《量子化学基础》

第5章 氢原子及类氢离子

Chapter 5 Hydrogen Atom and Hydrogen-like Ion

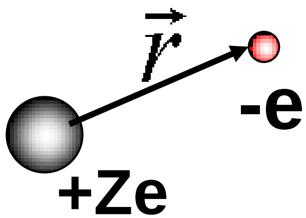
樊建芬

Contents

5.1 中心力场问题

5.1.1 中心力场

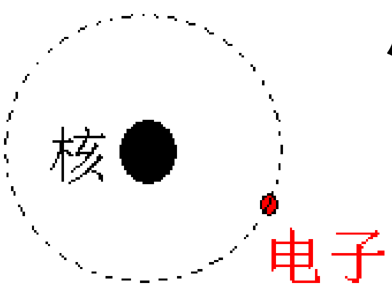
$$\boxed{V=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}} \Rightarrow \boxed{\vec{F}=-\frac{dV}{dr}\frac{\vec{r}}{r}=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\frac{\vec{r}}{r}}$$



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

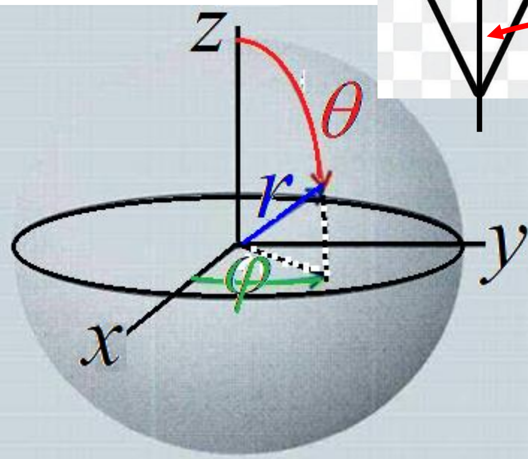
故：中心力场中，角动量是守恒的。

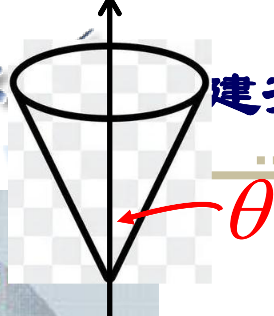
4.1.2 中心力场中运动的粒子的Hamiltonian算符和角动量算符的对易关系



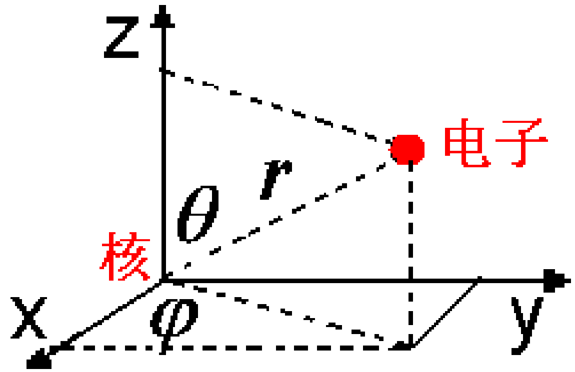
原子核：坐标原点　　电子(x,y,z)

$$\hat{H}=\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)}_{\text{动能算符}}+\underbrace{V(r)}_{\text{势能算符}}$$





球极坐标系:



$$x = r\sin\theta\cos\varphi$$
$$y = r\sin\theta\sin\varphi$$
$$z = r\cos\theta$$

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

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

$$\frac{\hat{M}_l^2}{2mr^2}$$

$$[\hat{F},\hat{G}+\hat{H}]=[\hat{F},\hat{G}]+[\hat{F},\hat{H}]$$

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

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

对易

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

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 $\widehat{M^2}$、$\widehat{M_z}$ 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。**

