

# 第一章 量子力学基础和氢原子的状态函数

物质结构是研究物质的微观结构及结构和性能的关系的科学,涉及的是电子、原子、分子等微观物体的运动。在这一章里先介绍微观物体运动的规律——量子力学的基础。这一规律和宏观物体运动所服从的经典力学有很大的不同。人们对于微观物体的运动规律的认识经历了由经典力学到旧量子论和由旧量子论到量子力学两个发展阶段,反映了人的认识由浅入深、由表及里、由感性到理性的不断深化。

## § 1-1 从经典力学到旧量子论

**1. 经典力学的适用范围** 科学理论是建筑在实验的基础之上的,它的正确性是根据从它所推出的结论是否和客观的实验事实相一致而进行验证的。实验验证的范围常有一定的限度,因此科学理论也常常有它的适用范围。

举例来说,以牛顿运动定律为中心内容的经典力学的适用范围就是宏观物体的机械运动。说得更具体一点就是:质量比一般分子或原子要大得多的物体在速度要比光速小得多的情况下的运动是服从经典力学的定律的。例如单摆摆动的周期 $T$ 与单摆的长度 $l$ 和重力加速度 $g$ 之间的关系可从经典力学推得

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}} \quad (1-1)$$

实验证明公式(1-1)是正确的,但进行实验时,对于单摆的长度 $l$ 却有一定的限制。譬如说我们令 $l = 10^{-10}$  m,代入(1-1)式可以求出 $T$ 来;但是这样的计算是毫无意义的,因为我们无法制造一个 $l = 10^{-10}$  m的单摆来验证计算的结果是否正确。所以(1-1)式可以适用的条件就是 $l$ 不能太小<sup>①</sup>。

随着科学的进展,人们总是希望把已经确立的科学理论推广到尚未被验证过的领域中去。这样做是可以的,但必须设计新的实验来验证现有理论在新的领域中的正确性。验证的结果不外两者之一:或者肯定了现有理论在新的领域中也是适用的,于是它的适用范围就推广了一步;或者发现现有理论在新的领域中是不适用的,于是新的具有更为普遍意义的理论就可能建立起来。旧的理论中所含有的真实的东西常常就加入到新的理论中去而且在新的理论中得到更深刻的解释。以上两种可能的结果都促使科学得到进一步的发展。

**2. 经典力学向高速度领域的推广导向相对论力学** 经典力学首先被推广到运动速度接近于光速的领域中去,但在上世纪末发现以接近于光速速度而运动的电子并不服从牛顿第二定律,

<sup>①</sup> 当然还有其他的条件,如没有摩擦阻力等,但和我们所要说明的问题无关,所以不提及。

原来电子的质量随着它的速度趋向于光速而无限地增大，而在经典力学中则假定物体的质量是不随它的运动速度而改变的。这一事实以及若干光学的和电磁学的实验结果（如 Fizeau 实验，Michelson-Morley 实验等）引导到建立相对论力学（1905，爱因斯坦）。

按照相对论力学，物体的质量  $m$  和它的运动速度  $v$ （相对于观察者或参考坐标系而言）之间存在着下列关系：

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

在(1-2)式中  $c$  是光速， $m_0$  是物体在  $v$  等于零时的质量，即所谓“静质量”。而运动定律则应写如

$$f = \frac{d}{dt}(mv) = ma + v \frac{dm}{dt} \quad (1-3)$$

在(1-3)式中  $f$  是作用于物体上的力， $m$  是物体的质量， $v$  是它的速度， $a$  是它的加速度， $t$  是时间。

由(1-2)式可见，物体的质量随着它的运动速度  $v$  的增加而增加。当  $v$  接近于光速  $c$  时， $m$  就接近于无限大，这是和实验事实符合的。另一方面，对于宏观物体的机械运动而言，我们能够测量到的最快速度恐怕要算星体的运动速度了。行星和慧星的运动速度大约不超过  $10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，这比光速  $c = 3 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  要小得多，代入(1-2)式可知  $m$  非常接近于  $m_0$ ，代入(1-3)式得到  $f$  非常接近于  $ma$ 。换句话说，宏观物体的机械运动是非常精确地服从牛顿定律的。所以经典力学的适用范围要比相对论力学小，它是相对论力学在  $v \ll c$  时的特殊情况。

