\Delta P=\infty$ )，所以波函数是具有各种波长（即 $\Delta \lambda=\infty$ ）的波的迭加，这些波在粒子所在点产生加强性的干涉，而在此点以外的任何地方都产生消毁性的干涉。

不确定原理同样也适用于宏观粒子，只不过宏观粒子的位置和速度的不确定量都不起任何实际作用，例如粒子的质量 $m=10^{-6}g$ ，假设测定它重心的位置准确到 $\Delta x=10^{-8}cm$ （这已经相当精确了），这时它的速度的不确定量为

$$\Delta v = \frac{h}{m\Delta x} = 6.6 \times 10^{-13} cm/s$$

这个不确定量远在测量精度以外，它并不影响粒子速度的确定，完全可以认为粒子的速度取确定值 $v(t)$ ，而 $v(t)$ 与粒子的坐标 $x(t)$ 有如下关系

$$v(t) = \frac{dx(t)}{dt} \quad (1-60)$$

因为 $v(t)$ 在任一时刻都有确定值，因此 $x(t)$ 是时间 $t$ 的连续可微函数，即 $x(t)$ 是一条光滑的曲线——宏观粒子的运动轨道。

原子的直径大约是 $10^{-8}cm$ 的量级，原子中电子的运动主要定域在这个范围内，即电子坐标的不确定量 $\Delta x=10^{-8}cm$ ，电子的质量 $m=9 \times 10^{-29}g$ ，电子速度的不确定量为

$$\Delta v = \frac{h}{m\Delta x} = 7.3 \times 10^9 cm/s$$

即原子中电子的速度 $v(t)$ 已完全不能确定，由(1-60)式可知， $x(t)$ 不是一条光滑曲线，这说明电子不具有经典意义下的轨道。

### 1.6.3 能量和时间的不确定关系

以上我们讨论了微观粒子在某一时刻（即 $t=0$ ）的坐标和动量的不确定关系，下面我们讨论能量和时间的不确定关系。一般描述一维运动的粒子的波函数是坐标 $x$ 和时间 $t$ 的函数 $\Psi(x,t)$ 。假定在空间的一个确定点（例如 $x=0$ ）来检测粒子，粒子在该点的波函数为 $\Psi(0,t) \equiv \mathcal{P}(t)$ 。若粒子仅在 $-t_0$ 到 $t_0$ 的时间间隔 $\Delta t=(2t_0)$ 内出现，按波函数的统计解释， $\mathcal{P}(t)$ 只在 $\Delta t$ 内不为零，在其余时间（包括在 $-t_0$ 和 $t_0$ 两个时刻）均为零。仿照不确定关系式(1-58)的推导过程，可将 $\mathcal{P}(t)$ 表示为 $x=0$ 点的平面波(1-38)式的迭加，同样仅取 $v_1$ 和 $v_2$ 两个平面波，得

$$\Psi = A \cos(2\pi v_1 t) + A \cos(2\pi v_2 t)$$

由  $t = \pm t_0$  时  $\Psi(t) = 0$ , 得

$$\Psi(\pm t_0) = A \cos(2\pi\nu_1 t_0) + A \cos(2\pi\nu_2 t_0) = 0$$

令  $\nu_1 > \nu_2$ , 由上式得

$$2\pi\nu_1 t_0 = 2\pi\nu_2 t_0 + n\pi, \quad n = 1, 3, 5, \dots$$

$$\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2 = \frac{n}{2t_0} = \frac{n}{\Delta t}, \quad n = 1, 3, 5, \dots$$

容易看出  $\Delta\nu\Delta t \geq 1$ , 因为  $E = h\nu$ , 所以

$$\Delta E \Delta t \geq h \quad (1-61)$$

这就是粒子的能量和处在该能级寿命之间的不确定关系。这一关系表明, 要精确测定粒子在某一状态的能量 (即  $\Delta E = 0$ ), 则粒子必须长时间处于这一状态 (即  $\Delta t = \infty$ ), 这与 Bohr 的定态概念相一致; 在稳定状态下 ( $\Delta t = \infty$ ) 能级是分立的 ( $\Delta E = 0$ )。反之, 若体系处在不稳定的状态 (如正在离解中的分子), 其寿命  $\Delta t$  比较短, 则能量就不能精确测定 ( $\Delta E \geq h/\Delta t$ ), 所得到的光谱将是弥散的较宽的谱线。

## 1.7 薛定谔 (Schrödinger) 方程

### 1.7.1 Schrödinger 方程的得来线索

在 1.5 节中我们曾说明, 对于微观粒子的状态, 是用一个含有坐标和时间的函数——波函数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ ——来描述的。得到了粒子的波函数也就在统计的意义上确定了粒子的状态, 因此, 确定粒子的波函数就成为一个非常关键的问题。在经典力学中, 描述质点运动状态的坐标  $\mathbf{r}(t)$  是通过解牛顿 (Newton) 方程得到的。与此相仿, 在量子力学中, 波函数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  也要通过解一个方程才能得到, 这个方程就是本节所要讨论的 Schrödinger 方程。Schrödinger 方程是量子力学基础方程, 它的解已被证实与实验结果相符, 但是如果不引入非经典的假定, 该方程不能从任何经典力学方程推导出来, 为了能使初学者易于接受 Schrödinger 方程, 探讨一下它的具体形式是有益的。

描述一维运动的自由粒子的 de Broglie 波

$$\Psi = A e^{i2\pi(xp - Et)/h} \quad (1-40)$$

是该粒子的波函数。若该粒子在三维空间运动, 其相应的波函数是

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A e^{i\hbar^{-1}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} - Et)} \quad (1-62)$$

其中

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} = xp_x + yp_y + zp_z$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

下面考察  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  所应满足的方程, 因为

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi(\mathbf{r}, t)$$

即

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = E \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1-63)$$

而且

$$\frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial x^2} = -\frac{1}{\hbar} P_x^2 \Psi(\mathbf{r}, t)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial y^2} = -\frac{1}{\hbar} P_y^2 \Psi(\mathbf{r}, t)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial z^2} = -\frac{1}{\hbar} P_z^2 \Psi(\mathbf{r}, t)$$

把上面三式相加, 得

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) \equiv \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{P^2}{\hbar^2} \Psi(\mathbf{r}, t)$$

即 
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t)=-\frac{P^2}{2m}\Psi(\mathbf{r},t) \quad (1-64)$$

式中  $m$  为自由粒子的质量. 因自由粒子不受任何力场作用, 故它的能量就是它的动能:

$$E=\frac{P^2}{2m}$$

容易看出, (1-63)式和(1-64)式的右端相等, 故

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) \quad (1-65)$$

这就是自由粒子的波函数  $\Psi(\mathbf{r},t)$ 所满足的方程, 上式实际上就是自由粒子的 Schrödinger 方程.

(1-64)式可以变为

$$P^2\Psi=-\hbar^2\nabla^2\Psi$$

或写为

$$(\mathbf{P}\cdot\mathbf{P})\Psi=[(-i\hbar\nabla)(-i\hbar\nabla)]\Psi \quad (1-66)$$

其中

$$\nabla\equiv\frac{\partial}{\partial x}\mathbf{i}+\frac{\partial}{\partial y}\mathbf{j}+\frac{\partial}{\partial z}\mathbf{k} \quad (1-67)$$

(1-66)式表明, 动量  $\mathbf{P}$  对应于一个运算符号  $-i\hbar\nabla$ ,  $\mathbf{P}$  的分量也分别对应于  $-i\hbar\nabla$  的分量, 即

$$\begin{aligned} \mathbf{P}\rightarrow-i\hbar\nabla \\ P_x\rightarrow-i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \quad P_y\rightarrow-i\hbar\frac{\partial}{\partial y} \quad P_z\rightarrow-i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (1-68)$$

由(1-63)式可知, 能量  $E$  对应于一个运算符号  $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ , 即

$$E\rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \quad (1-68)$$

在量子力学中, 以上这些运算符号统称为算符(或算子, 英文为 operator, 本书用白斜体字母上加“^”号表示算符). 由于存在(1-68)式和(1-69)式的对应关系, 所以  $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ 称为能量算符,  $-i\hbar\nabla$ 称为动量算符,  $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 称为动量的  $x$  分量算符, ....

自由粒子的能量为 
$$E=\frac{P^2}{2m}$$

将  $E$  和  $\mathbf{P}$  用对应的算符代替并作用在  $\Psi$  上, 得

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi$$

显然上式就是自由粒子的 Schrödinger 方程(1-65). 对于在某一势场中运动的粒子, 也可以仿照这种方法得到其 Schrödinger 方程, 设粒子在势场中的势能为  $V(\mathbf{r})$ , 则粒子的总能量为

$$E=\frac{P^2}{2m}+V(\mathbf{r})$$

将  $E$ ,  $\mathbf{P}$  和坐标  $\mathbf{r}$  用对应的算符代替(坐标  $\mathbf{r}$  对应的算符 $\hat{r}$ 就是  $\mathbf{r}$  本身)并作用在波函数  $\Psi$  上, 得

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\mathbf{r})]\Psi \quad (1-70)$$

这就是具有势能  $V(\mathbf{r})$ 的粒子的 Schrödinger 方程, 其中  $m$  是粒子的质量. Schrödinger 方程有明确的物理意义: 它描述了粒子的运动规律. Schrödinger 方程的正确性由它的解与实验结果相一致而得到证实.

## 1.7.2 定态 Schrödinger 方程

(1-70)式右端的算符为哈密顿(Hamilton)算符 $\hat{H}$ , 即

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (1-71)$$

由(1-70)式知,  $\hat{H}$ 与能量算符  $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ 相对应, 本书的 Hamilton 算符即是能量算符.

本书所处理的体系是电子、原子和分子, 这些粒子的势能通常与时间  $t$  无关, 即  $V(\mathbf{r})$ 不含时间, 在这种情况下, Schrödinger 方程可用分离变量法简化, 令

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \cdot f(t)$$

则 Schrödinger 方程(1-70)变为 
$$i\hbar\psi(\mathbf{r})\frac{df(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}f(t)\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})f(t)$$

将上式除以  $\psi(\mathbf{r}) \cdot f(t)$ , 得 
$$\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(\mathbf{r})}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$$

上式左边不含有  $\mathbf{r}$ , 右边不含有  $t$ , 因而只能等于一个共同的常数 (即不含  $t$  也不含  $\mathbf{r}$ ), 令其为  $E$ , 则

$$\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df(t)}{dt} = E \quad (1-72)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(\mathbf{r})}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = E \quad (1-73)$$

由(1-72)式可解出

$$f(t) = Ae^{-iEt/\hbar} \quad (1-74)$$

其中  $A$  为积分常数. 这样我们就得到了  $V(\mathbf{r})$ 不含  $t$  时的波函数

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar} \quad (1-75)$$

上式已把常数  $A$  并到  $\psi(\mathbf{r})$  中.

利用尤拉(Euler)公式

$$e^{\pm ix} = \cos x \pm i\sin x \quad (1-76)$$

可将(1-75)式含时间的指数因子展开 
$$e^{-iEt/\hbar} = \cos(Et/\hbar) \pm i\sin(Et/\hbar)$$

正弦和余弦函数都是周期函数, 这两个函数的角频率为

$$\omega = E/\hbar$$

得

$$E = \omega\hbar = 2\pi\nu\hbar/2\pi = h\nu$$

常数  $E$  就是粒子处在  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  态时的能量. 具有(1-75)式形式的波函数所描述的状态称为定态, 在定态中几率密度  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2$  与时间无关, 能量  $E$  也与时间无关.

(1-73)式可以写为 
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1-77)$$

或

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1-78)$$

以上两式都称为定态 Schrödinger 方程, 也简称为 Schrödinger 方程,  $\psi(\mathbf{r})$  也称为波函数, 因为知道  $\psi(\mathbf{r})$  后, 由(1-75)式就可确定  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ . 以后我们所要处理的体系的势能大都与时间无关, 都可归结为求解方程(1-77)或(1-78)以得到能量  $E$  和波函数  $\psi(\mathbf{r})$ . 下节我们将讨论一个具体例子.

## 1.8 在势箱中运动的粒子

### 1.8.1 Schrödinger 方程的求解

本节我们来讨论一个微观粒子的运动规律, 以便阐明简单体系的 Schrödinger 方程的求解问题. 设粒子被束缚在边长为  $a, b, c$  的长方箱中, 且势能  $V$  在箱内等于零. 由于粒子被束缚在箱内, 所以在箱外  $V = \infty$ . 取这个箱的一个顶点为坐标原点  $a, b, c$  三条棱分别与  $x, y, z$  轴重合, 该粒子的 Schrödinger 方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right]\psi = E\psi \quad (1-79)$$

其中 $\psi$ 是粒子的波函数, 即 $\psi = \psi(x, y, z)$ .