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

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

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

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

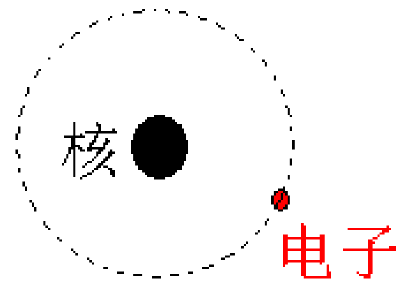
完备集

n= 1, 2, 3, 4 …
l = 0, 1, 2, 3, …
m= 0, ±1, ±2, ±3, … ±l

目录

5.2 氢原子及类氢离子

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。



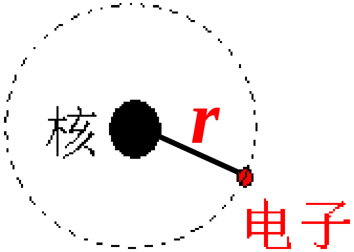
5.2.1 双粒子问题约化为单粒子问题

电子的运动速度约10^{6} 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$m=m_0$）。

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

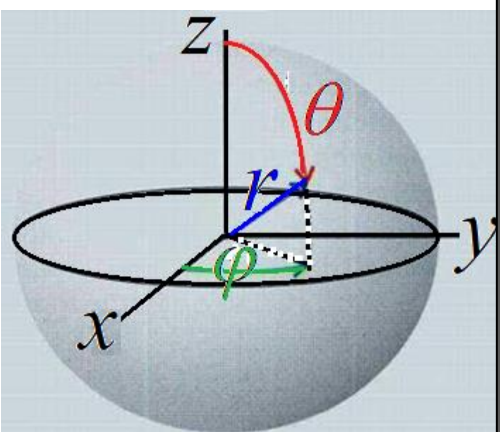
$$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$$



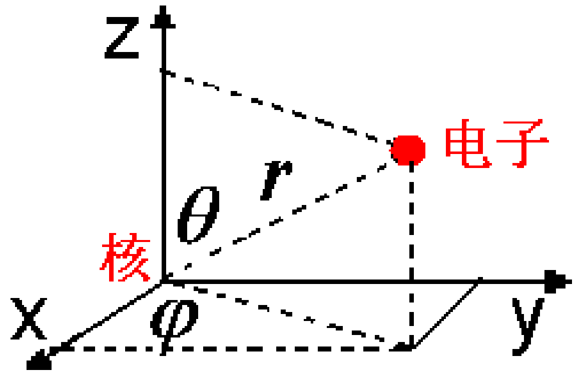
(x,y,z)

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

动能算符　　势能算符



球极坐标系:



$$x=r\sin\theta\cos\varphi$$
$$y=r\sin\theta\sin\varphi$$
$$z=r\cos\theta$$

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

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：

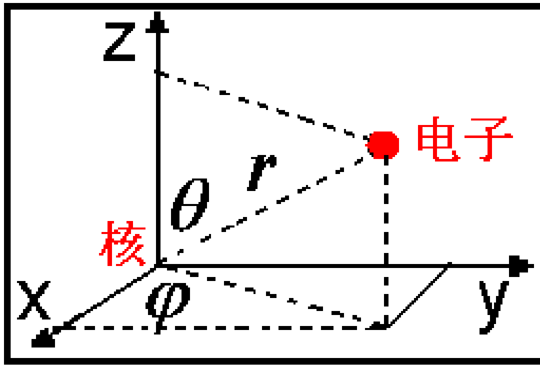
$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]+V(r)\right\}\Psi=E\Psi$$

变量分离

（分离3个变量，需要引入2个常数）

$\boxed{\Phi(\varphi)、\Theta(\theta)和R(r)方程}$

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



5.2.2薛定谔方程的解

(1) Φ(φ)方程的解

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2}+m^2\Phi(\varphi)=0$$

变量分离过程中引入的常数

$$\Phi_{|m|}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i|m|\varphi}$$

$$\Phi_{-|m|}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i|m|\varphi}$$

磁量子数*m* =0,±1, ±2, ±3,…

Φ方程的解是复波函数
（除了*m*=0的情况）

m 值	复函数解	
0	$\Phi_0(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	常数
1	$\Phi_1(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\varphi}$	复函数
−1	$\Phi_{-1}(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i\varphi}$	
2	$\Phi_2(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i2\varphi}$	复函数
−2	$\Phi_{-2}(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i2\varphi}$	

