

量子化学简明教程

(一)

黄 为 华 编

南京工学院印

1985.3

目 录

第一章	量子理论的基本论义	1~16
第二章	薛定谔方程的导出	17~29
第三章	量子力学基本公设和定理角动量理论	30~46
第四章	类氢离子	47~64

目 录

第五章 多电子原子

- § 1. 独立电子近似 (单电子近似)
- § 2. Slater 规则
- § 3. Slater 型轨道 (STO)
- § 4. Pauli 不相容原则和 Slater 行列式

第六章 原子 (离子) 内部相互作用引起能级分裂和原子光谱项

- § 1. 原子体系能量的哈密顿
- § 2. 组态和微观态
- § 3. 原子状态量子数和基态光谱项
- § 4. 考虑电子互斥 e^2/r_{ij} 后组态分裂成原子光谱项
- § 5. 俘获 —— 轨道耦合 —— 光谱项
- § 6. Zeeman 效应

第一章 量子理论的基本论典

§1 能量量子化

微观粒子体系（原子、分子、固体）中的运动状态是彼此独立的、因此体系中的能量是分立的，也就是说，能量变化是不连续的，是量子化的。这种分立的能量确定值叫能级。例如，类氢离子体系的能量有 $1S$ 、 $2S$ 、 $2P$ 、 $\dots$ 等确定的能级。

能量量子化的概念，是量子理论的第一个论典。在十九世纪末，黑体辐射①，光电效应②，和原子光谱③这三类实验事实用经典力学解释无法得到圆满结果，从而产生了量子理论。

能量量子化首先是由普朗克 (Planck) 1900 年引入物理学的，他从黑体辐射的能量是 $h\nu$ 的整数倍的假设开始，导出了黑体辐射强度的分布，圆满地解释了过去提出来的各种黑体辐射定律，普朗克大胆假设定振子的能量只能采取某一最小能量单位 $\epsilon_0 = h\nu$ 的整数倍的那些值， ϵ_0 称为“能量量子”，并假定能量决定于频率 ν ，与 ν 成正比。

$$\epsilon = n h \nu \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

其中 $h = 6.626 \times 10^{-27}$ 尔格秒，称为普朗克常数，开创了量子论。

1905 年爱因斯坦根据普朗克的能量量子化思想，对光电效应作出了解释，提出了光子学说，他认为任何光波的能量只能是最小能量单位 $h\nu$ 的整数倍。

$$E_{\text{光子}} = h\nu$$

按照这个假定，在光照射金属下，金属电子除了作必要逸出功 $W = h\nu$ 。来克服金属内外的电势差外，其余的成为粒子逸出后

~ 1 ~

功能：

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = h\nu - W.$$

得到许多实验事实的证实，光电效应充分说明光的粒子本性。

玻尔 (Bohr) 在 1913 年根据普朗克的量子论，爱因斯坦光子学说和卢瑟福的原子模型，假设氢原子中电子的能量是量子化的，当电子从一个轨道（定态）跳跃到另一个轨道上，则吸收或放出一个频率为 ν 的光量子：

$$\nu = \Delta E / h, \text{ 或 } \Delta E = h\nu.$$

其中 ΔE 是两个定态的能量差，从而原子光谱得以解释。

§2 光的波粒二象性

(一) 波动性和粒子性的特点。

波动性：(1) 有一定波长 λ ，波速 $v = \lambda \times \nu$

(2) 波动状态用波函数 ψ 来描述。

例如：电磁波：

$$\text{一维 } \psi(x, t) = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right)$$

$$\text{三维 } \psi(r, t) = A e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$$

(3) 波动方程：

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$$

~2~

(4) 可叠加性

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots$$

$$= \sum_n c_n \varphi_n$$

(5) 强度与振幅平方成正比

$$p \propto |A|^2$$

粒子性——有质量、动量、量子化能量的，叫粒子性。

(二) 爱因斯坦光子学说：

1905 年爱因斯坦根据 planck 的能量量子化的思想提出了光子学说，他认为：

(1) 光的能量是量子化的，最小单位是光子 $h\nu$ ，能量是决定于频率 ν ，是与频率成正比的。

$$E = h\nu$$

其中： $h = 6.2 \times 10^{-27}$ 发格秒。

(2) 光子有一定的质量。(静止质量 $m_0 = 0$)

$$E = mc^2$$

狭义相对论公式：
$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

于是光子的质量：

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{c\lambda} = \frac{2.209 \times 10^{-27}}{\lambda} \text{ 克}$$

