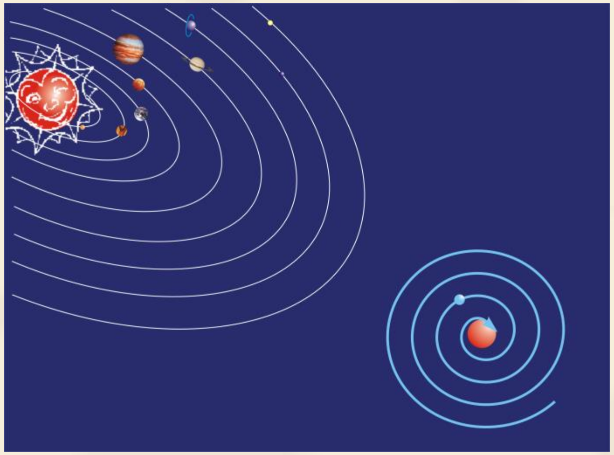
第二章 原子的结构和性质

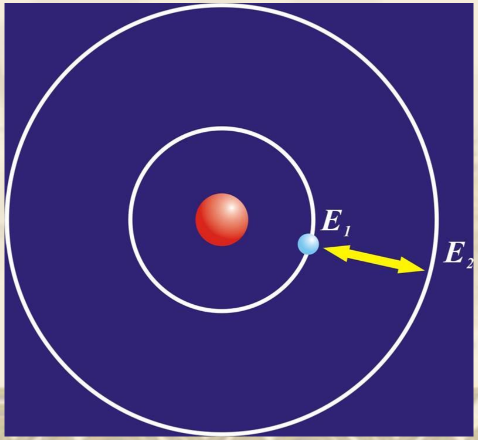
引 言

1897年Thomson发现电子　　“葡萄丁”模型

1909-1911年间Rutherford的α散射实验

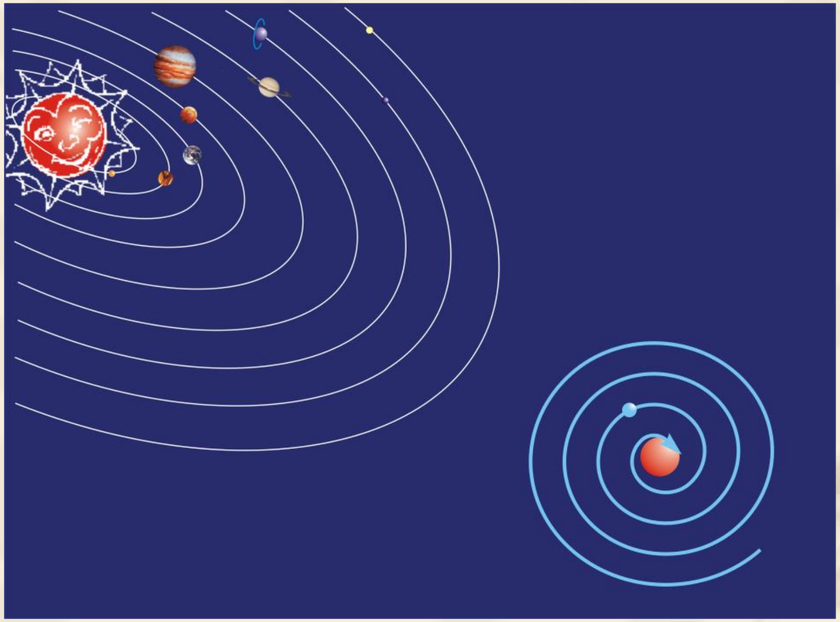


“行星绕日”模型



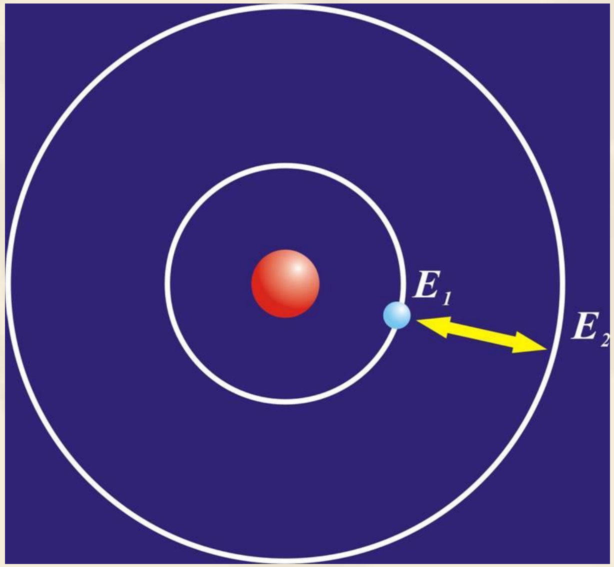
“玻尔”模型

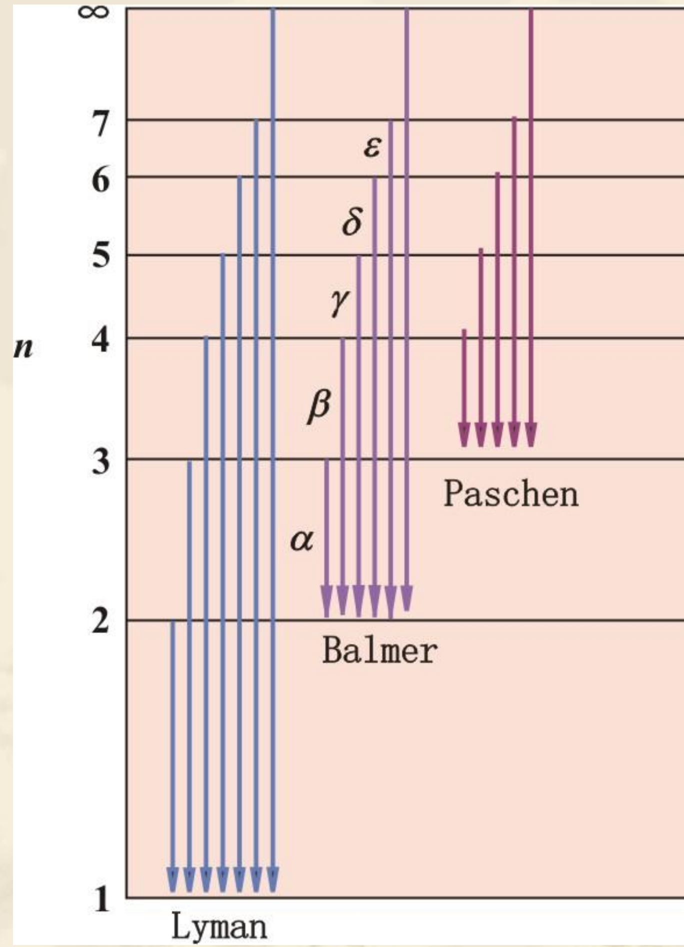
Rutherford的行星绕日模型的缺陷：带电粒子作加速运动时，会辐射能量，电子将逐渐失去动能，最后掉入原子核中，与原子稳定存在的事实不符。



旧量子论：玻尔原子结构理论

N. Bohr





氢原子的能级

存在定态，轨道角动量只能是$h/2\pi$的整数倍，当电子由低能量轨道跃迁至高能量轨道，必须吸收一个光子；反之由高返低，则放出一个光子。

了解一下！看看旧量子论中经典力学的影子！

基于经典力学和角动量量子化条件的推导：

1 向心力=静电吸引力： $$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

2 角动量量子化： $$mvr = n\hbar$$

将速度项v消去，得到轨道半径： $$r = \frac{4\pi\varepsilon_0 n^2\hbar^2}{me^2}$$

能量=动能+位能

动能： $$\frac{mv^2}{2}$$ 位能： $$-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

总能量： $$E = -\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2 n^2} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

2.1 单电子原子(类氢离子)的薛定谔方程及其解

2.1.1 单电子原子的薛定谔方程

总能量=原子核动能+电子动能+核与电子静电作用

$$\hat{H}=\frac{-\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right)+\frac{-\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right)$$

