

结构化学笔记I

Du Jiajie

结构化学笔记I

量子力学基础

光电效应和光子

波粒二象性

不确定性原理

量子力学公设

Dirac记号

Schrödinger方程

定态Schrödinger方程

势箱中的粒子

一维势箱

三维势箱

算符

对易子

常见的算符

单电子原子的Schrödinger方程

Φ 方程

Θ 方程

R 方程

量子数

主量子数 n

角量子数 l

磁量子数 m

自旋量子数 s

自旋磁量子数 m_s

总量子数 j

总磁量子数 m_j

径向分布函数 $D(r)$

多电子原子的Schrödinger方程

中心力场模型

自洽场法（Hartree-Fock方法）

单电子原子

基态电子排布

相对论效应对元素性质的影响

原子光谱（重要!）

光谱项的求取

单电子体系

多电子体系

非等价电子组态

等价电子组态

光谱项能量高低的判断

跃迁选律

H_2^+ 分子Schrödinger方程的求解

Coulomb积分（ α 积分）

交换积分（ β 积分）

重叠积分（ S 积分）

共价键的本质

化学键的特点

σ 轨道

π 轨道

δ 轨道

量子力学基础

光电效应和光子

Einstein光电效应方程

$$E_k = h\nu - A$$

其中 E_k 为光电子最大初动能， A 为金属材料的逸出功。

光电效应的实验规律：

- 增加电压，光电流增加直至饱和；
- 电流饱和值正比于光强；
- 遏止电压只与光的频率有关；
- 只有光的频率高于截止频率 $\nu_0 = A/h$ 才会发生光电效应；
- 光电效应瞬间发生；
- 遏止电压 $eU_s = \frac{1}{2}mv_m^2$

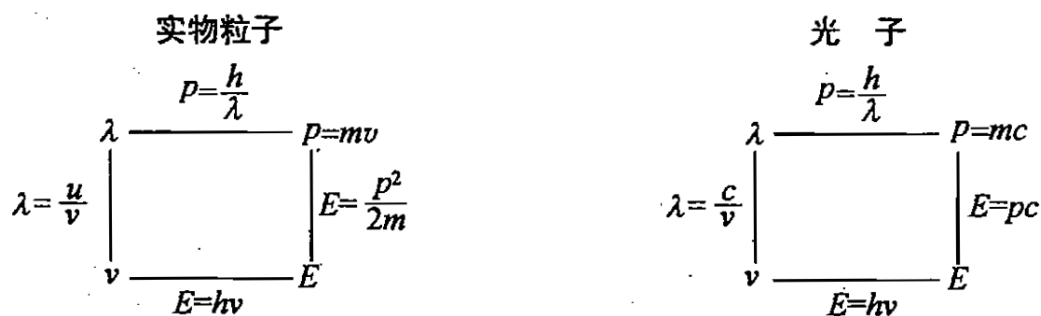
波粒二象性

实物粒子存在波粒二象性，即

$$E = h\nu$$

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

实物粒子和光子的区别



实物粒子群速度 v 是相速度 u 的两倍，而光子群速度等于相速度，均为 c 。（注意：**计算波长需要使用相速度，计算动量需要使用群速度！**）

对于实物粒子 $p = h/\lambda, \lambda = u/\nu$ ，于是

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

$$E = \frac{p^2}{2m} \implies p = \frac{p^2}{2mu} = \frac{pv}{2u} \implies v = 2u$$

不确定性原理

位置-动量不确定性

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

能量-时间不确定性

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

如果是对易算符对应的物理量 A, B ，那么有

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

即对易算符的物理量可以同时测准。

由Schwarz不等式可以得出下列关系

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \int \psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \psi d\tau$$

上述两种不确定性关系均可由此式导出。

Example: 原子光谱为何谱线有宽度？

根据不确定性原理, $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$, 又 $\Delta E = h\Delta\nu = hc\Delta\tilde{\nu}$, 于是有 $\Delta\tilde{\nu} \geq \frac{1}{4\pi c\Delta t}$, 故谱线宽度不为0。

量子力学公设

1. 微观体系的状态由波函数 $\Psi(q, t)$ 描述, 波函数为品优函数。

品优函数: 单值、连续、平方可积。

波函数满足Schrödinger方程, 其**对坐标的一阶导数连续**; 波函数平方可积, 因而其在空间绝对值的平方为有限值。

2. 微观体系的每个可测物理量对应线性Hermite算符。

使用线性算符, 是因为力学量一般具有加和性。

对任意品优函数 ψ_i 与常数 c_i , 对于**线性**算符 \hat{A} , 满足

$$\hat{A} \sum_{i=0}^n c_i \psi_i = \sum_{i=0}^n c_i \hat{A} \psi_i$$

对于具有**Hermite性**的算符 \hat{A} 与品优函数 ψ , 满足

$$\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int \psi (\hat{A} \psi)^* d\tau$$

对于两个不同的品优函数 ψ_i, ψ_j , \hat{A} 为Hermite算符, 于是有

$$\int \psi_i^* \hat{A} \psi_j d\tau = \int \psi_j (\hat{A} \psi_i)^* d\tau$$

物理量 A 的**平均值**为

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

若波函数是归一化的, 则

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

Hermite算符的物理量的平均值与本征值一定为实数（使用Hermite算符的原因）。

3. 若物理量A的算符 \hat{A} 作用与某一状态函数 ψ 后等于某一常数乘以 ψ ，即

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

那么物理量A具有确定的值 a ，即为算符 \hat{A} 的本征值， ψ 为算符 \hat{A} 的本征函数。

Hermite算符的本征值一定为实数，对于Hermite算符 \hat{A}

$$\begin{aligned}(\hat{A}\psi)^* &= \hat{A}^*\psi^* = a^*\psi^* \\ \int \psi^*(\hat{A}\psi)d\tau &= a \int \psi^*\psi d\tau \\ \int \psi(\hat{A}\psi)^*d\tau &= a^* \int \psi^*\psi d\tau\end{aligned}$$

