



郑能武 著

最弱受约束电子理论



上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书系统详尽地介绍了一种新的量子理论——最弱受约束电子理论(WBE Theory).阐明如何从逐级电离和全同粒子角度,将体系哈密顿算符划分成单电子哈密顿算符的两种等效方法;如何从给定的解析式,严格求解单电子薛定谔方程,得到能量和波函数的解析表达式;如何处理分子问题等.用大量示例展现该理论在物理学、化学、材料科学中的应用,以表明其准确性、简便性和普适性,并指出未来的研究方向和前景.

本书以创新的思维、开阔的视野、严谨的风格和流畅的文字吸引多学科领域的读者,特别是物理学、化学和材料科学方面的科研人员、大学教师和本、硕、博士生.

图书在版编目(CIP)数据

最弱受约束电子理论 / 郑能武著. — 上海: 上海科学技术出版社, 2023. 1
ISBN 978-7-5478-6014-4

I. ①最… II. ①郑… III. ①量子化学—研究 IV. ①0641. 12

中国版本图书馆CIP数据核字(2022)第221173号

最弱受约束电子理论

郑能武 著

上海世纪出版(集团)有限公司 出版、发行
上海科学技术出版社

(上海市闵行区号景路159弄A座9F-10F)

邮政编码 201101 www.sstp.cn

上海雅昌艺术印刷有限公司印刷

开本 787×1092 1/16 印张 15.25

字数 235千字

2023年1月第1版 2023年1月第1次印刷

ISBN 978-7-5478-6014-4/O·110

定价: 149.00元

本书如有缺页、错装或损坏等严重质量问题, 请向印刷厂联系调换

谨以此书表达我对父母永远的怀念

前言 | FOREWORD

最弱受约束电子理论(Weakest Bound Electron Theory, WBE Theory)是我首次提出并构建起来的一种新颖的量子理论。

早在1985—1988年理论创建初期,我在《科学通报》中、英文版上发表了一组题为“关于多电子原子及离子体系的一种新的理论模型”的论文。之后江苏教育出版社的编辑上门组稿,建议在论文基础上结合相关研究写一本专著。于是1988年便诞生了我的第一部专著《原子新概论》,责任编辑是王瑞书先生(现江苏凤凰教育出版社总编辑)。专著核心内容是:①引入最弱受约束电子(Weakest Bound Electron, WBE)概念,并提出最弱受约束电子势模型理论(Weakest Bound Electron Potential Model Theory, WBEPM Theory)。②提出新的“元素电离势有限差分定律”,并用此定律计算出周期表元素的几千个电离能数据。迄今,国际上仍没有一种量子理论和方法能系统地计算出如此众多的数据。这些数据对物理、化学、天体物理等学科的研究仍有重要的现实意义。

当年多位专家对上述论文和专著呈现的工作都给予了很高的评价。

(1)中国现代理论化学开拓者和奠基人、国家自然科学基金委员会首届主任、第21届和第23届中国化学会理事长、国际量子分子科学院院士、中国科学院学部委员(院士)唐敖庆先生,在1991年送评的科研成果评审意见中评价道:作者的理论其主题思想可以概括为,将多电子原子或离子的薛定谔(Schrödinger)方程中的哈密顿算符(Hamilton operator)写成WBE单电子哈密顿算符之和,并提出了WBE单电子哈密顿算符中势函数 V_j 的解析形式,在该 V_j 形式下求得

$$\hat{H}_j \psi_j(r) = \epsilon_j \psi_j(r)$$

的解为广义拉盖尔函数乘以球谐函数.作者的思想是新颖的,单粒子波函数的解又是解析形式……这对研究无机化合物的结构与性能间的关系很有帮助.总体评价是“国际先进”.

(2) 著名物理化学家和无机化学家、2008 年国家最高科学技术奖得主、“中国稀土之父”、第四届亚洲化学联合会主席、第 22 届中国化学会理事长、中国科学院学部委员(院士)徐光宪先生评价道:工作的创新之处是,把多电子原子看作一个由最易电离的电子(即最弱受约束电子)和其余电子及原子核组成的体系,对其余电子及原子核产生的势场提出一个新的解析形式的公式.这样就得到单电子薛定谔方程,求解这一方程,其径向波函数为广义拉盖尔多项式(不是通常的联属拉盖尔多项式).一个电子电离后,就有第二个最易电离的电子,从而又可得到第二电子的波函数…….推广到分子,意义就更大.

