《量子化学》

第2章 简单体系的Schrödinger方程及其解

Chapter 2 Schrödinger Equations and Their Solutions of Some Systems

樊建芬

Contents

2.1 一维谐振子

2.2 角动量

2.2.1 单粒子体系的角动量

1. 角动量的定义
2. 角动量守恒
3. 角动量的算符表达
4. 角动量算符的对易关系
5. 角动量的本征值和本征函数

2.2.2 角动量的阶梯算符法

1. 阶梯算符的定义及性质
2. 阶梯算符的作用

2.3 类氢离子

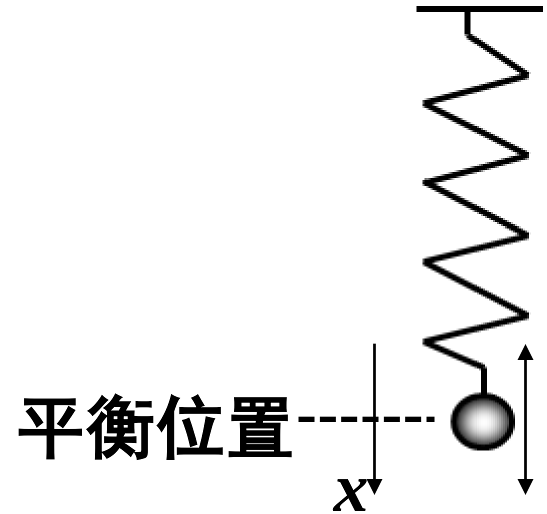
2.4 特殊算符的本征函数和本征值

这一节，做“了解”要求（请自习）。

2.1 一维谐振子

2.1.1 谐振子遵循Hooke定律

物体沿一直线运动时，如果离开其平衡位置的位移随时间的变化遵循正弦或余弦函数规律时，这种运动称为谐振动。



$$x(t) = A\cos(2\pi t / T)$$

A为振幅， T为振动周期，

Hooke定律：$F = -kx$

*k*为力常数，是指弹簧伸长一个单位长度所受的力，

*k*越大，弹簧的弹性越强。

Hooke定律

力F与势能V的关系

$$-kx = F = -\frac{\partial V}{\partial x}$$

可以推得，谐振子的势能为 $V = \frac{1}{2}kx^2$

2.1.2 谐振子的Schrödinger方程及其解

质量为m的谐振子的Schrödinger方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\right]\Psi = E\Psi$$

二阶线性微分方程 ⟸ 多项式求解法

一般步骤：

通解

边界条件

归一化条件

特解

多项式求解法

- Power series

前提：$\{1, x, x^2, x^3, \cdots\}$ 是一个完备集合

$$y(x)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n x^n = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \cdots$$

任意函数

$$y'(x)=\sum_{n=1}^{\infty}n\cdot a_n x^{n-1} = a_1 + 2a_2 x^1 + 3a_3 x^2 + \cdots$$

$$y''(x)=\sum_{n=2}^{\infty}n(n-1)\cdot a_n x^{n-2} = 2a_2 + 3\cdot 2 a_3 x^1 + \cdots$$

$$y'''(x)=\sum_{n=3}^{\infty}n(n-1)(n-2)\cdot a_n x^{n-3} = 3\cdot 2\, a_3 + \cdots$$

$$\boxed{\begin{aligned} y(0) &= a_0 \\ y'(0) &= a_1 \\ y''(0) &= 2\cdot 1\cdot a_2 \\ y'''(0) &= 3\cdot 2\cdot 1\cdot a_3 \end{aligned}}$$

$$\boxed{\begin{aligned} a_0 &= y(0) \\ a_1 &= y'(0) \\ a_2 &= \frac{1}{2\cdot 1} y''(0) \\ a_3 &= \frac{1}{3\cdot 2\cdot 1} y'''(0) \end{aligned}}$$

$$y(x) = y(0) + \frac{y'(0)}{1!}x + \frac{y''(0)}{2!}x^2 + \frac{y'''(0)}{3!}x^3 + \cdots$$

任意函数

$$y(x) = y(0) + \frac{y'(0)}{1!}x + \frac{y''(0)}{2!}x^2 + \frac{y'''(0)}{3!}x^3 + \cdots$$

任意函数

言外之意：我们要求的波函数也可以这样展开

Examples

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots$$

$$\sin x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} x^{2n+1}$$

$$\cos x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} x^{2n}$$

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2u}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right]\Psi=E\Psi}$$

$$\boxed{y(x)\sim\Psi}$$

$$y''(x)+c^2y(x)=0$$

Power series approach

c为x的函数

$$y(x)=\sum_{n=0}^{\infty}a_nx^n=a_0+a_1x+a_2x^2+a_3x^3+\cdots$$

then

$$y''(x)=\sum_{n=2}^{\infty}n(n-1)\cdot a_nx^{n-2}=2a_2+3\cdot 2a_3x^1+\cdots$$

then

$$\boxed{\sum_{n=2}^{\infty}n(n-1)\cdot a_nx^{n-2}+\sum_{n=0}^{\infty}c^2\cdot a_nx^n=0}$$

$$\boxed{\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)\cdot a_n x^{n-2} + \sum_{n=0}^{\infty} c^2 \cdot a_n x^n = 0}$$

The equation becomes

$$\sum_{n=0}^{\infty}(n+2)(n+1)\cdot a_{n+2}x^n + \sum_{n=0}^{\infty} c^2 \cdot a_n x^n = 0$$

Thus $$\sum_{n=0}^{\infty}\left[(n+2)(n+1)\cdot a_{n+2} + c^2\cdot a_n\right]x^n = 0$$

It must have $$(n+2)(n+1)\cdot a_{n+2} + c^2\cdot a_n = 0$$

Thus $$\boxed{a_{n+2} = -\frac{c^2}{(n+2)(n+1)}a_n}$$

$$\boxed{a_{n+2} = -\frac{c^2}{(n+2)(n+1)} a_n}$$

Recursion relation： $a_2 = -\frac{c^2}{2\cdot 1} a_0$

偶数项

$$a_4 = -\frac{c^2}{4\cdot 3} a_2 = +\frac{c^4}{4\cdot 3\cdot 2\cdot 1} a_0$$

$$a_6 = -\frac{c^2}{6\cdot 5} a_4 = -\frac{c^6}{6\cdot 5\cdot 4\cdot 3\cdot 2\cdot 1} a_0$$

$$\boxed{a_{2n} = (-1)^n \frac{c^{2n}}{(2n)!} a_0}$$

$$\boxed{a_{n+2} = -\frac{c^2}{(n+2)(n+1)} a_n}$$

Recursion relation: $a_3 = -\frac{c^2}{3\cdot 2} a_1$

奇数项

$$a_5 = -\frac{c^2}{5\cdot 4} a_3 = +\frac{c^4}{5\cdot 4\cdot 3\cdot 2} a_1$$

$$a_7 = -\frac{c^2}{7\cdot 6} a_5 = -\frac{c^6}{7\cdot 6\cdot 5\cdot 4\cdot 3\cdot 2} a_1$$

$$\boxed{a_{2n+1} = (-1)^n \frac{c^{2n}}{(2n+1)!} a_1}$$

$$y(x)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n x^n = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \cdots$$

$$\boxed{a_{2n+1}=(-1)^n \frac{c^{2n}}{(2n+1)!}a_1} \qquad \boxed{a_{2n}=(-1)^n \frac{c^{2n}}{(2n)!}a_0}$$

$$y(x)=a_0\cdot\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n c^{2n} x^{2n}}{(2n)!}+a_1\cdot\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n c^{2n} x^{2n+1}}{(2n+1)!}$$

$\boxed{\Psi}$ 通解

这里，a_0 及 a_1 是待求量。

结合边界条件Ψ(∞)= Ψ(-∞)=0

以及归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi|^2 dx=1$，得到薛定谔方程的解。

谐振子的能级、波函数的量子化特征

$$\begin{cases} E_n = (n+\frac{1}{2})h\nu_0 \\ \Psi_n(x) = (\frac{\nu_0}{\pi})^{\frac{1}{4}}(2^n n!)^{-\frac{1}{2}} H_n(\xi)\exp(-\frac{\xi^2}{2}) \end{cases}$$

n = 0,1,2,…, 状态量子数

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{u}}$$ ——为谐振子的固有振动频率,

$$\xi = 2\pi\sqrt{\frac{u\nu_0}{h}}x$$

$H_n(\xi)$—厄尔米特多项式,具有

奇偶性 { 奇函数 n =1 ,3 ,5…
偶函数 n =0 ,2 ,4…

$$H_0(\xi)=1$$

$$H_2(\xi)=4\xi^2-2$$

$$H_4(\xi)=16\xi^4-48\xi^2+12$$

偶函数

$$H_1(\xi)=2\xi$$

$$H_3(\xi)=8\xi^3-12\xi$$

$$H_5(\xi)=32\xi^5-160\xi^3+120\xi$$

奇函数

2.1.3 解的讨论

(1)振动能量量子化，$\boxed{n+\frac{1}{2}}$ 称为振动量子数（半整数）。

振动量子数1/2、3/2、…分别对应振动基态、第一、…激发态。

(2)谐振子的零点能 $\boxed{E_0=\frac{1}{2}h\nu_0}$，指在0 K温度下体系的能量（震动零点能, Zero Point Energy）。

(3)鉴于厄尔米特多项式的奇偶性，谐振子的德布罗意波波形具有奇偶性, 如下图所示。其奇偶性与状态量子数 n 相关。

(4)随着 n 的增大，能量增大，同时节点数也在增多。$n=0$ 时，没有节点， $n=1$ 时，有一个节点, …，节点数为 n .

