

总复习

试题包含：

- 一. 填空题 (20分)：概念，简单计算
- 二. 简答题 (30分)：说明、证明、推理
- 三. 计算题 (50分)：综合运用知识

填空题和简答题

1 波粒二象性的概念，能量、动量和频率、波长的关系及相互推算。注意区分光子和实物粒子。

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

上述公式对所有粒子都成立。但是，对于光子，波长和频率之间还存在关系：

$$\lambda \nu = c$$

2 测不准原理的应用。不对易的物理量是不能同时准确测定的。 $\Delta x \Delta p_x \geq h / (4\pi)$ 。

我们用方差定义误差： $\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$

3 线性算符、自共轭算符、对易子（Poisson括号）的定义，自共轭算符的性质，注意书中线性算符的定义漏了数乘，会证算符是否线性。

4 线性自共轭算符的本征函数、本征值、本征方程的定义。物理量一定对应一个线性自共轭算符，测量这个物理量，只能以一定概率得到这个物理量对应算符的本征值，只有当系统处于这个物理量的本征态时，才能测得确定值。比如：2px轨道是由 $\psi_{2,1,-1}$ 和 $\psi_{2,1,1}$ 组合而得，后两者均是角动量磁场分量 M_z 的本征函数，但是2px轨道不是 M_z 的本征函数，测量其 M_z 只能以50%概率得 $-h/2\pi$ ，50%概率得到 $h/2\pi$ 。

5 波函数的几率解释和品优函数：波函数绝对值的平方表示几率密度，几率密度在空间某个体积中积分，积分得到的数值表示粒子在这个体积中出现的几率。由波函数几率解释，要求波函数必须平方可积，单值，连续可微。由平方可积条件知，波函数在无穷远处一定等于零，否则就违背平方可积条件。

6 态的叠加原理：系统的一个状态与另一状态的线性组合仍然是系统的一个状态。

下述自共轭算符的性质并不依赖叠加原理：如果系统的某个态 ψ 不是系统某物理量 A 的本征态，那么它一定可以表示为这个物理量本征态的叠加

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + \cdots;$$

ϕ_i 为两两正交且归一的 \hat{A} 的本征态

对态 ψ 测量物理量 A ，测得的结果可以有多种，但只能是某个本征值，且每种结果出现的概率是 $|c_i|^2$ 。测量后，系统状态被破坏，变为测得的本征态。

7 单电子原子薛定谔方程解再加上自旋的小结：表示电子状态的所有量子数以及这些量子数的名称、符号、取值范围和物理意义：

主量子数： $n=1,2,3,\dots$ ，能级， $E_n=-RZ^2/n^2$

角量子数： $l=0,1,\dots,n-1$ ，角动量平方， $M^2=l(l+1)\hbar^2$

磁量子数： $m=0, \pm 1, \dots, \pm l$ ，角动量磁场方向分量，

$$M_z=m\hbar$$

自旋磁量子数： $m_s= \pm s$ ，自旋角动量磁场方向分量， $M_{sz}=m_s\hbar$ ， s 为电子的自旋量子数， $s=1/2$ ，自旋角动量平方为

$$M_s^2=s(s+1)\hbar^2$$

8 多电子原子薛定谔方程的写法，比如：Be原子

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^4 \nabla_i^2 \psi - \sum_{i=1}^4 \frac{4e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \psi + \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \psi = E\psi$$

求解多电子原子的薛定谔方程时，总是要使用单电子近似：电子波函数可近似写为单个电子波函数的乘积，单电子波函数就是常说的轨道。在单电子近似的基础上，引入中心力场近似进一步简化，可以得到组态，中心力场的轨道能级不仅与主量子数有关，还与角量子数有关： E_{nl} 。屏蔽模型是最简单的中心力场近似，会用Slater方法计算原子序数2到10的原子的单电子轨道能、电离能和电子互斥能。