(3) 第 24 届中国化学会理论化学专业委员会副主任、世界理论有机化学家协会中国国家副代表、北京理工大学化工与材料学院院长、量子化学教授李前树先生评价道:该理论的创新性在于,提出最弱受约束电子的概念;建议了一种平方反比势;用广义拉盖尔函数对具有上述势形式的单电子哈密顿进行径向方程求解.这一理论是一种富有创新性的新理论,有相当高的学术水平,有别于以往的其他理论,理论水平达到国际先进水平.

(4) 无机化学家、浙江大学姚克敏教授的评议结论是:该理论是一种具有创造性内容及观点的新理论.比量化中已建立的有关多电子体系的理论有着更多优点,所以此理论有相当高的学术和应用价值.尤其是敢于向传统的理论挑战,这是非常难能可贵的.因此,我认为应该给予此出色的新成就高度评价和重视.

(5) 配位化学家、中南大学张祥麟教授评价道:作者以原子(离子)体系中最弱受约束电子、也是化学上最活跃的电子作为处理对象,在国际上首次提出最弱受约束电子势模型理论.并用此理论成功地讨论了原子的一系列性质,受到国内外不少同行的重视.本人认为,该科研成果在有关科学领域内表现出较高学术水平,有重大科学意义;总体上具

有国际先进水平,至少在局部问题方面,作者的工作似已达到国际领先水平.

该成果得到老一辈科学家和国内知名专家的肯定,并获得 1992 年度中国科学院自然科学二等奖,让我感到我的研究思路是对的,信心更加充足.于是,我和我的博硕士生研究团队决定开展全面的理论应用研究,跻身国际学术舞台.我们广泛开展了原子能级、振子强度、跃迁概率、辐射寿命、电离势、总能量及结构新颖的镧系元素配位聚合物的设计合成等一系列研究.在 *Astrophys J Supply Ser*, *J Phys Chem*, *J Chem Phys*, *Phys Rev A*, *Angew Chem Int Ed*, *J Quantum Chem*, *At Mol Opt Phys*, *J Opt Soc Am*, *B-Opt Phys*, *J Mol Struct*, *Inorg Chem*, *Chem Phys Letts*, *At Data Nucl Data Tables* 等国际著名刊物上发表了 70 多篇论文,受到国内外物理、化学界同行的广泛关注.

由于理论和理论的应用都向纵深推进,原来使用的理论名称涵盖不下理论的新内容.因此,将理论的原来名称“最弱受约束电子势模型理论(WBEPM Theory)”更名为“最弱受约束电子理论(WBE Theory)”;同时,对原来在原子(基态)逐级电离势基础上建立起来的元素“电离势有限差分定律”的名称和定律的表述也做了改动.定律名称改为基态和激发态均适用的“电离能差分定律”,重新表述为“在一等光谱态能级系列中电离能的一阶差分对 Z 呈良好的线性关系;二阶差分接近于定值”.

我的第二部专著《最弱受约束电子理论及应用》在 2009 年获得国家科学技术学术著作出版基金资助,中国科学技术大学出版社出版,责任编辑是高哲峰女士(中国科学技术大学出版社原总编).2011 年又出了修订版.该专著出版后,获得新闻出版总署第三届“三个一百”原创图书出版工程奖(学术著作一等奖)、中国大学出版社第二届优秀教材、优秀学术著作、优秀畅销书奖(优秀学术著作一等奖)等多项荣誉.深受学术界的好评.物理无机化学家、中国科学院院士、北京大化学与分子工程学院教授黎乐民先生评价道:“这本书概括了您在最弱受约束电子理论方面的研究成果.工作是系统的,具有自己特色”.量子信息学家、中国科学院院士、第三世界科学院院士、中国科学技术大学教授郭光灿先生,在专家

推荐意见表中评论道“量子力学的提出是 20 世纪最重大的科学成就之一。许多科学家发展了多种处理多电子体系的近似的量子理论和计算方法,如哈特里-福克自洽场方法、分子轨道理论和从头计算方法、多体微扰理论等。从事研究的一些科学家还因为他们做出的杰出贡献荣获诺贝尔奖。作者多年来所从事的也正是致力于建立一种近似的处理多粒子体系的新的量子理论和计算方法的研究。最终作者成功地在国际上首次提出并建立了最弱受约束电子理论……作者的理论和应用成果已赢得国际同行的公认和广泛引用。该书是一本阐述自主创新理论及应用的学术价值极高的原创性学术专著。”