如绿色光其波长为 $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ ，则该光子质量计标为

4.4×10^{-33} 克，故波长越长，光子的质量越小，注意这里说的质量不是静止质量。

(3) 光子具有动量:

$$p = mc = \frac{E}{c^2} \cdot c = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{\lambda} = \frac{h}{\lambda}$$

即: 光子动量:

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

粒子性

波动性

光子能量:

$$E = h\nu$$

粒子性

波动性

以上两个公式, 表明光的波动性和粒子性统一起来了。

§ 4 电子等实物微粒的波粒二象性

—— De Broglie 波 (物质波)

(一) 1924 年受光具有波粒二象性的启发, de Broglie 提出电子等微粒也具有波动和粒子象性的大胆的假定。

把与动量为 $p = m\nu$ 的实物粒子相联系的波称为物质波, 其波长为:

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

上式表示质量大了或速度大了则波动性小, 例如速率为 10^5 m/秒 质量为 1 千克的球, 其 $\lambda = 6.6 \times 10^{-33}$ cm, 灰尘的 λ 约为 10^{-6} cm, 由此可见, 宏观物质的波动性是极不明显的。

下表是按上式计算在 10^5 cm/秒时各微观粒子的物质波波长。波长和粒子本身线度相比较, 由此看出, 电子有极大的波动性。

质 点	m (克)	λ (Å)
电 子	9.11×10^{-28}	7000
质 子	1.67×10^{-24}	4
He	6.64×10^{-24}	1
K	6.49×10^{-24}	0.1

物质波和机械波、电磁波等不同，是没有波源的，也不能具体理解为介质在空间传播。波速 V 也不像电磁波那样都有同样的数值 $c = 3 \times 10^8$ 米/秒。

1927 年 Davisson 和 Germer 由观察铝、金、铂、镍等以金属反射的电子衍射效应，1932 年 Stern 用氢原子和氦原子观察了同样的效应。都证实了 de Broglie 假说的正确性，电子示波仪，电子显微镜等电子波动性的实际应用，但物质波的效应不是电子独有的，而是微观粒子运动的普遍规律的结果。

(二) 物质波波长和能量关系：

$$\therefore \text{动能 } T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{(m v)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

$$\text{则 } p = \sqrt{2mT}, \quad \text{能量 } E = T + V$$

故 de Broglie 波长公式也可写为：

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E-V)}}$$

上式可理解为微观粒子在一定能量下，波长是随着势场而变动。

(三) 自由粒子的 de Broglie 波 ($V=0$)

设自由粒子向一个方向运行（如电子衍射），则一维波动方程为：

$$\begin{aligned}\Psi &= A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\frac{h}{p}} - \frac{Et}{h} \right) \\ &= A \cos \frac{2\pi}{h} (x p - E t)\end{aligned}$$

推广到三维：

$$\Psi = A \cos \frac{2\pi}{h} (r \cdot p - E t)$$

写成复数形式：

$$\boxed{\Psi = A e^{\frac{i 2\pi}{h} (r \cdot p - E t)}}$$

设振幅函数定义为：

$$\psi = A e^{\frac{i 2\pi}{h} r \cdot p} \quad (\text{定态波函数, 与时间无关})$$

则波函数：

$$\boxed{\Psi = \psi e^{-i 2\pi \nu t}}$$

全波函数 Ψ 可分为空间贡献的振幅函数 ψ 和时贡献的 $e^{-i 2\pi \nu t}$ 两部分，振幅函数内含有质量、动量、位置等各变量。

§ 4 定态薛定谔方程

薛定谔方程是描述微观粒子在一定势场下波粒二象性的运动方程是量子力学的基本公式。

~b~

在研究化学物质中许多问题，都是定态问题，即运动状态不随时间而变的问题，所以在量子化学中，我们主要是以定态薛定谔方程作为讨论的核心。

定态薛定谔方程是以物质波的波长关系式代入定态波动方程得来的。

$$\nabla^2 \psi = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi \quad (\text{定态波动方程})$$