因在箱外  $V = \infty$ , 所以方程(1-79)只有零解 $\psi = 0$ . 在箱内  $V = 0$ , 方程(1-79)变为

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

即

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (1-80)$$

可采用分离变量法解此方程, 令

$$\psi(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z) \quad (1-81)$$

代入方程(1-80)得

$$\psi_2\psi_3 \frac{d^2\psi_1}{dx^2} + \psi_1\psi_3 \frac{d^2\psi_2}{dy^2} + \psi_1\psi_2 \frac{d^2\psi_3}{dz^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_1\psi_2\psi_3 = 0$$

上式除以 $\psi_1\psi_2\psi_3$ 并移项得

$$-\frac{1}{\psi_1} \frac{d^2\psi_1}{dx^2} - \frac{1}{\psi_2} \frac{d^2\psi_2}{dy^2} - \frac{1}{\psi_3} \frac{d^2\psi_3}{dz^2} - \frac{2mE}{\hbar^2} = 0$$

上式左边只是  $x$  的函数, 右边只是  $y$  和  $z$  的函数, 故两边只能等于同一个常数, 令这个常数为  $\frac{2mE_1}{\hbar^2}$ , 则得

$$-\frac{1}{\psi_1} \frac{d^2\psi_1}{dx^2} - \frac{2mE_1}{\hbar^2} = 0 \quad (1-82)$$

$$\frac{1}{\psi_2} \frac{d^2\psi_2}{dy^2} + \frac{1}{\psi_3} \frac{d^2\psi_3}{dz^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{2mE_1}{\hbar^2} \quad (1-83)$$

将(1-83)式整理为

$$-\frac{1}{\psi_2} \frac{d^2\psi_2}{dy^2} - \frac{1}{\psi_3} \frac{d^2\psi_3}{dz^2} + \frac{2m(E-E_1)}{\hbar^2} = 0$$

令上式两边同等于  $\frac{2mE_2}{\hbar^2}$ , 则上式分离为

$$-\frac{1}{\psi_2} \frac{d^2\psi_2}{dy^2} - \frac{2mE_2}{\hbar^2} = 0 \quad (1-84)$$

$$-\frac{1}{\psi_3} \frac{d^2\psi_3}{dz^2} - \frac{2mE_3}{\hbar^2} = 0 \quad (1-85)$$

其中  $E_3 = E - E_1 - E_2$  即

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \quad (1-86)$$

这样, 我们已将方程(1-80)分解成了三个常微分方程(1-82), (1-84)和(1-85).

方程(1-82)经整理后变为

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + \frac{2mE_1}{\hbar^2} \psi_1 = 0 \quad (1-87)$$

该方程的通解为

$$\psi_1(x) = A'e^{i\sqrt{2mE_1/\hbar^2}x} + B'e^{-i\sqrt{2mE_1/\hbar^2}x}$$

利用 Euler 公式(1-76), 上式变为

$$\psi_1(x) = A\cos\left(\sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}}x\right) + B\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}}x\right) \quad (1-88)$$

其中  $A = A' + B'$ ,  $B = A' - B'$ ,  $A$  和  $B$  为两个待定常数, 须由边界条件确定.

在箱子外部, 即在  $x \leq 0$  和  $x \geq a$  的区域, 我们已经得到其波函数等于零, 连续是波函数的标准化条件之一, 因此要求在边界上波函数也必须是连续的, 即要求  $\psi_1(0) = 0$ ,  $\psi_1(a) = 0$ . 由  $\psi_1(0) = 0$  得

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

显然  $A = 0$ . 于是(1-88)式变为

$$\psi_1(x) = B\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}}x\right) \quad (1-89)$$

由  $\psi_1(a) = 0$  得

$$B\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}}a\right) = 0$$

这里  $B$  不能等于零, 否则  $\psi_1(x) \equiv 0$ , 即粒子的几率密度  $|\psi_1(x)|^2 = 0$ , 这显然不合理, 因而只能使  $\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}}a\right) = 0$

这就要求

$$\sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar}}a = n_1\pi, \quad n_1=1, 2, \dots$$

从而得到能量

$$E_1 = \frac{n_1^2 \hbar^2}{8ma^2}, \quad n_1=1, 2, \dots \quad (1-90)$$

在这里没有取  $n_1=0$ ，因为  $n_1=0$  同样会导致  $\psi_1(x)=0$  的荒谬结果。将(1-90)式代入(1-89)式得

$$\psi_1(x) = B \sin\left(\frac{n_1\pi}{a}x\right)$$

常数  $B$  由归一化条件确定，即  $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_1(x)|^2 dx = B^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n_1\pi}{a}x\right) dx = 1$

可解出

$$B = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

最后确定的波函数为

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_1\pi}{a}x\right), \quad n_1=1, 2, \dots, \quad 0 < x < a \quad (1-91)$$

### 1.8.2 解的讨论

现在我们讨论这些计算结果。图 1.5 是能量最低的几个能级以及它们的波函数  $\psi_1(x)$  和几率密度  $\psi_1^2(x)$ 。图 1.5 表明，在每一个状态下，粒子都以一个确定的但不相等的几率出现在箱中各点。而且随着能量的升高，粒子趋向于以相同的几率出现在箱中各点，即趋向于经典的运动规律。

波函数等于零的点称为节点。从图中可以看出，能量越高的波函数，其节点越多，这是量子力学的一个普遍规律。

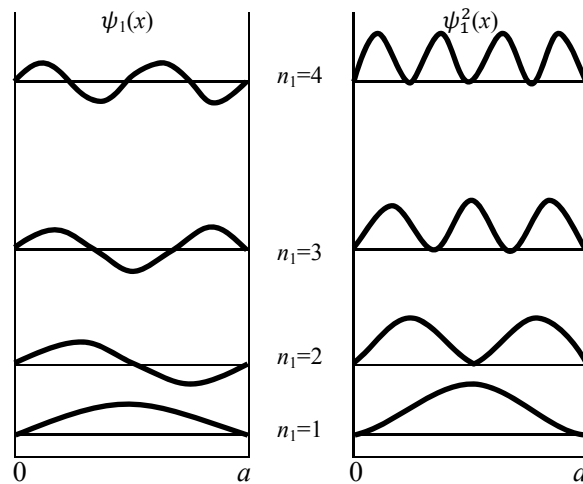


图 1.5 箱中粒子的一维波函数  $\psi_1(x)$ ，几率密度  $\psi_1^2(x)$  和能级  $E_1$

一个微观粒子可以处在不同的状态，其中能量最低的状态称为基态，其余状态都称为激发态，并以能量从低到高的顺序分别称为第一激发态、第二激发态……。从箱中粒子一维运动的能量公式(1-90)可知，其基态能量并不等于零，而等于  $\frac{\hbar^2}{8ma^2}$ ，这称为零点能。零点能是微观粒子所表现出来的量子效应，可用不确定原理解释：粒子的运动范围为  $0 < x < a$ ，即  $\Delta x = a$ ，由不确定关系得  $\Delta p_x = \hbar/a$ ，因此  $p_x$  不能精确等于零，则粒子的能量  $E_1 = p_x^2/2m$  不能为零。当粒子的质量  $m$  和运动范围  $a$  都足够大以致零点能  $\frac{\hbar^2}{8ma^2}$  趋于零时，则还

原为经典的情况。

由(1-90)式可计算两个相邻能级的能量差:

$$\Delta E = E_1(n_1+1) - E(n_1) = (2n_1+1) \frac{h^2}{8ma^2}$$

可见粒子的能量是量子化的, 但是随着  $m$  和  $a$  的增大,  $\Delta E$  会减小; 当  $m$  和  $a$  足够大时,  $\Delta E \rightarrow 0$ , 这就是经典物理中能量连续的情况。

从以上这些讨论不难看出, 量子效应是一个普遍规律, 但是在宏观现象中量子效应并不起实际作用, 因而完全可以被忽略。一般说来, 在所处理的体系中, 如果 Planck 常数  $h$  可以被忽略, 则可按经典物理学处理, 否则则须按量子力学处理,

方程(1-84)和(1-85)可采用同样的方法求解, 其解分别为

$$\psi_2(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_2\pi}{b}y\right), n_2=1, 2, \dots, 0 < y < b \quad E_2 = \frac{n_2^2 h^2}{8mb^2}, n_2=1, 2, \dots$$

$$\psi_3(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{n_3\pi}{c}z\right), n_3=1, 2, \dots, 0 < z < c \quad E_3 = \frac{n_3^2 h^2}{8mc^2}, n_3=1, 2, \dots$$

因此, 方程(1-80)的解是 
$$\psi = \psi_1 \psi_2 \psi_3 = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_1\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n_2\pi}{b}y\right) \sin\left(\frac{n_3\pi}{c}z\right) \quad (1-92)$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 = \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right) \frac{h^2}{8m} \quad (1-93)$$

如果  $a \neq b \neq c$ , 由以上两式可知, 一个能级仅对应一个状态, 则能级称为非简并能级, 但如果  $a = b = c$ , 则

$E$  变为 
$$E = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \frac{h^2}{8ma^2}$$

若  $n_1, n_2$  和  $n_3$  的任意两个值等于 1, 其余一个等于 2, 其能量都等于  $\frac{3h^2}{4ma^2}$ , 而波函数却有三个, 这时称这个能级为三重简并能级, 该能级所对应的状态称为三重简并态。从这个具体例子可以看出, 简并与势场的对称性有关, 一般说来, 势场的对称性越高, 简并度越大。

## 1.9 算符和力学量

### 1.9.1 算符的一般概念

算符就是某种运算(或操作)符号, 算符  $\hat{F}$  作用在一个函数  $u$  上就是对  $u$  实行某种运算(或操作)而得到另一函数  $v$ , 即

$$\hat{F}u = v$$

例如,  $\frac{\partial}{\partial x}$ ,  $\nabla^2$ ,  $\sin$  等都是算符。甚至某一常数或函数也可以作为算符, 并把它们作用在函数上规定为与这个函数相乘。

两个算符相乘  $\hat{F}\hat{G}$  作用在函数  $u$  上, 规定为  $\hat{G}$  先作用  $\hat{F}$  后作用, 即

$$\hat{F}\hat{G}u \equiv \hat{F}(\hat{G}u)$$

对于任一函数  $u$ , 一般说来

$$\hat{F}\hat{G}u \neq \hat{G}\hat{F}u$$

但如果对于任一函数都满足

$$\hat{F}\hat{G}u = \hat{G}\hat{F}u$$

则称  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  对易, 并记为

$$[\hat{F}, \hat{G}] \equiv \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 0$$

### 1.9.2 线性算符和厄密(Hermite)算符

对于任意函数  $u$  和  $v$  以及任意常数  $a$  和  $b$ , 如果满足

$$\hat{F}(au+bv)=a\hat{F}u+b\hat{F}v$$

则  $\hat{F}$  为线性算符, 例如  $\frac{d}{dx}$ ,  $\nabla^2$ ,  $x$  等都是线性算符,  $\sin$ ,  $\sqrt{\quad}$  等都不是线性算符,

对于任意函数  $u$  和  $v$ , 如果满足 
$$\int u^*\hat{F}v d\tau = \int v(\hat{F}u)^* d\tau \quad (1-94)$$

则  $\hat{F}$  为 Hermite 算符. 其中 \* 号表示取复数共轭.

在量子力学中, 任何一个可观测的力学量都对应一个线性 Hermite 算符. 例如可观测量坐标  $x$  所对应的算符就是  $x$  本身即  $\hat{x}=x$ , 显然算符  $\hat{x}$  是线性的, 而且

$$\int u^*\hat{x}v d\tau = \int v(\hat{x}u)^* d\tau$$

即  $\hat{x}$  也是 Hermite 算符.

如果一个力学量  $F$  具有经典的对应量 (例如能量), 可写出其经典表达式  $F(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ , 然后将  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{p}$  和  $t$  用对应的算符代入. ( $t$  的算符  $\hat{t}$  也是  $t$  本身), 则得到量子力学中力学量  $F$  所对应的、的算符  $F(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla, t)$ . 例如在 1.7 节中我们曾用这种方法得到了能量算符  $\hat{H}$ .

如果一个力学量没有经典的对应量, 则须定义其算符的形式.

### 1.9.3 本征值方程

如果算符  $\hat{F}$  作用于函数  $u$  上等于常数  $f$  与  $u$  的乘积

$$\hat{F}u=fu \quad (1-90)$$

这一方程称为算符  $\hat{F}$  的本征值方程. 其中  $f$  为算符  $\hat{F}$  的本征值,  $u$  为算符  $\hat{F}$  的属于本征值  $f$  的本征函数, 或简称为算符  $\hat{F}$  的本征函数.