修订版面世 10 年多后,上海科学技术出版社和 Springer 出版社经过评审,非常看好这部专著的学术价值,决定合作出版该专著的英文版,全球发行。同时上海科学技术出版社愿意再版其中文修订版。趁此次再版机会,向亲爱的读者介绍一下最弱受约束电子理论的研究历程,以及包括近 10 年来研究成果在内的理论要点和展望。由于前言篇幅有限,有些内容还将在后记中加以补充。

1. 最弱受约束电子理论核心要点

(1) 引入最弱受约束电子(Weakest Bound Electron, WBE)概念,作为纽带,创建一种全新的量子理论。从原子分子的逐级电离的定义,作者领悟出:一方面,WBE 是当前体系中和体系联系最弱、最易被激发或被电离、化学性质最活泼的电子,它和原子、分子林林总总的物理化学性质直接相关;另一方面,体系中所有电子都有可能成为 WBE,可以与量子化学标准状态、定态薛定谔方程(能量本征值方程)关联。这样建立起来的新量子理论,既便于讨论单个电子的行为,又便于讨论体系的整体性质。

(2) N 电子原子问题可以简化成 N 个 WBE 单电子问题处理。从“移走”电子模式和“加入”电子模式的思想,提出两种划分体系哈密顿算符为单电子算符的方式。所谓“移走”模式,就是体系在逐级电离过程中,电子一个个作为 WBE 被移到和核无限分离且彼此无限分离的状态(量子化学零能状态);所谓“加入”模式,即把处于量子化学零能状态的 N 个电子逐一移到核场周围,按电子排布三原则构造全同粒子 N 电子体系,我们称之为类奥夫保过程(Aufbau-like process)。

在“移走”模式中, WBE_i 的单电子哈密顿算符

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{z}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

可以看出, 该式的思想是: 所有与 WBE_i 相关的电子对之间的排斥势能项都归到 WBE_i 的名下。

在“加入”模式中, 单电子哈密顿算符

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{z}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

可以看出, 该式的思想是: 体系中相互作用的全同粒子 i 和 j 之间的排斥能, 各取二分之一平摊给电子 i 和 j 。

“移走”和“加入”过程互为逆过程, 构成一个封闭的循环, 且拓扑等价. 因而两种模式中单电子算符之和等于体系哈密顿算符, 单电子能量之和等于体系总电子能量, 从而克服了哈特里(Hartree)自洽场中重复计算电子排斥能的弊端。

(3) 两种单电子算符表达式的物理本质是相同的, 所以我们提出了一个近似的、统一的、解析的函数形式来表达它们的势能。

$$V(r) = -\frac{z'}{r} + \frac{d(d+1) + 2dl}{2r^2}$$

这样, 单电子薛定谔方程可以严格求解. 解的角向部分为球谐函数, 和氢原子相同. 径向方程有两种等效解法, 即广义拉盖尔多项式法和伽马函数法. 得到的径向波函数是解析解. 《原子新概论》中列出了最受约束电子原子轨道波函数的解析形式, 克服了哈特里自洽场没有解析解的弊端。

两种模式意味着电子可以集中处理, 也可以一个一个处理, 既体现了全同粒子的不可分辨性和反对称原理, 又为电子的可分离性找到理论依据, 彰显了电子的个性。

(4) 提出多中心问题(即分子体系)可以简化成单中心线性组合问题来处理. 对于分子体系或分子的简化模拟多中心体系, 分子轨道是离域的, 它可以由合适的原子的 WBE 的原子轨道线性组合而成。

2. 最弱受约束电子理论的几大研究方向

随着 WBE Theory 被更多人认识和研究,特别是物理学(包括天体物理学、原子物理学、物理光学、量子力学)、化学(包括无机化学、无机材料化学、量子化学)、生物医学(包括医疗技术、医学诊断和治疗)等跨学科的研究者介入,笔者预测,近期 WBE Theory 在以下几个方向上将可能取得成果。

(1) 对比研究.基于 WBE Theory 中单电子哈密顿算符的表达、严格求解的径向波函数为广义拉盖尔多项式的解析形式,以及 WBE 的离域分子轨道可以由 WBE 的原子轨道线性组合而成的优势,通过和已有量子化学理论及计算方法(自洽场理论等)的对比研究,可能取得改变目前量子化学、量子力学格局的成果。