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

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E-V)}} \quad (\text{de Broglie 波长关系式})$$

代入后整理得：

$$\nabla^2 \psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E-V) \psi = 0$$

$$\text{或 } \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E-V) \psi = 0$$

(Schrödinger 方程)

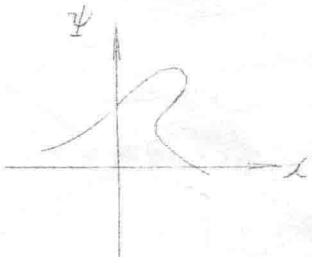
上式是质量为 m 的单个质点在势场 V 中运动的状态方程。经典力学方程和质点运动方程完全无关，物质运动和波动是两回事。而量子力学则粒子和波动不能分割而把它区别开的，是合并成单一的波动方程即薛定谔方程的。

§5 波函数——表征微观粒子的运动状态

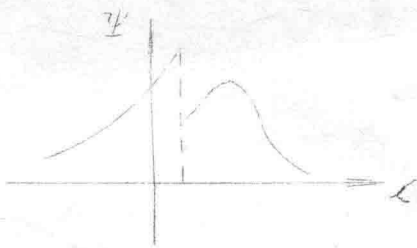
Schrödinger 方程的解是一系列的波函数 ψ_1, ψ_2, ψ_3

.....。每一个波函数反映着一个波粒二象性的微观粒子运动状态，例如原子体系波函数有 ψ_{1s} , ψ_{2s} , ψ_{2p}等状态，每一状态对应一个确定的分立能级——原子能级。

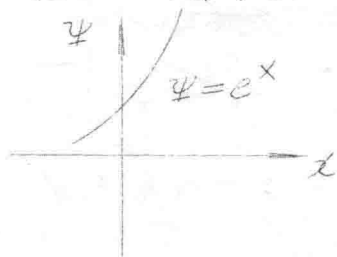
基于用波函数 ψ 要完满地描述具有统计性的物质波状态，又通过它的平方来代表体系几率分布的证实，所以波函数 ψ 必须具备单值，连续，有限三个条件。以及平方可积，这样的波函数叫做“合格的波函数” (acceptable)



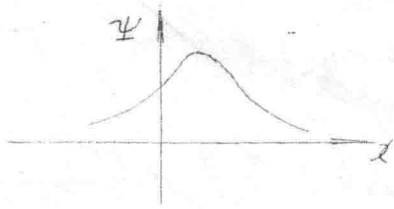
不合格 (非单值)



不合格 (不连续)



不合格 ($x \rightarrow \infty$ 无限)



合格

§6 概率波 $|\psi|^2 = \psi^* \psi$

经典力学中，任何质点的运动都有一定的轨迹，在每一时刻 t ，它的坐标和动量都同时有确定的值，其它的力学量也都可以随之推求出来，这时我们就认为该质点力学状态确定了。

但象电子等微观粒子说，情况就不一样了，因为它有波动性，所以只能用空间某处的强度来表征它以微观分布形式出现该处的

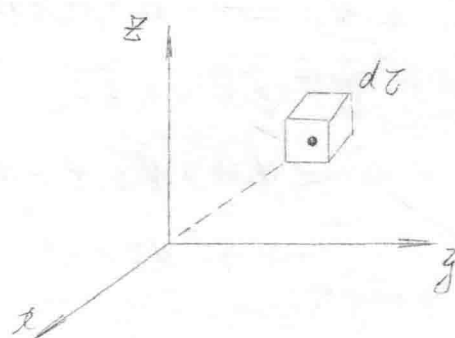
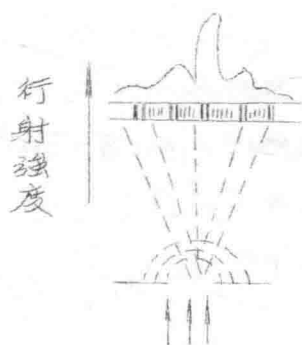
几率，而不能确定它在什么时刻到达什么地方，为此，微观粒子的运动状态应该考虑按波的运动状态来描述。物质波是一种满足统计规律的波——概率波。