根据Hermite算符的性质， $\int \psi^*\hat{A}\psi d\tau = \int \psi(\hat{A}\psi)^*d\tau$ ，于是

$$a \int \psi^*\psi d\tau = a^* \int \psi^*\psi d\tau$$

又积分不为零，于是得到 $a^* = a$ ，即 a 为实数。

对于不同的特征值 $a_i, a_j (a_i \neq a_j)$ ，对应的本征函数 ψ_i, ψ_j 满足正交性

$$\int \psi_i^*\psi_j d\tau = 0$$

因为有（注意之前已经证明Hermite算符 $a_i^* = a_i$ ）

$$\begin{aligned}(\hat{A}\psi_i)^* &= a_i^*\psi_i^* = a_i\psi_i^* \\ \int \psi_i^*\hat{A}\psi_j d\tau &= \int \psi_j(\hat{A}\psi_i)^*d\tau\end{aligned}$$

对于上式

$$LHS = a_j \int \psi_i^*\psi_j d\tau \quad RHS = a_i \int \psi_i^*\psi_j d\tau$$

移项

$$(a_j - a_i) \int \psi_i^*\psi_j d\tau = 0$$

又 $a_j - a_i \neq 0$ ，于是正交性得证

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0$$

4. 若 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 为微观体系得可能状态，那么其线性组合 ψ 也是该体系的可能状态

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i$$

如果 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 为算符 \hat{A} 的本征态，且本征值分别为 a_i ，且 ψ 已归一化，那么物理量 A 的平均值为

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int (\sum_i c_i^* \psi_i^*) \hat{A} (\sum_i c_i \psi_i) d\tau \\ &= \sum_i |c_i|^2 a_i \end{aligned}$$

如果 ψ 不是本征态，可以使用积分计算其平均值。

5. Pauli原理：两个自旋相同的电子不能占据同一条轨道。

对自旋量子数为半整数的多粒子体系，它的完全波函数中交换任意两个粒子的全部坐标时，其完全波函数必须是反对称的。对自旋量子数为整数的多粒子体系，它的完全波函数中交换任意两个粒子的全部坐标时，其完全波函数必须是对称的。

全部坐标包括空间坐标和自旋坐标，完全波函数为轨道波函数和自旋波函数的乘积。

Dirac记号

Dirac标记定义如下(\langle 称为bra, \rangle 称为ket)

$$\int f_m^* \hat{A} f_n d\tau = \langle f_m | \hat{A} | f_n \rangle$$

如果函数不会混淆，可以用下标代替，即

$$\int f_m^* \hat{A} f_n d\tau = \langle m | \hat{A} | n \rangle = A_{mn}$$

对于两个函数间的乘积有

$$\int f_m^* f_n d\tau = \langle f_m | f_n \rangle = (f_m, f_n) = \langle m | n \rangle$$

又函数积分的共轭等于函数共轭的积分，即 $(\int f_m^* f_n d\tau)^* = \int f_n^* f_m d\tau$ ，于是有

$$\langle m | n \rangle^* = \langle n | m \rangle$$

考虑到bra部分会取共轭，ket部分不取共轭，对于线性算符 \hat{A} 有以下等式成立

$$\begin{aligned}\langle c f_m | \hat{A} | f_n \rangle &= c^* \langle f_m | \hat{A} | f_n \rangle \\ \langle f_m | \hat{A} | c f_n \rangle &= c \langle f_m | \hat{A} | f_n \rangle\end{aligned}$$

对于Hermite算符，满足

$$\int \psi_m^* \hat{A} \psi_n d\tau = \int \psi_n (\hat{A} \psi_m)^* d\tau = \left(\int \psi_n^* \hat{A} \psi_m d\tau \right)^*$$

用Dirac符号表记为

$$\langle \psi_m | \hat{A} | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle^* \quad \text{或} \quad \langle m | \hat{A} | n \rangle = \langle n | \hat{A} | m \rangle^*$$

或者

$$A_{mn} = A_{nm}^*$$

对于两个Hermite算符 \hat{A}, \hat{B} ，有

$$\begin{aligned}\langle \psi_m | \hat{A} \hat{B} | \psi_n \rangle &= \left\langle \psi_m \left| \hat{A} \right| \hat{B} \psi_n \right\rangle = \left\langle \hat{B} \psi_n \left| \hat{A} \right| \psi_m \right\rangle^* = \left\langle \hat{B} \psi_n \left| \hat{A} \psi_m \right\rangle^* \\ &= \left\langle \hat{A} \psi_m \left| \hat{B} \psi_n \right\rangle\end{aligned}$$

即

$$\langle \psi_m | \hat{A} \hat{B} | \psi_n \rangle = \left\langle \hat{A} \psi_m \left| \hat{B} \psi_n \right\rangle$$

Schrödinger方程

波函数可以表示为 $\Psi(x, t) = \Psi_0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \omega t\right)$ ，以复变函数表示，为

$$\Psi(x, t) = \Psi_0 e^{i(kx - \omega t)}$$

根据de Broglie假设，有

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \hbar k$$

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

于是波函数可以表示为

$$\Psi(x, t) = \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x)}$$

对于三维空间运动的粒子，波函数为

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p} \cdot \vec{r})}$$

$\Psi(\vec{r}, t)$ 没有直接的物理意义，但其模的平方表示粒子在空间出现的概率密度

$$\rho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \Psi(\vec{r}, t)\Psi^*(\vec{r}, t)$$