(5)几率密度分布如上图 (b)所示，可以看出随着n的增大，粒子的最可几位置在外移，表明粒子的运动范围在扩大。

E_v

$\frac{9}{2}h\nu_0$ — n=4 (k=9/2)

$\frac{7}{2}h\nu_0$ — n=3 (k=7/2)

$\frac{5}{2}h\nu_0$ — n=2 (k=5/2)

第二激发态

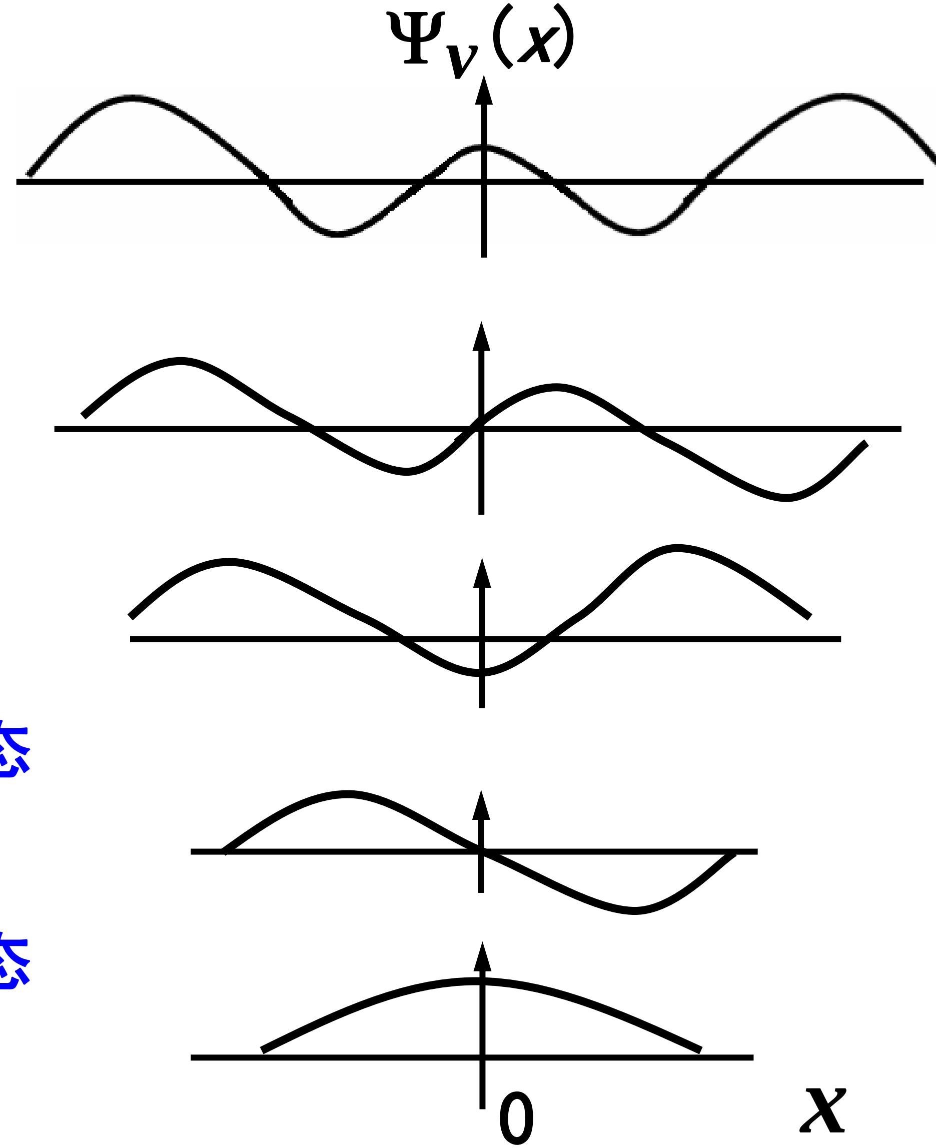
$\frac{3}{2}h\nu_0$ — n=1 (k=3/2)

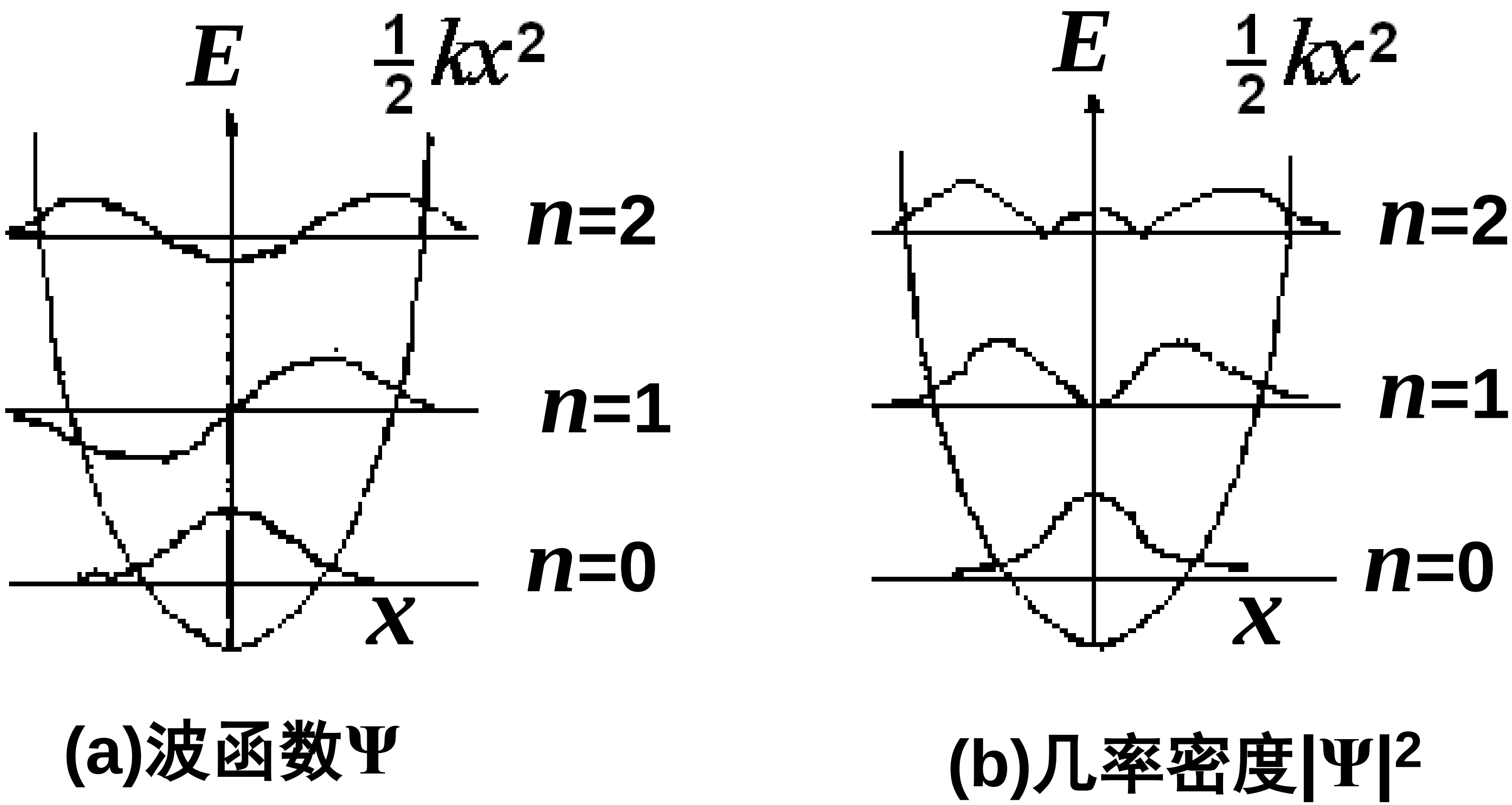
第一激发态

$\frac{1}{2}h\nu_0$ — n=0 (k=1/2)

零点能

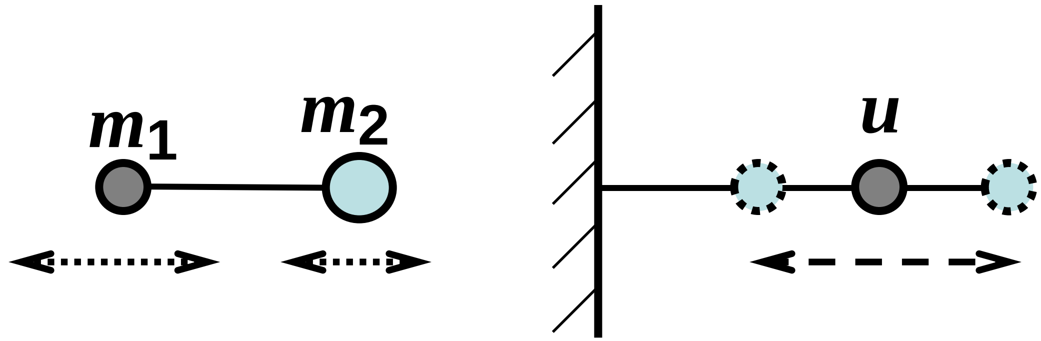
基态





一维谐振子的德布罗意波波形及几率密度分布图

2.1.4 谐振子解释双原子分子的红外光谱



双原子分子振动时，位移大约达到原子间平衡距离的百分之一，这种振动可以近似看作质量为u的质点的谐振动。u为折合质量，

$$u = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

能级 $$E_n = h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right) = \hbar\sqrt{\frac{k}{u}}\left(n+\frac{1}{2}\right) \qquad n = 0, 1, 2, \cdots$$

谐振子模型只允许相邻两个能级的跃迁，$\Delta n=\pm1$

对于吸收光谱，$\Delta n=+1$

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\sqrt{\frac{k}{u}}$$

观测到的辐射吸收频率为 $\nu_{ads} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{u}}$

对于双原子分子，力常数*k*与双原子分子键的强度相关，通常具有$10^2 N\cdot m^{-1}$数量级，所以，上述吸收位于红外区域。

如P38，表2-1所示

例：试用谐振子模型解释C-H伸缩振动吸收在高频区，而C-C伸缩振动吸收频率相对要低一些。

答：双原子的伸缩振动可按一维谐振子模型近似处理。

根据谐振子振动能级公式：

$$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu_0 \qquad n = 0,1,2,\ldots\ldots\text{(自然数)}$$

可知，从n态跃迁至n+1态，能级变化为：

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu_0$$

从*n*态跃迁至*n*+1态，吸收电磁波能量为：

$$h\nu_{吸} = \Delta E = h\nu_0$$

则：

$$\nu_{吸} = \nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{u}}$$

式中： $u = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

显然，对于C-H，折合质量*u*较C-C的小，故吸收频率相对较大，前者常在3000cm^{-1}附近。而后者则常在1300cm^{-1}.