电子、中子等衍射现象，和光（电磁波）的衍射相似。衍射强度大的地方，粒子出现的几率密度大（注意不是粒子的数目多），按波动理论波的强度（如光的亮度）又与波的振幅平方 $|U|^2$ 成正比，换言之，即粒子出现的概率 P 与该处波的振幅平方成正比：

$$P \propto |U|^2$$

德恩（Born）统计解释：

de Broglie 波的强度 $|\psi|^2$
 $= \psi^* \psi$ 和在空间该处出现的概率成正比，因此，物质波是一种概率波。



我们取空间中 $d\tau = dx dy dz$
 $d\tau$ 处粒子分布的概率为 dp ，
 用该处振幅函数 $\psi(x, y, z)$
 代振幅 U 。则

$$dp \propto |\psi(x, y, z)|^2 d\tau$$

若 ψ 为归一化的波函数，即 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 d\tau = 1$ ，则

$$dp = |\psi(x, y, z)|^2 d\tau$$

归一化的 $|\psi|^2$ 则称为概率密度。

若用全波函数 $\psi(x, y, z, t)$

$$\psi = \psi e^{-i2\pi\nu t}$$

$$|\Psi| = |\Psi^* \cdot \Psi| = |\Psi^2 (e^{+i2\pi zt}, e^{-i2\pi zt})|^2$$

$$= |\Psi|^2$$

故几率波的几率密度用 $|\Psi|^2$ 或用 $|\Psi|^2$ 来表征都是可以的。

§ 7. 波函数的正交归一化

(一) 波函数归一化:

既然 $|\Psi(x, y, z)|^2$ 是空间某点的概率密度, 根据概率理论, 总几率应等于 1。

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1$$

但是, 由于薛定谔方程解出的波函数 φ , 只有相对意义,

$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi|^2 d\tau$ 不一定等于 1。因此可以在 φ 上乘上适当常数,

(归一化常数) N , $\Psi = N\varphi$, 使

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi \Psi^* d\tau = N^2 \int |\varphi|^2 d\tau = 1$$

$$N = \frac{1}{[\int |\varphi|^2 d\tau]^{1/2}}$$

这样修正后的 Ψ 就称为归一化了的波函数。

[例] 一维势阱 $\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \varphi = 0$ 解出

$$\varphi = C \sin \frac{n\pi x}{L}$$

归一化

$$\int_0^L |\psi(x)|^2 dx = \int_0^L N^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx \\ = N^2 \frac{L}{2} = 1$$

$$\therefore N = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

$\therefore$ 归一化了的波函数为

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

由微分方程解出的波函数，一般要通过归一化，成为归一化的波函数，才能合理地表达几率波，类氢原子波函数表中所列的波函数都是归一化了的。

(二) 波函数的正交

体系中各分立能级所对应的两个波函数是彼此独立的，彼此间没有相互作用 ψ_m 和 ψ_n 的电子运动状态没有相互，这样从函数空间的语言说两波函数是正交的。

$$\int_V \psi_m \psi_n d\tau = 0 \quad (n \neq m)$$

正交定义：两个不同波函数乘积的积分为零，则说是正交的波函数。

$$(\text{例}) \text{ 一维势阱 } \psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}, \quad \psi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi x}{L}$$

$$\int_0^L \psi_1(x) \psi_2(x) dx = \frac{2}{L} \int \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right) dx$$

$$= \frac{2}{L} \int_0^L \frac{1}{2} \cos\left(\frac{3\pi}{L}x\right) dx - \frac{2}{L} \int_0^L \frac{1}{2} \cos\left(\frac{\pi}{L}x\right) dx$$

$$= 0.$$

$$\therefore \sin mx \sin nx = \frac{1}{2} [\cos(m+n)x - \cos(m-n)x]$$

$\therefore \psi_1$ 与 ψ_2 正交

(三) 正交归一化的波函数

本征函数彼此间是正交的，而它自己又是归一化的，则称为正交归一化的 (orthonormal) 的波函数。

$$\int_{\tau} \psi_m \psi_n d\tau = \begin{cases} 0, & \dots, n \neq m \\ 1, & \dots, n = m \end{cases} \equiv \delta$$