若有不止一个线性无关的本征函数属于同一本征值  $f$ , 则称本征值  $f$  是简并的, 这些线性无关的本征函数的数目为  $f$  的简并度. 容易证明, 线性算符的简并本征函数的线性组合仍是属于同一本征值的本征函数.

按照本征值方程的定义, 定态 Schrodinger 方程

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

实际上是能量算符的本征值方程, 解这一方程可得到能量  $E$  和波函数  $\psi$  (即  $\hat{H}$  的本征函数). 同样的道理, 解其它力学量算符的本征值方程就可得到相应的力学量和本征函数.

### 1.9.4 算符和力学量的关系

在 1.8 节中我们曾详细求解了方程(1-87), 这一方程实际上是箱中粒子一维运动的 Schrodinger 方程 (即能量算符  $\hat{H}$  的本征值方程 
$$\hat{H}_1\psi_1(x)=E_1\psi_1(x) \quad (1-96)$$

式中  $\hat{H}_1$  为能量算符  $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$

$$\psi_1(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n_1\pi}{a}x\right) \quad (1-91)$$

$$E_1=\frac{n_1^2\hbar^2}{8ma^2} \quad (1-90)$$

上两式表明, 当粒子处于能量算符  $\hat{H}_1$  的本征态  $\psi_1(x)$  时, 算符  $\hat{H}_1$  所表示的力学量 (能量) 有确定值  $E_1$ —— $\psi_1(x)$  所属于的本征值. 可以把这一结论推广到一般的情况 (这实际是量子力学的一个假定):



若  $u$  是力学量算符  $\hat{F}$  的本征态, 即  $\hat{F}u = fu$

那么在状态  $u$  下, 体系的该力学量有确定值  $f$ ; 反之, 如果在状态  $u$  下, 某力学量有确定值  $f$ , 则  $u$  是该力学量  $\hat{F}$  的本征态, 其本征值就是  $f$ . 如果  $u$  不是  $\hat{F}$  的本征函数, 则在状态  $u$  下  $\hat{F}$  所表示的力学量不具有确定值, 例如, 箱中粒子一维波函数  $\psi_1(x)$  不是坐标算符  $x$  的本征函数 (因为  $x$  作用在  $\psi_1(x)$  上不等于常数乘以  $\psi_1(x)$ ), 所以力学量  $x$  没有确定值, 事实上  $x$  可以是  $(0, a)$  区间的任意数值,  $|\psi_1(x)|^2$  表示了  $x$  取各种值的几率.

### 1.9.5 Hermite 算符的两个性质

**性质1** Hermite 算符的本征值是实数.

**证明** 在 Hermite 算符的定义式(1-94)中, 令  $u=v$ , 且  $u$  是 Hermite 算符  $\hat{F}$  的本征函数, 即

$$\hat{F}u = fu$$

取共轭为

$$(\hat{F}u)^* = f^* u^*$$

(1-94)式变为

$$\int u^* \hat{F} u d\tau = \int u (\hat{F} u)^* d\tau$$

利用上面两式得

$$f \int u^* u d\tau = f^* \int u (u)^* d\tau$$

其中的积分因子不能等于零 (若  $u$  是归一化的, 则积分等于 1, 否则是一个不为零的常数), 所以

$$f = f^* \quad \text{即 Hermite 算符的本征值 } f \text{ 是实数.}$$

表示力学量算符的本征值是测量这个力学量可能得到的数值, 当然这些数值必须是实数. Hermite 算符的本征值总是实数, 这正是力学量要用 Hermite 算符表示的原因.

**性质2** Hermite 算符属于不同本征值的本征函数相互正交.

**证明** 两个函数  $u, v$  正交的定义是

$$\int u^* v d\tau$$

设  $u_m, u_n, \dots$  是 Hermite 算符  $\hat{F}$  的分别属于本征值  $f_m, f_n, \dots$  的本征函数, 即

$$\hat{F}u_m = f_m u_m \quad \hat{F}u_n = f_n u_n$$

且  $f_m \neq f_n$ , 由上式得

$$(\hat{F}u_n)^* = f_n^* u_n^* \quad (\text{因为 } f_n = f_n^*)$$

按 Hermite 算符的定义式(1-94), 得

$$\int u_n^* \hat{F} u_m d\tau = \int u_m (\hat{F} u_n)^* d\tau$$

即

$$f_m \int u_n^* u_m d\tau = f_n \int u_n^* u_m d\tau$$

因为  $f_m \neq f_n$  所以

$$\int u_n^* u_m d\tau = 0$$

即 Hermite 算符不同本征值的本征函数正交.

如果 Hermite 算符  $\hat{F}$  的某一本征值是简并的, 则属于该本征值的本征函数不只一个, 一般说来, 属于同一本征值的本征函数并不相互正交, 但总可以把这些本征函数线性组合起来形成新的本征函数, 使得这些新函数相互正交, 这样, Hermite 算符的本征函数都相互正交, 而每个本征函数都可归一化, 因此 Hermite 算符的本征函数构成正交归一化的函数系  $\{u_m\}$

$$\int u_m^* u_n d\tau = \delta_{mn} = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ 1 & m = n \end{cases} \quad m, n = 1, 2, \dots \quad (1-97)$$

在量子力学中, 任何一个态函数  $\psi$  都可以用一个任意力学量  $F$  的本征函数系展开

$$\psi = \sum_m c_m u_m \quad (1-98)$$

具有这种性质的函数系  $\{u_m\}$  称为完全系, 可见力学量  $F$  的本征函数系  $\{u_m\}$  组成完全系. (1-98)式的展开系数  $c_m$  可这样确定:

用  $u_n^*$  左乘(1-98)式, 并在变数的整个区域积分, 得

$$\int u_n^* \psi d\tau = \sum_m c_m \int u_n^* u_m d\tau$$

利用  $\{u_m\}$  的正交归一性, 得

$$c_m = \int u_n^* \psi d\tau \quad (1-99)$$

### 1.9.6 力学量的平均值

设态函数 $\psi$ 是归一化的, 即 $\int \psi^* \psi d\tau = 1$ . 用 $F$ 的本征函数系 $\{u_m\}$ 将 $\psi$ 展开

$$\psi = \sum_m c_m u_m \quad (1-98)$$

$$\text{将上式代入}\psi\text{的归一化表达式, 得 } \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int u_m^* u_n d\tau = \sum_m \sum_n c_m^* c_n d_m = \sum_m |c_m|^2 = 1 \quad (1-100)$$

如果 $\psi$ 是 $F$ 的一个本征函数 $u_i$ 则展开式(1-98)变为

$$\psi = \sum_m c_m u_m = c_i u_i = 1 \quad (1-101)$$

即 $c_i = 1, c_m = 0 (m \neq i)$ . 在这种情况下, 如果测量 $F$ 力学量, 因为该力学量必有确定值 $f_i$ 所以测得,  $f_i$ 的几率等于1. 即在这种特殊情况下, (1-101)式的展开系数 $|c_i|^2 (=1)$ 表示了态 $\psi$ 下测定 $F$ 力学量得到 $f_i$ 的几率.

这一结论在一般的情况下也是正确的, 因为(1-100)式表明, 归一化的 $\psi$ 与 $\sum_m |c_m|^2 = 1$ 相对应, 即如果在整个空间发现粒子的几率等于1, 则 $\sum_m |c_m|^2 = 1$ , 可见 $|c_m|^2$ 具有几率均意义, 所以量子力学假定:

在归一化的 $\psi$ 下, 测量 $F$ 力学量所得的数值必定是 $F$ 的本征值之一, 而测得 $f_m$ 的几率是展开式(1-98)相应的系数绝对值平方 $|c_m|^2$ .

既然在 $\psi$ 状态下 $F$ 力学量不取确定值, 但由于取各种值有一个确定的几率, 所以总存在一个平均值(或称为期望值), 显然其平均值为

$$\langle F \rangle = \sum_m f_m |c_m|^2 \quad (1-102)$$

$$\text{下面考察积分 } \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int u_m^* u_n d\tau = \sum_m \sum_n c_m^* c_n f_m \delta_{mn} = \sum_m \sum_n f_m |c_m|^2 = 1$$

(1-103)

上式的推演过程用到了展开式(1-98)和正交归一化条件(1-97). 比较(1-102)式和(1-103)式, 容易得到力学量在 $\psi$ 状态下, 平均值的计算公式

$$\langle F \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau \quad (1-104)$$

其中 $\psi$ 是归一化的.

### 1.9.7 对易算符及其力学量

下面我们讨论一个定理: 如果算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 对易, 则它们有共同的本征函数, 这些本征函数组成完全系。

现在我们只就算符的本征值没有简并的情况证明这一定理(在简并情况这一定理仍是正确的, 只是证明稍复杂一些)。

设 $u_n$ 是 $\hat{F}$ 的本征函数

$$\hat{F} u_n = f_n u_n$$

则

$$\hat{G} \hat{F} u_n = \hat{G} f_n u_n = f_n \hat{G} u_n$$

因为 $\hat{G}$ 和 $\hat{F}$ 对易, 所以

$$\hat{G} \hat{F} u_n = \hat{F} \hat{G} u_n$$

比较上面两式, 得

$$\hat{F} \hat{G} u_n = f_n \hat{G} u_n$$

即 $\hat{G} u_n$ 也是 $\hat{F}$ 的本征函数, 其本征值也是 $f_n$ , 我们已经假定,  $f_n$ 是非简并的, 对应于 $f_n$ ,  $\hat{F}$ 的本征函数只有一个, 所以 $\hat{G} u_n$ 和 $u_n$ 描述同一状态, 即 $\hat{G} u_n$ 和 $u_n$ 只能相差一常数因子. 以 $g_n$ 表示这一因子, 则

$$\hat{G} u_n = g_n u_n$$

这就是说,  $u_n$ 也是 $\hat{G}$ 的本征函数,  $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 有共同的本征函数 $u_n$ . 因为 $\hat{F}$ 的本征函数 $u_n$ 组成完全系, 说明 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的共同本征函数也组成完全系.

显然，在两个算符的共同本征函数所描述的状态下，两个算符所代表的力学量都有确定值。

容易验证， $\hat{x}$ 算符和 $\hat{p}_x$ ，算符 $(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})$ 不对易，所以  $x$  和  $p_x$  不能同时有确定值，二者存在  $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$  的不确定关系，不确定关系是算符不对易的必然结果，不确定关系也可由算符的不对易性推导出来。

## 1.10 氢原子 Schrödinger 方程的解

作为解简单体系的 Schrödinger 方程的第二个例子，本节我们讨论氢原子和类氢离子 Schrödinger 方程的求解问题，所谓类氢离子指的是  $\text{He}^+$ ， $\text{Li}^{2+}$ ， $\text{Be}^{3+}$  等只含有一个原子核和一个电子的体系。

### 1.10.1 原子的玻恩—奥本海默(Born-Oppenheimer)近似

氢原子和类氢离子的 Hamilton 算符为 
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_M^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (1-105)$$

第一项为原子核的动能算符， $M$  为原子核的质量；第二项为电子的动能算符， $\mu$  为电子的质量；第三项为电子和核的相互作用势能算符， $Ze$  为核电荷， $-e$  为电子电荷， $r$  为电子和核的距离，若电子坐标为  $(x, y, z)$ ，核坐标为  $(X, Y, Z)$ ，则

$$r = \sqrt{(X-x)^2 + (Y-y)^2 + (Z-z)^2}$$

Schrödinger 方程为 
$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1-106)$$

这是一个二体问题，电子和核都在运动，解此方程比较困难，需要把二体问题化为单体问题求解。

可以引入质心坐标、相对坐标和折合质量，并采用分离变量法把二体问题化为单体问题而精确求解方程(1-106)。这种方法虽然严谨，但没有普遍意义，我们采用 Born-Oppenheimer 近似（或称为绝热近似、核固定近似）来处理这些体系。

考虑到核的质量  $M$  比电子的质量  $\mu$  大三个数量级以上，所以电子的运动比核的运动快得多。核运动所引起的微小势场变化，迅速运动的电子总可以跟得上这种变化而建立起新的运动状态，这样在电子运动时，就可以把接近似地看成是固定不动的。或者按照经典的说法：在电子运动一周的时间内，核位置的变化是可以忽略的。于是可以把电子和核分开处理，在处理电子运动时，把核固定（关于核运动的处理，我们将在分子光谱中讨论），并把坐标原点选在核上，这样就可以略去核的动能项。(1-105)式变为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (1-107)$$

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

这种处理方法称为 Born-Oppenheimer 近似。

(1-107)式表明，电子的势能只与  $r$  有关，即电子经受中心力场的作用。在这种情况下，采用球坐标系比较方便。在直角坐标系中

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1-108)$$

在球坐标系中 
$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (1-109)$$

电子运动的 Schrödinger 方程为 
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \Psi = E\Psi$$

利用(1-109)式，上式变为球坐标系中的 Schrödinger 方程。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \frac{Ze^2}{r} + E \right) \Psi = 0 \quad (1-110)$$

下面我们用分离变量法解此方程。

### 1.10.2 分离变量

令电子的波函数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 为三个单变量的函数  $R(r)$ 、 $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\varphi)$ 的乘积, 即

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (1-111)$$

将上式代入(1-110)式, 得

$$\frac{\Theta\Phi}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R\Phi}{r^2 \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{R\Theta}{r^2 \sin^2\theta} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{r} + E \right) R\Theta\Phi = 0$$

将上式乘以  $\frac{r^2 \sin^2\theta}{R\Theta\Phi}$  并移项得

$$\frac{\sin^2\theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{r} + E \right) r^2 \sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}$$

令上式左右两端都等于共同的常数  $m^2$ , 得  $-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = m^2$  (1-112)

$$\frac{\sin^2\theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{r} + E \right) r^2 \sin^2\theta = m^2$$

将上式乘  $\frac{1}{\sin^2\theta}$  并移项得  $\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{r} + E \right) r^2 = \frac{m^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right)$

令上式左右两端都等于常数  $\beta$ , 得  $\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{r} + E \right) r^2 = \beta$  (1-113)

$$\frac{m^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = \beta \quad (1-114)$$

这样就把方程(1-110)分离为三个常微分方程(1-112), (1-113)和(1-114), 下面我们分别求解这三个方程.