$$+\frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2}}$$

两体（原子核和电子）问题可以简化为一体问题

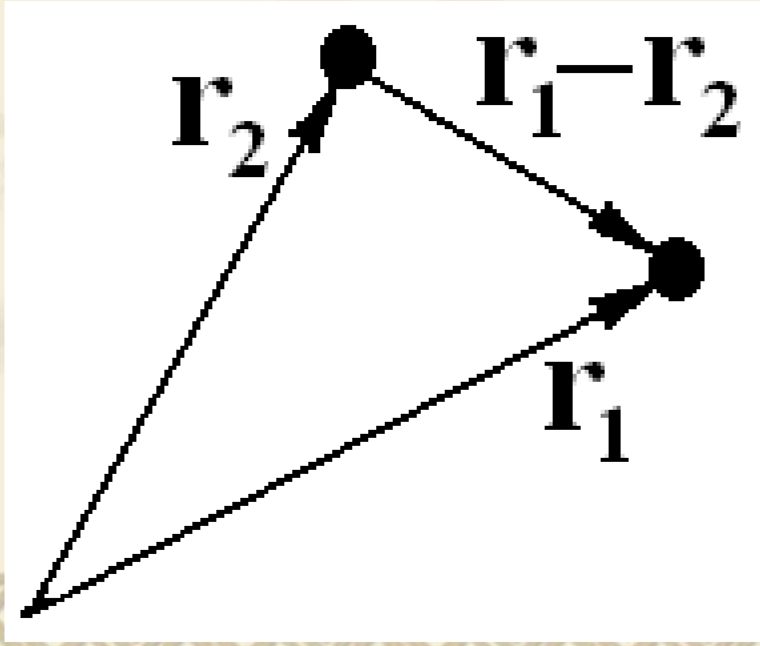
了解一下！

经典力学中，将两体问题化为一体问题

两体：指只含有两个质点的孤立系统，一个质点所受的力一定是由另一个质点施加的，且受力方向在两个质点的连线上，即：

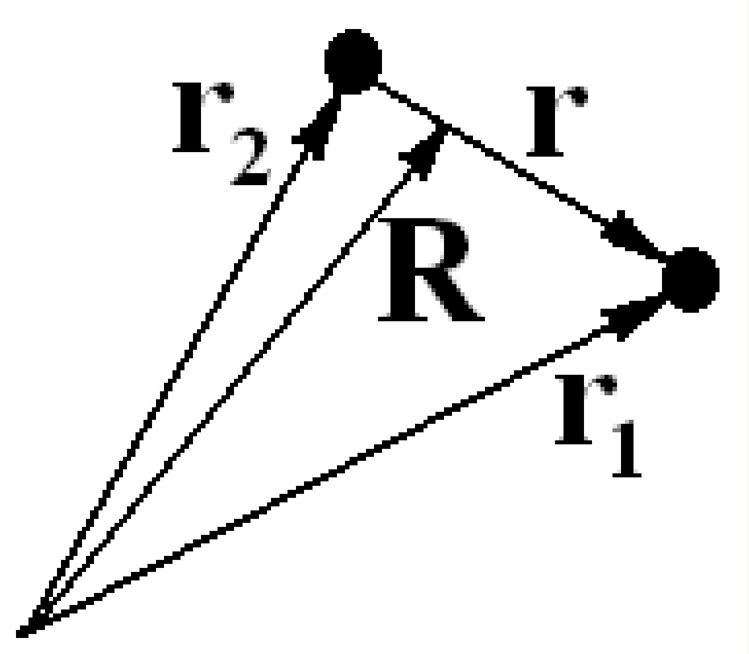
$$\mathbf{F}_{1\leftarrow 2} = -\mathbf{F}_{2\leftarrow 1} = f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\mathbf{e}$$

$$\mathbf{e} = \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$ 连线上单位向量



了解一下！

质心位置向量和相对位置向量为



$$\mathbf{R}=\frac{m_1\mathbf{r}_1+m_2\mathbf{r}_2}{m_1+m_2};\quad \mathbf{r}=\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2$$

由牛顿第二定律：

$$m_1\ddot{\mathbf{r}}_1=\mathbf{F}_{1\leftarrow 2}=f(\mathbf{r})\mathbf{e}$$

$$m_2\ddot{\mathbf{r}}_2=\mathbf{F}_{2\leftarrow 1}=-f(\mathbf{r})\mathbf{e}$$

分别对质心向量和相对位置向量关于时间求两次导数，并将牛顿第二定律代入以消去$\mathbf{r}_1$和$\mathbf{r}_2$得：

$$\ddot{\mathbf{R}}=\mathbf{0}\text{(质心匀速直线）}\qquad \frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\ddot{\mathbf{r}}=\mu\ddot{\mathbf{r}}=f(\mathbf{r})\mathbf{e}$$

了解一下！

$$\ddot{\mathbf{R}} = \mathbf{0}\text{(质心匀速直线）} \qquad \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\ddot{\mathbf{r}} = \mu\ddot{\mathbf{r}} = f(\mathbf{r})\mathbf{e}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\text{称为约化质量}$$

上述方程表明两体问题可以简化为两种运动的复合：

1 质心不受力，作匀速直线运动或静止。

2 质量为约化质量的假想体作加速运动，其所受的力就是原来的两个质点之间的作用力，运动时的位移就是原来两个质点之间相对位移。动能、动量等物理量都是指假想体所具有的。总动能为质心动能加上假想体动能，其他物理量类似。