(δ 叫 Kronecker 符号)

§ 8 波函数的可叠加性

波动理论中，人们用波的迭加原理，如惠更斯原理等，解释了声和光的许多现象，如干涉、衍射等，

电子衍射现象证实了微观粒子确实有波动性，很容易联想到表征微观粒子运动的波函数也服从迭加原理（状态迭加原理）。

Schrödinger 方程解出来的 ψ 按微分方程原理 ψ 线性组合后仍为方程的解。

若 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$ 等分别为微观体系的可能状态，则它们的线性组合所得的波函数 ψ ，也应该是体系的一个可能状态。

$$\psi = \sum_n c_n \varphi_n$$

化学键，杂化轨道，原子轨道线性组合成分子轨道以及化学反应性等许多重要化学理论问题都可以用波函数的可迭和性来说明的。

§9. 全同性原理, pauli 原理

(一) 全同性原理:

全同粒子——指在质量、电荷、自旋等固有性质完全相同，而不能用物理测量的方法加以区别的微粒子。

经典——两个粒子，任何时刻，可根据各自的运动轨迹去辨认它们，交换一下，体系的状态是改变了。

量子——由于粒子具有波动性，不能跟踪，两粒子的波（电子云）有重叠，就不能识别它的，交换粒子不引起运动状态的变化。

全同性原理——（微观粒子是不可区别的），体系中交换其中任意两个粒子，不会引起体系状态的变化。（波函数本身不变，最多改变正负号）。

例] He $(1s)^2$

He $(1s'2s')$

激发态

交换

交换

基态

基态

经典可区别，量子是不可区别的

所以如 He 原子数态 $\psi = \overset{\text{原子}}{\phi_{1s}} \overset{\text{电子}}{\phi_{2s}}$ 写成 $\psi = \phi_{1s}(1) \phi_{2s}(2)$ 或 $\psi = \phi_{1s}(2) \phi_{2s}(1)$ 都是不全面的，因为交换 1、2，电子波函数表示式（状态）不同了。根据波的迭加可写成

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(1) \phi_{2s}(2) + \phi_{1s}(2) \phi_{2s}(1)] \quad \psi_s(1,2) = \psi_s(2,1)$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(1) \phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2) \phi_{2s}(1)] \quad \psi_a(1,2) = -\psi_a(2,1)$$

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(2) 2s(2) + 2s(1) 1s(2)] \quad \text{对称波函数}$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1) 2s(2) - 1s(2) 2s(1)] \quad \text{反对称波函数}$$

这样交换两粒子号码，波函数（状态）就不变了。

(二) 全同性粒子系的对称性：

交换两粒子，波函数不变——对称波函数，（交换为全同 0、1……的粒子，如光子， π 介子，K 介子等 Bose 子）。

交换两粒子，波函数改变正负号——反对称波函数（交换为半全同粒子，如 $\frac{1}{2}$ ，如电子，质子、中子， μ ，介子）等 Fermi 子。

$$\left. \begin{aligned} \psi(r_1, r_2, \dots, r_m, r_n, \dots) &= \psi(r_1, r_2, \dots, r_n, r_m, \dots) \\ \psi(r_1, r_2, \dots, r_m, r_n, \dots) &= -\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, r_m, \dots) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{对称} \\ \text{反对称} \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \text{波} \\ \text{函} \\ \text{数} \end{array} \right\}$$

(三) Pauli (保里) 原理：

一个多电子体系的波函数交换其中任意两个电子必须是反对称的。