2.1.5 二维、三维谐振子运动

例1：某质量为*m* 的粒子被限制在*xy* 平面上作二维谐振运动，

(a)写出该粒子的薛定谔方程，并作*x*、*y*变量分离，分为两个方程。

(b)列出前3个能级及其简并度。

解: (a)该粒子的薛定谔方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)+\frac{1}{2}k\left(x^2+y^2\right)\right]\Psi=E\Psi$$

通过假设 $\Psi=\varphi(x)\varphi(y)$

可以分离上述薛定谔方程中的变量*x*和*y*。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}kx^2\right]\varphi(x)=E_{n_x}\varphi(x)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{1}{2}ky^2\right]\varphi(y)=E_{n_y}\varphi(y)$$

二维振子的能量 $\boxed{E_{n_x,n_y}=E_{n_x}+E_{n_y}}$

(b) $E_{n_x}=\left(n_x+1/2\right)h\nu_0;\ E_{n_y}=\left(n_y+1/2\right)h\nu_0$

二维振子的能量:

$$\boxed{E_{n_x,n_y}=E_{n_x}+E_{n_y}=\left(n_x+n_y+1\right)h\nu_0}$$

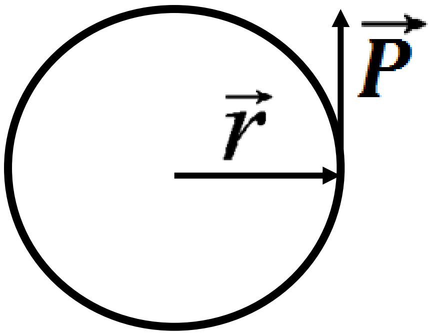
前3个能级及其简并度如下:

E	n_x	n_y	简并度
$h\nu_0$	0	0	1
$2h\nu_0$	0 1	1 0	2
$3h\nu_0$	1 2 0	1 0 2	3

2.2 角动量

2.2.1 单粒子体系的角动量

1. 角动量的定义



在经典力学中，粒子的角动量被定义为粒子的位置矢量与线动量的叉积。 $\vec{M}=\vec{r}\times\vec{p}$

$$\vec{r}=x\vec{i}+y\vec{j}+z\vec{k}$$

$$\vec{p}=p_x\vec{i}+p_y\vec{j}+p_z\vec{k}$$

$$\vec{M}=\vec{r}\times\vec{p}=\begin{vmatrix}\vec{i} & \vec{j} & \vec{k}\\ x & y & z\\ p_x & p_y & p_z\end{vmatrix}$$

则：

$$M_x=yp_z-zp_y$$

$$M_y=zp_x-xp_z$$

$$M_z=xp_y-yp_x$$

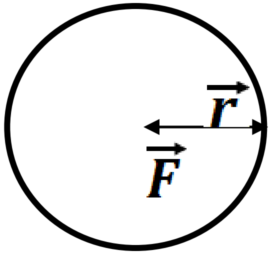
2. 角动量守恒

经典力学中，力矩 $\vec{\tau}$ 定义为位置矢量 $\vec{r}$ 与力 $\vec{F}$的叉乘。且等于角动量 $\vec{M}$ 对时间的导数。

即： $\vec{\tau}=\vec{r}\times\vec{F}=\dfrac{d\vec{M}}{dt}$

对于中心力场，

$\vec{r}$和 $\vec{F}$ 夹角为180°，故 $\vec{\tau}$=0



故，对于中心力场而言，角动量 $\vec{M}$ 不随时间变化，是一个守恒量。

3. 角动量的算符表达

角动量分量算符

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

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

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

角动量平方算符：

$$\widehat{M^2} = \widehat{M_x^2} + \widehat{M_y^2} + \widehat{M_z^2}$$

$$= -\hbar^2\left[\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 + \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)^2\right]$$

目录

4. 角动量算符的对易关系

算符运算规则
对易子运算规则
$[\hat{x},\hat{p}_x]=i\hbar$

1） 分量算符之间两两不对易：

$$[\hat{M}_x,\hat{M}_y]=\hat{M}_x\hat{M}_y-\hat{M}_y\hat{M}_x$$

$$=(\hat{y}\hat{p}_z-\hat{z}\hat{p}_y)(\hat{z}\hat{p}_x-\hat{x}\hat{p}_z)-(\hat{z}\hat{p}_x-\hat{x}\hat{p}_z)(\hat{y}\hat{p}_z-\hat{z}\hat{p}_y)$$

$$=(y\underline{\hat{p}_z z}\hat{p}_x-y\hat{p}_z x\hat{p}_z-z\hat{p}_y z\hat{p}_x+z\hat{p}_y x\hat{p}_z)$$

$$-(z\hat{p}_x y\hat{p}_z-z\hat{p}_x z\hat{p}_y-x\hat{p}_z y\hat{p}_z+x\underline{\hat{p}_z z}\hat{p}_y)$$

$$= y\hat{p}_z z\hat{p}_x - yx\hat{p}_z\hat{p}_z - z^2\hat{p}_y\hat{p}_x + zx\hat{p}_y\hat{p}_z$$

$$- zy\hat{p}_x\hat{p}_z + z^2\hat{p}_x\hat{p}_y + xy\hat{p}_z\hat{p}_z - x\hat{p}_z z\hat{p}_y$$

$$= y\hat{p}_z z\hat{p}_x + z\hat{p}_y x\hat{p}_z - z\hat{p}_x y\hat{p}_z - x\hat{p}_z z\hat{p}_y$$

$$= z\hat{p}_z(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) - \hat{p}_z z(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x)$$

$$= (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x)(z\hat{p}_z - \hat{p}_z z)$$

$$= i\hbar\hat{M}_z$$

综上：$[\hat{M}_x,\hat{M}_y]=i\hbar\hat{M}_z$

同理：$[\hat{M}_y,\hat{M}_z]=i\hbar\hat{M}_x$ ； $[\hat{M}_z,\hat{M}_x]=i\hbar\hat{M}_y$

可见,**角动量分量算符两两不对易**，说明任意两个角动量分量不能同时有确定值。

三者可能均无确定值或最多一个分量有确定值.

2) 角动量分量和角动量平方算符是对易的。

证明:

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_z] = \hat{M}^2 \hat{M}_z - \hat{M}_z \hat{M}^2$$

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

$$= \hat{M}_x \hat{M}_x \hat{M}_z + \hat{M}_y \hat{M}_y \hat{M}_z + \cancel{\hat{M}_z^3} - \hat{M}_z \hat{M}_x \hat{M}_x - \hat{M}_z \hat{M}_y \hat{M}_y - \cancel{\hat{M}_z^3}$$

$$= \hat{M}_x \hat{M}_x \hat{M}_z + \hat{M}_y \hat{M}_y \hat{M}_z - \hat{M}_z \hat{M}_x \hat{M}_x - \hat{M}_z \hat{M}_y \hat{M}_y$$
$$\underline{- \hat{M}_x \hat{M}_z \hat{M}_x} \underline{- \hat{M}_y \hat{M}_z \hat{M}_y} \underline{+ \hat{M}_x \hat{M}_z \hat{M}_x} \underline{+ \hat{M}_y \hat{M}_z \hat{M}_y}$$

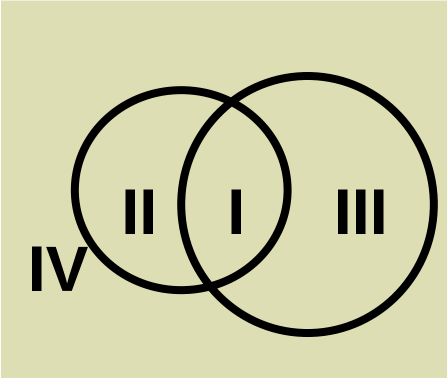
$$= \hat{M}_x[\hat{M}_x,\hat{M}_z] + \hat{M}_y[\hat{M}_y,\hat{M}_z] + [\hat{M}_x,\hat{M}_z]\hat{M}_x + [\hat{M}_y,\hat{M}_z]\hat{M}_y$$

$$= \hat{M}_x(-i\hbar\hat{M}_y) + \hat{M}_y(i\hbar\hat{M}_x) + (-i\hbar\hat{M}_y)\hat{M}_x + (i\hbar\hat{M}_x)\hat{M}_y$$

$$= 0$$

综上：$[\hat{M}^2,\hat{M}_z]=0$

同理：$[\hat{M}^2,\hat{M}_y]=0$ ； $[\hat{M}^2,\hat{M}_x]=0$



三个角动量分量算符分别与角动量平方算符存在共同的本征函数完备集。

角动量平方和某分量同时有确定值或只有一个确定值或两个都没有确定值.

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

三个角动量分量及角动量平方可能取值：

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
M^2	√	√	√	√	×	×	×	×
M_x	√	×	×	×	√	×	×	×
M_y	×	√	×	×	×	√	×	×
M_z	×	×	√	×	×	×	√	×

$\underbrace{①\ ②\ ③}_{\mathrm{I}}$ $\quad$ ④ II $\quad$ $\underbrace{⑤\ ⑥\ ⑦}_{\mathrm{III}}$ $\quad$ ⑧ IV

角动量平方和某分量同时有确定值或只有一个确定值或两个都没有确定值.