9 泡利原理(描写全同粒子组成的系统的波函数关于粒子交换不是对称的就是反对称的)及泡利不相容原理的叙述，对称和反对称波函数的定义，会判断波函数的对称性。合格的波函数必须包含轨道和自旋并且满足全同性原理。例如：电子是费米子，多电子系统的波函数必须是反对称的，若波函数的轨道部分是对称的，则其自旋部分就必须反对称，若轨道部分反对称，则自旋部分必须对称。

10 角动量的普遍性质：

角量子数（不妨记为 J ）只能取非负整数或半整数，
角动量的绝对大小为 $\sqrt{J(J+1)}\hbar$ 。

z 轴分量只能取如下这样的数值：

$$-J\hbar, (-J+1)\hbar, \cdots, (J-1)\hbar, J\hbar$$

三个方向的分量不能两两同时确定，只能定一个。

11 多个角动量和：独立角动量的和仍是角动量

两个角动量，角量子数分别为 l_1 和 l_2 ，那么总角动量的角量子数为： $J = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \cdots, |l_1 - l_2|$

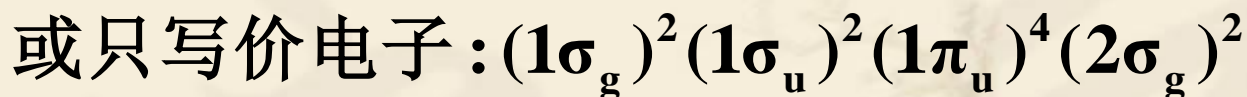
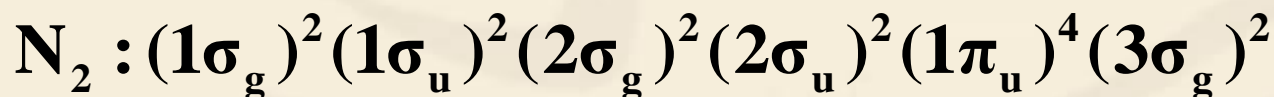
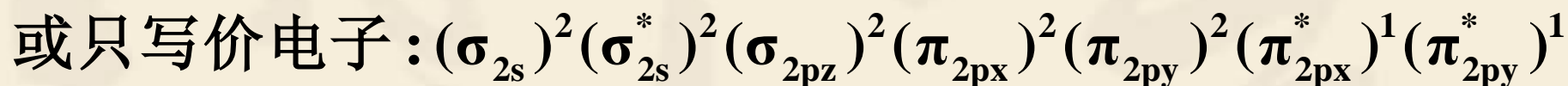
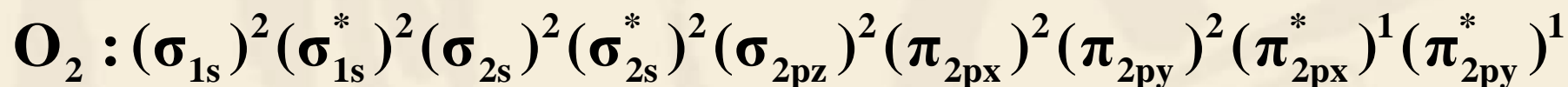
12 会用角动量求和规则推算原子的不等价电子组态光谱项，会利用洪特规则推算原子的基态光谱项，利用洪特规则判断基谱项各能级高低。组态、光谱项、光谱支项和能量本征态的联系。

当使用中心力场近似（部分考虑静电作用）时，我们得到组态；完整考虑静电作用并简单计入自旋，得到光谱项，按洪特规则可将其按能量高低排序；进一步考虑轨道-自旋相互作用（即相对论效应，轻原子用 L - S 耦合计算），得到光谱支项，按洪特规则可将其再一次排序。如果外加磁场，那么能级还要进一步分裂。