量子力学中，与经典力学类似方法

质心位置向量和相对位置向量为

$$\mathbf{R}=\frac{m_1\mathbf{r_1}+m_2\mathbf{r_2}}{m_1+m_2}=(X,Y,Z);\quad \mathbf{r}=\mathbf{r_1}-\mathbf{r_2}=(x,y,z)$$

用计算偏微分的链式法则，将关于x_1, x_2等的偏微分化为关于X, x等的偏微分：

$$\frac{1}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right)+\frac{1}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right)$$

$$=\frac{1}{2(M+m)}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)+\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

采用新自变量后的哈密顿算符为：

只与XYZ有关

$$\hat{H}=\frac{-\hbar^2}{2(M+m)}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)$$

只与xyz有关

$$+\frac{-\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+\frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

这样的薛定谔方程可以用分离变量法化为两个方程：

令：$\Psi(X,Y,Z,x,y,z)=F(X,Y,Z)\psi(x,y,z)$

$$\frac{-\hbar^2}{2(M+m)}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)F=E_{自由运动}F$$

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi+\frac{-Ze^2\psi}{4\pi\varepsilon_0\sqrt{x^2+y^2+z^2}}=E\psi$$

量子力学中，两体问题化为一体问题的结果与经典力学中的类似，运动也分为两部分：

1 自由部分指质心不受力（即自由）。这个方程的解就是平面波，也就是最简单的波——简谐行波。显然这部分运动的规律是简单清楚的，一般不考虑。

2 相对部分指电子和原子核之间的相对运动。这部分就是我们要关注的。

3 氢原子核与电子的约化质量几乎等于电子质量，因此电子和核之间的相对运动可近似看作核静止而电子绕核运动，波函数描述电子运动。

$$\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} = 0.9994 m_e$$

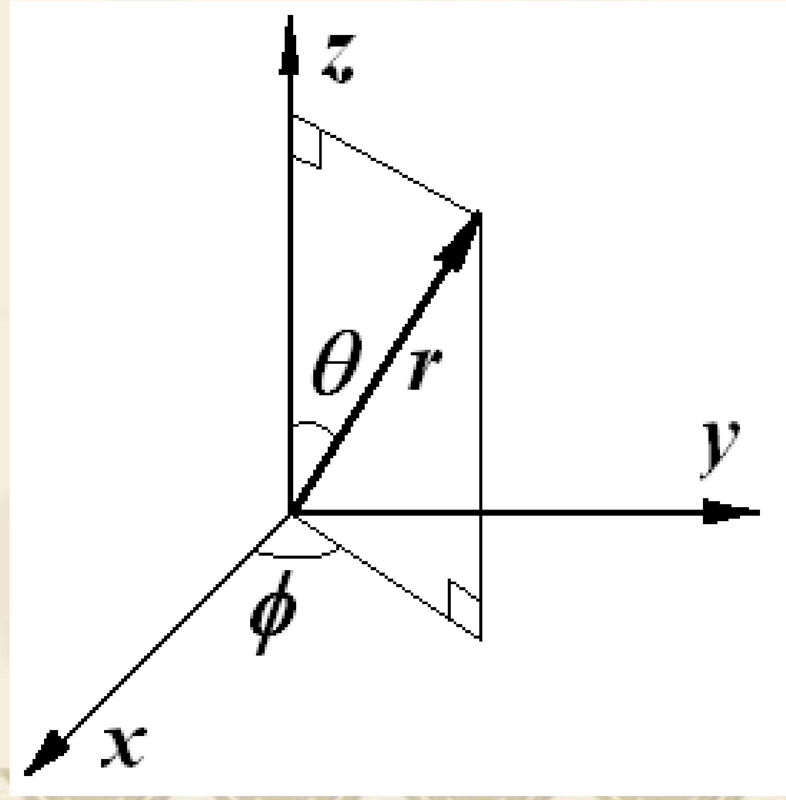
球坐标系复习：

$$\begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta = \arccos \dfrac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ \phi = \arctan(y / x) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$

$$r \in [0, +\infty)$$

$$\theta \in [0, \pi]$$

$$\phi \in [0, 2\pi]$$



导数计算：

$$\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{x}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} = \sin\theta\cos\phi$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial \arccos(z/\sqrt{x^2+y^2+z^2})}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{\cos\theta\sin\theta\cos\phi}{r}$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial \arctan(y/x)}{\partial x}\right)_{y,z} = -\frac{\sin\phi}{r\sin\theta}$$

$$f(x,y,z)=f(r,\theta,\phi)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi}=\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_{\theta,\phi}+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}\left(\frac{\partial y}{\partial r}\right)_{\theta,\phi}+\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}\left(\frac{\partial z}{\partial r}\right)_{\theta,\phi}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}=\left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi}\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z}+\left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi}\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z}+\left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta}\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z}$$