例1: $\hat{H}, (\Psi_{3d_{+2}})^1 \quad l=2, m=2$

$M_l^2 = 6\hbar^2; \quad M_{lz} = 2\hbar \qquad M_l^2$和$M_{lz}$同时有确定值

例2: $\hat{H}, (\Psi_{2p_x})^1 \quad l=1, m=+1,-1$

$M_l^2 = l(l+1)\hbar^2 = 2\hbar^2$ 有确定值

$M_{lz} = \hbar \ \ or -\hbar$ 没有确定值

例3: $\Psi = c_1\psi_{3d_{-1}} + c_2\psi_{3p_{-1}}$

$M_l^2 = 6\hbar^2 \ \ or\ 2\hbar^2$ 无确定值

$M_{lz} = -\hbar$ 有确定值

例4: $\Psi = c_1\psi_{2s} + c_2\psi_{3p_{-1}}$

$$\left.\begin{aligned} M_l^2 &= 0 \ \ or\ 2\hbar^2 \\ M_{lz} &= 0 \ \ or\ -\hbar \end{aligned}\right\} \text{均无确定值}$$

5. 角动量的本征值和本征函数

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

$$= -\hbar^2\left[\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 + \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)^2\right]$$

在球极坐标系中，类氢离子体系中的电子绕核运动的**轨道角动量平方的算符形式**为：

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

显然, 只与 θ, φ 相关，与 r 无关。

$$\boxed{\hat{M}_l^2 Y_{l,m}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta,\varphi)}$$

由此可知 $\hat{M}_l^2$ 的本征值为 $l(l+1)\hbar^2$

本征函数为 $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$,

l = 0, 1, 2, …., $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$

(2) $\hat{M}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$

在球极坐标系中，类氢离子体系中的电子绕核运动的**轨道角动量在z轴分量的算符**形式为：

$$\hat{M}_{lz} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial \varphi}$$

显然, 只与 φ 相关, 与 r,θ 无关.

$$\hat{M}_{lz}\Phi_m(\varphi) = m\hbar\Phi_m(\varphi)$$

由此可知 $\hat{M}_{lz}$ 的本征值为$m\hbar$

本征函数为$\Phi_m(\varphi)$，

m = 0, ±1, ±2, ±3,…

(3) 量子数l、 m 的物理意义和空间量子化

$$\boxed{\hat{M}_{lz}\Phi_m(\varphi)=m\hbar\,\Phi_m(\varphi)}$$

$\Phi_m(\varphi)$是 $\hat{M}_{lz}$ 的本征函数, 则乘上与 φ 无关的 $\Theta(\theta)$ 函数, 也是$\hat{M}_{lz}$ 的 本征函数,

$$\boxed{\hat{M}_{lz}Y_{l,m}(\theta,\varphi)=m\hbar\,Y_{l,m}(\theta,\varphi)}$$

$$\hat{M}_{lz}Y_{l,m}(\theta,\varphi)=m\hbar Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

上述方程两边各乘$R(r)$，则得：

$$\boxed{\hat{M}_{lz}\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)=m\hbar\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)}$$

上述方程两边各乘$\eta(m_s)$，则得：

$$\boxed{\hat{M}_{lz}\Psi_{n,l,m,m_s}(r,\theta,\varphi,q)=m\hbar\Psi_{n,l,m,m_s}(r,\theta,\varphi,q)}$$

结论： $\Psi_{n,l,m,m_s}(r,\theta,\varphi,q)$、$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$、$Y_{l,m}(\theta,\varphi)$、$\Phi_m(\varphi)$都是 $\hat{M}_{lz}$ 的本征函数，

$$\hat{M}_l^2 Y_{l,m}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2\, Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

上述方程两边各乘$R(r)$，则得：

$$\hat{M}_l^2 \Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2\, \Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$$

上述方程两边各乘$\eta(m_s)$，则得：

$$\hat{M}_l^2 \Psi_{n,l,m,m_s}(r,\theta,\varphi,q) = l(l+1)\hbar^2\, \Psi_{n,l,m,m_s}(r,\theta,\varphi,q)$$

得出结论：$\Psi_{n,l,m,m_s}(r,\theta,\varphi,q)$、$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$、$Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ 都是 $\hat{M}_l^2$ 的本征函数.

对于轨道波函数$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$ 而言，存在以下本征方程:

$$\hat{H}\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = E\,\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$$
$$= -13.6\frac{z^2}{n^2}\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$$

$$\hat{M}_l^2\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$$

$$\hat{M}_{lz}\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = m\hbar\,\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$$

结论: $\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$ 则是 $\hat{H},\hat{M}_l^2,\hat{M}_{lz}$ 共同的本征函数.

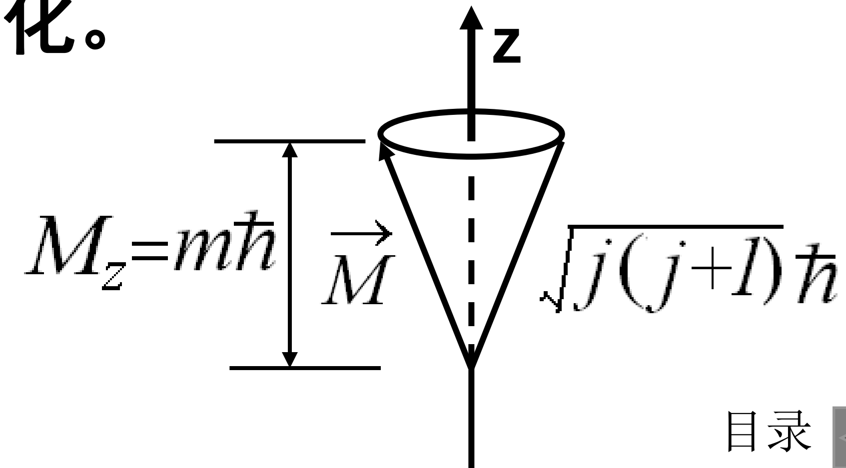
推测一下，三个算符间的对易关系?

由此可见：

n 标志着态 $\Psi_{n,l,m}$ 的能量，

l 标志着这一状态的角动量的大小，

m 则决定了角动量沿 z 轴的分量，即标志着角动量的方向，角动量只能有 $2l+1$ 个取向，这就是角动量的空间量子化。



2.2.2 角动量的阶梯算符法

以 $\hat{M}$ 代表任一角动量，$\hat{M}_x$、$\hat{M}_y$ 和 $\hat{M}_z$ 分别代表 x, y, z 方向的分量.

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

无论是轨道角动量还是自旋角动量, 它们的分量算符两两不对易，但分量算符与角动量平方算符都对易。

上述算符间存在以下对易关系：

$$\left[\hat{M}_x, \hat{M}_y\right] = i\hbar\hat{M}_z$$

$$\left[\hat{M}_y, \hat{M}_z\right] = i\hbar\hat{M}_x$$

$$\left[\hat{M}_z, \hat{M}_x\right] = i\hbar\hat{M}_y$$

$$\left[\hat{M}^2, \hat{M}_x\right] = 0$$

$$\left[\hat{M}^2, \hat{M}_y\right] = 0$$

$$\left[\hat{M}^2, \hat{M}_z\right] = 0$$

只要满足上述对易关系，角动量的大小及其在z方向的分量的取值规律是一样的。

如果 $\overrightarrow{M}$ 指的是**轨道角动量**，则其大小及在Z方向的分量为：

$$\boxed{|\overrightarrow{M_l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \qquad M_{lz} = m\hbar}$$

?

l **–角量子数** ***m*** **–磁量子数**

如果 $\overrightarrow{M}$ 指的是**自旋角动量**，则其大小及在Z方向的分量为：

$$\boxed{|\overrightarrow{M_S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \qquad M_{S_z} = m_S\hbar}$$

?

s **–自旋量子数** ***m***

$\vec{M}$ 为任一角动量，则其大小及Z方向的分量为：

$$\boxed{|\vec{M}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar \qquad M_z = m_j\hbar}$$

?

j –角动量量子数　　m_j –角动量磁量子数

引入 j 和 m_j 分别为标记 $\vec{M}$ 大小和方向的量子数。

$j \Longleftrightarrow$ 代表 l 或 s

$m_j \Longleftrightarrow$ 代表 m 或 m_s

假设：Ψ是$\hat{M}^2$和$\hat{M}_z$共同的本征函数，

则：
$$\begin{cases} \hat{M}^2\Psi = j(j+1)\hbar^2\Psi \\ \hat{M}_z\Psi = m_j\hbar\Psi \end{cases}$$

j—角动量量子数

m_j—角动量磁量子数

$m_j=0,\pm1,\pm2,\ldots,\pm l$

下面证明：
$$\begin{cases} \hat{M}^2\Psi = c\Psi \\ \hat{M}_z\Psi = b\Psi \end{cases} \quad (*)$$

$c = j(j+1)\hbar^2$

$b = m_j\hbar$

$m_j = j, j-1, \ldots, -j$

1. 阶梯算符的定义及性质 自习

递升算符 $\hat{M}_+ = \hat{M}_x + i\hat{M}_y$

$$\begin{cases} \hat{M}_+ = \hat{M}_{lx} + i\hat{M}_{ly} \\ \hat{M}_+ = \hat{M}_{sx} + i\hat{M}_{sy} \end{cases}$$

递降算符 $\hat{M}_- = \hat{M}_x - i\hat{M}_y$

$$\begin{cases} \hat{M}_- = \hat{M}_{lx} - i\hat{M}_{ly} \\ \hat{M}_- = \hat{M}_{sx} - i\hat{M}_{sy} \end{cases}$$

统称阶梯算符。

阶梯算符性质：

1）阶梯算符间不对易 $[\hat{M}_-, \hat{M}_+] \neq 0$

$$\hat{M}_+\hat{M}_- = (\hat{M}_x + i\hat{M}_y)(\hat{M}_x - i\hat{M}_y)$$

$$= \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 - i(\hat{M}_x\hat{M}_y - \hat{M}_y\hat{M}_x)$$

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

$$= \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 + \hbar\hat{M}_z$$

同理：

$$\hat{M}_-\hat{M}_+ = \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar\hat{M}_z$$

2） $\hat{M}_z$ 分别与 $\hat{M}_+$ 和 $\hat{M}_-$ 不对易

$$[\hat{M}_+,\hat{M}_z]=[\hat{M}_x+i\hat{M}_y,\hat{M}_z]$$

$$=[\hat{M}_x,\hat{M}_z]+[i\hat{M}_y,\hat{M}_z]$$

$$=-i\hbar\hat{M}_y-\hbar\hat{M}_x=-\hbar\hat{M}_+$$

$$\longrightarrow \boxed{\hat{M}_+\hat{M}_z=\hat{M}_z\hat{M}_+-\hbar\hat{M}_+} \quad \text{(a)}$$

同理： $[\hat{M}_-,\hat{M}_z]=+\hbar\hat{M}_-$

$$\longrightarrow \boxed{\hat{M}_-\hat{M}_z=\hat{M}_z\hat{M}_-+\hbar\hat{M}_-} \quad \text{(b)}$$

2. 阶梯算符的作用

在 $\boxed{\hat{M}_z\Psi = b\Psi}$ 基础上，用 $\hat{M}_-$ 作用 Ψ $\longrightarrow$ $\boxed{\hat{M}_-\Psi}$