例1：某类氢离子体系，处于2*p*轨道 ⟹ $2p_{+1}$

后2

$$\Psi=\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{2a_0}}\sin\theta\,\boxed{e^{i\varphi}}$$

⟹ 磁量子数*m*=1

例2：某个*d* 轨道，其角度波函数为 $\sin^2\theta\,\boxed{e^{i2\varphi}}$ ⟹ 磁量子数*m*=2

d_{+2}

后1

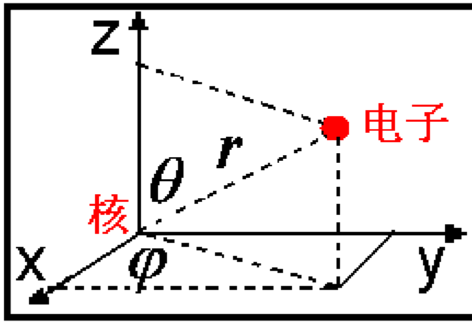
例3：某个*d* 轨道，其角度波函数为 $3\cos^2\theta-1$

没有φ成份，表明*m*=0

d_0

也称 d_{z^2}

$$\boxed{\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\varphi \\ y &= r\sin\theta\sin\varphi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned}}$$



(2) Θ(θ)方程的解

变量分离过程中引入的常数

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

联属勒让德方程

$k = l\,(l+1)$

$l \geq |m|$ 整数

l： 角量子数

m =0、±1、 ±2、… ±l

磁量子数

$$\Theta_{l,m}(\theta)=\left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}}P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

联属勒让德函数

Θ(θ)方程的解

幂次方为 *l* 的三角函数

实波函数

l	m	$\Theta_{l\|m\|}(\theta)$
0	0	$\Theta_{0,0}(\theta)=1/\sqrt{2}$
1	0	$\Theta_{1,0}(\theta)=(\sqrt{6}/2)\cos\theta$
	±1	$\Theta_{1,1}(\theta)=(\sqrt{3}/2)\sin\theta$
2	0	$\Theta_{2,0}(\theta)=(\sqrt{10}/4)(3\cos^2\theta-1)$
	±1	$\Theta_{2,1}(\theta)=(\sqrt{15}/2)\sin\theta\cos\theta$
	±2	$\Theta_{2,2}(\theta)=(\sqrt{15}/4)\sin^2\theta$
3	0	$\Theta_{3,0}(\theta)=(\sqrt{14}/4)(5\cos^3\theta-3\sin\theta)$

l=0

l=1

l=2

(3) *R(r)*方程的解

联属拉盖尔方程

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{dR(r)}{dr}\right]+\left[\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r)=0$$

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

$n \geq l+1$ 的整数

主量子数 n=1、2…

角量子数 l=0、1、2…n-1

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

指数部分 $e^{-\frac{Zr}{na_0}}$

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

拉盖尔函数

$R(r)$方程的解

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$R_{1,0}(r)=2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-Zr/a_0}$
2	0	$R_{2,0}(r)=\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$
	1	$R_{2,1}(r)=\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$R_{3,0}(r)=\frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{Zr}{a_0}+2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$
	1	$R_{3,1}(r)=\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{Zr}{a_0}-\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$
	2	$R_{3,2}(r)=\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$

n=1

n=2

n=3

$$e^{-\frac{Zr}{na_0}}$$

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

变量分离

Φ(φ)、Θ(θ)和*R*(r)方程

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

轨道波函数　径向波函数　角度波函数（球谐函数）

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

氢原子及类氢离子体系

主量子数 n=1、2…

角量子数 l=0、1、…n-1

磁量子数 m=0、±1、… ±l

(4)类氢离子轨道能量　仅仅决定于主量子数*n*

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

轨道能级简并度为n^2　$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2$

例：H原子，L壳层，2*s*, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 轨道简并度为4

(5) 类氢离子的轨道波函数

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

复波函数

$R_{n,l}(r)$：$e^{-\frac{Zr}{na_0}}$

$\Theta_{l,m}(\theta)$：幂次方为*l*的三角函数

$\Phi_m(\varphi)$：$e^{im\varphi}$　复波函数

类氢离子体系薛定谔方程的直接解是复波函数（复轨道）

由波函数的形式，可推知具体的轨道。

例1：某类氢离子体系

$$\Psi=\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{2a_0}}\sin\theta\, e^{i\varphi}$$