两套坐标系下的导数转换时，必须区分清楚两套独立变量！由第2式得：

$$\frac{\partial f}{\partial x}=\sin\theta\cos\phi\frac{\partial f}{\partial r}+\frac{\cos\theta\sin\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial f}{\partial \theta}-\frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial f}{\partial \phi}$$

令 $g=\dfrac{\partial f}{\partial x}$，则：

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}=\frac{\partial g}{\partial x}=\sin\theta\cos\phi\frac{\partial g}{\partial r}+\frac{\cos\theta\sin\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial g}{\partial \theta}-\frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial g}{\partial \phi}$$

按照上面的方法经过冗长的推导：

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

$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial f}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2}$$

$$= \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + \frac{\cot\theta}{r^2}\frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2}$$

用正交曲线坐标理论，有简单方法推导上式。

积分计算：

体积微元：直角：$\mathrm{d}\tau=\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$；球：$\mathrm{d}\tau=r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$

积分表达式：$f(x,y,z)\sim f(r,\theta,\phi)$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}y\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}z\cdot f(x,y,z)=\int_0^{+\infty}\mathrm{d}r\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\cdot r^2\sin\theta\cdot f(r,\theta,\phi)$$

物理量平均值的计算：

某物理量A，归一化波函数记为 $\psi(r,\theta,\phi)$

$$\left\langle\hat{A}\right\rangle=\int\mathrm{d}\tau\cdot\psi^*\hat{A}\psi$$

$$=\int_0^{+\infty}\mathrm{d}r\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\cdot r^2\sin\theta\cdot\psi^*(r,\theta,\phi)\left[\hat{A}\psi(r,\theta,\phi)\right]$$

例：氢原子的归一化波函数为 $\psi = \dfrac{r\sin\theta\cos\phi}{4\sqrt{2\pi a_0^5}}\exp\left(\dfrac{-r}{2a_0}\right)$

请计算电子离核的平均距离$\langle r\rangle$。

解： $$\langle \hat{r}\rangle = \int \mathrm{d}\tau\cdot\psi^*\hat{r}\psi = \int_0^{+\infty}\mathrm{d}r\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\cdot r^2\sin\theta\cdot\psi^* r\psi$$

$$= \int_0^{+\infty}\mathrm{d}r\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\cdot r^2\sin\theta\cdot\frac{r^3\sin^2\theta\cos^2\phi}{32\pi a_0^5}\exp(-r/a_0)$$

$$= \frac{1}{32\pi a_0^5}\int_0^{+\infty} r^5\exp(-r/a_0)\mathrm{d}r\cdot\int_0^{\pi}\sin^3\theta\mathrm{d}\theta\cdot\int_0^{2\pi}\cos^2\phi\mathrm{d}\phi$$

$$= 5a_0$$

电子与核相对运动部分的薛定谔方程

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi+\frac{-Ze^2\psi}{4\pi\varepsilon_0\sqrt{x^2+y^2+z^2}}=E\psi \xrightarrow{\text{球坐标}}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\underline{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}}\right]-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi=E\psi$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{\hat{M}^2\psi}{2\mu r^2}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi=E\psi$$

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

只与角度部分有关，它其实就是角动量平方算符。

由经典力学与量子力学对应关系，角动量算符为：

$$\hat{\mathbf{M}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x} & \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial y} & \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} = \mathbf{i}\hat{M}_x + \mathbf{j}\hat{M}_y + \mathbf{k}\hat{M}_z$$

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

用球坐标：

$$\hat{M}_x = \mathrm{i}\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi} \right)$$

$$\hat{M}_y = \mathrm{i}\hbar\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi} \right)$$

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

角动量平方算符：

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

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

2.1.2 变数分离法

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{\hat{M}^2\psi}{2\mu r^2}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi=E\psi \quad \hat{M}^2\text{只与角度有关}$$