运用算符运算规则，可以得到：

$$\boxed{\begin{aligned}
&\hat{M}_z(\hat{M}_-\Psi) = (b-\hbar)(\hat{M}_-\Psi)\\
&\hat{M}_z(\hat{M}_-^2\Psi) = (b-2\hbar)(\hat{M}_-^2\Psi)\\
&\vdots\\
&\hat{M}_z(\hat{M}_-^k\Psi) = (b-k\hbar)(\hat{M}_-^k\Psi)
\end{aligned}}$$

下页

下下页

$$\hat{M}_z(\hat{M}_-\Psi)=\hat{M}_z(\hat{M}_x-i\hat{M}_y)\Psi=(\hat{M}_z\hat{M}_x-i\hat{M}_z\hat{M}_y)\Psi$$

$$=(\hat{M}_z\hat{M}_x-\underline{\hat{M}_x\hat{M}_z+\hat{M}_x\hat{M}_z}-i\hat{M}_z\hat{M}_y+\underline{i\hat{M}_y\hat{M}_z-i\hat{M}_y\hat{M}_z})\Psi$$

$$=\{[\hat{M}_z,\hat{M}_x]+\hat{M}_x\hat{M}_z+i[\hat{M}_y,\hat{M}_z]-i\hat{M}_y\hat{M}_z\}\Psi$$

$$=(i\hbar\hat{M}_y+\hat{M}_x\underline{\hat{M}_z}-\hbar\hat{M}_x-i\hat{M}_y\underline{\hat{M}_z})\Psi$$

$$=(i\hbar\hat{M}_y+b\hat{M}_x-\hbar\hat{M}_x-ib\hat{M}_y)\Psi$$

$$=(b-\hbar)(\hat{M}_x-i\hat{M}_y)\Psi$$

$$=(b-\hbar)(\hat{M}_-\Psi)$$

同理：

$$\hat{M}_z(\hat{M}_+\Psi)=(b+\hbar)(\hat{M}_+\Psi)$$

$$\hat{M}_z(\hat{M}_+^2\Psi)=(b+2\hbar)(\hat{M}_+^2\Psi)$$

$$\vdots$$

$$\hat{M}_z(\hat{M}_+^k\Psi)=(b+k\hbar)(\hat{M}_+^k\Psi)$$

从中体现了阶梯的概念

显然，用递升算符和递降算符作用于函数 Ψ 后，依然是 $\hat{M}_Z$ 的本征函数，且给出一个本征值的阶梯，每步之差为 $\hbar$。设 $\boxed{b_k = b \pm k\hbar.}$

$$\hat{M}_z(\hat{M}_-^k \Psi) = (b - k\hbar)(\hat{M}_-^k \Psi)$$

$$\hat{M}_z(\hat{M}_+^k \Psi) = (b + k\hbar)(\hat{M}_+^k \Psi)$$

从中体现了阶梯的概念

同样可以证明: 用递升算符和递降算符作用于函数 Ψ 后,

也是 $\hat{M}^2$ 的本征函数，但本征值相同，均为c。即:

$$\boxed{\hat{M}^2(\hat{M}_\pm^k\Psi) = c(\hat{M}_\pm^k\Psi)}$$

$$\hat{M}^2(\hat{M}_-\Psi)=\hat{M}^2(\hat{M}_x-i\hat{M}_y)\Psi=(\hat{M}^2\hat{M}_x-i\hat{M}^2\hat{M}_y)\Psi$$

$$=(\hat{M}^2\hat{M}_x-\hat{M}_x\hat{M}^2+\hat{M}_x\hat{M}^2-i\hat{M}^2\hat{M}_y+i\hat{M}_y\hat{M}^2-i\hat{M}_y\hat{M}^2)\Psi$$

$$=\{[\hat{M}^2,\hat{M}_x]+\hat{M}_x\hat{M}^2-i[\hat{M}^2,\hat{M}_y]-i\hat{M}_y\hat{M}^2\}\Psi$$

$$=(\hat{M}_x\hat{M}^2-i\hat{M}_y\hat{M}^2)\Psi$$

$$=(\hat{M}_x c-i\hat{M}_y c)\Psi$$

$$=c(\hat{M}_-\Psi)$$

那么，b系列的取值是否有极限呢？

又：$(\hat{M}_x^2+\hat{M}_y^2)(\hat{M}_\pm^k\Psi)=(\hat{M}^2-\hat{M}_z^2)(\hat{M}_\pm^k\Psi)$

$$=[c-b_k^2](\hat{M}_\pm^k\Psi)$$

算符 $\hat{M}_x^2+\hat{M}_y^2$ 对应一个非负的物理量，

因而有非负的本征值，即 $c-b_k^2\geqslant 0$

则：$\boxed{|b_k|\le\sqrt{c},\quad k=0,1,2,\cdots}$

该式表明 b_k 是有上下限的.

令 $b_{\max}$和 $b_{\min}$分别表示其极大值和极小值，

对应的本征函数为Ψ_{max}和Ψ_{min}，

用$\hat{M}_+$作用于Ψ若干次后的波函数

则：
$$\begin{cases} \hat{M}_z \Psi_{\max} = b_{\max} \Psi_{\max} \\ \hat{M}_z \Psi_{\min} = b_{\min} \Psi_{\min} \end{cases}$$

用$\hat{M}_-$作用于Ψ若干次后的波函数

可以证明：$\boxed{(\hat{M}^2-\hat{M}_z^2-\hbar\hat{M}_z)\Psi_{\max}=0}$ 自习

则：$(c-b_{\max}^2-\hbar b_{\max})\Psi_{\max}=0$

则：$c-b_{\max}^2-\hbar b_{\max}=0$

显然，$c=b_{\max}^2+\hbar b_{\max}$ (1)

$$\hat{M}_z \Psi_{max} = b_{max} \Psi_{max}$$

$$\hat{M}_+ \hat{M}_z \Psi_{max} = b_{max} \hat{M}_+ \Psi_{max}$$

利用(a): $\hat{M}_+ \hat{M}_z = \hat{M}_z \hat{M}_+ - \hbar \hat{M}_+$

可得: $\hat{M}_z (\hat{M}_+ \Psi_{max}) = (b_{max} + \hbar)(\hat{M}_+ \Psi_{max})$

$$\hat{M}_+ \Psi_{max} = 0$$

$$\hat{M}_- \hat{M}_+ \Psi_{max} = 0$$

$$\left(\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar \hat{M}_z\right) \Psi_{max} = 0$$

同理可以证明：$$\boxed{\left(\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 + \hbar \hat{M}_z\right)\Psi_{\min} = 0}$$

则：$$\left(c - b_{\min}^2 + \hbar b_{\min}\right)\Psi_{\min} = 0$$

则：$$c - b_{\min}^2 + \hbar b_{\min} = 0$$

显然，$$c = b_{\min}^2 - \hbar b_{\min} \qquad \textbf{(2)}$$

比较(1)和(2)

比较(1)和(2)可知，$b_{\max}^2 + \hbar b_{\max} = b_{\min}^2 - \hbar b_{\min}$

$$\longrightarrow (b_{\min}+b_{\max})(b_{\min}-b_{\max}+\hbar)=0$$

则得两个解：$\begin{cases} b_{\max} = -b_{\min} \\ b_{\max} = b_{\min} - \hbar \end{cases}$ （不合理，去除） **(3)**

基于 $b_{\max}$和 $b_{\min}$的差为 $\hbar$ 的整数倍，即：

$$b_{\max} - b_{\min} = n\hbar \quad n = 0, 1, 2, \cdots \qquad (4)$$

将(3)代入(4)，可知：$b_{\max} = \frac{1}{2}n\hbar \quad n = 0, 1, 2, \cdots$

引入量子数 $\boxed{j = n/2 = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \cdots}$

则：$b_{\max} = j\hbar, \qquad b_{\min} = -j\hbar$ **(5)**

则：$b = -j\hbar, (-j+1)\hbar, \cdots, (j-1)\hbar, j\hbar$

即：$\boxed{b = m_j\hbar \qquad m_j = -j, (-j+1), \cdots, (j-1), j}$ **(6)**

将(5)代入(1)，可得：$c = j(j+1)\hbar^2$ **(7)**

将(6)和(7)代入(*)，得：

$$\hat{M}^2\Psi = j(j+1)\hbar^2\Psi$$

$$\hat{M}_z\Psi = m_j\hbar\Psi$$

$$m_j = -j, (-j+1), \cdots, (j-1), j$$

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \cdots$$

可能值

代表 m 或 m_s　　代表 l 或 s

例如：l =0,1,2,…n-1

s=1/2

综上，我们用算符间的对易关系得到了（轨道或自旋角动量平方算符）$\hat{M}^2$ 和分量算符 $\hat{M}_z$ 的本征值，与前面所得的结果是一致的。

2.3 类氢离子

H原子核、He^+、Li^{2+}等类氢离子为单电子原子，它们由核电荷为Z的原子核和一个核外电子构成的双粒子体系。

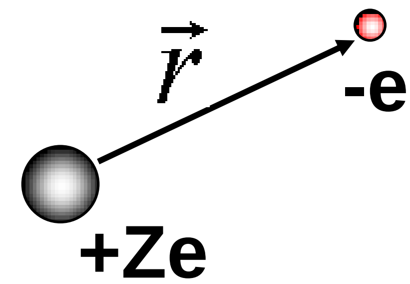
这类体系的求解在量子化学中具有重要的意义。
类氢离子体系获得的单电子波函数在研究多电子原子和分子体系中发挥着重要的作用。

2.3.1 中心力场问题

1. 中心力场

$$V=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

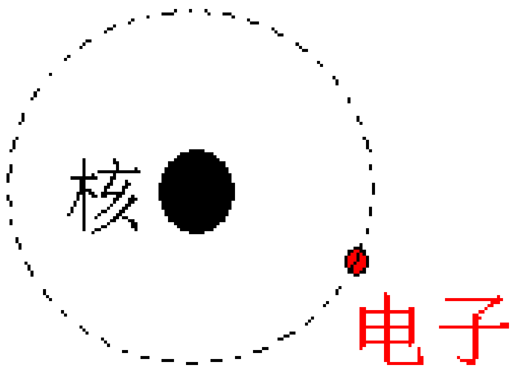
$$\vec{F}=-\frac{dV}{dr}\frac{\vec{r}}{r}=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\frac{\vec{r}}{r}$$