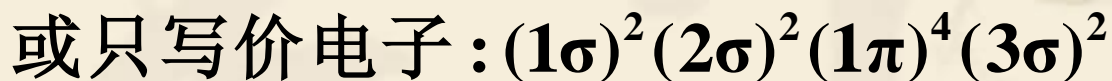
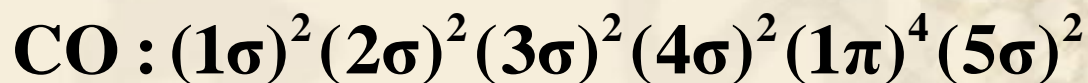
13 **BO**近似和变分原理的简单叙述。线性变分法将薛定谔方程的求解近似转化为线性代数方程组的求解，这个代数方程组称为久期方程，是齐次的，一定有零解（舍去），有非零解的充要条件是久期方程的系数矩阵的行列式——久期行列式等于零。

14 分子轨道的概念（即单电子波函数），所用的近似（**BO**近似，单电子近似，**LCAO-MO**），成键三原则（对称性匹配，能量相近，最大重叠），分子轨道与原子轨道的区别（分子轨道属于整个分子，其中的电子是离域的，在整个分子中运动，分子轨道可近似为原子轨道的线性组合；原子轨道属于单个原子，其中的电子只在这个原子附近运动）。

15 应用双原子分子的电子组态分析键级、顺反磁性、键长、键能等。尤其注意在某些双原子分子中，2s轨道和2pz轨道会混杂，从而使形成的分子轨道的能量发生变化，比如：氧分子和氮分子的区别。



注意异核双原子分子的电子组态与上述的区别



16 双原子分子红外光谱中，纯转动、振动（简谐和非简谐）和振-转光谱的选律（什么样的双原子分子会有上述光谱，能级跃迁时量子数的变化范围），能级表达式，量子数取值范围，三种光谱的谱线排列特点。

17 价电子对互斥理论的应用，杂化轨道类型的判断以及离域大 Π 键的类型的判断。比如： SO_3 中的硫原子采用 sp^2 杂化，分子构型是平面正三角形，有一个四中心六电子的大 Π 键。

18 除分子轨道理论采用的近似外，休克尔分子轨道还采用了以下近似以简化计算：库仑积分为常数；相邻原子交换积分为常数，其余为零；重叠积分为零。离域能，轨道填充，电荷集居分析和分子图。

计算题

1 波函数的归一化，求粒子出现在某处的几率。请注意区分物理问题是三维的还是一维的，搞清楚球坐标中积分式的写法。

例：已知氢原子处于基态，波函数为： $\psi = \exp(-r)$
请将波函数归一化并求出电子出现在内径为0.5外径为1.0的球壳中的几率。

解：设新的波函数为 $\psi = A \exp(-r)$ ，归一化条件为

$$\int_0^{+\infty} dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cdot r^2 \sin\theta \psi^* \psi = 1 \rightarrow 1 = 4\pi \int_0^{+\infty} dr r^2 A^2 \exp(-2r) \rightarrow A = \sqrt{\pi^{-1}}$$

$$P(0.5 < r < 1) = \int_{0.5}^1 dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cdot r^2 \sin\theta \psi^* \psi$$

$$= 4\pi \int_{0.5}^1 dr \cdot r^2 \psi^* \psi = 4 \int_{0.5}^1 dr \cdot r^2 \exp(-2r)$$

$$\xrightarrow{u=2r} 0.5 \int_1^2 du \cdot u^2 \exp(-u) = 0.5(-u^2 - 2u - 2) \exp(-u) \Big|_1^2 = 0.243$$

2 物理量的计算：如果系统处于某物理量的本征态，那么物理量等于本征值，求出本征值，如果不是，那么求平均。态的叠加原理的应用，它们与测量之间的关系。

例：证明 $\psi = r \cos\theta \exp(-r/2)$ 满足采用自然单位的氢原子的薛定谔方程，同时也是角动量的本征函数，并求出相应的能量 E 和角动量的大小。但不是坐标 r 的本征函数，求出其平均值。已知：

$$\hat{H} = -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{2r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{2r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - \frac{1}{r}$$

$$\hat{M}^2 = -\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$\int_0^\infty dr \cdot r^n \exp(-r) = n!$$