令 $\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 将其代入上述方程，

方程两边再同时除以 $\dfrac{R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)}{2\mu r^2}$ ，移项后得：

$$\frac{\hbar^2}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}+\frac{\mu Ze^2 r}{2\pi\varepsilon_0}+2\mu r^2E=\frac{\hat{M}^2\Theta(\theta)\Phi(\phi)}{\Theta(\theta)\Phi(\phi)}$$

方程左边只与r有关，而右边只与角度有关，所以方程两边必须都为常数，记这个常数为$\beta\hbar^2$。

先看角度部分：

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

方程两边再同时除以 $\hbar^2\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 再乘以 $\sin^2\theta$

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}+\beta\sin^2\theta = 0$$

上述方程中各项可以分为两类，一类只和θ有关，另一类只和ϕ有关，则每一类都只能为常数，记这个常数为m^2：

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\beta\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2} = m^2$$

最后得到三个变量已经分离的方程

角度部分为：

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = -m^2 \Phi$$

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

径向部分为：

$$\frac{\hbar^2}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} + \frac{\mu Z e^2 r}{2\pi\varepsilon_0} + 2\mu r^2 E = \beta\hbar^2$$

关于上述方程的详细求解，可以参考：

徐光宪，黎乐民，《量子化学》上册，科学出版社

2.1.3 Φ方程的解

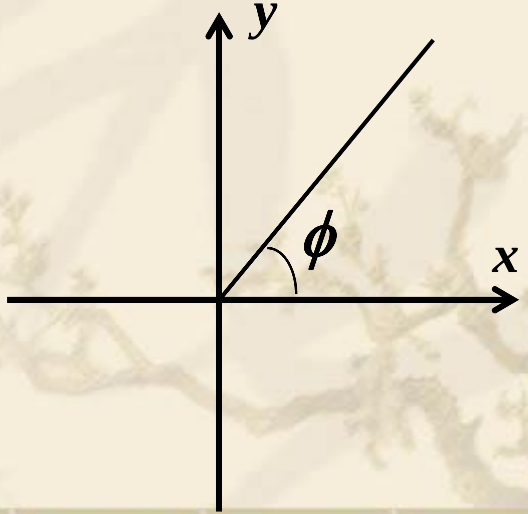
$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2} = -m^2\Phi \Rightarrow \Phi = A\exp(\mathrm{i}m\phi) + B\exp(-\mathrm{i}m\phi)$$

方程有两个线性独立解，通解为它们的叠加。由于其他原因（后详），我们取解为：

$$\Phi = A\exp(\mathrm{i}m\phi)$$

边界条件的确定：

角度ϕ定义在一个圆周上，ϕ和$\phi+2\pi$是同一点，由波函数是单值的，边界条件取为：



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

方程的解：$\Phi(\phi) = A\exp(\mathrm{i}m\phi)$。

边界条件：$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$。

将解代入边界条件得： $\exp(\mathrm{i}m2\pi) = 1$，则

m=0, ±1, ±2, …, m称为磁量子数。

由归一化条件： $\int_0^{2\pi} |\Phi(\phi)|^2 \mathrm{d}\phi = 1 \rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

完整的解为：

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\mathrm{i}m\phi); \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

Φ方程有两个线性独立解，通解为它们的叠加。我们为什么取解为 $A\exp(\mathrm{i}m\phi)$，而不是通解？

答：将Φ方程变成另一种写法：

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}=-m^2\Phi \xrightarrow{\text{两边同乘以}(-\hbar^2)} -\hbar^2\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}=(m\hbar)^2\Phi$$

考虑到 $\hat{M}_z=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial\phi}$，上式可写为 $\hat{M}_z^2\Phi=(m\hbar)^2\Phi$。

所以Φ方程实际上是角动量z轴分量的平方的本征方程，求出的本征函数具有确定的M_z^2，但是M_z有正负之分，通解没有体现出来，我们取的解不仅是 $\hat{M}_z^2$ 的本征态，还是 $\hat{M}_z$的本征态，具有确定的M_z。

当m不等于零时，Φ方程的解是复数形式，有时，为方便将复数解线性组合以得到实数解：

$$\Phi_m(\phi) = \frac{\exp(\mathrm{i}m\phi)}{\sqrt{2\pi}}; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

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

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

$\Phi_m(\phi)$是$\hat{M}_z$的本征态，具有确定的角动量z轴分量，但是它们的线性组合就不是$\hat{M}_z$的本征态，所以其角动量z轴分量也不具备确定值。