### 1.10.3 $\Phi(\varphi)$ 方程的解

显然 $\Phi(\varphi)$ 方程(1-112)的两个特解为  $\Phi_{|m|} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i|m|\varphi}$

$$\Phi_{-|m|} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i|m|\varphi}$$

或者写成统一的形式

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (1-115)$$

$\Phi(\varphi)$ 是电子波函数 $\psi$ 的一部分,  $\Phi(\varphi)$ 也应该满足波函数的标准条件。 $\varphi$ 和 $\varphi + 2\pi$ 对应于空间的同一点,  $\Phi(\varphi)$ 在这一点应该是单值的, 即

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

由(1-115)式得

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im(\varphi+2\pi)}$$

$$e^{im2\pi} = 1$$

利用 Euler 公式(1-76), 得

$$\cos(2m\pi) + i\sin(2m\pi) = 1$$

所以  $m$  只能是整数

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

$m$  称为磁量子数。

当  $m \neq 0$  时,  $\Phi(\varphi)$ 是复数形式, 在应用中 $\Phi(\varphi)$ 的实数形式往往比较方便,  $\Phi(\varphi)$ 方程(1-112)是线性方程, 因此 $\Phi_{|m|}$ 和 $\Phi_{-|m|}$ 的线性组合也是 $\Phi(\varphi)$ 方程的解. 为得到实函数的解, 当  $m \neq 0$  时, 通常取

$$\Phi'_{|m|} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{|m|} + \Phi_{-|m|}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos|m|\varphi \quad \Phi''_{|m|} = \frac{1}{\sqrt{2i}} (\Phi_{|m|} - \Phi_{-|m|}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin|m|\varphi \quad (1-116)$$

$\Phi'_{|m|}$ 和 $\Phi''_{|m|}$ , 就是  $F(t)$ 方程解的实数形式.

#### 1.10.4 $\theta(\theta)$ 方程的解

$$\theta(\theta)\text{方程(1-114)可整理为} \quad \frac{1}{\theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + \left( \beta + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) = 0 \quad (1-117)$$

引入变量  $t = \cos \theta$ , 则

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{d}{dt} \frac{dt}{d\theta} = -\sin \theta \frac{d}{dt} = -\sqrt{1-t^2} \frac{d}{dt}$$

$\theta(\theta)$ 方程变为  $P(t)$ 方程

$$\frac{d}{dt} \left[ (1-t^2) \frac{dP}{dt} \right] + \left( \beta - \frac{m^2}{1-t^2} \right) P = 0 \quad (1-118)$$

须采用级数解法解此方程. 因为  $\theta \in [0, \pi]$ , 所以  $t \in [-1, 1]$ , 而  $t = \pm 1$  是方程的两个奇点, 这种奇点称为正则奇点, 按数学上的常规作法, 须用如下形式的级数将  $P(t)$ 展开

$$P(t) = (1-t^2)^{|m|/2} \sum_{n=0}^{\infty} a_n t^n = (1-t^2)^{|m|/2} V(t) \quad (1-119)$$

把(1-119)式代入(1-118)式, 得  $V(t)$ 所满足的方程

$$(1-t^2) \frac{d^2 V}{dt^2} - 2(|m|+1)t \frac{dV}{dt} + (\beta - |m| - m^2)V = 0 \quad (1-120)$$

其中

$$V = \sum_{n=0}^{\infty} a_n t^n$$

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n n t^{n-1}$$

$$\frac{d^2 V}{dt^2} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n n(n-1) t^{n-2} = \sum_{n=2}^{\infty} a_n n(n-1) t^{n-2} = \sum_{n=0}^{\infty} a_{n+2} (n+2)(n+1) t^{n-2}$$

} (1-121)

将(1-121)式代入(1-120)式, 整理得 
$$\sum_{n=0}^{\infty} t^n \{ a_{n+2} (n+2)(n+1) - a_n [n(n-1) + 2(|m|+1)n - \beta + |m| + m^2] \} = 0$$

上式成立的条件是  $t^n$  的系数等于零, 即  $a_{n+2} (n+2)(n+1) = a_n [n(n-1) + 2(|m|+1)n - \beta + |m| + m^2]$

或者写为 
$$a_{n+2} = \frac{n(n-1) + 2(|m|+1)n - \beta + |m| + m^2}{(n+2)(n+1)} a_n = \frac{(n+|m|) + (n+|m|)n - \beta}{(n+2)(n+1)} a_n \quad (1-122)$$

$P(t)$ 是波函数的一部分,  $P(t)$ 应满足波函数是有限的这一条件, 这就要求(1-119)式的求和中只能含有有限项, 否则在  $t = \pm 1$  时将发, 设  $n=k$  是级数中的最高项, 即  $a_k$  不等于零,  $a_{k+1}, a_{k+2}, \dots$  都等于零. 由(1-122)式的  $a_{k+2} = 0$ , 得

$$\beta = (k+|m|)(k+|m|+1)$$

令

$$l = k + |m|$$

得

$$\beta = l + 1 \quad (1-123)$$

因为  $k$  为零或正整数, 磁量子数  $m$  是整数, 所以  $l$  也是零或正整数, 且

$$l \geq |m| \quad (1-124)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad (1-125)$$

$l$  称为角量子数.

将(1-123)式代入  $P(t)$ 方程(1-118), 得 
$$\frac{d}{dt} \left[ (1-t^2) \frac{dP}{dt} \right] + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-t^2} \right] P = 0 \quad (1-126)$$

这个方程称为缔合（或称连带，associated）Legendre 方程。其解为缔合 Legendre 多项式  $P_l^{m_l}(t)$ ，它可以表示为微分形式：

$$P_l^{m_l}(t) = (1-t^2)^{|m_l|/2} \frac{d^{|m_l|}}{dt^{|m_l|}} \left[ \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dt^l} (t^2-1)^l \right] \quad (1-127)$$

引入归一化常数后，得

$$\theta(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|!)}{2(l+|m_l|)!}} P_l^{m_l}(\cos\theta) \quad (1-128)$$

通常用球谐函数  $Y_{lm}(\theta, \varphi) = \theta(\theta)\Phi(\varphi)$  表示波函数的角度部分，由(1-115)式和(1-128)式得

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|!)}{4\pi(l+|m_l|)!}} P_l^{m_l}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (1-129)$$

### 1.10.5 $R(r)$ 方程的解

用  $\beta = l(l+1)$  代入  $R(r)$  方程(1-113)，并将方程两边同乘以  $R/r^2$ ，整理得

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \frac{Ze^2}{r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (1-130)$$

作变量代换，即令

$$R(r) = u(r)/r \quad (1-131)$$

得

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left[ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \frac{Ze^2}{r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = 0$$

令

$$\alpha = \sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}} \quad (1-133)$$

$$l = \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{-\frac{\mu}{2E}} = \frac{2\mu Ze^2}{\alpha \hbar^2} \quad (1-134)$$

$$\rho = \alpha r \quad (1-135)$$

将  $\alpha$ ， $l$  和  $\rho$  代入方程(1-132)中，得

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left[ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u = 0 \quad (1-136)$$

下面考察该方程的渐近行为。当  $r \rightarrow \infty$  时，方程变为  $\frac{d^2 u}{d\rho^2} - \frac{1}{4} u = 0$

它的解[即方程(1-136)的渐近解]为

$$u(\rho) = e^{\pm \rho/2}$$

当  $\rho \rightarrow \infty$  时， $e^{\rho/2} \rightarrow \infty$ ，即  $e^{\rho/2}$  不满足波函数应是有限的这一条件，所以方程(1-137)的解只能是  $e^{-\rho/2}$ 。为保证方程(1-136)的解在  $\rho \rightarrow \infty$  时是有限的，可令其解为

$$u(\rho) = e^{-\rho/2} f(\rho) \quad (1-138)$$

将(1-138)式代入方程(1-136)，得  $f(\rho)$  满足的方程为

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} + \frac{df}{d\rho} \left[ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] f = 0 \quad (1-139)$$

该方程须采用级数解法，设

$$f(\rho) = \sum_{v=0}^{\infty} b_v \rho^{v+s} \quad (1-140)$$

由(1-131)、(1-135)、(1-138)和(1-140)式可得

$$R(r) = \frac{\alpha}{\rho} e^{-\rho/2} f(\rho) = \frac{\alpha}{\rho} e^{-\rho/2} \sum_{v=0}^{\infty} b_v \rho^{v+s} \quad (1-141)$$

为使函数  $R(r)$  在  $r=0$  点是有限的，应取  $s \geq l$ 。

由(1-140)式得

$$\frac{f(\rho)}{\rho} = \sum_{v=0}^{\infty} b_v \rho^{v+s-1} \quad \frac{df(\rho)}{d\rho} = \sum_{v=0}^{\infty} b_v (v+s) \rho^{v+s-1} \quad \frac{f(\rho)}{\rho^2} = \sum_{v=0}^{\infty} b_v \rho^{v+s-2} = b_0 \rho^{s-2} + \sum_{v=1}^{\infty} b_v \rho^{v+s-2} = b_0 \rho^{s-2} + \sum_{v=0}^{\infty} b_v \rho^{v+s-1}$$

$$\frac{df(\rho)}{d\rho^2} = \sum_{v=0}^{\infty} b_v (v+s)(v+s-1) \rho^{v+s-2} = b_0 s(s-1) \rho^{s-2} + \sum_{v=1}^{\infty} b_v (v+s)(v+s-1) \rho^{v+s-2} = b_0 s(s-1) \rho^{s-2} + \sum_{v=0}^{\infty} b_v (v+s+1)(v+s) \rho^{v+s-1}$$

将这四个式子代入方程(1-139)，整理得

$$b_0[s(s-1)-l(l+1)] + \sum_{v=0}^{\infty} \rho^{v+s-1} [b_{v+1}(v+s+1)(v+s) - b_{v+1}l(l+1) + b_v \lambda - b_v(v+s)] = 0$$

$$\text{上式成立的条件是} \quad s(s-1) = l(l+1) \quad (1-142)$$

$$b_{v+1} = \frac{v+s-\lambda}{(v+s+1)(v+s)-l(l+1)} b_v \quad (1-143)$$

假定(1-140)式是无穷级数，当  $v \rightarrow \infty$  时，得  $\frac{b_{v+1}}{b_v} = \frac{1}{v}$

考察级数

$$e^\rho = 1 + \frac{\rho}{1!} + \frac{\rho^2}{2!} + \dots + \frac{\rho^v}{v!} + \frac{\rho^{v+1}}{(v+1)!} + \dots$$

当  $v \rightarrow \infty$  时相邻系数之比为

$$\frac{1}{(v+1)!} / \frac{1}{v!} = \frac{v!}{(v+1)!} = \frac{1}{v+1} = \frac{1}{v}$$

所以级数(1-140)在  $v \rightarrow \infty$  时的行为与  $e^\rho$  相同，因而由(1-141)式得

$$R(r) = \frac{\alpha}{\rho} e^{-\frac{\rho}{2}} \sum_{v=0}^{\infty} b_v \rho^{v+s} \sim \frac{\alpha}{\rho} e^{\frac{\rho}{2}}$$