因为：$\vec{\tau}=\vec{r}\times\vec{F}=\frac{d\vec{M}}{dt}$ =0

故：中心力场中，角动量是守恒的。

2. 中心力场中运动的粒子的Hamiltonian算符和角动量算符的对易关系

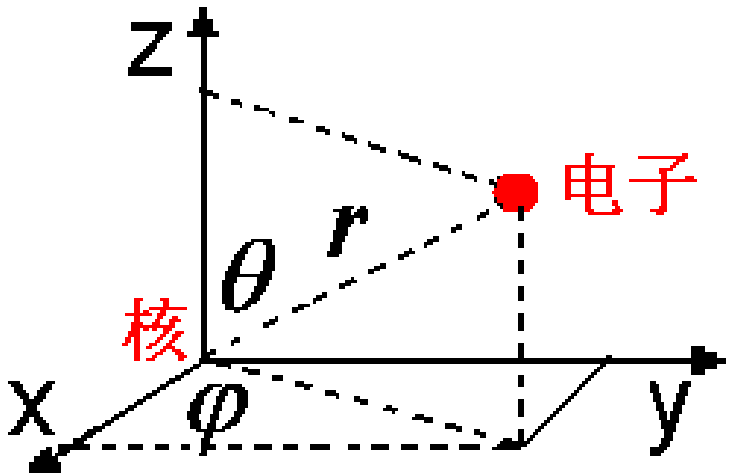


原子核：坐标原点

电子(x,y,z)

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(r)$$

动能算符　　　势能算符



球极坐标系：

r : $[0, \infty]$

θ : $[0, \pi]$

φ : $[0, 2\pi]$

在球极坐标系中，

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{M}_l^2}{2mr^2} + V(r)}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + V(r)\right.$$

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hat{M}_l^2}{2mr^2}+V(r)$$

$$\left[\hat{H},\hat{M}_l^2\right]=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right),\hat{M}_l^2\right]+\left[\frac{\hat{M}_l^2}{2mr^2},\hat{M}_l^2\right]+\left[V(r),\hat{M}_l^2\right]=0$$

对易

$$\left[\hat{H},\hat{M}_{l_z}\right]=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right),\hat{M}_{l_z}\right]+\left[\frac{\hat{M}_l^2}{2mr^2},\hat{M}_{l_z}\right]+\left[V(r),\hat{M}_{l_z}\right]=0$$

对易

前面我们已经证明：$\left[\hat{M}^2,\hat{M}_z\right]=0$ 对易

故，$\hat{H}$ 和 $\widehat{M^2}$ 、$\hat{M}_z$ 是相互对易的三个算符，根据量子力学理论，相互对易的算符必定存在**一套共同的本征函数完备集。**

$$\hat{M}_{lz}\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)=m\hbar\,\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$$

$$\hat{M}_l^2\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$$

$$\hat{H}\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)=-13.6\frac{Z^2}{n^2}\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$$

n= 1， 2， 3， 4 …

l = 0， 1， 2， 3， …

m= 0， ±1， ± 2， ± 3， … ±l

2.3.2 双粒子问题约化为单粒子问题

电子的运动速度约10^6~10^7 m/s，核的运动速度约10^3 m/s，电子绕核一圈，核只动10^{-13} m, 为此，可采用**核固定近似**，只研究电子的运动。

同时, 由于电子的运动速度小于光速，故可采用**非相对论近似**（即$m=m_0$）。

$$m=\frac{m_0}{\sqrt{1-\left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

在核固定近似和非相对论近似下，采用球极坐标系，氢原子和类氢离子体系中的电子的Schrödinger方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi}+V(r)\right]\Psi=E\Psi$$

经变量分离后得到Φ(φ), Θ(θ)和*R*(r)方程。

2.3.3 类氢离子的Schrödinger方程的解

1. 类氢离子体系的径向方程及其解

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{dR(r)}{dr}\right]+\left[\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r)=$$

联属拉盖尔方程

收敛

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

$n \geq l+1$ 整数

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

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

拉盖尔函数

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

显然，$R_{n,l}(r)$为实函数，具有指数函数的形式。

$R(r)$函数中$\boxed{e^{-\frac{Zr}{na_0}}}$项决定 n 值.

$$R_{1,0}(r)=2(\frac{Z}{a_0})^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

n=1

n=2

$$R_{2,0}(r)=\frac{1}{2\sqrt{2}}(\frac{Z}{a_0})^{\frac{3}{2}}(2-\frac{Zr}{a_0})e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

2. 能级的简并度

类氢离子的轨道波函数：

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)=R_{n,l}(r)\,\Theta_{l,m}(\theta)\,\Phi_m(\varphi)$$

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

能级决定于n，能级的简并度＝n^2

主量子数为 n 的壳层可容纳电子 $2n^2$ 个。

$l = 0, \ 1, \ 2, \ 3, \ \ldots$

$m = 0, \ \pm 1, \ \pm 2, \ \pm 3, \ \ldots \pm l$

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

例：H原子，n=2时，2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

轨道简并度为4，可以容纳的电子数为8。

3. 类氢离子的波函数

参见P63，表2-4.

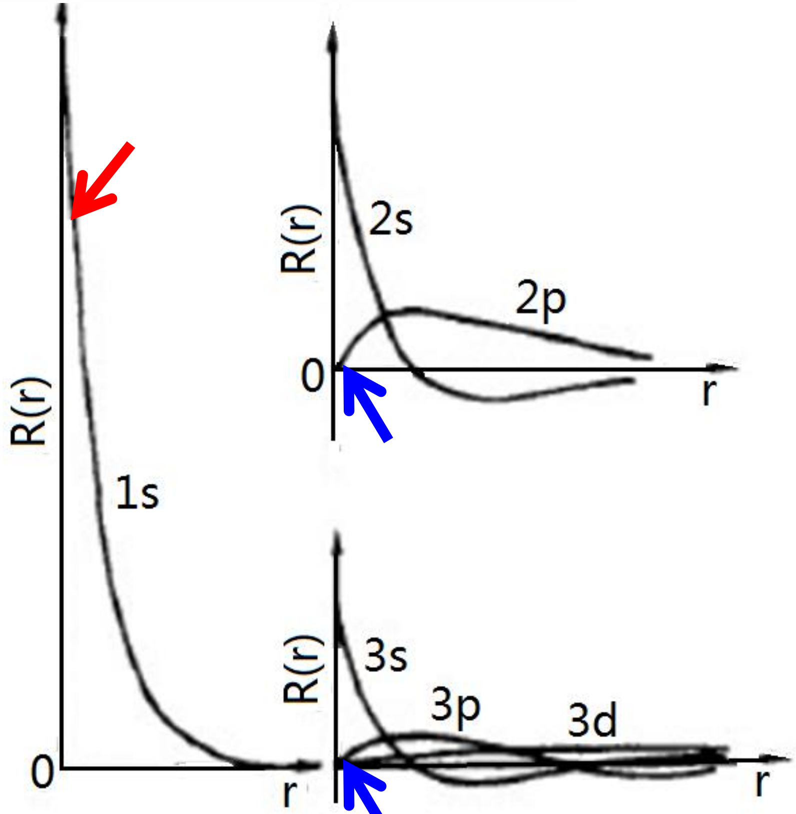
1)径向波函数

P64，图2-6

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

s轨道在核附近径向波函数取值最大，在无穷远处为零。

p和d轨道在核附近及无穷远处取值均为零。



2)类氢离子的轨道波函数

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)=R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$$

复波函数

p_{+1}	p_0	p_{-1}

由三个量子数共同描述一个轨道。P65，表2-5

态迭加原理

实波函数

p_x	p_y	p_z

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{+1}+p_{-1})=p_x$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(p_{+1}-p_{-1})=p_y$$

$$p_0=p_z$$

$\Psi_{n,l,\pm m}$实轨道波函数，

参见P67，表2-6

$$d_0 \sim d_{z^2}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+1}+d_{-1}) \sim d_{xz}$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(d_{+1}-d_{-1}) \sim d_{yz}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+2}+d_{-2}) \sim d_{x^2-y^2}$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(d_{+2}-d_{-2}) \sim d_{xy}$$

2.3.4 类氢轨道

1. 类氢离子基态的原子轨道

$$\Psi_{1s}=\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}\,e^{\frac{-r}{a_0}}$$