(2) 新能源和新技术.化学反应、生物反应及矿物能源利用,只涉及原子价电子层和少数 d、f 电子的变动,核能(裂变和聚变)只涉及原子核,而大片低能级的内层电子的积极性没有调动起来,少有研究.基于作者提出的元素电离能差分定律及计算结果和 WBE Theory,这个领域的研究将可能在新能源、等离子体技术、新医疗技术和某些疾病的诊断治疗的开发方面做出贡献(X 射线是已知的一例)。

(3) 激光和物理光学.基于我们提出的新的能级计算公式和 WBE Theory 在能级、振子强度、跃迁概率、辐射寿命等能级跃迁中既简单又准确的计算方法,开展能级和能级跃迁的相关研究,将在激光和光源(特别是新节能光源)方面有新贡献。

(4) 化学合成和新材料.把 WBE Theory 中的核势和电负性、软硬酸碱理论结合,必将在指导材料化学、无机化学合成方面起到很大的作用。

(5) 分子和催化: WBE Theory 用于分子体系研究,用于催化过渡态研究。

本书得以出版,缘于上海科学技术出版社张晨先生、季英明先生和 Springer 出版社相关编辑的远见卓识,我深表感谢.也借此机会感谢为翻译英文书稿付出很多心血的花兰女士;感谢美国科学院院士、斯坦福大学能源研究中心主任崔屹教授和德国马克斯-普朗克研究所科学家马东霞女士,在英文书稿推荐信中给予的高度评价;同时向老一辈科学家

和国内知名专家的关爱和帮助表示崇高的敬意。

感谢王瑞书先生和江苏教育出版社,感谢高哲峰女士和中国科学技术大学出版社,感谢国家科学技术学术著作出版委员会给予国家科学技术学术著作出版基金的资助,感谢曾与我并肩战斗并对该理论和应用研究做出贡献的我的学生们,感谢中国科学院陈耀全教授、清华大学洪啸吟教授、北京大学金祥林教授、国家自然科学基金委员会冯汉保教授、中国科学院周家驹教授对我的帮助。

本书虽是再版,但由于近十年来有重大的突破和成果,因此,对中国科学技术大学出版社出版的修订版中的以下诸项有所调整或重写:书名、内容提要、作者照片和作者简历、前言、后记、第4章参考文献的编排以及索引,尤其,新的前言和后记集中了 WBE Theory 之精华和十年来的进展,为点睛之笔,举足轻重,值得读者细细品读。

最后,我怀着深深的情意,感谢我的父母、妻子徐幼仙和孩子们对我的支持和帮助。

作者

2022年6月于北京

-
- [1] 郑能武.原子新概论[M].南京:江苏教育出版社,1988.
 - [2] 郑能武.最弱约束电子理论及应用(第一版)[M].合肥:中国科学技术大学,2009.
 - [3] 郑能武.最弱约束电子理论及应用(修订版)[M].合肥:中国科学技术大学,2011.
 - [4] Zheng Neng-Wu. Weakest Bound Electron Theory and Application[M]. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2023.

目录 | CONTENTS

前言	001
第 1 章 最弱受约束电子理论的量子力学基础	001
1.1 波粒二象性	001
1.2 测不准原理	001
1.3 薛定谔方程	002
1.4 电子自旋和自旋轨道	005
1.5 微观全同粒子的不可分辨性	008
1.6 泡利原理和周期表	010
1.7 量子力学中的近似方法之一——变分法	014
参考文献	018
第 2 章 最弱受约束电子理论(一)	020
2.1 最弱受约束电子概念	020
2.2 电离过程和类奥夫保过程互为逆过程	022
2.3 最弱受约束电子的单电子哈密顿算符	025
2.3.1 最弱受约束电子的非相对论单电子哈密顿 算符	025
2.3.2 电子间磁相互作用的处理	029
2.3.3 相对论哈密顿算符	029
2.4 最弱受约束电子的单电子薛定谔方程	032

2.5	最弱受约束电子理论的要点	033
	参考文献	034
第3章	最弱受约束电子理论(二)	036
3.1	势函数	036
3.2	径向方程的求解	038
3.2.1	球谐函数	038
3.2.2	广义拉盖尔函数方法	040
3.2.3	还原成氢和类氢的形式	046
3.2.4	广义拉盖尔函数的定义和性质	047
3.2.5	关于满足赫尔曼-费曼定理的证明	052
3.3	任意幂次径向坐标算符 r^k 的矩阵元和平均值	054
3.4	WBEPM 理论中散射态的精确解	056
3.5	精细结构的计算式	057
3.6	旋-轨耦合系数的计算	059
3.7	关联最弱受约束电子势模型理论和斯莱特原子轨函	060
	参考文献	064
第4章	理论的应用	066
4.1	电离能	066
4.1.1	引言	066
4.1.2	等光谱态能级系列及系列中电离能差分定律	075
4.1.3	电离能的计算	085
4.1.4	镧系离子的 $4f^n$ 电子的逐级电离能	101
4.2	能级	103
4.2.1	引言	103
4.2.2	能级计算公式	103
4.2.3	确定参数的方法	106
4.2.4	示例	112
4.3	振子强度、跃迁概率和辐射寿命的计算	137