即当  $\rho \rightarrow \infty$  时（也就是  $r \rightarrow \infty$ ） $R(r)$  是无限的，这不满足波函数的标准条件，由此可得到级数(1-140)式只能含有有限项的结论。设最高次项是  $b_{n_r} \rho^{n_r+1}$ ，则  $b_{n_r+1}$  等于零，以  $v=n_r$  代入(1-143)式，得

$$\lambda = n_r + s \quad (1-144)$$

由(1-142)式和  $s \geq 1$  的条件得

$$s = l + 1$$

将  $s = l + 1$  代入(1-144)式，并以  $n$  表示  $n_r + l + 1$ ，得  $\lambda = n_r + l + 1 = n$

$$(1-145)$$

$n$  称为主量子数。因为  $n_r$  和  $l$  都是正整数或零，所以

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad l \leq n - 1$$

将(1-145)式代入(1-134)式，得到电子能量为  $E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$ ， $n = 1, 2, 3, \dots$

$$(1-146)$$

可见氢原子和类氢离子中的电子能量只与主量子数  $n$  有关，所以能量常记为  $E_n$ ，即

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \approx -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \text{eV} \quad (1-147)$$

现在继续求电子的径向波函数  $R(r)$ 。将  $\lambda = n$  和  $s = l + 1$  代入递推公式(1-143)，得

$$b_{v+1} = \frac{v+l+1-n}{(v+1)(2l+v+2)} b_v$$

利用这一关系式，可以用  $b_0$  表示其余的系数  $b_1, b_2, \dots, b_{n_r}$ ，由(1-145)式可得到  $b_{n_r} = b_{n-l-1}$ 。把这些系数代入

$$(1-140) \text{式，得 } f(\rho) = b_0 \rho^{l+1} \left[ 1 - \frac{n-l-1}{1!(2l+2)} \rho + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)} \rho^2 + \dots - (-1)^{n-l-1} \frac{(n-l-1)(n-l-2)\dots 1}{(n-l-1)!(2l+2)(2l+3)\dots(n+l)} \rho^{n-l-1} \right]$$

$$= -b_0 \frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{[(n+l)!]^2} \rho^{l+1} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \quad (1-148)$$

式中 
$$L_{n+1}^{2l+1}(\rho) = \sum_{v=0}^{n-l-1} (-1)^{v+1} \frac{[(n+l)!]^2 \rho^v}{(n-l-1-v)!(2l+1-v)!v!} \quad (1-149)$$

称为缔合 Laguerre 多项式，它可以用下面较简单的公式表示

$$L_{n+1}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} [e^\rho \frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}} (e^{-\rho} \rho^{n+l})] \quad (1-150)$$

由(1-134)式和(1-145)式得

$$\alpha = \frac{2\mu Z e^2}{n\hbar^2} = \frac{2Z}{na_0} \quad (1-151)$$

这里

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0.529 \text{ \AA} \quad (1-152)$$

称为玻尔(Bohr)半径，由  $\rho$  和  $r$  的关系式(1-135)得  $\rho = \alpha r = \frac{2Z}{na_0} r$

$$(1-152)$$

由(1-131)式，(1-138)式和(1-148)式可最后得到径向波函数（把量子数  $n$  和  $l$  明显标出）

$$R_n(r) = N_{nl} e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left(\frac{2Z}{na_0} r\right) L_{n+1}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_0} r\right) \quad (1-153)$$

式中  $N_{nl}$  为归一化常数

$$N_{nl} = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} r\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \quad (1-154)$$

总结以上结果，我们得到氢原子或类氢离子的电子能级公式(1-147)，相应的波函数是

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_n(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1-155)$$

当  $n$  确定后，能级就被确定，但波函数还没有完全确定，因为对应于一个  $n$ ， $l$  还可以取为

$$l=0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (1-156)$$

而且对应于一个  $l$ ， $m$  还可以取为

$$m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (1-157)$$

$l$ ， $m$  不同，波函数  $\psi_{nlm}$  也不同，所以对应于一个能级  $E_n$ ，有

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (1-158)$$

个波函数，即  $E_n$  是  $n^2$  度简并的，

氢原子和类氢离子实数形式的波函数 ( $n=1, 2, 3$ ) 列于表 1-1 中，表中的  $s, p, d$  分别表示角量子数  $l=0, 1, 2$ 。其一般的对为

$l=$	0	1	2	3	4	5
	↑	↓	↑	↓	↑	↓
	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$

这种对应关系源自于量子力学出现以前对原子的单电子光谱的观测与解释，字母  $s, p, d, f$  分别是英文形容词“sharp”，“principal”，“diffuse”，“fundamental”的第一个字母，对应于更高的  $l$  值的字母是按照英文字母表的顺序。

$\psi_{nlm}$  的复数形式对于研究电子受外磁场作用时是重要的，这种复数形式的  $\psi_{nlm}$  可清楚表明能级在外磁场中的分裂情况。[见下一节的 Zeeman 效应部分]； $\psi_{nlm}$  的实数形式对于在化学中的应用特别方便，适宜于描述化学键的方向性，这是由于  $\psi_{nlm}$  的实数形式的角度部分是直角坐标  $x, y, z$  的简单函数。例如表 1-1 中的  $2p_x$  为

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

即  $\psi_{nlm}$  是径向函数  $e^{-\frac{Zr}{na_0}}$  与坐标  $x$  的乘积，上式用到了直角坐标与球坐标的变换关系

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



利用这一变换关系同样可以得到其它实数形式的 $\psi_{nlm}$ 。分别是径向函数与 $x, y, z$ 简单函数的乘积。这就是表 1-1 中波函数标以直角坐标下标的原因，从而可指明波函数角度部分的空间取向。

表 1-1 氢原子和类氢原子的波函数

$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	$\psi_{3p_x} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin\theta \cos\varphi$
$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\psi_{3p_y} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin\theta \sin\varphi$
$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos\theta$	$\psi_{3d_{z^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} (3\cos^2\theta - 1)$
$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta \cos\varphi$	$\psi_{3d_{xz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin\theta \cos\theta \cos\varphi$
$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta \sin\varphi$	$\psi_{3d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin\theta \cos\theta \sin\varphi$
$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$	$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin^2\theta \cos 2\varphi$
$\psi_{3p_z} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cos\theta$	$\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin^2\theta \sin 2\varphi$

## 1.11 关于氢原子解的讨论

### 1.11.1 波函数 $\psi_{nlm}$ 是 $\hat{H}$ , $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 的共同本征函数

在经典力学中，质点的角动量  $\mathbf{M}$  定义为矢径  $\mathbf{r}$  与动量  $\mathbf{P}$  的矢积，即

$$\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{P} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (1-159)$$

按照(1-68)式的变换关系，可把角动量换成相应的算符

$$\hat{\mathbf{M}} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} & -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} & -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} = \hat{M}_x \mathbf{i} + \hat{M}_y \mathbf{j} + \hat{M}_z \mathbf{k} \quad (1-160)$$

显然

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \quad (1-161)$$

$$\text{其中 } \hat{M}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}\right) \quad (\text{a}) \quad \hat{M}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}\right) \quad (\text{b}) \quad \hat{M}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}\right) \quad (\text{c}) \quad (1-162)$$

这是角动量算符在直角坐标系中的形式。容易证明，在球坐标系中其形式

$$\hat{M}_x = -i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \quad (\text{a}) \quad \hat{M}_y = -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \quad (\text{b}) \quad \hat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{c}) \quad (1-163)$$

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (1-164)$$

利用上式可把 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 变为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{M}^2 \quad (1-165)$$

我们讨论的是氢原子问题，故势能算符 $\hat{V}(r) = V(r)$ 与角度无关。

由(1-163c)和(1-164)式容易看出, 和 $\hat{M}_z$ 与 $\hat{M}^2$ 先后作用于任一品质函数上, 所得结果与 $\hat{M}_z$ 与 $\hat{M}^2$ 的作用顺序无关, 即 $\hat{M}_z$ 与 $\hat{M}^2$ 对易

$$[\hat{M}_z, \hat{M}^2]=0 \quad (1-166)$$

若令

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

则对于任意品质函数 $\psi$ , 有 $\hat{H}\hat{M}^2\psi = [\hat{f}(r) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{M}^2] \hat{M}^2\psi = \hat{f}(r)\hat{M}^2\psi + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{M}^2 \hat{M}^2\psi$

$$\hat{M}^2\hat{H}\psi = \hat{M}^2\hat{f}(r)\psi + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{M}^2 \hat{M}^2\psi$$

因为 $\hat{f}(r)$ 只与 $r$ 有关,  $\hat{M}^2$ 只与 $\theta, \varphi$ 有关, 所以 $\hat{f}(r)$ 与 $\hat{M}^2$ 对易, 由以上两式可得

$$\hat{H}\hat{M}^2\psi = \hat{M}^2\hat{H}\psi$$

即 $\hat{H}$ 与 $\hat{M}^2$ 对易

$$[\hat{H}, \hat{M}^2]=0 \quad (1-167)$$

同样可以证明,  $\hat{H}$ 与 $\hat{M}_z$ 对易

$$[\hat{H}, \hat{M}_z]=0 \quad (1-168)$$

由(1-166)(1-167)和(1-168)式可知,  $\hat{H}, \hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 相互对易. 根据1.9节中所讨论的对易算符性质,  $\hat{H}, \hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 可有共同的本征函数.

下面我们验证氢原子或类氢离子的波函数 $\psi_{nlm}$ 就是其 $\hat{H}, \hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 的共同本征函数, 氢原子或类氢离子的波函数按(1-155)、(1-128)和(1-129)式可写为

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = NR_{nl}(r)\Theta(\theta)e^{im\varphi} \quad (1-169)$$

其中 $N$ 为归一化常数, 因 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 是氢原子或类氢离子 Schrödinger 方程(即算符 $\hat{H}$ 的本征值方程)的解, 所以 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 是 $\hat{H}$ 的本征函数.

由(1-164)式和(1-169)式得  $\hat{M}^2\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) \right] NR_{nl}(r)\Theta(\theta)e^{im\varphi}$

$$= -\hbar^2 NR_{nl}(r)e^{im\varphi} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} (\sin\theta) \frac{\partial\theta}{\partial\theta} - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \Theta(\theta) \right] = -\hbar^2 NR_{nl}(r)e^{im\varphi} [-l(l+1)]\Theta(\theta)$$

上式的最后一步用到了(1-117)和(1-123)式. 由上式得

$$\hat{M}^2\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad (1-170)$$

(1-170)式表明,  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 是 $\hat{M}^2$ 的本征函数,  $l(l+1)$ 为其本征值, 角动量的长度为

$$M = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (1-171)$$

即角量子数 $l$ 表示角动量的长度.

由(1-163c)和(1-169)式得  $\hat{M}_z\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} NR_{nl}(r)\Theta(\theta)e^{im\varphi} = m\hbar\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$

上式表明,  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 也是 $\hat{M}_z$ 的本征函数, 本征值为 $m\hbar$ , 即角动量在 $Z$ 轴方向的分量为

$$M_z = m\hbar \quad (1-173)$$

磁量子数 $m$ 表示角动量的 $Z$ 分量.

至此我们已经验证了 $\psi_{nlm}$ 是 $\hat{H}, \hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 共同的本征函数, 当电子处在 $\psi_{nlm}$ 所描述的状态下, 算符 $\hat{H}, \hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 所对应的力学量同时取确定值

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \approx -\frac{Z^2}{n^2} R \quad (1-147) \quad M = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (1-171) \quad M_z = m\hbar \quad (1-173)$$

式中 $R$ 为 Rydberg 常数

$$R = 13.6\text{eV} \quad (1-124)$$

波函数 $\psi_{nlm}$ 的三个量子数 $n, l, m$ 具有明确的物理意义,  $n$ 表示能量,  $l$ 表示角动量的长度,  $m$ 表示角动量的 $Z$ 分量(即角动量的空间取向). 例如对于 $l=1$ 的 $\psi_{2lm}$ 态,  $M = \sqrt{2}\hbar, m=1, 0, -1, M_z = \hbar, 0, -\hbar$ , 即对应于三种空间取向, 如图1.6所示.