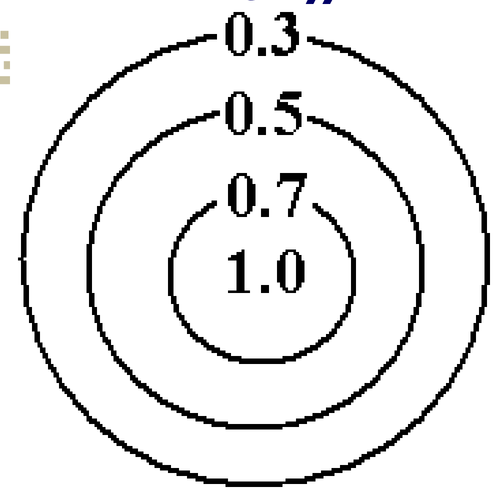
球形

只与r相关

指数函数

核附近，H的1s电子几率密度最大

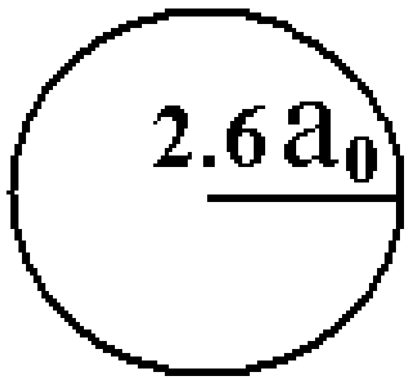
稀疏程度 ⟷ 几率密度 $|\Psi|^2$



几率密度相等的点连成球面

电子云界面图

界面内电子出现几率为90%



H的1s电子，

该界面半径为2.6 a_0

2. 原子轨道的各种图像

$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$

$|\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)|^2$

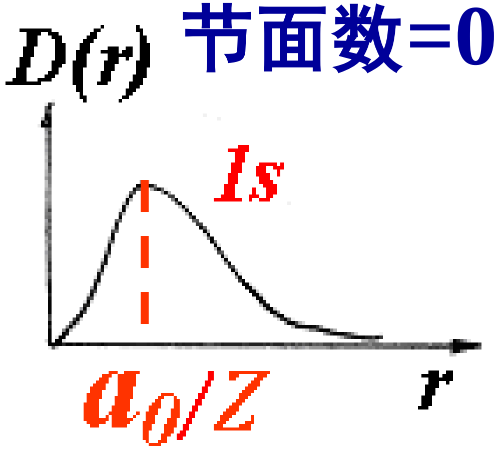
都是r,θ,φ的函数，需要四维坐标。

困难

轨道图像
- 径向分布图　随 r 的变化
- 角度分布图　随θ,φ的变化
- 空间分布图　综合

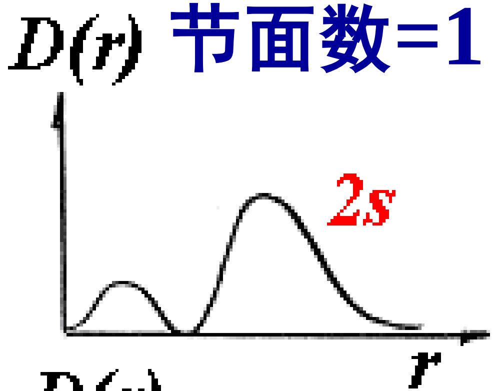
径向分布图 $D(r)=R^2(r)r^2$

节面数=0

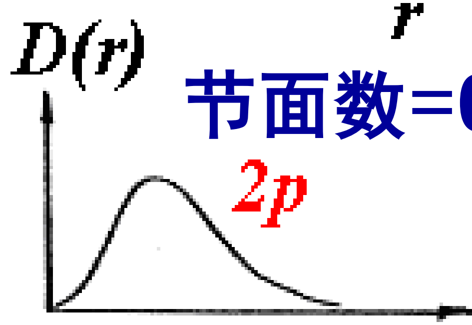


最可几位置

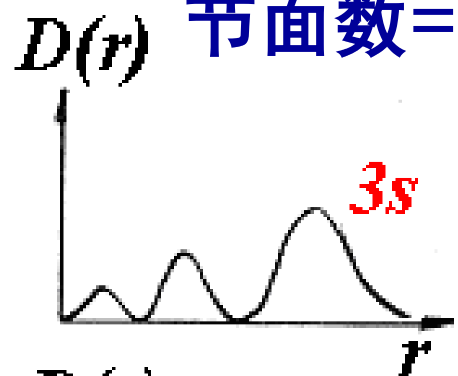
节面数=1



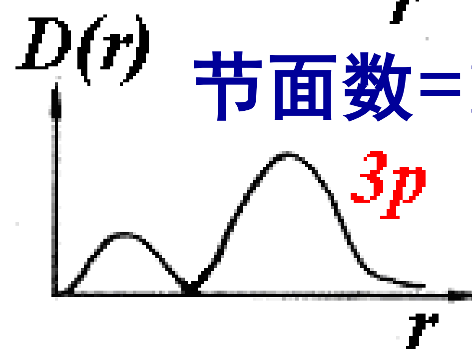
节面数=0



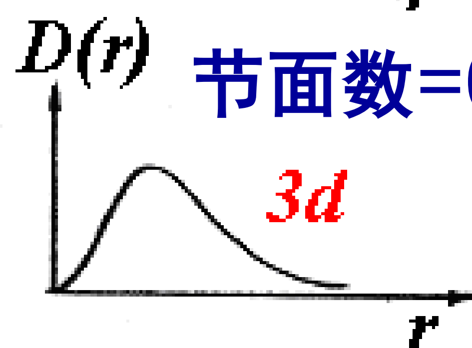
节面数=2



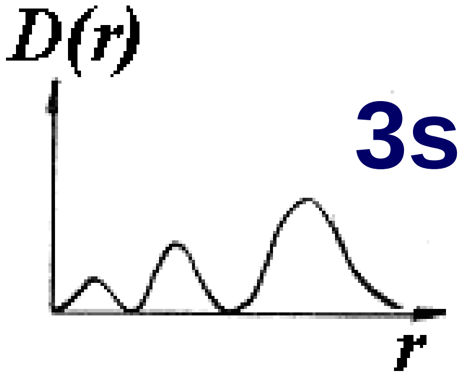
节面数=1

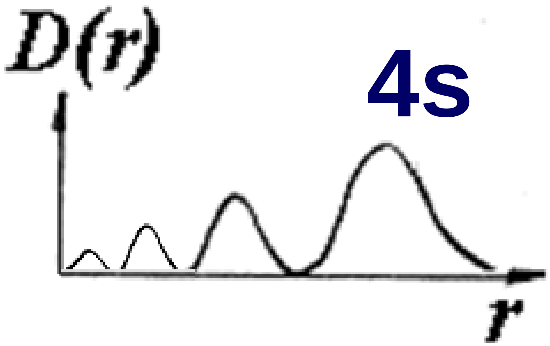


节面数=0



节面数为*n-l-1*

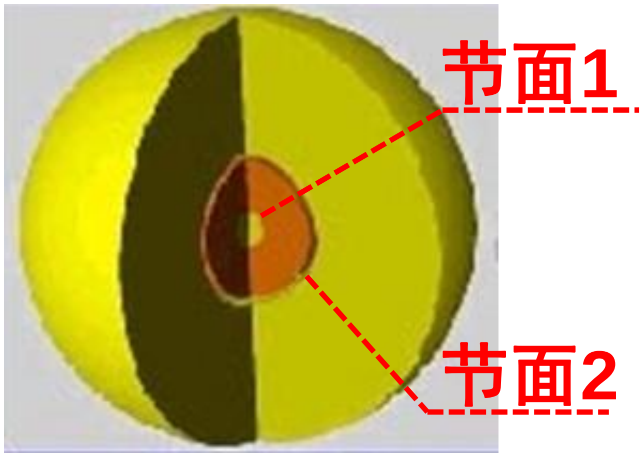


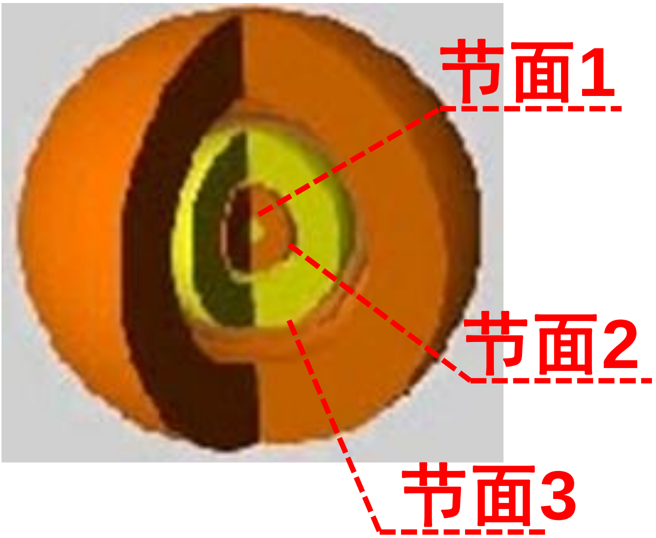


1s？ 2s？

实心的元宵

豆沙馅的元宵





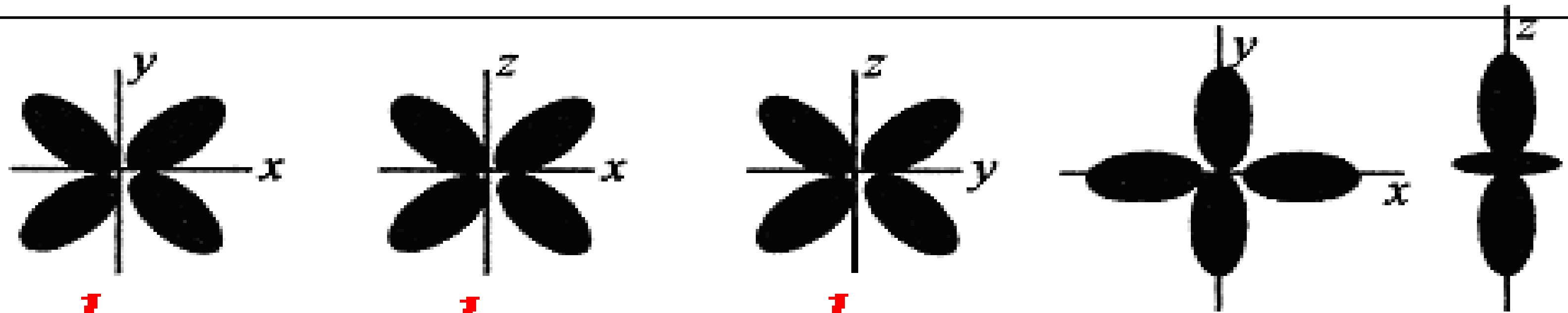
88

角度分布图 通常选取**特殊的平面** (*xy*, *xz*, *yz*平面)

