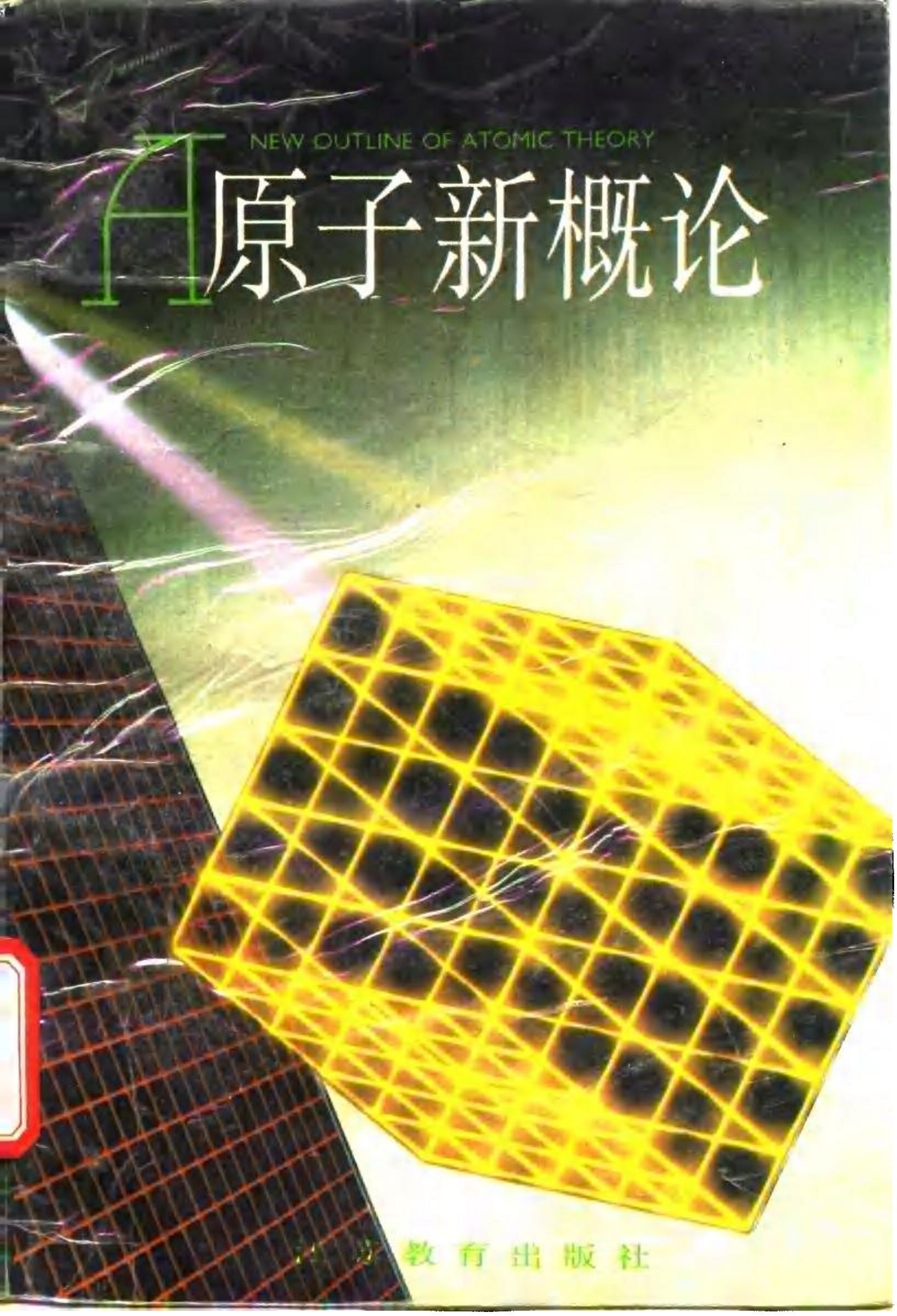
NEW OUTLINE OF ATOMIC THEORY
原子新概论
教育出版社