顺便指出, 实数形式的波函数, 如 $\psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}$ , 是由 $\psi_{211}$ 和 $\psi_{21-1}$ 线性组合而成, 因 $\psi_{211}$ 和 $\psi_{21-1}$ 都是 $\hat{H}$ 和 $\hat{M}^2$ 具有同一本征值的本征函数, 其线性组合 $\psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}$ 也自然是 $\hat{H}$ 和 $\hat{M}^2$ 具有该本征值的本征函数; 但因 $\psi_{211}$ 和 $\psi_{21-1}$ 是 $\hat{M}_z$ 具有不同本征值( $\hbar$ 和 $-\hbar$ )的本征函数, 其线性组合 $\psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}$ 已不再是 $\hat{M}_z$ 的本征函数

了。现在证明如下：

设 $\psi_1$ 和 $\psi_2$ 是 $\hat{F}$ 的具有相同本征值 $f$ 的本征函数，即

$$\hat{F}\psi_1=f\psi_1 \quad \hat{F}\psi_2=f\psi_2$$

若

$$\psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2$$

则

$$\hat{F}\psi=\hat{F}(c_1\psi_1+c_2\psi_2)=c_1f\psi_1+c_2f\psi_2=f(c_1\psi_1+c_2\psi_2)=f\psi$$

即 $\hat{F}$ 的具有相同本征值的本征函数的线性组合还是 $\hat{F}$ 的具有该本征值的本征函数。

若 $\psi_1$ 和 $\psi_2$ 属于不同的本征值 $f_1$ 和 $f_2$ ，则 $c_1\psi_1+c_2\psi_2$ 显然不是 $\hat{F}$ 的本征函数，

利用(1-163)式容易证明， $\hat{M}_x$ 、 $\hat{M}_y$ 和 $\hat{M}_z$ 之间并不相互对易，它们一般没有

共同的本征函数。 $\psi_{nlm}$ 是 $\hat{M}_z$ 的本征函数，但不是 $\hat{M}_x$ 或 $\hat{M}_y$ 的本征函数，因而 $\hat{M}_x$ 和 $\hat{M}_y$ 并不取确定值。这可以从图 1.6 中看出：在 $\psi_{211}$ 态下，电子的角动量指向开口朝上的圆锥面上的任一方向。角动量的 $Z$ 分量是确定的( $M_z=\hbar$ )，但这只确定了角动量与 $Z$ 轴的夹角(极角 $\theta$ )，角动量的幅角 $\varphi$ 可在 $[0, 2\pi]$ 内变动，因此角动量的 $x$ 和 $y$ 分量 $M_x$ 和 $M_y$ 是不确定的。

前面已经说明， $\hat{M}^2$ 与 $\hat{H}$ 对易，在其共同的本征态 $\psi_{nlm}$ 下，角动量的长度取确定值 $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ ，但角动量的方向仍未确定，因此在 $\psi_{nlm}$ 态下，角动量矢量有没确定值，这与算符 $\hat{M}$ 和 $\hat{H}$ 不对易相一致。

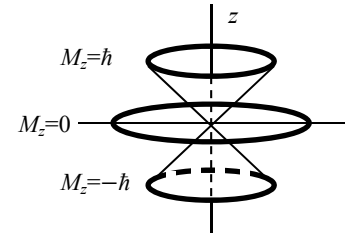


图 1.6 电子在 $\psi_{21m}$ 态的角动量的空间取向

### 1.11.2 塞曼(Zeeman)效应

考虑在半径为 $r$ 的圆周上以速度 $v$ 运动的电荷 $q$ ，每秒转动 $v/2\pi r$ ，电流强度 $I$ 为

$$I=qv/2\pi r$$

$q$ 产生磁矩的大小为

$$\mu_m = \frac{I\pi r^2}{c} = \frac{qv}{2\pi r} \frac{\pi r^2}{c} = \frac{qvr}{2c} = \frac{qrp}{2\mu c}$$

式中： $p$ 为动量， $\mu$ 为荷电粒子的质量，因为矢径 $r$ 垂直于 $p$ ，故有

$$\mu_m = \frac{qrp}{2\mu c} r \times p = \frac{qrp}{2\mu c} M \quad (1-174)$$

式中用了轨道角动量 $M$ 的定义(1-159)式。上式是在圆周运动的特殊情况下得到的，其正确性是普遍的。对于电子， $q=-e$ ，由电子的轨道角动量产生的磁矩是

$$\mu_m = -\frac{e}{2\mu c} M \quad (1-175)$$

相应的 $z$ 轴分量的关系为

$$\mu_{mz} = -\frac{e}{2\mu c} M_z = -\frac{e}{2\mu c} m\hbar \equiv -\beta_e m \quad (1-176)$$

式中

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2\mu c} \quad (1-177)$$

叫做 Bohr 磁子。(1-176)式表明磁矩与 $m$ 有关，故称 $m$ 为磁量子数。

现在考虑在 $z$ 方向加一外磁场 $B_z$ 于氢原子，电子的 $\mu_m$ 与 $B_z$ 的相互作用能为

$$E_B = -\mu_m \cdot B_z = \frac{\beta_e \beta_z}{\hbar} M_z \quad (1-178)$$

$E_B$ 所对应的算符 $\hat{H}_B$ 为

$$\hat{H}_B = \frac{\beta_e \beta_z}{\hbar} \hat{M}_z = \frac{\beta_e \beta_z}{\hbar} (-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}) \quad (1-179)$$

在磁场中的氢原子的 Schrödinger 方程为

$$(\hat{H} + \hat{H}_B)\psi = E'\psi \quad (1-180)$$

式中 $\hat{H}$ 为没有外磁场的 Hamilton 算符。容易验证，氢原子的波函数 $\psi_{nlm}$ 就是上式的解

$$(\hat{H} + \hat{H}_B)\psi_{nlm} = \hat{H}\psi_{nlm} + \frac{\beta_e \beta_z}{\hbar} \hat{M}_z \psi_{nlm} = (-\frac{Z^2}{n^2} R + m\beta_e B_z)\psi_{nlm} \quad (1-181)$$

上式表明，当外磁场不存在时( $B_z=0$ )，能量只与主量子数 $n$ 有关，对量子数 $l$ 和 $m$ 都是简并的，当外磁场存在时( $B_z \neq 0$ )，能量不仅与 $n$ 有关，而且与 $m$ 有关，使原来简并的能级发生了分裂，这种现象称为 Zeeman

效应。

### 1.11.3 氢原子的维里 (virial) 定理

在 1.3 节中, 我们曾采用 Rutherford 原子模型和静电理论导出了一个核和一个电子所构成体系的 virial 定理(1-19)和(1-20)式。下面我们将证明, 对于氢原子的基态 (即能量最低的状态)  $\psi_{1s}$  下的电子, 也满足 virial

定理 
$$E_1 = \frac{1}{2} \bar{V}_{1s} = -\bar{T}_{1s} \quad (1-182)$$

因为氢原子的波函数  $\psi_{nlm}$  虽然是  $\hat{H}$  的本征函数, 但并不是动能算符  $\hat{V}$  或势能算符  $\hat{T}$  的本征函数, 所以在  $\psi_{nlm}$  态下的电子的动能或势能都没有确定值, 只能计算其平均值  $\bar{V}$  和  $\bar{T}$

$$\bar{V}_{1s} = \int \psi_{1s}^* \left[ -\frac{Ze^2}{r} \right] \psi_{1s} dv = -\frac{Z^3}{\pi a_0^3} (Ze^2) \int e^{-Zr/a_0} \left[ \frac{1}{r} \right] e^{-Zr/a_0} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = -\frac{Z^2 e^2}{a_0}$$

$$\bar{T}_{1s} = \int \psi_{1s}^* \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \right] \psi_{1s} dv = -\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \left( \frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \int e^{-Zr/a_0} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \right] e^{-Zr/a_0} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = \frac{Z^2 e^2}{a_0}$$

其中  $a_0 = \hbar^2 / (\mu e^2)$ , 比较(1-146)式可得 virial 定理 
$$E_1 = \frac{1}{2} \bar{V}_{1s} = -\bar{T}_{1s}$$

对于一般状态  $\psi_{nlm}$  下的电子, 同样能得到 
$$E_n = \frac{1}{2} \bar{V}_{nlm} = -\bar{T}_{nlm} \quad (1-183)$$

对于多电子原子或分子体系, 如果只考虑库仑(Coulomb)相互作用, 可以证明 virial 定理是普遍成立的:

$$E = \frac{1}{2} \bar{V} = -\bar{T} \quad (1-184)$$

其中  $E$  是体系的总能量,  $\bar{V}$  为体系的平均总势能,  $\bar{T}$  为体系的平均总动能。

virial 定理的应用十分广泛。以后我们将看到, 对于复杂的多电子体系, 现在尚无法精确求解其 Schrödinger 方程, 往往采用各种近似计算方法以得到近似的波函数和能量。virial 定理可作为检验近似计算结果精确程度的依据和选择经验参数的标准。

## 1.12 氢原子的电子分布图

我们已由氢原子电子的 Schrödinger 方程解出了电子的一系列波函数  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ ,  $|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$  描述了电子的几率分布, 电子的这种几率分布常被形象地说成是电子云。在不同状态下的电子, 其几率分布不同, 即称电子云的形状不同, 若能绘出波函数  $\psi$  和几率密度  $|\psi|^2$  随  $r, \theta, \varphi$  变化的图形, 对研究原子间的成键作用和分子的几何构型等化学问题显然是有益的, 但  $\psi$  是  $r, \theta, \varphi$  三个坐标的函数, 因而需要四维空间才能绘出  $\psi$  与  $r, \theta, \varphi$  的关系图, 这很难实现, 然而, 因为氢原子电子的波函数

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

因此可以分别绘出  $R_{nl}(r)$  随  $r$  变化的关系图和  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  随  $\theta, \varphi$  变化的关系图, 再将这两种图形合起来考虑, 就可以了解  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  的完整形象了。

### 1.12.1 径向分布图

氢原子电子的径向函数和径向分布 ( $n=1, 2, 3$ ) 如图 1.7 所示。其中图 1.7(a) 是  $R-r$  图。因为  $R_{nl}(r)$  与量子数  $m$  无关, 所以凡是量子数  $n, l$  相同的状态, 其  $R-r$  图都是相同的, 从图中可以看出, 径向函数等于零的点 (称为节点) 的数目是  $n-l-1$ 。在以节点到原点为半径的球面上,  $R=0$ , 这个球面称为节面, 从图中还可以看出, 只有  $s$  函数在原点具有非零值。

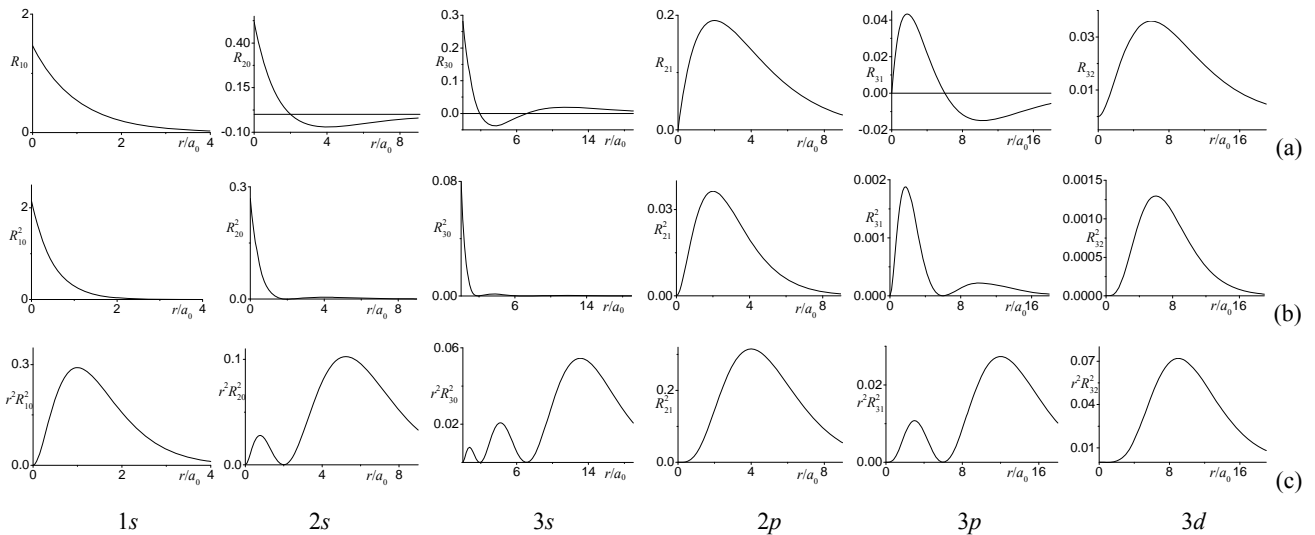


图 1.7 氢原子电子的径向函数和径向分布

径向函数的平方  $R^2$  与  $r$  的关系图是图 1.7(b).  $R^2-r$  图表示了在确定的方向上 (固定  $\theta$  和  $\varphi$ ) 电子的几率密度与  $r$  的关系. 从图中可以看出,  $s$  函数所描述的电子在核附近有相当大的几率密度, 而  $p$  电子和  $d$  电子在核上的几率密度等于零, 后面我们将用这一结果来讨论多电子原子的屏蔽效应.