例：$$\Phi_{\pm1}^{\cos}(\phi)=\frac{\Phi_1(\phi)+\Phi_{-1}(\phi)}{\sqrt{2}}=\frac{\cos(\phi)}{\sqrt{\pi}}$$

根据假设II和假设III的推论，对这个态测量M_z，我们有50%的机会得到$\hbar$，50%的机会得到$-\hbar$，如果测量时得到$\hbar$，那么测量完成后，体系的状态就变为Φ_1，如果测量时得到$-\hbar$，那么测量完成后，体系的状态就变为Φ_{-1}。

Θ方程的解

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

求解这个方程，得：

$$\beta=(k+|m|)(k+|m|+1);\quad k=0,1,2,\cdots$$

令$l=k+|m|$，则$l=0,1,2,\ldots$，显然$|m|\le l$，l称为角量子数

R方程的解

$$\frac{\hbar^2}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}+\frac{\mu Ze^2r}{2\pi\varepsilon_0}+2\mu r^2E=\beta\hbar^2$$

求解这个方程，得：

$$E_n=\frac{-\mu e^4Z^2}{8\varepsilon_0^2h^2n^2}=-13.6\frac{Z^2}{n^2}(\mathrm{eV})\qquad n\text{称为主量子数}$$

2.1.4 单电子原子的波函数

$$\hat{H}_{\text{类氢离子}}\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=E_n\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$$

用分离变量法解得能量本征态波函数：

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=\underbrace{(-1)^{(m+|m|)/2}}_{\text{惯例}}R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

其中的角度部分满足：

$$\hat{M}^2\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)=l(l+1)\hbar^2\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

$$\hat{M}_z\Phi_m(\phi)=m\hbar\Phi_m(\phi)$$

综合起来，即：

$$\hat{H}\psi_{nlm}=E_n\psi_{nlm};\ \hat{M}^2\psi_{nlm}=l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm};\ \hat{M}_z\psi_{nlm}=m\hbar\psi_{nlm}$$

ψ_{nlm}是能量、角动量平方和角动量z轴分量这三个物理量共同的本征函数，三者可以同时准确测定。

$$\hat{H}_{类氢离子}\psi_{nlm} = E_n\psi_{nlm}$$

$$\hat{M}^2\psi_{nlm} = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm}; \qquad \hat{M}_z\psi_{nlm} = m\hbar\psi_{nlm}$$

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = \underbrace{(-1)^{(m+|m|)/2}}_{惯例} R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

能量本征值： $E_n = \dfrac{-\mu e^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$

角动量平方： $l(l+1)\hbar^2$；**角动量z轴分量：** $m\hbar$

n, l, m**是解方程得到的量子数，取值范围是：**

$n = 1, 2, \ldots;\quad l = 0, 1, \ldots, n-1;\quad m = 0, \pm1, \ldots, \pm l$

波函数的角度部分是M^2和M_z的共同归一化本征函数，称为球谐函数：

$$Y_{lm}(\theta,\phi)=\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

l=0是s轨道，m =0： $\mathrm{s}=Y_{0,0}(\theta,\phi)=1/\sqrt{4\pi}$

l=1是p轨道，有三个，分别对应m =0, ±1：

$$\mathrm{p}_0=Y_{1,0}(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

实函数

$$\left.\begin{aligned}\mathrm{p}_1&=-Y_{1,1}(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi}\\ \mathrm{p}_{-1}&=Y_{1,-1}(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\cdot\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi}\end{aligned}\right\}\text{复函数}$$

l=2是**d**轨道，有五个，分别对应*m* =0, ±1, ±2：

$$d_0 = Y_{2,0}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$$

实函数

$$d_1 = -Y_{2,1}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{i\phi}$$

$$d_{-1} = Y_{2,-1}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi}$$

$$d_2 = Y_{2,2}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{i2\phi}$$

$$d_{-2} = Y_{2,-2}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{-i2\phi}$$

复函数

m=0时，轨道波函数的角度部分是实函数，直接用。

$$\mathrm{s} = Y_{0,0}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$\mathrm{p}_z = \mathrm{p}_0 = Y_{1,0}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\frac{z}{r}$$

$$\mathrm{d}_{z^2} = \mathrm{d}_0 = Y_{2,0}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(\frac{3z^2}{r^2} - 1\right)$$