在体积元 dV 发现粒子的概率

$$dw = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV$$

将波函数对时间 t 求导，得到

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi(x, t) \quad \text{于是} \quad i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = E \Psi(x, t)$$

故定义**能量算符**（算符本征值为能量）

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

将波函数对位置 x 求导，得到

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p \Psi(x, t) \quad \text{于是} \quad -i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x} = p \Psi(x, t)$$

故定义**动量算符**（算符本征值为动量）

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

对于三维运动，动量算符为

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla$$

于是**动能算符**

$$\hat{E}_k = \frac{\hat{p} \cdot \hat{p}}{2m} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

对位置 x 再次求导，有

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \Psi(x, t)$$

对于自由粒子，没有势能，能量 $E = \frac{p_x^2}{2m}$ ，于是得到**自由粒子的Schrödinger方程**

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

对于在势场 $U(x, t)$ 的粒子，其Schrödinger方程为

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

定义**Hamilton算符**为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x, t)$$

于是Schrödinger方程为

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

对于三维势场 $U(\vec{r}, t)$ ，Hamilton算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}, t)$$

定态Schrödinger方程

若势能函数 U 与时间无关，则为定态问题。此时用分离变量法求解Schrödinger方程。

$$\Psi(x, t) = \psi(x) T(t)$$

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

于是有

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x) \psi(x) \right] T(t) = i\hbar \frac{\partial T(t)}{\partial t} \cdot \psi(x)$$

即

$$i\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = \frac{1}{\psi(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x) \psi(x) \right]$$

等式右边与 t 无关，可视为一个常数 E （类似于能量），于是有

$$i\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = E$$

方程的解为（ T_0 为一个常数）

$$T(t) = T_0 e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

同时也有方程

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

为定态Schrödinger方程，也即

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

定态Schrödinger方程一般用于基态的计算，含时Schrödinger方程一般用于激发态的计算。

势箱中的粒子

一维势箱

一维势箱的势能函数为 $V(x) = \begin{cases} 0 & , 0 \leq x \leq a \\ \infty & , \text{else} \end{cases}$

根据定态Schrödinger方程，在势阱内

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_1(x)}{dx^2} = E \psi_1(x)$$

可得

$$\psi_1(x) = C \sin(kx + \delta) \quad \text{其中} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

在势阱外

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_2(x)}{dx^2} + \infty \cdot \psi_2(x) = E \psi_2(x)$$

又 $\psi_2(x)$ 有界，故 $\psi_2(x) = 0$ 。

又有边界条件

$$\begin{cases} \psi_1(0) = \psi_2(0) = 0 \\ \psi_1(a) = \psi_2(a) = 0 \end{cases}$$

得到

$$\sin \delta = 0, \sin (ka + \delta) = 0$$

于是

$$\delta = 0, ka = n\pi$$

得到粒子在一维势箱中的能量

$$\frac{2mE_n}{\hbar^2}a^2 = n^2\pi^2 \quad \text{即} \quad E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = \frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

零点能为

$$E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = \frac{h^2}{8ma^2}$$

由归一化条件

$$\int_0^a \psi^2(x)dx = C^2 \int_0^a \sin^2 kx dx = \frac{C^2}{k} \int_0^{n\pi} \sin^2 t dt = \frac{C^2}{k} \frac{n\pi}{2} = 1$$

于是

$$C = \sqrt{\frac{2k}{n\pi}} = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

于是一维无限深势阱的波函数为

$$\psi(x) \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left(\frac{n\pi x}{a} \right) & , 0 \leq x \leq a \\ 0 & , \text{else} \end{cases}$$

位置算符 $\hat{x} = x$ ，于是粒子在箱中的平均位置为

$$\langle x \rangle = \langle \psi_n | \hat{x} | \psi_n \rangle = \frac{2}{a} \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{x}{2}$$

三维势箱

三维势箱中的势场 $V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & , 0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c \\ \infty & , \text{else} \end{cases}$

定态Schrödinger方程为

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

假设方程具有变量分离的解

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

于是

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= g(y)h(z) \frac{d^2 f(x)}{dx^2} \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} &= f(x)h(z) \frac{d^2 g(y)}{dy^2} \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} &= f(x)g(y) \frac{d^2 h(z)}{dz^2} \end{aligned}$$

代入Schrödinger方程，得到

$$\frac{\hbar^2}{2m} (f''gh + fg''h + fgh'') + E fgh = 0$$

于是有

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{f''}{f} + \frac{g''}{g} + \frac{h''}{h} \right) + E = 0$$

令 $E = E_x + E_y + E_z$ ，其中

$$E_x = \frac{\hbar^2 f''}{2mf} \quad E_y = \frac{\hbar^2 g''}{2mg} \quad E_z = \frac{\hbar^2 h''}{2mh}$$

于是化为三个方程

$$\begin{aligned} \frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{2mE_x}{\hbar^2} f &= 0 \\ \frac{d^2 g}{dy^2} + \frac{2mE_y}{\hbar^2} g &= 0 \\ \frac{d^2 h}{dz^2} + \frac{2mE_z}{\hbar^2} h &= 0 \end{aligned}$$