径向函数的归一化可表示为 
$$\int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr = 1 \quad (1-185)$$

上式表明,  $[R_{nl}(r)]^2$  是径向单位长度上电子出现的几率, 其与  $r$  的关系图为图 1.7(c). 从图中可以看出,  $1s$  函数,  $2p$  函数和  $3d$  函数的  $R^2 r^2$  的最大值所对应的  $r$  分别是  $a_0/Z$ ,  $4a_0/Z$  和  $9a_0/Z$ , 即这些电子云的最可几径向距离  $r$  与  $n^2/Z$  成正比, 从而可以粗略估计电子云的延伸范围: 当主量子数增大时, 电子云的分布会远离核, 当核电荷  $Z$  增大时, 电子云的分布会靠近核, 这可以用来解释何以原子半径随周期数的增加而增大、随主族序列的增加而缩小, 尽管在量子力学中, 弥散的电子云的图像使原子半径的概念变得模糊了.

### 1.12.2 角度分布图

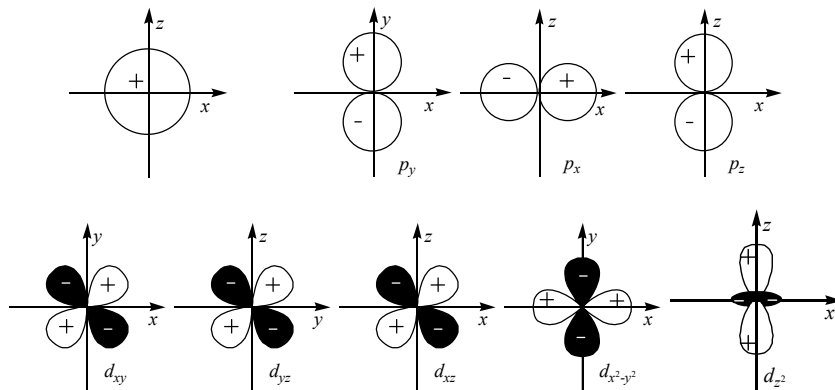


图 1.8  $s, p, d$  函数的角度分布

图 1.8 是  $s, p, d$  函数曲角度分布图, 即波函数  $\psi$  的角度部分  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  随方向  $\theta, \varphi$  变化的图形. 因为  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  只与量子数  $l$  和  $m$  有关, 而与主量子数  $n$  无关, 因此量子数  $l$  和  $m$  相同的状态, 例如  $2p_z, 3p_z, 4p_z$  状态, 其角度分布都相同. 下面以  $p_z$  函数为例来说明波函数角度分布图的画法.

由(1-129)式和(1-127)式(并注意  $t = \cos\theta$ )得  $Y_{p_z} = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$

表 1-2  $\theta$  值所对应的  $Y_{10}$  值

$\theta^\circ$	0	15	30	45	60	90
	180	165	150	135	120	
$Y_{10}$	$\pm 0.4886$	$\pm 0.4720$	$\pm 0.4231$	$\pm 0.3455$	$\pm 0.2443$	0.0

按上式可计算不同  $\theta$  值时的  $Y_{10}$  值，结果如表 1-2 所示。由这些数据可作  $Y_{10}$  的球坐标图；从坐标原点向  $\theta$  方向引射线，射线长度为  $|Y_{10}|$ ，所有射线的端点在空间形成一条曲线，因  $Y_{10}$  不含幅角  $\varphi$ ，所以可以把这条曲线绕  $z$  轴旋转一周而形成曲面，这就是  $Y_{10}$ （即  $p_z$  函数）的角度分布图，在一般情况下， $Y_{lm}$  是  $\theta$  和  $\varphi$  的函数，以  $|Y_{lm}|$  为长度的指向  $(\theta, \varphi)$  方向的射线端点即形成空间曲面，该曲面就是  $\psi_{nlm}$  的角度分布图。可见，旋转只是在  $Y_{10}$  这一特例下才是必要的。图 1.8 中的正负号表示  $Y_{lm}$  的正负。图 1.9 是  $s, p, d$  电子云的角度分布，即  $|Y_{lm}|^2$  随  $\theta$  和  $\varphi$  变化的关系图。 $|Y_{lm}|^2$  表示电子在方向  $(\theta, \varphi)$  上单位立体角内出现的几率，若在  $(\theta, \varphi)$  方向上立体角元  $d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$  内电子出现的几率为  $dw$ ，则

$$|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = dw/d\omega \quad (1-186)$$

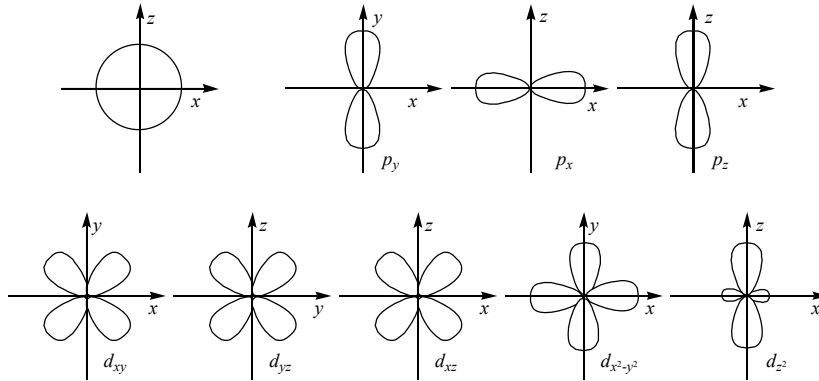


图 1.9  $s, p, d$  电子云的角度分布 ( $|Y_{lm}|^2$ )

在以核为中心的另一球面上各点的径向函数  $R_{nl}(r)$  都相同，所以  $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$  也就是同一球面上各点几率密度  $|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$  的相对大小。

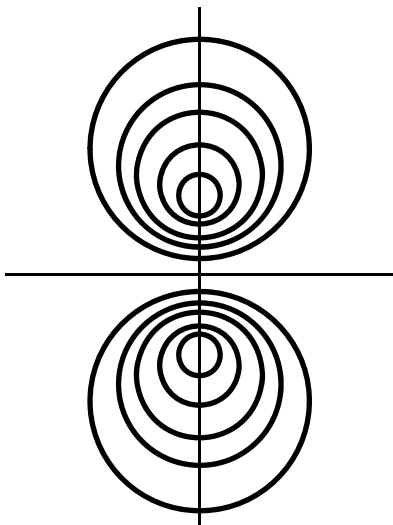


图 1.10  $|\psi_{2p_z}|^2$  的等几率密度线图

### 1.12.3 空间分布图

上面我们分别讨论了电子的径向分布和角度分布，如果我们想要表示空间不同点的几率密度  $|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$ ，我们必须同一时考虑其径向分布和角度分布，一种常用的方法是绘出等几率密度线图：选择通过原点的各种不同平面，在每个平面上把  $|\psi|^2$  相等的点连接起来即是一条等几率密度线，每一条等密度线上  $|\psi|^2$  都等于一个确定的常数；对应于  $|\psi|^2$  等于不同的数值，可得到一组等密度线，这就是等密度线图。图 1.10 是  $|\psi_{2p_z}|^2$  的等密度线图。

在三维空间中， $|\psi|^2$  等于某一常数的图形是一个封闭曲面，这种曲面称为等几率密度面。显然，等几率密度线是等几率密度而与指定平面的交线，为了表示  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  的形状和大小，常把封进电子的几率是 0.9 的等密度而当作界面。界面就几率率密度等于某一数值的等密度面。

## 1.13 电子自旋和角动量耦合

### 1.13.1 电子自旋

图 1.11 是斯特恩-盖拉赫(Stern-Gerlach)所做的证明. 电子自旋实验的示意图, 其中由  $K$  发射出的  $s$  态氢原子束经过狭缝  $AA$  和不均匀磁场, 最后射到照相底片  $PP$  上, 实验结果是氢原子束发生分裂以致在底片上出现两条分立的线.

如果电子只有轨道角动量, 则轨道角动量所产生的磁矩与外磁场  $B_z$  的相互作用势能  $E_B$ [见(1-178)式]为

$$E_B = \frac{\beta_e B_z}{\hbar} M_z$$

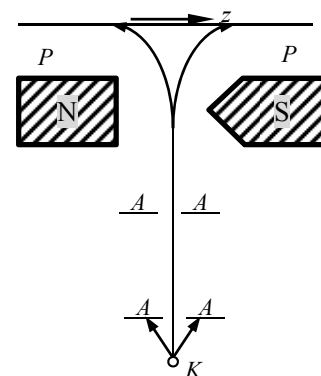


图 1.11 电子自旋的实验

则电子在不均匀磁场中所受的力  $F_z$  为 
$$F_z = -\frac{\partial E_B}{\partial z} = -\frac{\beta_e M_z}{\hbar} \frac{\partial B_z}{\partial z} = -m\beta_e \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (1-187)$$

上式中用到了轨道角动量的  $z$  分量  $M_z = m\hbar$ . 对于  $s$  态的氢原子, 磁量子数  $m=0$ , 由上式可知  $F_z=0$ . 但上述实验发现  $F_z$  为大小相等方向相反的两个数值, 这说明电子除了具有轨道角动量外, 还有另一种与轨道角动量无关的固有角动量, 即电子自旋角动量.

自旋角动量最初(1925年)是由乌伦贝克(Uhlenbeck)和高德斯密特(Goudsmit)以假设的形式提出的:

(1) 每个电子具有自旋角动量  $S$ , 它在空间任何方向的投影只能取两个数值

$$S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad (1-188)$$

(2) 每个电子具有自旋磁矩  $\mu_s$ , 它和自旋角动量  $S$  的关系是

$$\mu_s = -\frac{e}{\mu c} S \quad (1-189)$$

式中  $-e$  是电子的电荷,  $m$  是电子的质量. 相应的  $z$  分量关系为

$$\mu_{sz} = -\frac{e}{\mu c} S_z \quad (1-190)$$

由(1-188)式知,  $\mu_s$  在空间任一方向的投影也只能取两个数值.

电子既然具有自旋, 就需要用自旋波函数来描述电子的自旋状态. 设电子的自旋波函数为  $\eta(m_s)$ , 其中  $m_s$  为自旋坐标, 于是氢原子电子的完全波函数可写成为空间波函数  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  和自旋波函数  $\eta(m_s)$  的乘积

$$u(r, \theta, \varphi, m_s) = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \eta(m_s) \quad (1-191)$$

人们习惯上总把单电子的空间波函数称为轨道(orbital). 原子轨道(atomic orbital, 记为 AO)就是原子中的某个电子的空间波函数, 分子轨道(molecular orbital, 记为 MO)就是分子中的某个电子的空间波函数, (1-191)式所表示的含有自旋波函数的轨道  $u(r, \theta, \varphi, m_s)$  称为自旋轨道(或称为旋轨轨道, 是 spin-orbital 的两种译法).

电子的自旋是一种相对论效应, 不能把自旋理解为电子绕自身轴线的旋转, 而只能用自旋角动量来抽象地描述电子的自旋运动, 这正像用轨道角动量来描述没有确切轨道的电子的空间运动一样, 电子的自旋角动量和轨道角动量所对应的磁矩之间存在着相互作用能, 这称之为自旋轨道耦合(spin-orbit coupling). 自旋和轨道间的相互作用能通常较小, 一般在电子的 Hamilton 算符中忽略这种相互作用项, 这样在 Schrödinger 方程中就不含有自旋, 因此, 自旋波函数就无法从求解 Schrödinger 方程得到. 而且自旋角动量也没有经典的对应表达式, 不能利用(1-68)和(1-69)式的变换关系得到自旋算符. 通常在非相对论量子力学中, 总是采用与轨道角动量对比的方式写出自旋的本征方程, 而不给自旋算符和自旋波函数以明确的表达式.