解: $\hat{H}\psi = -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{1}{2r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - \frac{1}{2r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} - \frac{\psi}{r}$
 $= -\cos \theta \exp(-r/2)(r^{-1} - 1 - r/8) + r^{-1} \cos \theta \exp(-r/2) - \cos \theta \exp(-r/2)$
 $= -\psi/8$ 是能量本征态, 本征能量为 $-1/8$ 。

$$\hat{M}^2 \psi = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = 2\psi$$

是角动量平方算符的本征态, 角动量平方为2。

$\hat{r}\psi = r\psi \neq \text{常数} \cdot \psi$ 不是坐标 r 的本征态。

$$\langle r \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{r} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cdot r^2 \sin \theta \psi^* \hat{r} \psi}{\int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cdot r^2 \sin \theta \psi^* \psi}$$

$$= \frac{\int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cdot r^3 \psi^2 \sin \theta}{\int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cdot r^2 \psi^2 \sin \theta} = \frac{5!}{4!} = 5$$

题中波函数未归一化! 所以要除它!

3 节面和径向分布函数相关的计算：根据波函数写出节面方程和径向分布函数。

$$\text{径向分布函数: } D(r) = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cdot r^2 \sin\theta \cdot |\psi(r, \theta, \phi)|^2$$

令 $\psi=0$ ，可以解得节面方程。如果解出的解中有如下形式： r = 不为零的常数，说明有径向节面，如果有如下形式： θ = 不为零或 π 的常数，说明有角向节面。 $r=0$ 或 $\theta=0, \pi$ 不是节面，前者是原点，后者是 z 轴。比如 $2s$ 轨道有且只有一个径向节面， $2p_z$ 轨道有且只有一个角向节面。

$$\psi_{2s} = (1/4\sqrt{2\pi a_0^3})(2 - r/a_0)e^{-r/2a_0} = 0 \rightarrow r = 2a_0$$

$$\psi_{2p_z} = (1/4\sqrt{2\pi a_0^3}) \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos\theta = 0 \rightarrow \theta = \pi/2$$

4 振动和转动光谱相关的计算：转动惯量，力常数，非谐性常数，键长，平衡解离能等。

例：在 $^1\text{H}^{127}\text{I}$ 分子振动光谱中观察到下列两根吸收谱线： 2230cm^{-1} 和 4381cm^{-1} ，前者比后者强度大得多，试求：(1)HI的力常数和非谐性常数；(2)HI的光谱解离能；(3)当用高分辨率仪器观察时， 2230cm^{-1} 谱线的P支中波长最短谱线的波长为多少？已知HI的键长为 0.161nm 。

解：(1)
$$\begin{cases} \tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_e(1-2x) = 2230 \\ \tilde{\nu}_2 = 2\tilde{\nu}_e(1-3x) = 4381 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x = 0.0171 \\ \tilde{\nu}_e = 2309\text{cm}^{-1} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} k &= 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}_e^2 \mu = 4\pi^2 \times (2.998 \times 10^8)^2 \times (2309 \times 100)^2 \times \frac{127}{128} \times \frac{10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \\ &= 311.7 \text{ N m}^{-1} \end{aligned}$$

$$(2) \quad D_0 = hc\tilde{\nu}_e \left(\frac{1}{4x} - \frac{1}{2} + \frac{x}{4} \right) = 6.478 \times 10^{-19} \text{ J}$$

(3) P支中波长最短的谱线的波数比基带小了2B

$$I = \mu r^2 = \frac{1 \times 127}{1 + 127} \times \frac{10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \times (1.61 \times 10^{-10})^2 = 4.271 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{8 \times \pi^2 \times 2.998 \times 10^8 \times 4.271 \times 10^{-47}} = 655 \text{ m}^{-1} = 6.55 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_1 - 2B = 2217 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \tilde{\nu}^{-1} = 4.51 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