原子新概论

A NEW OUTLINE OF ATOMIC THEORY

郑能武　著

江苏教育出版社

原子新概论
郑能武

出版：江苏教育出版社
发行：江苏省新华书店
印刷：南京人民印刷厂

开本850×1168毫米 1/32 印张10.625 插页 2 字数260,200
1988年 1 月第 1 版 1988年10月第 1 次印刷
印数 1—1,200 册

ISBN 7—5343—0445—8

N・1 定价：3.55元 （贴塑）

责任编辑 王瑞书

序

最弱受约束电子是体系中最活跃的电子。它和原子(离子)的物理、化学性质有着极为密切的关系。本作者以它作为处理对象，于1985年提出了有关原子(离子)体系的新的理论模型——最弱受约束电子势模型(*The Weakest Bound Electron Potential Model* 简记为 *WBEPM*)理论。由于氢和类氢体系中的单电子也是最弱受约束电子，所以，*WBEPM*完全可以把量子力学有关氢原子和类氢离子的一般处理概括进去。因而，最弱受约束电子势模型理论是一个关于单电子和多电子原子、离子体系的统一的理论模型。

为了求得最弱受约束电子遵从的单电子薛定谔(*Schrödinger*)方程的解，首次把广义拉盖尔多项式和广义拉盖尔微分方程引入量子力学之中。人们将看到，原先处理氢和类氢时所用到的联属拉盖尔多项式和联属拉盖尔微分方程，现在仅成为一个特例。

目前量子化学中用以表示原子轨道的函数，通常是球谐函数和下列径向函数之一的结合，即类氢函数、拉盖尔函数、*Slater*函数和*Gaussian*函数。*WBEPM*成功地得到了具有良好解析形式的最弱受约束电子的径向函数——广义拉盖尔函数。因而，在径向函数的家族中加进了新的一员。当然，关于这个新成员的性质及将以何种面貌被何种程度地应用于量子化学中还需要做许多仔细的研究工作。

象其它理论一样，在新理论形成和提出之后的很短时间内，它的应用领域也在同时被开拓。已经表明：*WBEPM*在元素逐级电离势的计算、原子(离子)体系总能量的计算、电子亲和势的计算、有效核电荷数和屏蔽系数的计算、光谱量子数亏损值的计算、电负性及路易斯酸的定量标度离子半径、原子能级等方面的初步应用

获得成功。和量子化学的其他理论方法比较，不仅计算程序简单，而且一般说来结果更接近于实验值（或来自实验方面的证据）。

除上所述之外，在本书中作者还提出以下新观点：

（1）指出现有的二阶有限差分定律的表述形式与实验事实不符。并给出新的有限差分定律的表述形式和数学形式。

（2）人们把一个电子同时受到核和其它电子的作用，简化为电子受到被屏蔽的核的作用，或者说电子受到一个有效核电荷的作用，从而在化学、物理上引进了屏蔽的概念。在*Slater*模型和经验规则、自洽场的有关计算、莫塞莱定律等场合中，一般认为电子构型相同的不同种元素原子的屏蔽是常数。本书作者用实验数据表明屏蔽常数的观点是不妥的。书中分析了*Slater*经验规则由于其平均性和近似性招致的许多误差以及莫塞莱定律、非正常双线定律的近似性。指出屏蔽不仅和电子构型（更精确一点说，和电子态）有关，而且和核电荷有关。因此，屏蔽效应是和给定原子（离子）体系中给定电子相关联的特征系数。

本书仅是著者近年研究工作的阶段性总结。从*WBEPM*诞生的时间来看，它是太年幼了。因此，它需要进一步完善、发展，需要不断向原子、分子和晶体性质、光谱、化学成键和化学反应性等领域开拓。

我由衷地感谢江苏教育出版社有关同志的支持和帮助。同时，诚挚地感谢在建立理论模型过程中，帮助过作者的《科学通报》编委和编辑部、《自然》杂志编辑部、安徽科学技术出版社、安徽教育出版社，中国科学技术大学近代化学系、物理系、应用化学系的有关同志。