对于轨道角动量, 有角动量平方算符  $\hat{M}^2$  和角动量  $z$  分量算符  $\hat{M}_z$  且

$$\hat{M}^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi \quad (1-192) \quad \hat{M}_z \psi = m\hbar \psi \quad (1-193)$$

其中 $\psi$ 是 $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 的共同本征函数,  $l$ 为角量子数,  $m$ 为磁量子数。

对于自旋角动量, 与轨道角动量相对应, 有自旋角动量平方算符 $\hat{S}^2$ 和自旋角动量的 $z$ 分量算符 $\hat{S}_z$ , 且

$$\hat{S}^2\eta=s(s+1)\hbar^2\eta \quad (1-194) \quad \hat{S}_z\eta=m_s\hbar\eta \quad (1-195)$$

其中 $\eta$ 为自旋波函数, 即 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 的共同本征函数,  $s$ 为自旋量子数,  $m_s$ 为自旋磁量子数。

对于轨道角动量,  $m\hbar$ 为其在 $z$ 方向的投影, 相应的,  $m_s\hbar$ 是自旋角动量在 $z$ 方向的投影, 由(1-188)式知, 自旋角动量在 $z$ 方向的投影只能取两个数值:  $\pm\frac{1}{2}\hbar$ , 因此

$$m_s=\pm\frac{1}{2} \quad (1-194)$$

即 $m_s$ 只能取 $\pm\frac{1}{2}$ 两个数值。

对于轨道角动量, 有关系式  $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  (1-195)

即 $m$ 的最大值为 $l$ ,  $m$ 的最小值为 $-l$ , 相邻的 $m$ 值的差为1。对于自旋角动量,  $m_s$ 和 $s$ 也应满足同样的关系, 只能取为

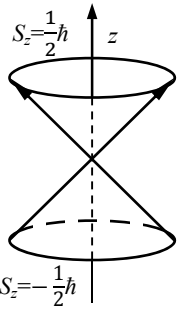
$$m_s=\pm s \quad (1-196)$$

即

$$s=\frac{1}{2} \quad (1-197)$$

自旋量子数 $s$ 只能是 $\frac{1}{2}$ , 因此自旋角动量的长度为

$$|S|=\sqrt{s(s+1)}\hbar=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad (1-198)$$



自旋角动量的 $z$ 分量只有 $\pm\frac{1}{2}\hbar$ 两个数值[见(1-188)式], 所以自旋角动量 $S$ 只有两种空间取向, 如图 1.12 所示, 当电子处在 $S_z=\frac{1}{2}\hbar$ 的状态时,  $m_s=\frac{1}{2}$ 称为电子处在自旋向上的状态, 或

称为电子处在 $\alpha$ 状态, 这时电子的自旋波函数用 $\alpha$ 表示, 当电子处在 $S_z=-\frac{1}{2}\hbar$ 的状态时,

图 1.12 电子自旋

角动量的空间取向

$m_s=-\frac{1}{2}$ , 称为电子处在自旋向下的状态, 或称为电子处在 $\beta$ 状态, 这时电子的自旋波函数

用 $\beta$ 表示。实际上常把 $m_s$ 看成是自旋坐标, 则自旋波函数 $\eta(m_s)$ 由于 $m_s$ 的数值不同而有两种形式, 即描述两种

自旋状态。

$$\eta(m_s=\frac{1}{2})=\alpha \quad \eta(m_s=-\frac{1}{2})=\beta \quad (1-199)$$

自旋波函数也应满足正交归一化条件:  $\int \eta_1^*(m_s)\eta_2(m_s)dm_s=\delta_{12}$

因为自旋坐标 $m_s=\pm\frac{1}{2}$ 两个分立值, 所以上式的积分变为求和。

$$\sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \alpha^*(m_s)\alpha(m_s)=\sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \beta^*(m_s)\beta(m_s)=1 \quad \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \alpha^*(m_s)\beta(m_s)=\sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \beta^*(m_s)\alpha(m_s)=0$$

为同时满足以上两式的正交归一化条件, 一般简单地取为

$$\alpha(\frac{1}{2})=1 \quad \alpha(-\frac{1}{2})=0 \quad \beta(\frac{1}{2})=0 \quad \beta(-\frac{1}{2})=1 \quad (1-200)$$

利用两种自旋波函数 $\alpha$ 和 $\beta$ , 可以把(1-194)和(1-195)式写成明确的形式:

$$\hat{S}^2\alpha=\frac{3}{4}\hbar^2\alpha, \hat{S}^2\beta=\frac{3}{4}\hbar^2\beta \quad \hat{S}_z\alpha=\frac{1}{2}\hbar\alpha, \hat{S}_z\beta=-\frac{1}{2}\hbar\beta \quad (1-201)$$

考虑电子的自旋之后, 氢原子电子的状态要用自旋轨道 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)\eta(m_s)$ 来描述, 或者简单地用四个量



子数  $n, l, m, m_s$  来表示.

### 1.13.2 角动量耦合

电子既具有轨道角动量又具有自旋角动量, 这两个角动量的矢量和就是电子的总角动量. 下面我们讨论两个角动量的耦合问题, 为了不失一般性, 设这两个角动量为  $\mathbf{J}_1$  和  $\mathbf{J}_2$ , 它们可以是一个电子的轨道角动量和自旋角动量, 也可以是两个电子的轨道角动量, 还可以是两个电子的自旋角动量. 因为  $\mathbf{J}_1$  和  $\mathbf{J}_2$  的空间取向是量子化的, 所以总角动量

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \quad (1-202)$$

也是量子化的. 设总角动量量子数为  $j$ , 则角动量的长度为

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar \quad (1-203)$$

总角动量的  $z$  分量为

$$J_z = m_j \hbar \quad (1-204)$$

其中  $m_j$  为总角动量的磁量子数.  $m_j$  的值为  $m_j = j, j-1, \dots, -j+1, -j$

$$(1-205)$$

即总角动量  $\mathbf{J}$ , 有  $2j+1$  种空间取向.

从上面这些表达式中容易看出, 只要能得到总角动量量子数  $j$ , 总角动量  $\mathbf{J}$  的长度和空间取向就随之确定.  $j$  显然与角动量  $\mathbf{J}_1$  和  $\mathbf{J}_2$  的量子数  $j_1$  和  $j_2$  有关, 下面我们举例说明这种关系. 由(1-202)式得

$$J_z = J_{z1} + J_{z2} = (m_{j1} + m_{j2})\hbar$$

式中  $m_{j1}$  和  $m_{j2}$  分别是  $\mathbf{J}_1$  和  $\mathbf{J}_2$  的磁量子数. 上式与(1-204)比较, 得

$$m_j = m_{j1} + m_{j2} \quad (1-206)$$

设  $j_1=2, j_2=1$ , 则

$$m_{j1} = 2, 1, 0, -1, -2 \quad m_{j2} = 1, 0, -1$$

由(1-206)式可得  $m_j$  的值为

$$\begin{array}{cccc|c} 3 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ \hline 2 & 1 & 0 & -1 & -2 \\ \hline 1 & 0 & -1 & & -2 \\ & & & & -3 \end{array}$$

共计 15 个数, 可分为三组, 按(1-205)式可得  $j$  的三个数值:

$$m_j = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3; \quad j=3$$

$$m_j = 2, 1, 0, -1, -2; \quad j=2$$

$$m_j = 1, 0, -1; \quad j=1$$

可以把这个例子的结果推广到一般情况: 量子数为  $j_1$  和  $j_2$  的两个角动量耦合而生成的总角动量量子数  $j$  为

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \quad (1-207)$$

即最大的  $j$  为  $j_1 + j_2$ , 最小的  $j$  为  $|j_1 - j_2|$ , 其余的  $j$  依次差 1. 这个结论的普遍性可用量子力学中的角动量理论严格证明.

对于氢原子, 如果电子处在  $2p$  态, 则  $l=1$ , 电子的自旋量子数  $s$  恒为  $\frac{1}{2}$ , 所以

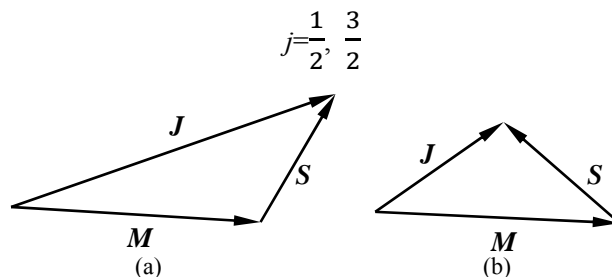


图 1.13 角动量耦合

由(1-203)式可以计算出  $|\mathbf{J}|$  的两个数值:  $\frac{\sqrt{15}}{2}\hbar, \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ . 这表明电子的轨道角动量  $\mathbf{M}$  和自旋角动量  $\mathbf{S}$  有两种相

对取向, 如图 1.13 的(a)和(b)所示, 其中:  $|M|=\sqrt{2}\hbar$ ,  $|S|=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ , (a)  $|J|=\frac{\sqrt{15}}{2}\hbar$ , (b)  $|J|=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$  利用余弦定理可以计算出  $M$  和  $S$  之间的夹角分别是  $66^\circ$ (a)和  $145^\circ$ (b).

这样, 描述氢原子电子的状态, 既可以用量子数  $(n, l, m, m_s)$ , 也可以用量子数  $(n, l, j, m_j)$ , 例如对于氢的 2p 电子, 两种描述方式都有六种状态, 如表 1-2 所示。

表 1-2 氢原子 2p 电子的状态

$n$	$l$	$m$	$m_s$	$j$	$m_j$
2	1	0	1/2	1/2	1/2
2	1	0	-1/2	1/2	-1/2
2	1	1	1/2	3/2	3/2
2	1	1	-1/2	3/2	1/2
2	1	-1	-1/2	3/2	-1/2
2	1	-1	-1/2	3/2	-3/2

## 习题

1. K 的电子逸出功是 2.2 eV, Ni 的电子逸出功是 5.0 eV, 而  $1\text{eV}=1.6\times 10^{-12}\text{erg}$ , 波长为 4000 Å 的紫光能否引起金属 K 和 Ni 的光电效应?

2. 考虑相对论效应, 则以速度  $v$  运动的粒子的动能为

$$T=\mu_0c^2/\sqrt{1-v^2/c^2}-\mu_0c^2$$

其中  $\mu_0$  为粒子的静止质量。试证明当  $v\ll c$  时,  $T\approx\frac{1}{2}\mu_0v^2$

3. 计算红光  $\lambda=6000\text{Å}$  和 X 射线  $\lambda=1\text{Å}$  的一个光子的能量、动量和质量。

4. 试求下列各粒子的 de Broglie 波长

(a) 100eV 的自由电子。

(b) 0.1eV, 质量为 1g 的粒子。

5. 质量为  $m$  的粒子, 在弹性力  $-kx$  作用下运动, 试写出其 Schrödinger 方程。

6. 写出一个被束缚在半径为  $a$  的圆周上运动的粒子的 Schrödinger 方程, 并求其解。

7. 已知在一维方势阱中运动的粒子的波函数为  $\psi=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi}{a}x)$ , 其中  $a$  为势阱的长度。试计算:

(a) 粒子动量的平方。

(b)  $n$  取何值时粒子在区间  $[0, \frac{1}{4}a]$  的几率最大。

8. 用不确定原理和 virial 定理判断下列论断是否正确: 中子是由相距小于  $10^{-13}\text{cm}$  的质子和电子用 Coulomb 力结合起来的粒子。

9. 证明  $\psi(x)=e^{kx}$  是  $P_x$  的本征函数, 并说明  $k$  的取值情况。

10. 试计算  $\text{Li}^{2+}$  离子 2s 和 2p 轨道上电子的电离能。

11. 忽略电子的自旋轨道相互作用, 但考虑电子的自旋状态, 试确定主量子数是  $n$  的氢原子电子能级的简并度。

12. 在求解氢原子电子的 Schrödinger 方程时, 曾忽略了万有引力的作用。质子和电子在万有引力作用下的势能为

$$V'=GMm/r$$

其中万有引力常数  $G=6.67 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。试计算  $V$  所引起的电子能量的修正值。

13. 试比较能量算符  $\hat{H}$  和  $\hat{H} + \hat{C}$  的本征值和本征函数。其中  $\hat{C}$  为任一常数  $c$  所对应的算符。

14. 验证

$$\psi = c_1(1 + c_2 r)e^{-ar}$$

是氢原子 Schrödinger 方程的解，并确定  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $a$  和能量  $E$ 。

15. 求氢原子中处于  $\psi_{1s}$  状态的电子矢径  $r$  的平均值  $\langle r \rangle$ 。

16. 求氢原子中处于  $\psi_{1s}$  状态的电子出现在  $r=2a_0$  的球内的几率。

17. 求氢原子中处于  $\psi_{2pz}$  状态的电子出现在  $\theta \leq 45^\circ$  的圆锥内的几率。

18. 求氢原子中处于  $\psi_{321}$  状态的电子的角动量与  $z$  轴的夹角。

19. 处于  $l=2$  的电子，求其自旋角动量和轨道角动量的夹角。

20. 比较 H 的  $2s$  电子、 $\text{He}^+$  的  $2s$  电子和  $\text{He}(1s^1 2s^1)$  的  $2s$  电子能量的高低。

21. 设氢原子的电子处在状态  $\psi = c_1\psi_{210} + c_2\psi_{211} + c_3\psi_{31-1}$ ，其中  $\psi$ ,  $\psi_{210}$ ,  $\psi_{211}$ ,  $\psi_{31-1}$  都是归一化的。试由  $c_1^2$ ,  $c_2^2$ ,  $c_3^2$  的物理意义计算

① 能量的平均值。

② 能量是  $-R/4$  的几率。

③ 角动量的平均值。

④ 角动量是  $\sqrt{2}\hbar$  的几率。

⑤ 角动量  $z$  分量的平均值。

⑥ 角动量  $z$  分量是  $2\hbar$  的几率。