$m \neq 0$时，轨道波函数的角度部分是复数形式，在原子光谱分析等场合，需要分析角动量，必须使用复数形式的波函数，因它是M^2和M_z的本征态；但是在许多定性分析场合，使用复数不方便，常将复数形式波函数重新组合成实函数形式的波函数。

$$\mathrm{p}_{\pm 1} = \mp Y_{1,1}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot \mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\phi}$$

$$\mathrm{p}_x = \frac{\mathrm{p}_1 + \mathrm{p}_{-1}}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cdot \cos\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$$

$$\mathrm{p}_y = \frac{\mathrm{p}_1 - \mathrm{p}_{-1}}{\mathrm{i}\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cdot \sin\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$$

$$\mathrm{d}_{\pm 1} = \mp Y_{2,\pm 1}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta \mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\phi}$$

$$\mathrm{d}_{xz} = \frac{\mathrm{d}_1 + \mathrm{d}_{-1}}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{xz}{r^2}$$

$$\mathrm{d}_{yz} = \frac{\mathrm{d}_1 - \mathrm{d}_{-1}}{\mathrm{i}\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{yz}{r^2}$$

$$d_{\pm 2} = Y_{2,\pm 2}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm i2\phi}$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{d_2 + d_{-2}}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cos(2\phi)$$

$$= \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta(\cos^2\phi - \sin^2\phi) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\frac{x^2-y^2}{r^2}$$

$$d_{xy} = \frac{d_2 - d_{-2}}{i\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\sin(2\phi)$$

$$= \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin^2\theta\sin\phi\cos\phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{xy}{r^2}$$

完整的轨道波函数：复函数和实函数

例如，*n*p轨道。

$$\left.\begin{aligned}\psi_{n,1,-1} &= R_{n,1}(r)\mathrm{p}_{-1} = R_{n,1}(r)\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\cdot \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi} \\ \psi_{n,1,1} &= R_{n,1}(r)\mathrm{p}_{1} = R_{n,1}(r)\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi}\end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

E, M^2, M_z都有确定值

$$\left.\begin{aligned}\psi_{npx} &= R_{n,1}\frac{\mathrm{p}_1+\mathrm{p}_{-1}}{\sqrt{2}} = R_{n,1}\mathrm{p}_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{R_{n,1}(r)}{r}x \\ \psi_{npy} &= R_{n,1}\frac{\mathrm{p}_1-\mathrm{p}_{-1}}{\mathrm{i}\sqrt{2}} = R_{n,1}\mathrm{p}_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{R_{n,1}(r)}{r}y\end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

E, M^2有确定值，M_z无确定值

n	l	m	氢原子和类氢离子的波函数 $\rho = 2Zr/(na_0)$
1	0	0	$\psi_{1s} = (1/\sqrt{\pi})(Z/a_0)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	0	0	$\psi_{2s} = (1/4\sqrt{2\pi})(Z/a_0)^{3/2}(2-\rho)e^{-\rho/2}$
	1	0	$\psi_{2p_z} = (1/4\sqrt{2\pi})(Z/a_0)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}\cos\theta$
		±1	$\psi_{2p_x} = (1/4\sqrt{2\pi})(Z/a_0)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}\sin\theta\cos\phi$
			$\psi_{2p_y} = (1/4\sqrt{2\pi})(Z/a_0)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}\sin\theta\sin\phi$
3	0	0	$\psi_{3s} = (1/18\sqrt{3\pi})(Z/a_0)^{3/2}(6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
	1	0	$\psi_{3p_z} = (1/18\sqrt{2\pi})(Z/a_0)^{3/2}(4\rho-\rho^2)e^{-\rho/2}\cos\theta$
		±1	$\psi_{3p_x} = (1/18\sqrt{2\pi})(Z/a_0)^{3/2}(4\rho-\rho^2)e^{-\rho/2}\sin\theta\cos\phi$
			$\psi_{3p_y} = (1/18\sqrt{2\pi})(Z/a_0)^{3/2}(4\rho-\rho^2)e^{-\rho/2}\sin\theta\sin\phi$
	2	0	$\psi_{3d_{z^2}} = (1/36\sqrt{6\pi})(Z/a_0)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}(3\cos^2\theta-1)$
		±1	$\psi_{3d_{xz}} = (1/36\sqrt{2\pi})(Z/a_0)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}\sin 2\theta\cos\phi$
			$\psi_{3d_{yz}} = (1/36\sqrt{2\pi})(Z/a_0)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}\sin 2\theta\sin\phi$
		±2	$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = (1/36\sqrt{2\pi})(Z/a_0)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}\sin^2\theta\cos 2\phi$
			$\psi_{3d_{xy}} = (1/36\sqrt{2\pi})(Z/a_0)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}\sin^2\theta\sin 2\phi$