我将欢迎同行对本模型的关注和合作，欢迎读者对改进本书提出的任何建议与批评。

郑能武

1986年11月于中国科学技术大学应用化学系（合肥）

目　　录

第一章　单电子原子和离子体系

原子现象很多涉及环绕原子核的电子群的行为。由于最简单的就是氢原子和类氢离子体系中的电子行为，所以有关它的研究，成为我们讨论问题的出发点。

§1.1　氢原子和类氢离子体系

氢原子或类氢离子都只含一个原子核和一个绕核运动的电子，所以是单电子原子或离子体系。如果运用玻恩—奥本海默（*Bron-Oppenheimer*）近似，那么，大体上就可以认为绕核运动的电子完全处在一个球形对称的中心势场中。电子受核的库仑（*Coulomb*）引力只跟电子离核的距离 r 有关，因此，势能 V 仅仅是 r 的函数。

若原子核所带的正电荷为 Ze，电子所带的负电荷为 e，电子和核之间的距离为 r，则势能

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \qquad (1.1-1)$$

原子核的质量为 M，电子的质量为 m，电子的约化质量

$$\mu = \frac{Mm}{M+m}. \qquad (1.1-2)$$

于是，体系的哈密顿（*Hamilton*）算符

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}, \qquad (1.1-3)$$

∇^2为拉普拉斯算符(*Laplacian*)。

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

在直角坐标系中，原子核作为坐标系的原点，(x, y, z)为电子在坐标系中的坐标，$\psi(x, y, z)$是电子的波函数。这样，氢原子或类氢离子的薛定谔(Schrōdinger)方程就可以写成如下形式：

$$H\psi = E\psi, \tag{1.1—4}$$

或

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}\right)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z). \tag{1.1—5}$$

上式中，由于 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$，所以在直角坐标系中无法进行变量分离。我们有必要把直角坐标变换成球坐标 r, θ, ϕ，最终写出用球坐标表达的薛定谔方程。

§1.2 坐标变换

球坐标(r, θ, ϕ)和直角坐标(x, y, z)之间存在如图1.2—1所示的关系。

两者之间有如下的关系式：

$$\left.\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\phi \\ y &= r\sin\theta\sin\phi \\ Z &= r\cos\theta \end{aligned}\right\} \tag{1.2—1}$$

$$\left.\begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \\ \mathrm{tg}\,\theta &= \sin\theta/\cos\theta = \sqrt{x^2 + y^2}/z \\ \mathrm{tg}\,\phi &= \sin\phi/\cos\phi = y/x \end{aligned}\right\} \tag{1.2—2}$$

首先根据(1.2—2)式中的第一式，可以求得

$$\frac{\partial r}{\partial x}=\frac{x}{r},\quad \frac{\partial r}{\partial y}=\frac{y}{r},$$

$$\frac{\partial r}{\partial z}=\frac{z}{r}. \qquad (1.2—3)$$

再根据(1.2—1)式中的第三式，可以写出

$$\theta=\arccos\frac{z}{r}. \qquad (1.2—4)$$

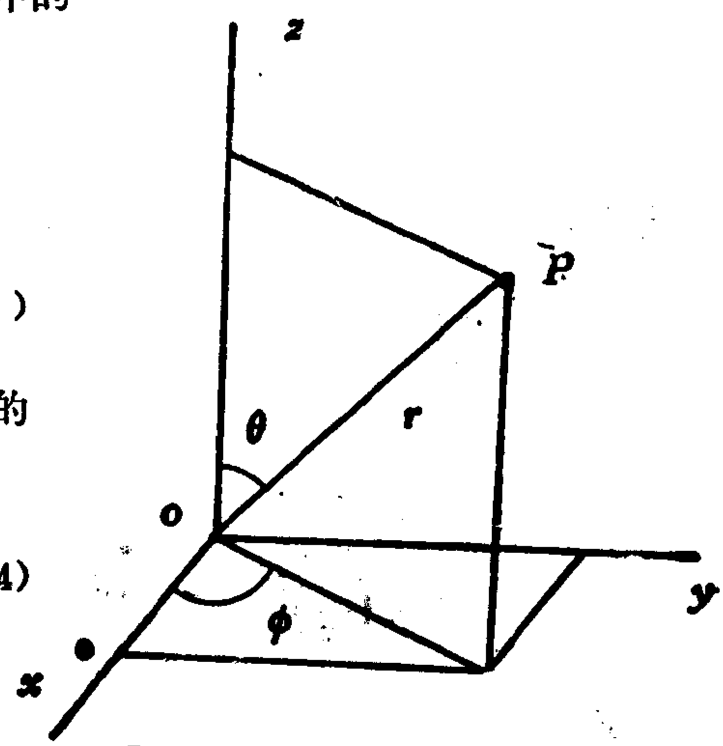

图1.2—1 直角坐标系和球极坐标系之间的关系

于是，

$$\frac{\partial\theta}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}\left[\arccos\frac{z}{r}\right]$$