4.3.1	引言	137
4.3.2	计算原理和方法	139
4.3.3	示例	143
4.4	总电子能量的计算	165
4.4.1	用电离能计算体系的总电子能量	165
4.4.2	最弱受约束电子势模型理论下基态 He 系列的 变分处理	166
4.4.3	最弱受约束电子势模型理论下基态 He 系列的 微扰处理	184
4.5	电负性、硬软酸碱和配位聚合物的分子设计	187
4.5.1	电负性概念和标度	187
4.5.2	最弱受约束电子的核势标度	188
4.5.3	硬软酸碱概念和标度	194
4.5.4	配位聚合物的分子设计	197
	参考文献	205
	后记	217
	索引	225

第 1 章 最弱受约束电子理论的 量子力学基础

1.1 波粒二象性

光的干涉、衍射、偏振等现象,显示光有波动性;而黑体辐射、光电效应等现象,则显示了光的粒子性.因此,光具有波粒二象性.

在光的波粒二象性的启示下,1923年法国物理学家德布罗意(L. V. de Broglie)提出实物粒子(指静质量 $m \neq 0$ 的粒子,如电子、原子、分子等)也具有波粒二象性的假说,并给出了有名的关系式

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.1.1)$$

该式称为德布罗意关系式,它把体现粒子性的动量 p 和体现波动性的波长 λ 关联在一起.和实物粒子相联系的波,称为德布罗意波或物质波.

德布罗意的假说随后被一系列实验(包括电子束、氦原子束、氢分子束等实验)所证实.其中最有名的是 1927 年由戴维孙(C. J. Davison)和革末(L. M. Germer)完成的电子衍射实验.

1.2 测不准原理

在宏观世界,一个物体的位置和动量是可以同时精确测定的.物体在空间沿着确定的路径(或轨迹)在运动,这样的路径或轨迹服从牛顿运动定律.人们可以通过跟踪每一个物体所取的准确的路径或轨迹来区分(或分辨)它们.但在微观世界中,由于波粒二象性,要同时测出微观粒子的位置和动量,其精确度是有一定限制的.1927年海森堡(W. Heisenberg)指出,同时精确知道一个微观粒子的坐标和动量是不可能的,其不确定程

度满足关系式

$$\Delta p \Delta q \gtrsim \frac{\hbar}{2} \quad (1.2.1)$$

这个关系式叫作微观粒子的坐标和动量的测不准关系式. 式中, $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克(Planck)常数; Δq 代表测量微观粒子的位置时的不确定范围; Δp 代表同时测得其动量的不确定范围.

由于微观粒子的位置和动量之间的不确定关系, 微观粒子不可能像宏观物体那样有确定的运动路径或轨迹. 所以, 存在相互作用的同类粒子, 在运动过程中是不可区分的.

类似于位置和动量的测不准关系, 也存在于能量和时间之间, 即

$$\Delta t \Delta E \gtrsim \frac{\hbar}{2} \quad (1.2.2)$$

该式表示, 一个体系处于某种状态, 若状态性质有明显改变所需的时间的不确定度为 Δt , 状态能量的不确定度则为 ΔE .

能量和时间不确定关系的一个例子, 出现在原子能级中. 由于激发态原子能自发地跃迁到低能态, 因此, 激发态原子是不稳定的. 如果用 Δt 表示原子在激发态的平均寿命, 根据能量和时间测不准关系, 具有平均寿命 Δt 的能级, 相应地会有一个自然宽度 ΔE . 所以, 实际原子能级都不是单一值. 宽度 ΔE 越小, 平均寿命就越长, 能级就越稳定, 也即越难发生自发跃迁. 反之, 亦然. 实验上可以通过测量自发辐射光子的能量来测出能级宽度, 从而可以推知能级的平均寿命. 原子能级的稳定与否, 和自发跃迁现象及激光的形成密切相关.^[1]

上面所述的种种不确定关系, 在微观世界是一个普遍的规律, 因此, 总称为测不准原理^[1].

