

结构化学笔记

Kajih Du

结构化学笔记

量子力学基础

- 1 光电效应和光子
- 2 波粒二象性
- 3 不确定性原理
- 4 量子力学公设
 - 4.1 Dirac记号
- 5 Schrödinger方程
 - 5.1 定态Schrödinger方程
- 6 势箱中的粒子
 - 6.1 一维势箱
 - 6.2 三维势箱
- 7 算符
 - 7.1 对易子
 - 7.2 常见的算符
- 8 单电子原子的Schrödinger方程
 - 8.1 Φ 方程
 - 8.2 Θ 方程
 - 8.3 R 方程
- 9 量子数
 - 9.1 主量子数 n
 - 9.2 角量子数 l
 - 9.3 磁量子数 m
 - 9.4 自旋量子数 s
 - 9.5 自旋磁量子数 m_s
 - 9.6 总量子数 j
 - 9.7 总磁量子数 m_j
- 10 径向分布函数 $D(r)$
- 11 多电子原子的Schrödinger方程
 - 11.1 中心力场模型
 - 11.2 自洽场法 (Hartree-Fock方法)
- 12 单电子原子

- 12.1 基态电子排布
- 12.2 相对论效应对元素性质的影响
- 13 原子光谱 (重要!)
- 13.1 光谱项的求取
 - 13.1.1 单电子体系
 - 13.1.2 多电子体系
 - 13.1.2.1 非等价电子组态
 - 13.1.2.2 等价电子组态
- 13.2 光谱项能量高低的判断
- 13.3 跃迁选律
- 14 H_2^+ 分子Schrödinger方程的求解
 - 14.1 Coulomb积分 (α 积分)
 - 14.2 交换积分 (β 积分)
 - 14.3 重叠积分 (S 积分)
 - 14.4 共价键的本质
- 15 化学键的特点
 - 15.1 σ 轨道
 - 15.2 π 轨道
 - 15.3 δ 轨道

量子力学基础

1 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 $eU_s = \frac{1}{2}mv_m^2$

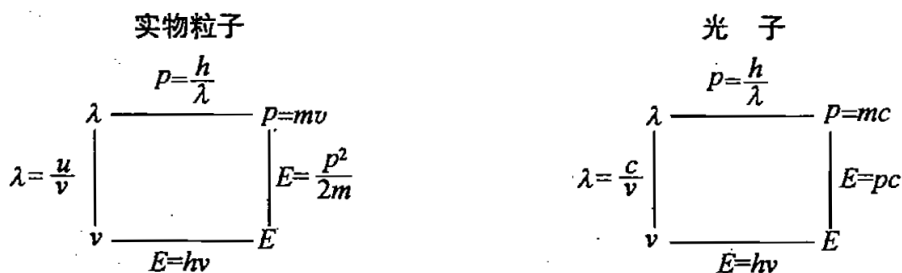
2 波粒二象性

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

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

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

3 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。

4 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 $\hat{a}_i^* = a_i$ ）

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

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。

4.1 Dirac记号

Dirac标记定义如下(\langle 称为bra, $|$ 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符号标记为

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

或者

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

对于两个Hermite算符 \hat{A}, \hat{B} , 有

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

即

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

5 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

$$\begin{aligned}p &= \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \hbar k \\ E &= h\nu = \hbar\omega\end{aligned}$$

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

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

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

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

5.1 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）

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

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。

6 势箱中的粒子

6.1 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**

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

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

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

6.2 三维势箱

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

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**

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

7 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

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

7.1 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

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

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。

7.2 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 $T = p^2/2m$	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$

物理量	算符
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	$\hat{M} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix}$

8 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

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

于是令两边等于一个常数 $-m^2$ 。

8.1 Φ 方程

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

容易解得

$$\Phi_m(\phi) = A e^{im\phi}$$

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

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_m d\phi = \int_0^{2\pi} A^2 d\phi = 2\pi A^2 = 1$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

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

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

8.2 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

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

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: $|m| \leq l$

8.3 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： $l < n$

9 量子数

9.1 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

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

9.2 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。

9.3 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)

9.4 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 $g_e = 2.00232$)

$$|M_s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

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

9.5 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

$$M_{sz} = m_s \hbar$$

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

9.6 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。

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

9.7 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。

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

10 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 。

11 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！

11.1 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。

11.2 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。

12 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Sc³⁺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。Sc³⁺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Sc²⁺。当Sc²⁺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。

12.1 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。

12.2 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] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s¹)，具有类似卤素的电子组态，气态存在Au₂分子，可生成化合物CsAu。对于Hg([Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s²)，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。

13 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。

13.1 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： $\cos \theta = m_J / \sqrt{J(J+1)}$

13.1.1 单电子体系

如H的 $2p^1$ 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 $^2P_{\frac{1}{2}}$ 和 $^2P_{\frac{3}{2}}$ 。

13.1.2 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 $(2L + 1)$ 个, m_S 的取值有 $(2S + 1)$ 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 1S_0 。

13.1.2.1 非等价电子组态

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

Example: $2p^1 3p^1$ 组态

$$\begin{aligned} l_1 = 1, l_2 = 1 &\implies L = 2, 1, 0 \\ s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} &\implies S = 1, 0 \end{aligned}$$

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。

13.1.2.2 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。

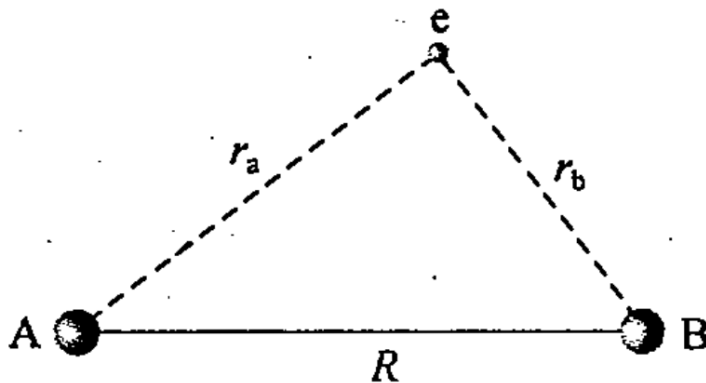
13.2 光谱项能量高低的判断

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。

13.3 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 $J = 0 \rightarrow J' = 0$)

14 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

$$\frac{\partial E}{\partial c_a} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Y}{\partial c_a} + \frac{Y}{Z} \frac{\partial Z}{\partial c_a} \right) = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Y}{\partial c_a} + E \frac{\partial Z}{\partial c_a} \right) = 0$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_b} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Y}{\partial c_b} + \frac{Y}{Z} \frac{\partial Z}{\partial c_b} \right) = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Y}{\partial c_b} + E \frac{\partial Z}{\partial c_b} \right) = 0$$

得到久期方程

$$c_a(H_{aa} - E) + c_b(H_{ab} - ES_{ab}) = 0$$

$$c_a(H_{ab} - ES_{ab}) + c_b(H_{bb} - E) = 0$$

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

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}$$

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 $S_{ii} = 1$ ）

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

14.1 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

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

14.2 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 。

14.3 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。

14.4 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。

15 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。

15.1 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: $s-s, p_z-p_z, d_{z^2}-d_{z^2}, s-p_z, s-d_{z^2}, p_z-d_{z^2}$ 。

15.2 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: $p_x-p_x, p_y-p_y, p_x-d_{xz}, p_y-d_{yz}, d_{xz}-d_{xz}, d_{yz}-d_{yz}$ 。

15.3 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。