$$=-\frac{\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{z}{r}\right)}{\sqrt{1-\left(\frac{z}{r}\right)^2}}=-\frac{\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\right)}{\sqrt{1-\left(\frac{z}{r}\right)^2}}$$

$$=\frac{xz}{r^2\sqrt{x^2+y^2}}. \qquad (1.2—5)$$

同理

$$\frac{\partial\theta}{\partial y}=\frac{yz}{r^2\sqrt{x^2+y^2}}, \qquad (1.2—6)$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial z}=-\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{r^2}. \qquad (1.2—7)$$

由(1.2—2)式的第三式，可得

$$\phi=\operatorname{arctg}\frac{y}{x}. \qquad (1.2\text{—}8)$$

于是，

$$\frac{\partial\phi}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}\left[\operatorname{arctg}\frac{y}{x}\right]$$

$$=\frac{-\frac{y}{x^2}}{1+\left(\frac{y}{x}\right)^2}=-\frac{y}{x^2+y^2}. \qquad (1.2\text{—}9)$$

同理

$$\frac{\partial\phi}{\partial y}=\frac{x}{x^2+y^2}. \qquad (1.2\text{—}10)$$

将以上求得的一阶偏导数关系式，再次对x，y，z求偏导数，便可得到以下各式：

$$\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{x}{r}\right)=\frac{1}{r}-\frac{x^2}{r^3}; \qquad (1.2\text{—}11)$$

$$\frac{\partial^2 r}{\partial y^2}=\frac{1}{r}-\frac{y^2}{r^3}; \qquad (1.2\text{—}12)$$

$$\frac{\partial^2 r}{\partial z^2}=\frac{1}{r}-\frac{z^2}{r^3}; \qquad (1.2\text{—}13)$$

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}=\frac{z}{r^2\sqrt{x^2+y^2}}-\frac{2x^2z}{2r^2(\sqrt{x^2+y^2})^3}$$

$$\frac{2xz}{r^3\sqrt{x^2+y^2}}\ \frac{\partial r}{\partial x}=\frac{z}{r^2\sqrt{x^2+y^2}}$$

$$\left\{\ 1-\frac{x^2}{x^2+y^2}-\frac{2x^2}{r^2}\right\}=\frac{z}{r^2\sqrt{x^2+y^2}}$$

$$\left\{\ \frac{y^2}{x^2+y^2}-\frac{2x^2}{r^2}\right\}; \qquad (1.2\text{—}14)$$

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}=\frac{z}{r^2\sqrt{x^2+y^2}}\left\{\frac{x^2}{x^2+y^2}-\frac{2y^2}{r^2}\right\}; \qquad (1.2\text{—}15)$$

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial z^2}=2\,\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{r^3}\ \frac{\partial r}{\partial z}=2\,\frac{z\sqrt{x^2+y^2}}{r^4};$$

$$(1.2\text{—}16)$$

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}=\frac{2xy}{(x^2+y^2)^2}; \qquad (1.2\text{—}17)$$

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial y^2}=\frac{-2xy}{(x^2+y^2)^2}; \qquad (1.2\text{—}18)$$

运用复合函数求导法则，有

$$\frac{\partial\psi}{\partial x}=\frac{\partial\psi}{\partial r}\ \frac{\partial r}{\partial x}+\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\ \frac{\partial\theta}{\partial x}+\frac{\partial\psi}{\partial\phi}\ \frac{\partial\phi}{\partial x}, \qquad (1.2\text{—}19)$$

然后再次对x求偏导数，则

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^2+\frac{\partial\psi}{\partial r}\ \frac{\partial^2 r}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2$$

$$+\frac{\partial \psi}{\partial \theta}\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)^2+\frac{\partial \psi}{\partial \phi}\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}. \tag{1.2—20}$$