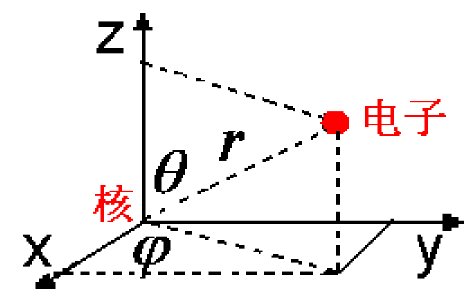
n=2，l=1，m=1

$\boxed{\Psi_{211}\text{ 即 }\Psi_{2p_{+1}}}$ 这个轨道是薛定谔方程的直接解 $\Psi_{n,l,m}$

例2：某类氢离子体系

$$\Psi=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{3a_0}}r\sin\theta\cos\varphi$$

n=3，l=1　　$3p_x$轨道



$$x=r\sin\theta\cos\varphi$$

这个轨道不是薛定谔方程的直接解。

$$\boxed{3p_x=\frac{1}{\sqrt{2}}(3p_{+1}+3p_{-1})}$$

(6) 类氢离子的复轨道与实轨道

复函数

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

复波函数（复轨道）

薛定谔方程直接解

p_{+1}	p_0	p_{-1}

态迭加原理

实波函数（实轨道）

p_x	p_y	p_z

也是类氢离子体系可以存在的状态

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

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

$$p_0=p_z$$

若 ϕ_1，ϕ_2，…，ϕ_n 是体系的状态函数，则 $\boxed{\Psi=\sum_i c_i\phi_i}$ 也是体系的状态函数,此为“态的迭加原理”。

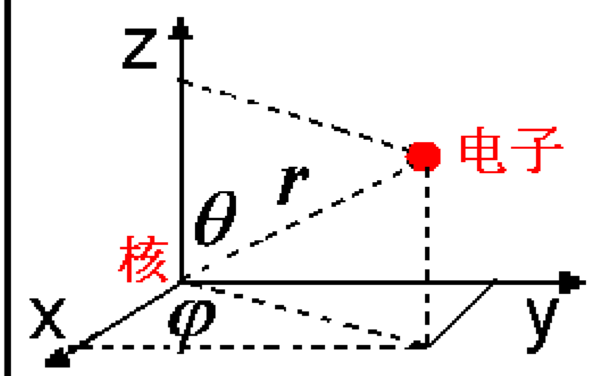
$$e^{i\varphi}=\cos\varphi+i\sin\varphi$$

$p_{+1}\sim\sin\theta\, e^{i\varphi}$ $\qquad$ $p_{-1}\sim\sin\theta\, e^{-i\varphi}$ $\qquad$ $p_y\sim\sin\theta\sin\varphi$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(p_{+1}-p_{-1})=\frac{1}{i\sqrt{2}}\left(\sin\theta\, \underline{e^{i\varphi}}-\sin\theta\, \underline{e^{-i\varphi}}\right)$$

$$=\frac{1}{i\sqrt{2}}\left[\sin\theta\underline{(\cos\varphi+i\sin\varphi)}-\sin\theta\underline{(\cos\varphi-i\sin\varphi)}\right]$$