角度分布函数：$Y^2(\theta,\varphi)$

s 轨道 $l=0$ p_x p_y p_z

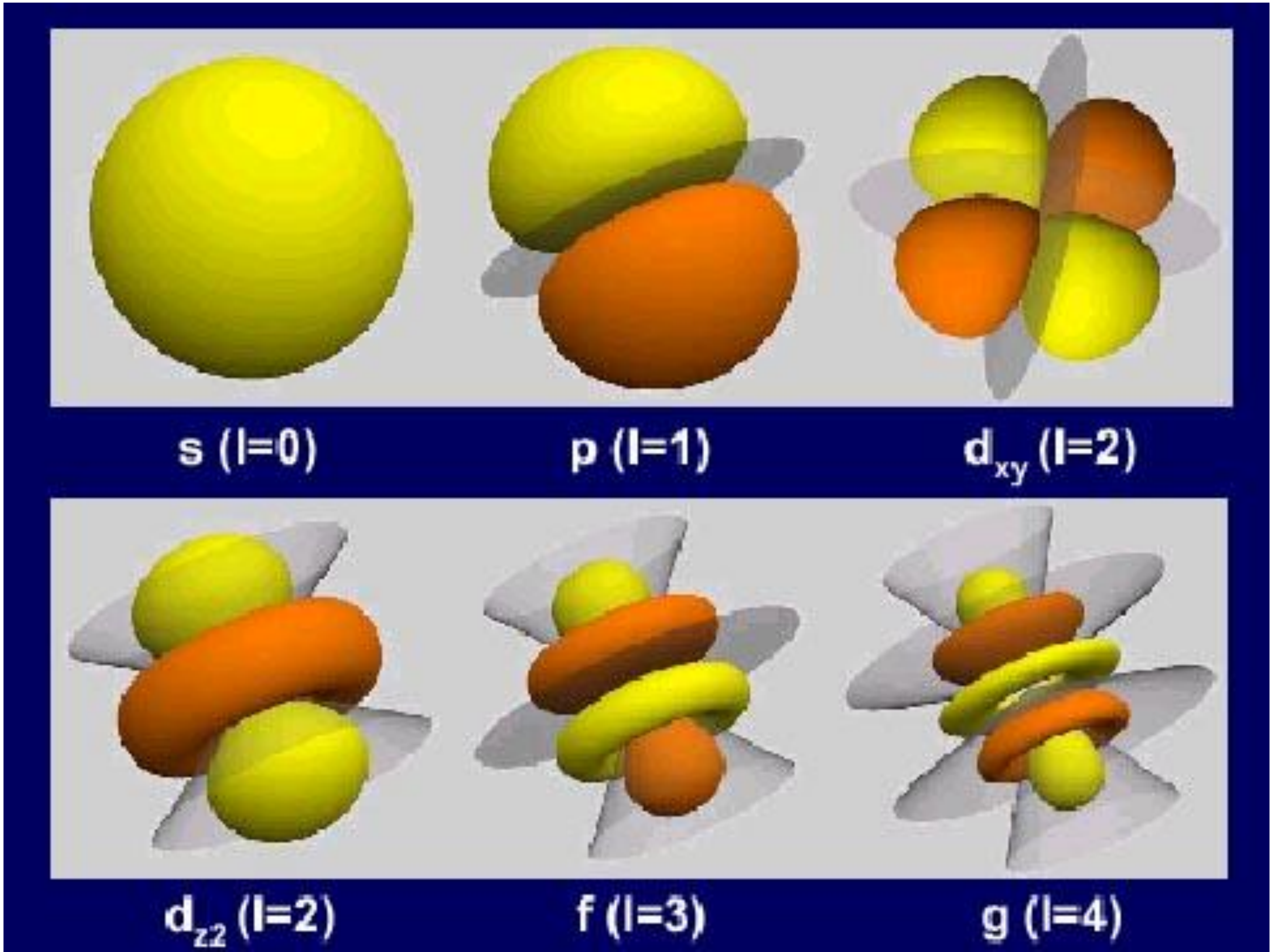
*p*轨道：$l=1$



d_{xy} d_{xz} d_{yz} $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}

*d*轨道：$l=2$

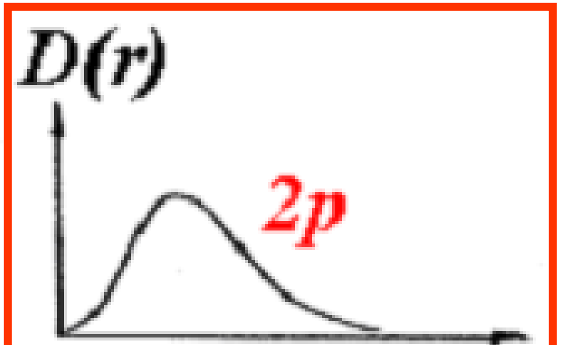
各类轨道的角度分布图的节面数为l。



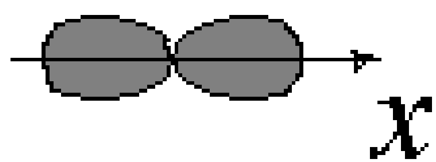
90

径向分布图
角度分布图

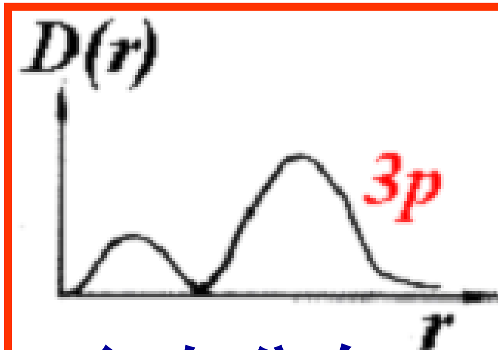
综合 → 空间分布图



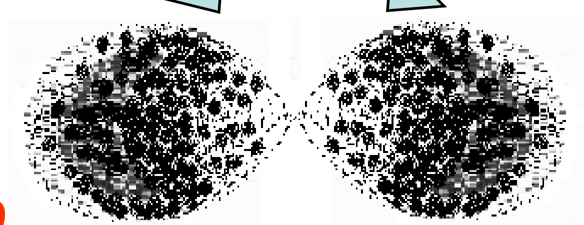
径向分布



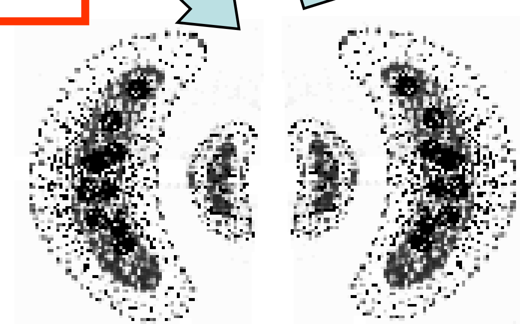
角度分布



径向分布

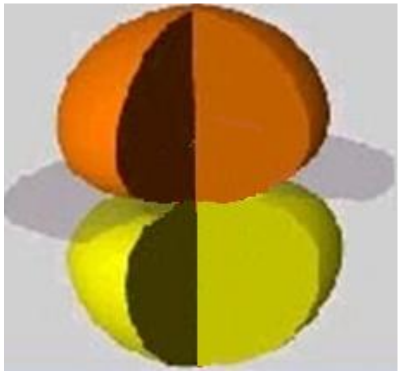


2p

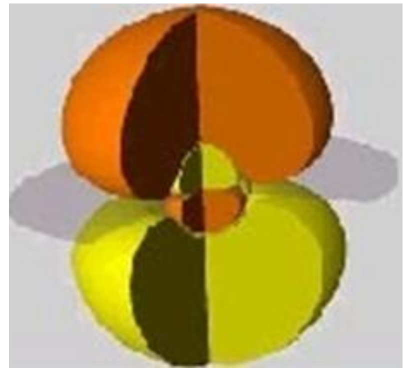


3p

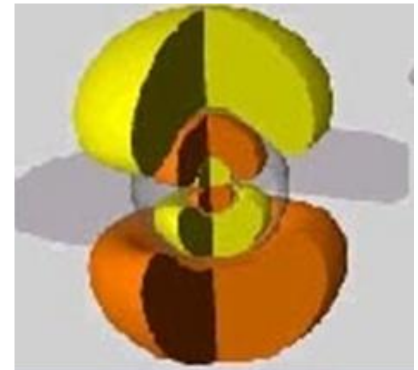
空间分布图



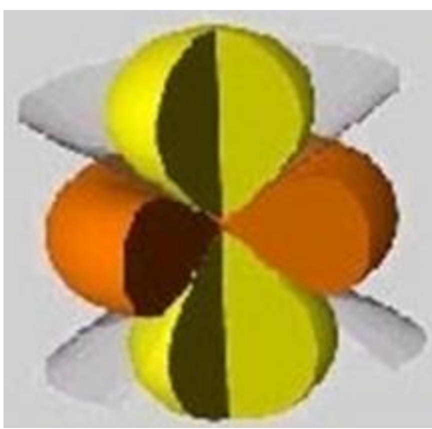
2p



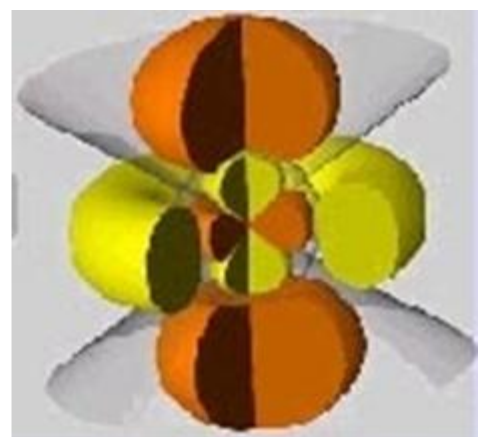
3p



4p



$3d_{z^2}$



$4d_{z^2}$

2.4 特殊算符的本征函数和本征值

2.4.1 宇称算符

1. 宇称算符的定义

$$\hat{\Pi} f(x,y,z) = f(-x,-y,-z)$$

例如： $f(x,y,z) = xy + ze^{-x}$

$$\hat{\Pi} f(x,y,z) = \hat{\Pi}(xy + ze^{-x})$$

$$= (-x)(-y) + (-z)e^{+x} = xy - ze^{x}$$

可以证明：宇称算符的平方算符是一个单位算符

$$\hat{\Pi}^2 f(x,y,z) = \hat{\Pi}\hat{\Pi} f(x,y,z)$$

$$= \hat{\Pi} f(-x,-y,-z) = f(x,y,z)$$

故：$\hat{\Pi}^2 = 1$

2. 宇称算符与能量算符的对易关系

质量为m的粒子的Hamiltonian算符为

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$$

可以证明: $\left[\hat{\Pi}, \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] = 0;\quad \left[\hat{\Pi}, \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right] = 0;\quad \left[\hat{\Pi}, \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right] = 0$

$$\left[\hat{\Pi}, \hat{T}\right] = 0$$

也可以证明: $\left[\hat{\Pi}, \hat{V}\right] = 0$

$$\left.\begin{array}{l}\left[\hat{\Pi}, \hat{T}\right] = 0 \\ \left[\hat{\Pi}, \hat{V}\right] = 0\end{array}\right\} \left[\hat{\Pi}, \hat{H}\right] = 0$$

3.宇称算符的本征函数和本征值

$$\hat{\Pi} f = c f$$

宇称算符的平方算符是一个单位算符

$$\hat{\Pi}^2 f = \hat{\Pi}\hat{\Pi} f = \hat{\Pi} c f = c\hat{\Pi} f = c^2 f$$

C = ±1

$$f(-x,-y,-z) = \hat{\Pi} f(x,y,z) = \pm f(x,y,z)$$

所有品优的奇偶函数均为宇称算符的本征函数，本征值为别为+1和-1。