同理有

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}=\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}\left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)^2+\frac{\partial \psi}{\partial r}\frac{\partial^2 r}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2}\left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)^2$$

$$+\frac{\partial \psi}{\partial \theta}\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)^2+\frac{\partial \psi}{\partial \phi}\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2}; \tag{1.2—21}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}=\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}\left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)^2+\frac{\partial \psi}{\partial r}\frac{\partial^2 r}{\partial z^2}+\frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2}\left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)^2$$

$$+\frac{\partial \psi}{\partial \theta}\frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}+\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}\left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)^2+\frac{\partial \psi}{\partial \phi}\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}. \tag{1.2—22}$$

由于ϕ与z无关，所以$\partial\phi/\partial z$和$\partial^2\phi/\partial z^2$都为零。(1.2—22)式变为

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}=\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}\left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)^2+\frac{\partial \psi}{\partial r}\frac{\partial^2 r}{\partial z^2}+\frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2}\left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)^2$$

$$+\frac{\partial \psi}{\partial \theta}\frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}. \tag{1.2—23}$$

现将(1.2—20)、(1.2—21)和(1.2—23)三式相加，可得

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$

$$=\left\{\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)^2\right\}\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}$$

$$+\left\{\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 r}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 r}{\partial z^2}\right\}\frac{\partial\psi}{\partial r}$$

$$+\left\{\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)^2\right\}\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}$$

$$+\left\{\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\theta}{\partial z^2}\right\}\frac{\partial\psi}{\partial\theta}$$

$$+\left\{\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)^2\right\}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}$$

$$+\left\{\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\phi}{\partial y^2}\right\}\frac{\partial\psi}{\partial\phi}. \qquad (1.2—24)$$

把前面求得的结果代入后，可以写出(1.2—24) 中各个{}的值：

$$\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)^2$$

$$=\frac{1}{r^2}(x^2+y^2+z^2)=1; \qquad (1.2—25)$$

$$\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 r}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 r}{\partial z^2}=\frac{3}{r}-\frac{1}{r^3}(x^2+y^2+z^2)$$

$$=\frac{2}{r}; \qquad (1.2—26)$$

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)^2$$

$$= \frac{x^2 z^2 + y^2 z^2}{r^4 (x^2+y^2)} + \frac{x^2+y^2}{r^4}$$

$$= \frac{1}{r^2}; \qquad (1.2\text{—}27)$$

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

$$\left\{ \frac{y^2}{x^2+y^2} - \frac{2x^2}{r^2} + \frac{x^2}{x^2+y^2} - \frac{2y^2}{r^2} \right\}$$

$$+ \frac{2z\sqrt{x^2+y^2}}{r^4} = \frac{z}{r^2\sqrt{x^2+y^2}}$$

$$= \frac{\cos\theta}{r^2 \sin\theta}, \qquad (1.2\text{—}28)$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)^2 = \left(\frac{-y}{x^2+y^2}\right)^2 + \left(\frac{x}{x^2+y^2}\right)^2$$

$$= \frac{1}{x^2+y^2} = \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}; \qquad (1.2\text{—}29)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = \frac{2xy}{(x^2+y^2)^2} - \frac{2xy}{(x^2+y^2)^2}$$

$$= 0. \qquad (1.2\text{—}30)$$

将(1.2—25)式至(1.2—30)式代入(1.2—24)式，最终可得：

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}=\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}$$

$$+\frac{\cos\theta}{r^2\sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\theta}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}$$

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

$$\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}. \quad (1.2—31)$$

(1.2—31)式是$\nabla^2\psi$的直角坐标和球坐标的互换形式。至此已经完成了坐标变换。

通过转换坐标之后，(1.1—5)式变成如下形式：

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

$$+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}$$

$$\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)\psi=0, \qquad (1.2—32)$$

上式中，$\psi=\psi(r, \theta, \phi)$。

在球形对称势场(或称中心势场)条件下，(1.2—32)式的解可望写成如下形式

$$\psi(r, \theta, \phi)=R(r)Y(\theta, \phi)$$

$$=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi). \quad (1.2—33)$$