5 杂化轨道理论的计算：等性和不等性，要求会计算杂化轨道表达式，会计算键之间的夹角或成分。比如课件中等性sp³杂化的例子。

例：已知NH₃中的N原子采用sp³杂化，参与成键的杂化轨道中s轨道占22.9%，请计算N-H键之间的夹角以及参与成键的杂化轨道的表达式。

解：可以直接由键角公式计算键角。三个N-H键相同，成分相同。

$$-\sqrt{\frac{\alpha_1 \alpha_2}{(1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2)}} = \cos \theta$$
$$\alpha_1 = \alpha_2 = 0.229 \quad \therefore \theta = 107.3^\circ$$

设氮原子处于原点，其中一个氮氢键在x轴上，另一个在xy平面上，则两根氮氢键可以写成：

$$\psi_1 = \sqrt{0.229}\phi_{2s} + \sqrt{0.771}\phi'_{2p} \quad \phi'_{2p} = \phi_{2px} \quad \text{在x轴不含} 2py, 2pz$$

$$\psi_2 = \sqrt{0.229}\phi_{2s} + \sqrt{0.771}\phi''_{2p} \quad \phi''_{2p} = a\phi_{2px} + b\phi_{2py} \quad \text{在xy平面不含} 2pz$$

由键角公式：

$$\int \phi'_{2p} \phi''_{2p} d\tau = \cos 107.3 \quad \int \phi''_{2p} \phi''_{2p} d\tau = \cos 0$$

以及 $2px$ ， $2py$ 互相正交并且归一，得：

$$a = \cos 107.3 = -0.2974 \quad b = \sqrt{1 - a^2} = 0.9548$$

$$\psi_3 = \sqrt{0.229}\phi_{2s} + \sqrt{0.771}\phi'''_{2p} \quad \phi'''_{2p} = c\phi_{2px} + d\phi_{2py} + e\phi_{2pz}$$

由键角公式以及 $2px$ ， $2py$ ， $2pz$ 正交归一得：

$$\int \phi'_{2p} \phi'''_{2p} d\tau = \cos 107.3 \quad \int \phi''_{2p} \phi'''_{2p} d\tau = \cos 107.3 \quad \int \phi'''_{2p} \phi'''_{2p} d\tau = \cos 0$$

$$c = \cos 107.3 = -0.2974 \quad ac + bd = \cos 107.3 \rightarrow d = -0.4041$$

$$e = \sqrt{1 - c^2 - d^2} = 0.8650$$

6 休克尔分子轨道理论的计算：久期行列式、能级、离域能（双键能量， $2p_z$ 电子能量）、波函数、 π 电荷密度、 π 键级、自由价、分子图。比如教材中的丁二烯和课件中环丙烯基正离子的例子（环烯烃的特殊性）。

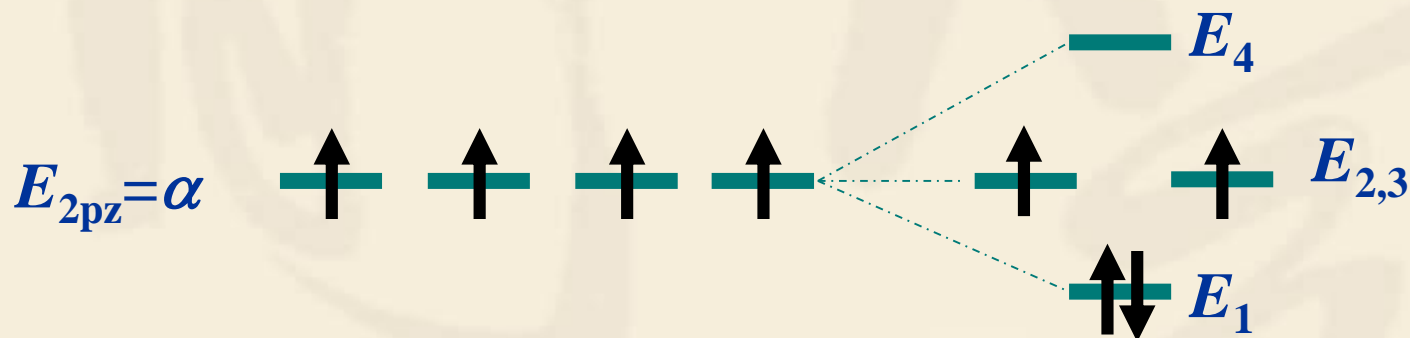
例：用HMO法求环丁二烯的共轭键的分子轨道能级以及离域能，求出占据轨道的表达式，并画分子图。