相当于三个一维势箱的方程，可以类似解得

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

总能量

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

势箱内的波函数

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

算符

算符是将一个函数转变为另一个函数的转换规则。

算符的乘积定义为

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{A}[\hat{B}f(x)]$$

通常 $\hat{A}\hat{B}$ 与 $\hat{B}\hat{A}$ 具有不同的效果，例如 $\hat{D} = d/dx$ ， $\hat{x} = x$ ，于是

$$\hat{D}\hat{x}f(x) = \hat{D}(xf(x)) = f(x) + x\hat{D}f(x) \quad \hat{D}\hat{x} = 1 + \hat{x}\hat{D} \neq \hat{x}\hat{D}$$

对易子

定义两个算符 \hat{A} , \hat{B} 的**对易子**

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

若两个算符的对易子为0，则运算过程中可交换。

对于上面的算符 \hat{D} , \hat{x} ，其对易子为

$$[\hat{D}, \hat{x}] = \hat{D}\hat{x} - \hat{x}\hat{D} = (1 + \hat{x}\hat{D}) - \hat{x}\hat{D} = 1$$

两个可对易的算符具有相同的本征函数。

角动量算符之间的一些对易关系

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

Example: 若 $\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 1$, 证明 $\hat{F}\hat{G}^n - \hat{G}^n\hat{F} = n\hat{G}^{n-1}$

用数学归纳法证明。

当 $n = 1$ 时, 结论成立, 假设当 $n = k$ 时 $\hat{F}\hat{G}^k - \hat{G}^k\hat{F} = k\hat{G}^{k-1}$, 则当 $n = k + 1$ 时

$$\begin{aligned} \hat{F}\hat{G}^{k+1} - \hat{G}^{k+1}\hat{F} &= (\hat{F}\hat{G}^k)\hat{G} - \hat{G}^k(\hat{G}\hat{F}) \\ &= (k\hat{G}^{k-1} + \hat{G}^k\hat{F})\hat{G} - \hat{G}^k(\hat{G}\hat{F}) \\ &= k\hat{G}^k + \hat{G}^k(\hat{F}\hat{G}) - \hat{G}^k(\hat{G}\hat{F}) \end{aligned}$$

由 $\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 1$, 于是有 $\hat{F}\hat{G} = 1 + \hat{G}\hat{F}$, 于是

$$\begin{aligned} \hat{F}\hat{G}^{k+1} - \hat{G}^{k+1}\hat{F} &= k\hat{G}^k + \hat{G}^k + \hat{G}^k(\hat{G}\hat{F}) - \hat{G}^k(\hat{G}\hat{F}) \\ &= (k + 1)\hat{G}^k \end{aligned}$$

原命题得证。

常见的算符

物理量	算符
位置 x	$\hat{x} = x$
动量 x 轴分量 p_x	$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
角动量 z 轴分量 $M_z = xp_y - yp_x$	$\hat{M}_z = -i\hbar(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x})$
动能 $T = p^2/2m$	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
势能 V	$\hat{V} = V$
总能量 E	Hamilton算符 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$
角动量 M	$\hat{M} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix}$

单电子原子的Schrödinger方程

单电子原子的电子势能为

$$V = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

动能为

$$T = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu}$$

其中折合质量为

$$\mu = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n}$$

考虑**Born-Oppenheimer近似（绝热近似）**，研究电子运动，核可近似不动。

于是**单电子原子的Schrödinger方程**

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi$$

坐标变换，在球坐标系下解方程

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

球坐标系下的Laplace算符为

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

于是方程变为

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

采用分离变量法，令

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

两边同乘 $r^2 \sin^2 \theta / \psi$ ，移项化简得到

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = & -\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) \\ & - \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 \sin^2 \theta \end{aligned}$$

于是令两边等于一个常数 $-m^2$ 。

| Φ 方程

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = -m^2$$

容易解得

$$\Phi_m(\phi) = Ae^{im\phi}$$

考虑坐标 ϕ 的周期性，需要满足

$$\Phi_m(0) = \Phi_m(2\pi)$$

于是

$$e^{2\pi mi} = 1$$

即 m 为整数。

由归一化条件

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_m d\phi &= \int_0^{2\pi} A^2 d\phi = 2\pi A^2 = 1 \\ A &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned}$$

于是 Φ 方程的解为

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

此复数解难以绘制图像，可以考虑其线性组合

$$\begin{aligned}\Phi_{\pm m}^{\cos} &= C(\Phi_m + \Phi_{-m}) = \frac{2C}{\sqrt{2\pi}} \cos m\phi \\ \Phi_{\pm m}^{\sin} &= D(\Phi_m - \Phi_{-m}) = \frac{2Di}{\sqrt{2\pi}} \sin m\phi\end{aligned}$$

由归一化条件得到 $C = 1/\sqrt{2}$, $D = -i/\sqrt{2}$, 于是

$$\begin{aligned}\Phi_{\pm m}^{\cos} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\phi \\ \Phi_{\pm m}^{\sin} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m\phi\end{aligned}$$

Θ方程

$$\begin{aligned}-m^2 &= -\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) \\ &\quad - \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 \sin^2 \theta\end{aligned}$$

两边同除 $\sin^2 \theta$, 移项得到

$$\begin{aligned}&\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 \\ &= -\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2 \theta}\end{aligned}$$

令两端等于常数 $l(l+1)$, 得到

$$\frac{1}{\sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

利用连带Legendre方程式求解, 记 $P_l^m(x)$ 为 m 阶连带Legendre函数, 则 Θ 方程的解为

$$\begin{aligned}\Theta_{l,m} &= CP_l^{|m|}(\cos \theta) \\ C &= \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \\ P_l^{|m|}(\cos \theta) &= \frac{(1-\cos^2 \theta)^{|m|/2}}{2^l \cdot l!} \frac{d^{l+|m|}}{d(\cos \theta)^{l+|m|}} (\cos^2 \theta - 1)^l\end{aligned}$$