$$=\frac{1}{i\sqrt{2}}(2i\underline{\sin\theta\sin\varphi})\sim p_y$$



$y=r\sin\theta\sin\varphi$

故：$\boxed{\frac{1}{i\sqrt{2}}(p_{+1}-p_{-1})\sim p_y}$

复波函数（复轨道） 薛定谔方程直接解

d_{-2}	d_{-1}	d_{0}	d_{+1}	d_{+2}

↓ 态迭加原理

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

实波函数（实轨道）

也是类氢离子体系
可以存在的状态

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

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

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

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

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

$$e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi$$

$$d_{+2} = \sin^2\theta\, e^{i2\varphi} \qquad d_{-2} = \sin^2\theta\, e^{-i2\varphi}$$

$$d_{x^2-y^2} = \sin^2\theta\cos^2\varphi - \sin^2\theta\sin^2\varphi$$

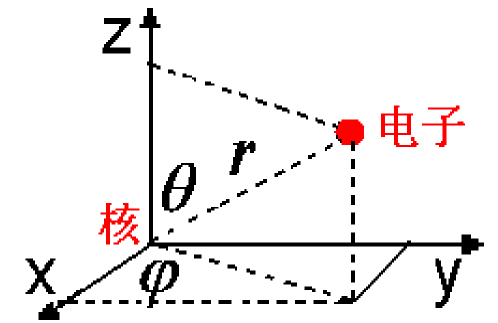
$$\boxed{\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+2} + d_{-2})} \leftrightarrow \sin^2\theta\,(\underline{e^{i2\varphi}} + \underline{e^{-i2\varphi}})$$

$$= \sin^2\theta\underline{(\cos 2\varphi + i\sin 2\varphi)} + \sin^2\theta\underline{(\cos 2\varphi - i\sin 2\varphi)}$$

$$= 2\sin^2\theta\,\underline{\cos 2\varphi}$$

$$= 2(\sin^2\theta\,\underline{\cos^2\varphi} - \sin^2\theta\,\underline{\sin^2\varphi})$$

$$\boxed{\longleftrightarrow d_{x^2-y^2}}$$



$$x = r\,\underline{\sin\theta\cos\varphi}$$

$$y = r\,\underline{\sin\theta\sin\varphi}$$

复波函数（复轨道）

d_{-2}	d_{-1}	d_0	d_{+1}	d_{+2}

态迭加原理

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

实波函数（实轨道）

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

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

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

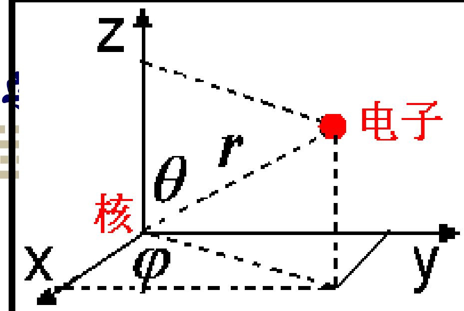
$$\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+2}+d_{-2}) \sim d_{x^2-y^2}$$

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

以n=3为例，

复波函数 3s $3p_0$ $3p_{+1}$ $3p_{-1}$ $3d_0$ $3d_{+1}$ $3d_{-1}$ $3d_{+2}$ $3d_{-2}$

实波函数 3s $3p_z$ $3p_x$ $3p_y$ $3d_{z^2}$ $3d_{xz}$ $3d_{yz}$ $3d_{x^2-y^2}$ $3d_{xy}$



$$x = r\sin\theta\cos\varphi$$

$$y = r\sin\theta\sin\varphi$$

例1：某轨道的角度波函数形式为 $\sin^2\theta\cos2\varphi$

试推测它是什么类型的轨道？

$$\sin^2\theta\cos2\varphi = \sin^2\theta(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi)$$

$$\Updownarrow$$

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

$$\cos2\varphi \Longleftrightarrow (e^{i2\varphi}+e^{-i2\varphi})$$

例2：某轨道的角度波函数形式为 $\sin^2\theta\sin2\varphi$

试推测它是什么类型的轨道？

$$\sin^2\theta\sin2\varphi = 2\sin\theta\cos\varphi\cdot\sin\theta\sin\varphi$$

$$\Updownarrow$$

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

$$\sin2\varphi \Longleftrightarrow (e^{i2\varphi}-e^{-i2\varphi})$$

Thank you for your attentation!

目录