测不准原理源于波粒二象性, 在量子力学中, 由于测不准原理, 相互作用的同一类粒子在运动过程中是不可区分的.

1.3 薛定谔方程

1926年薛定谔(E. Schrödinger)提出了著名的波动方程(后人称此方程为薛定谔方程), 它揭示了微观粒子运动的基本规律, 是量子力学的

基本方程.薛定谔方程描述的体系是概率(或粒子数)守恒的且粒子运动的速度远比光速小的体系.概率(或粒子数)守恒意味着不存在粒子的产生和湮灭.在原子核衰变及核反应的高能领域中,存在粒子的产生和湮灭,而在大多数原子、分子问题中没有粒子的产生和湮灭现象.因原子、分子问题中粒子运动的速度远比光速小,所以该方程中用了非相对论性的能量(E)和动量(p)关系.对于自由粒子,用了

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

对于势场 V 中的粒子,用了

$$E = \frac{p^2}{2m} + V$$

的关系.因此,薛定谔方程是非相对论性的.

薛定谔方程有含时间的薛定谔方程和不含时间的薛定谔方程.

含时间的薛定谔方程的通常表达形式是

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r, t) \right] \Psi(r, t) \quad (1.3.1)$$

式中, $\Psi(r, t)$ 不但和坐标有关,而且和时间有关.

当上述含时间的薛定谔方程中,势场 $V = V(r)$, 即势场只和坐标有关而和时间无关时,体系的能量具有确定值.能量具有确定值的态称为定态(stationary state),通常所说的定态薛定谔方程就是指这种情况,其方程具有如下一般形式:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r, t) \quad (1.3.2)$$

(1.3.2)式中的 $\Psi(r, t)$ 称为定态波函数,体系在定态下有一系列重要的特征.包括粒子的空间概率密度、力学量的平均值等都不随时间改变.

定态薛定谔方程,即(1.3.2)式,可以通过分离变量的方法,即令 $\Psi(r, t) = \psi(r)f(t)$ 的办法求解.其特解为

$$\Psi(r, t) = \psi(r)f(t) = \psi(r)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad (1.3.3)$$

其中, $\psi(r)$ 是满足下列方程的解

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (1.3.4)$$

$\psi(r)$ 与时间无关, 因此 (1.3.4) 式是不含时间的薛定谔方程 (time-independent Schrödinger equation).

因 (1.3.4) 式所描述的体系也是 $V=V(r)$, 它具有 $V=V(r)$ 体系的特征, 所以往往也将 (1.3.4) 式称为定态薛定谔方程. $\psi(r)$ 也称为定态波函数.^[2-6]

由 (1.3.4) 式, 令

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (1.3.5)$$

则可得到不含时间的薛定谔方程的算符表达形式:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (1.3.6)$$

式中的 \hat{H} 称为哈密顿 (Hamilton) 算符, 它是体系的能量算符. E 是体系的能量本征值, 而相应的波函数 $\psi(r)$ 是能量本征函数. 因此, 不含时间的薛定谔方程 (1.3.6) 或 (1.3.4), 实际上是体系的能量本征方程.

从数学上说, 对于任何 E 值, (1.3.4) 式或 (1.3.6) 式都有解, 但是, 所得的解, 未必能满足物理上的要求. 能满足物理要求的解 (即波函数) 必须在其全部变量的变化区域内, 具有单值性、有界性和连续性.

在人们面对的和原子、分子有关的大多数物理、化学问题中, 势场 V 只和坐标有关, 势场及波函数都不随时间变化. 它们都可以用 (1.3.4) 式来处理. 因此, 不含时间的薛定谔方程是很重要的.

如何写出一定表象下 (1.3.6) 式的哈密顿算符和相应的薛定谔方程的具体表述形式? 对于 N 电子原子和固定核构型的 N 个电子、 X 个核的分子, 在坐标表象和玻恩-奥本海默 (Born-Oppenheimer) 近似下, 电子的非相对论哈密顿算符 (原子单位) 为

$$\hat{H}(1, 2, \dots, N) = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 \right) - \sum_A^X \sum_{\mu}^N Z_A r_{A\mu}^{-1} + \sum_{\mu < \nu}^N \sum_{\nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (1.3.7)$$

上式中, 若 $X=1$, 则 (1.3.7) 式代表 N 电子原子的哈密顿算符; 若 $X > 1$, 则 (1.3.7) 式代表固定核构型下 N 个电子、 X 个核的分子体系中电子