Θ方程限制了 m 的取值范围: $|m| \leq l$

R方程

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

利用连带Leguerre多项式求解，得

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

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad L_{n+1}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} \left[e^\rho \frac{d^{n+1}}{d\rho^{n+1}} (e^{-\rho} \rho^{n+l}) \right]$$

R方程限制了l的取值范围： $l < n$

量子数

主量子数n

在**单电子原子**中，决定体系能量的高低。

意义：

1. 与电子能量有关，对于单电子原子，电子能量只取决于 n 。（多电子原子取决于 n, l ）
2. 不同的 n 值，对应于不同的电子壳层。

能级公式：

$$E = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -\frac{13.6Z^2}{n^2} (\text{eV})$$

virial定理势能服从 r^n 规律的体系，满足

$$2\langle T \rangle = n\langle V \rangle$$

推导过程：

定义一个物理量 $G_i = \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i$ ，将体系中所有质点的此物理量加和

$$G = \sum_i G_i = \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i$$

两边对时间 t 求一阶导数，于是有

$$\frac{dG}{dt} = \sum_i \dot{\vec{p}}_i \cdot \vec{r}_i + \sum_i \vec{p}_i \cdot \dot{\vec{r}}_i$$

考虑到 $\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i$ (Newton第二定律), $\dot{\vec{r}}_i = \vec{v}_i$, 于是

$$\frac{dG}{dt} = \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i + \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{v}_i$$

又因为动能和动量的关系 $\vec{p}_i \cdot \vec{v}_i = 2T_i$, 于是

$$\frac{dG}{dt} = \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i + 2 \sum_i T_i$$

记质点系总动能 $T = \sum_i T_i$, 故

$$\frac{dG}{dt} = 2T + \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i$$

对时间取平均值

$$\left\langle \frac{dG}{dt} \right\rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{dG}{dt} dt = \frac{G(\tau) - G(0)}{\tau} = 2\langle T \rangle + \left\langle \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle$$

计算系统在无限时间下动能的平均值。如果是周期性运动, 那么取 τ 为周期, 那么 $[G(\tau) - G(0)]/\tau = 0$, 如果是非周期性运动, 让时间取无穷, 那么 $[G(\tau) - G(0)]/\tau \rightarrow 0$, 于是都有

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle$$

在保守力场中 $\vec{F}_i = -\nabla V_i$, 如果是有心力场, 那么 $\vec{F}_i = \frac{\partial V_i}{\partial r_i} \hat{r}_i$, 于是

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_i r_i \frac{\partial V_i}{\partial r_i} \right\rangle$$

如果势能是 r 的幂函数, 如 $V_i = \alpha r_i^n$, 那么

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_i r_i \cdot n \alpha r_i^{n-1} \right\rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_i n \cdot \alpha r_i^n \right\rangle = -\frac{1}{2} n \langle V \rangle$$

角量子数 l

取值: $0, 1, \dots, n-1$

意义:

1. 决定电子的轨道角动量绝对值 $|M|$ 大小。

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

轨道磁矩 (β_e 为Bohr磁子)

$$|\mu| = \frac{e}{2m_e}|M| = \frac{e}{2m_e}\sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{l(l+1)}\beta_e$$

2. 不同的取值对应不同的电子亚层。
3. 决定了角度函数的空间形状。

磁量子数 m

取值: $0, \pm 1, \dots, \pm l$

意义:

1. 决定电子的轨道角动量在磁场方向上的分量 M_z 。

$$M_z = m\hbar$$

轨道磁矩在磁场分量 (负号是因为电子电量为负)

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e}M_z = -m\frac{e\hbar}{2m_e} = -m\beta_e$$

2. 决定了波函数角度函数的空间取向。 (l 和 m 一起决定轨道的空间取向和形状)

自旋量子数 s

电子的自旋量子数: $s = 1/2$ (注意一定是正数!)

决定了电子自旋角动量大小及自旋磁矩的大小(电子自旋因子 $g_e = 2.00232$)

$$|M_s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$
$$\mu_s = g_e \frac{e}{2m_e} \sqrt{s(s+1)}\hbar = g_e \sqrt{s(s+1)}\beta_e$$

自旋磁量子数 m_s

取值： $m_s = \pm 1/2$

决定了自旋角动量在磁场方向上的分量

$$M_{sz} = m_s \hbar$$
$$\mu_{sz} = -g_e \frac{e}{2m_e} m_s \hbar = -g_e m_s \beta_e$$

总量子数 j

总量子数的取值： $j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$

决定电子的轨道角动量和自旋角动量的矢量和，即总角动量的绝对值的大小。决定了**轨道-自旋耦合**。

$$|M_j| = \sqrt{j(j+1)} \hbar$$

总磁量子数 m_j

取值： $\pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm j$

$$m_j = m + m_s$$

决定了总角动量在磁场方向分量，决定了**轨道-自旋耦合在外磁场下的分裂情况**。

$$M_{jz} = m_j \hbar$$

径向分布函数 $D(r)$

$$D(r) = r^2 R^2(r)$$

特点：

1. 极大值点 $(n - l)$ 个，零点 $(n - l - 1)$ 个。
2. n 相同时， l 越大主峰离核越近， l 越小峰数越多，最内层峰离核越近。
3. l 相同时， n 越大，主峰离核越远，能量越大。
4. 径向分布函数节面数 $n - l - 1$ ，波函数节面数 $n - 1$ ，于是波函数角度分布 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 节面数为 l 。