解：列出久期行列式并计算：

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^2(x^2 - 4) = 0$$

$$\chi_1 = -2 \rightarrow E_1 = \alpha + 2\beta \quad \chi_{2,3} = 0 \rightarrow E_{2,3} = \alpha \quad \chi_4 = 2 \rightarrow E_4 = \alpha - 2\beta$$

基态时，四个电子中两个电子在能量最低的轨道，能量次低
的两个轨道中各有一个电子。



$$E_{\text{总}} = 2E_1 + E_2 + E_3 = 4\alpha + 4\beta$$

不离域时，形成两个双键，而每个双键能量为 $2\alpha + 2\beta$

$$E_{\text{离域}} = E_{\text{总}} - 2E_{\text{双键}} = 0$$

将 χ_1 代入久期方程组得:

$$\begin{pmatrix} \chi & 1 & 0 & 1 \\ 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 \\ 1 & 0 & 1 & \chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \xrightarrow{\chi=-2} \begin{cases} 2c_1 = c_4 + c_2 \\ 2c_2 = c_1 + c_3 \\ 2c_3 = c_2 + c_4 \\ 2c_4 = c_3 + c_1 \end{cases} \longrightarrow c_1 = c_2 = c_3 = c_4$$

则由归一化条件: $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$, 得 $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = 1/2$

将 $\chi_{2,3}$ 代入久期方程组得:

$$\begin{pmatrix} \chi & 1 & 0 & 1 \\ 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 \\ 1 & 0 & 1 & \chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0 \xrightarrow{\chi=0} \begin{cases} c_1 + c_3 = 0 \\ c_2 + c_4 = 0 \end{cases}$$

只要满足 $c_1 = -c_3$ 及 $c_2 = -c_4$ 即可, 不妨取 $c_2=0$, 由归一化条件:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1 \quad \text{得} \quad c_1 = 1/\sqrt{2}, c_2 = 0, c_3 = -1/\sqrt{2}, c_4 = 0$$

二重根应该还有一组解，这组解除满足久期方程组外，还必须与前一组解正交，即

$$c_1 + c_3 = 0 \quad \longleftarrow \text{久期方程组}$$

$$c_2 + c_4 = 0$$

$$(c_1, c_2, c_3, c_4) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 0 \\ -1/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \quad \longleftarrow \text{正交条件}$$

由此得： $c_1=c_3=0$ ，再由归一化条件： $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$

$$c_1 = 0, c_2 = 1/\sqrt{2}, c_3 = 0, c_4 = -1/\sqrt{2}$$

注：二重根的第一组解可以有多种取法，比如也可以取 $c_1=c_2$ ，这与久期方程组并不矛盾。

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{2}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 + \frac{1}{2}\phi_4 \quad n_1 = 2$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3 \quad n_2 = 1$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_4 \quad n_3 = 1$$

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = 1$$

$$P_{12} = P_{23} = P_{34} = P_{41} = 1/2$$

$$F_1 = F_2 = F_3 = F_4 = 0.732$$