多电子原子的Schrödinger方程

Hamilton算符为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

采用原子单位制，则（之后的公式均采用原子单位制）

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

注意：原子轨道是单电子的波函数！

中心力场模型

对 n 个电子的原子体系，对电子 i 而言，将其它 $n-1$ 个电子对 i 电子的排斥势场作为相当于 $\sigma_i e$ 的同号电荷在原子核位置上对电子 i 产生排斥作用。其中 σ_i 为电子 i 的屏蔽常数。

则第 i 个电子的Hamilton算符为

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z - \sigma_i}{r_i}$$

于是轨道能量为

$$E = -\frac{13.6(Z - \sigma_i)^2}{n^2} (\text{eV}) = -\frac{13.6Z^{*2}}{n^2} (\text{eV})$$

体系总波函数为各个单电子波函数的乘积

$$\Psi = \prod_i \psi_i(i)$$

体系的总能量近似等于各电子原子轨道能 E_i 之和

$$E \approx \sum_i E_i$$

中心力场模型中每个电子运动由各自的类氢波函数描述，都有一套各自的量子数，与其他电子无关。

自洽场法（Hartree-Fock方法）

任意两个电子间的排斥能，对于二者之一的所有位置取平均，则其平均值将只是另一个电子的坐标的函数

$$U_i(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i}^n \int \psi_j^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_j(j) d\tau_j$$

积分后第*i*个电子与其他电子之间势能 U_i 仅与第*i*个电子的坐标有关，于是第*i*个电子的势能

$$V_i = -\frac{Z}{r_i} + U_i(\vec{r}_i)$$

得到单电子*i*的**Hartree方程**

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \psi_j^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_j(j) d\tau_j \right] \psi_i(i) = E_i \psi(i)$$

可以通过迭代法求解，需要一个初始的波函数，为ab initio方法。

求解得到的体系总能量为

$$E = \sum_i E_i - \sum_i \sum_{j < i} J_{ij}$$

J_{ij} 为**Coulomb积分**

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(i) \psi_j^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_j(j) \psi_i(i) d\tau_i d\tau_j$$

此方法未考虑电子相关能，对于重元素误差较大。

单电子原子

屏蔽效应：核外某个电子*i*感受到核电荷的减少，使能级升高的效应。

钻穿效应：电子*i*避开其余电子的屏蔽，使电子云钻到近核区而感受到较大核电荷作用，使能级降低的效应。

原子轨道能：单电子波函数 ψ_i 对应的能量 E_i 。

电子结合能（原子轨道能级）：指在中性原子中当其他电子均处于可能的最低能态时，电子从指定的轨道上电离而**其余电子排布不发生改变**所需能量的**负值**，反映了原子轨道能级的高低。例如Sc原子的3d电子结合能

$$E_{3d} = -(E_{\text{Sc}^+}(3d^0 4s^2) - E_{\text{Sc}}(3d^1 4s^2))$$

对于单电子原子或最外层单电子，电子结合能与原子轨道能相同；对于其他情况，由于电子之间存在互斥能，两者不同。

电离能：气态原子失去一个电子形成一价气态正离子需要的能量。

$$I_1 = E(A^+) - E(A)$$

电子互斥能：由同号电荷的Coulomb排斥而引起，大小 $J(d, d) > J(d, s) > J(s, s)$ 。

Example: Sc原子电离先失去4s电子而 Sc^{3+} 填充电子先填充3d电子。

Sc原子失去电子时，由于4s电子能量较高，所以优先失去。 Sc^{3+} 得到电子时，因为3d轨道能量较低，所以先填充进入3d轨道形成 Sc^{2+} 。当 Sc^{2+} 继续填充电子，由于电子互斥能 $J(d, d) > \Delta E + J(d, s)$ ，其中 ΔE 是4s和3d轨道之间的能量差，因此会填入4s轨道，如果继续填充一个电子，根据同样的原因会继续填充进入4s轨道。

基态电子排布

原则：Pauli原理、能量最低原理、Hund规则

电子的总波函数为空间波函数与自旋波函数的乘积，需要满足反对称性，因而对于 n 电子体系，其完全波函数可以记作**Slater行列式**

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

每一行对应一个自旋-轨道，每一列对应一个电子。

相对论效应对元素性质的影响

由于6s轨道的收缩，能级显著下降。

1. 对于基态电子组态，由于6s轨道相对论稳定效应大，第五周期的 $4d^n 5s^1$ 电子构型到第六周期变为 $5d^{n-1} 6s^2$ 。
2. $6s^2$ 电子不易失去，Tl、Pb、Bi在化合物中常呈低价态。
3. 由于6s轨道收缩，能级显著下降，与5d轨道一起形成最外层价轨道。对于Au([Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$)，具有类似卤素的电子组态，气态存在 Au_2 分子，可生成化合物 $CsAu$ 。对于Hg([Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$)，具有类似稀有气体的性质，气态为单原子气体。
4. 金属的熔点自Cs开始上升，到六个价电子的W最高，到Hg最低。因为6s轨道收缩，能级显著下降，与5d轨道一起形成最外层价轨道，这六个轨道均可以参加成键作用。当六个价电子时（钨），能级低的成键轨道全部占满，能级高的反键轨道全空，此时成键能力最强，熔点最高。

原子光谱（重要!）

对于单电子原子，电子的量子数就是原子的量子数。

原子的能态由原子的量子数 L, S, J 决定。 L, S, J 决定了原子的轨道角动量，自旋角动量和总角动量； m_L, m_S, m_J 体现了这些角动量在外磁场方向上的分量。

原子的**光谱项**： ^{2S+1}L

原子的**光谱支项**： $^{2S+1}L_J$

$2S + 1$ 为自旋多重度，体现自旋相互作用； L 体现了原子的轨道相互作用； J 体现了旋轨耦合，产生精细结构。

光谱项的求取

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad \vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$$

原子总角动量为轨道角动量和自旋角动量的加和：

1. L-S耦合：适用于 $Z < 40$ 的轻原子

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

2. j-j耦合：适合重原子

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \quad \vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$

总角动量与z轴夹角: $\cos \theta = m_J / \sqrt{J(J+1)}$

单电子体系

如H的2p¹组态:

$$\begin{aligned} l = 1 &\implies L = 1 \\ s = \frac{1}{2} &\implies S = \frac{1}{2} \\ J = L + S, \dots, |L - S| &= \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \end{aligned}$$

于是得到光谱项为²P_{1/2}和²P_{3/2}。

多电子体系

$$\begin{aligned} m_L &= \sum_i m_i \\ m_S &= \sum_i (m_s)_i \end{aligned}$$

对于双电子体系, 电子1(*l*₁, *s*₁), 电子2(*l*₂, *s*₂), 有

$$\begin{aligned} L &= l_1 + l_2, \dots, |l_1 - l_2| & m_L &= -L, -L + 1, \dots, L - 1, L \\ S &= s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2| & m_S &= -S, -S + 1, \dots, S - 1, S \end{aligned}$$

*m_L*的取值有(2*L* + 1)个, *m_S*的取值有(2*S* + 1)个。

多电子体系就先双电子耦合, 耦合结果再与另一个电子耦合, 直到全部耦合完。

对于全满组态, *m_L* = 0, *m_S* = 0, *L* = 0, *S* = 0, 光谱支项为¹S₀。

非等价电子组态

每个光谱项微观状态数为(2*L* + 1)(2*S* + 1)。每个光谱支项的微观状态数为(2*J* + 1)

。

Example: 2p¹ 3p¹组态

$$l_1 = 1, l_2 = 1 \implies L = 2, 1, 0$$

$$s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} \implies S = 1, 0$$

光谱项有 3D (15种), 1D (5种), 3P (9种), 1P (3种), 3S (3种), 1S (1种), 微观状态数为36种。

等价电子组态

$L + S$ 为偶数的光谱项存在, $L + S$ 为奇数的光谱项不存在。

Example: p^2 组态

$$l_1 = 1, l_2 = 1 \implies L = 2, 1, 0$$

$$s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} \implies S = 1, 0$$

光谱项有 1D (5种), 3P (9种), 1S (1种), 光谱支项5个, 微观状态数为15种。

电子-空位关系: 在等价电子组态中, n 个电子的某一组态的光谱项与 n 个空位的组态的光谱项相同。

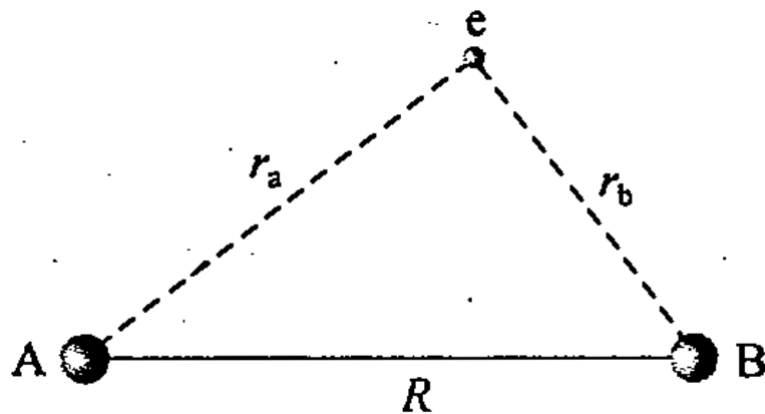
光谱项能量高低的判断

1. 同一组态中, S 越大, 能量越低
2. S 相同时, L 越大, 能量越低
3. S 和 L 相同时, 电子数小于或等于半充满, J 越小, 能量越低;
电子数大于半充满, J 越大, 能量越低。

跃迁选律

1. 自旋选律 $\Delta S = 0$
2. 宇称选律 $\Delta L = 0, \pm 1$ (不含 $L = 0 \rightarrow L' = 0$)
 $\Delta J = 0, \pm 1$ (不含 $J = 0 \rightarrow J' = 0$)

H_2^+ 分子Schrödinger方程的求解



以原子单位制表示, H_2^+ 的Schrödinger方程为

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] \psi = E \psi$$

根据Born-Oppenheimer近似, 原子核近似不动, R 视为定值。

该方程使用线性变分法求解。对于品优波函数, 其由 \hat{H} 求得的平均值大于等于体系基态能量 E_0

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_0$$

尝试使用两个氢原子的1s轨道的线性组合, 用变分法求解能量

$$\begin{aligned} \psi &= c_a \psi_a + c_b \psi_b \\ \psi_a &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} \quad \psi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b} \end{aligned}$$

于是

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int (c_a \psi_a + c_b \psi_b)^* \hat{H} (c_a \psi_a + c_b \psi_b) d\tau}{\int (c_a \psi_a + c_b \psi_b)^2 d\tau}$$

于是定义**重叠积分** S_{ij} 、**Coulomb积分** H_{ii} 、**交换积分** H_{ij}

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \int \psi_i^* \psi_j d\tau \\ H_{ii} &= \int \psi_i^* \hat{H} \psi_i d\tau \\ H_{ij} &= \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau \end{aligned}$$

其中重叠积分的值小于1.

由于两个原子是等同的，原子轨道是归一化的，那么有

$$H_{aa} = H_{bb} \quad H_{ab} = H_{ba} \quad S_{ab} = S_{ba} \quad S_{aa} = S_{bb} = 1$$

于是

$$E = \frac{c_a^2 H_{aa} + 2c_a c_b H_{ab} + c_b^2 H_{bb}}{c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab}} = \frac{Y}{Z}$$

求极值

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_a} &= \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Y}{\partial c_a} + \frac{Y}{Z} \frac{\partial Z}{\partial c_a} \right) = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Y}{\partial c_a} + E \frac{\partial Z}{\partial c_a} \right) = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial c_b} &= \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Y}{\partial c_b} + \frac{Y}{Z} \frac{\partial Z}{\partial c_b} \right) = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Y}{\partial c_b} + E \frac{\partial Z}{\partial c_b} \right) = 0 \end{aligned}$$

得到久期方程

$$\begin{aligned} c_a(H_{aa} - E) + c_b(H_{ab} - ES_{ab}) &= 0 \\ c_a(H_{ab} - ES_{ab}) + c_b(H_{bb} - E) &= 0 \end{aligned}$$

若要有非零解，则久期行列式为0

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0$$

考虑 $H_{aa} = H_{bb}$ ，于是得到

$$(H_{aa} - E)^2 = (H_{ab} - ES_{ab})^2 \implies H_{aa} - E = \pm(H_{ab} - ES_{ab})$$

于是得到能量的两个解

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \\ E_2 &= \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \end{aligned}$$

对于能量 E_1 ，有

$$\frac{c_a}{c_b} = \frac{H_{ab} - ES_{ab}}{E - H_{aa}} = 1$$

对应波函数 $\psi_1 = c_a(\psi_a + \psi_b)$ ，对其归一化得到

$$\psi_1 = \frac{\psi_a + \psi_b}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}}$$

同样可得 E_2 对应波函数

$$\psi_2 = \frac{\psi_a - \psi_b}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}}$$

如果试探波函数为 n 个归一化波函数的线性组合

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i$$

得到的久期行列式为（对于归一化波函数 $S_{ii} = 1$ ）

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix}$$

$$= \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - E \end{vmatrix}$$

Coulomb积分（ α 积分）

$$H_{aa} = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_a d\tau = \int \psi_a^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] \psi_a d\tau$$

考虑单个氢原子的 \hat{H} ，记基态氢原子能量为 E_H

$$\begin{aligned} \text{单个氢原子: } \hat{H} &= -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} \\ \hat{H} \psi_a &= \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right) \psi_a = E_H \psi_a \end{aligned}$$

于是

$$\begin{aligned}
 H_{aa} &= \int \psi_a^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right) \psi_a d\tau + \int \psi_a^* \left(-\frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \psi_a d\tau \\
 &= E_H + \frac{1}{R} - \int \psi_a^* \frac{1}{r_b} \psi_a d\tau = E_H + J \\
 J &= \frac{1}{R} - \int \psi_a^* \frac{1}{r_b} \psi_a d\tau
 \end{aligned}$$

交换积分 (β 积分)

$$\begin{aligned}
 H_{ab} &= \int \psi_a^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_b} \right) \psi_b d\tau + \int \psi_a^* \left(-\frac{1}{r_a} + \frac{1}{R} \right) \psi_b d\tau \\
 &= \int \psi_a^* E_H \psi_b d\tau + \int \frac{1}{R} \psi_a^* \psi_b d\tau - \int \psi_a^* \frac{1}{r_a} \psi_b d\tau \\
 &= E_H S_{ab} + \frac{1}{R} S_{ab} - \int \psi_a^* \frac{1}{r_a} \psi_b d\tau = E_H S_{ab} + K \\
 K &= \frac{1}{R} S_{ab} - \int \psi_a^* \frac{1}{r_a} \psi_b d\tau
 \end{aligned}$$

注意： K 为负值，且绝对值大于 J 。

重叠积分 (S 积分)

$$S_{ab} = \int \psi_a^* \psi_b d\tau$$

$R = 0, S_{ab} = 1; R \rightarrow \infty, S_{ab} \rightarrow 0$, 其取值范围在 $[0, 1]$ 内。

共价键的本质

原子相互接近时，其**原子轨道**相互叠加（**不是电子云!**），组合成分子轨道。电子进入成键轨道，体系能量降低，形成稳定的分子。

实质：电子从原子轨道AO转入成键分子轨道MO。

化学键的特点

根据分子轨道**沿键轴分布**的特点可以分为 σ 轨道、 π 轨道、 δ 轨道。

σ轨道

σ成键轨道没有节面，σ反键轨道存在一个垂直于键轴的节面。

形成σ轨道的原子轨道： $s-s$, p_z-p_z , $d_{z^2}-d_{z^2}$, $s-p_z$, $s-d_{z^2}$, $p_z-d_{z^2}$ 。

π轨道

通过分子键轴存在一个节面。反键轨道存在一个垂直于键轴的平面。

形成π轨道的原子轨道： p_x-p_x , p_y-p_y , p_x-d_{xz} , p_y-d_{yz} , $d_{xz}-d_{xz}$, $d_{yz}-d_{yz}$ 。

δ轨道

通过分子键轴存在两个节面。反键轨道存在一个垂直于键轴的平面。

形成δ轨道的原子轨道： $d_{xy}-d_{xy}$, $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$ 。

总之，**成键轨道垂直于键轴无节面，反键轨道垂直于键轴有节面。**