爱因斯坦指出，质量为  $m$  的物体具有的能量  $E$  为

$$E = mc^2 \quad (1-4)$$

当一个物体相对于参考坐标系的运动速度因受外力作用由  $v=0$  增加到  $v=v$  时，它的质量就由  $m_0$  增加到  $m$ ，而能量则由  $E_0$  增加到  $E$ 。由(1-2)式和(1-4)式得

$$E' = E - E_0 = mc^2 - m_0c^2 = m_0c^2[(1-v^2/c^2)^{-\frac{1}{2}} - 1] \quad (1-5)$$

此处增加的能量  $E'$  就是物体获得的动能。在通常情况下  $v \ll c$ ，所以(1-5)式中方括号内的部分可用级数法展开

$$E' = m_0c^2[(1-v^2/c^2)^{-\frac{1}{2}} - 1] \approx m_0c^2 \left[ 1 + \frac{1}{2}v^2/c^2 - 1 \right] = \frac{1}{2}m_0v^2 \quad (1-6)$$

这就是我们熟知的动能公式。

对于以光速运动的粒子（如光子、中微子等），可由(1-2)式和(1-4)式导出其静质量为零

$$m_0 = \sqrt{1-(v/c)^2} \cdot \frac{E}{c^2}$$

由于  $v=c$ ， $E$  为有限值，故  $m_0=0$ 。

应当指出，相对论不仅适用于宏观物体，而且适用于微观物体。

**3. 经典力学向微观领域的推广导向量子论** 其次经典力学又被推广到微观世界，即质量很小的物体如分子、原子、电子等领域中去，而且在那个领域中又碰了一次很大的壁。在经典物理学中我们假定物理量是可以连续变化的，例如某物体所带的电荷可以从  $Q$  增加到  $Q + dQ$ ，此处

$dQ$  代表无穷小的电量。但是根据密立根(R. A. Millikan)在 1911 年所做的“油滴实验”和约飞(A. Ф. Иоффе)在 1912 年所做的“锌粉实验”，我们知道电荷是有一个最小的单位的。这个最小的单位就是一个电子所带的电荷  $e$ ，它等于  $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。任何物体所带的电荷  $Q$  一定是这个最小单位的整数倍<sup>①</sup>，它只能增减 1 个、2 个、 $\dots$ 、 $n$  个( $n$  为整数) $e$ ，却不能增减任意的无穷小量  $dQ$ 。所以，物体所带的电荷的增减实际上是跳跃式的而不是连续变化的。在宏观世界中，一个物体所带的电荷  $Q$  常等于  $e$  的极大倍数(例如 1 库仑的电荷就含有  $6.24 \times 10^{18}$  个  $e$ )，所以一个一个的  $e$  的跳跃式的增减可以认为是连续的变化。但在微观世界中的一个物体(例如一个离子)所带的电荷只有一个或少数几个  $e$ ，那么一个一个的  $e$  的跳跃式的增减就不能认为是连续变化了。

如果某一物理量的变化是不连续的，而是以某一最小的单位作跳跃式的增减的，我们就说这一物理量是“量子化”了的，而最小的单位就叫做这一物理量的“量子”。上面讲了电是量子化的。在以后各节中将要讨论若干重要的实验，从这些实验中我们知道光能和原子的能量都是量子化的。

上面所讲的“不连续性”或“量子化”是微观世界的特征。如果我们希望经典力学在微观领域中也适用，我们必须修改一切物理量可以连续变化的假定，而代之以某些物理量必须量子化的假定。经此修改后的经典力学叫做旧量子论。旧量子论解释了一部分实验事实，例如氢原子光谱，但在许多别的实验事实面前还是碰了壁，所以旧量子论不久就被新量子论即量子力学所替代了。在这一节里先讨论旧量子论，在下一节里则讨论量子力学。

**4. 光能的不连续性——光电效应和光子学说** 金属片受光的作用之后放出电子的现象称为光电效应。观察光电效应可用图 1-1 所示的简单装置。图中  $K$  为验电器的金箔，带有负电荷。令紫外光投射于与  $K$  接触的锌板上，则金箔下垂，表示有负电荷散失。如金箔带有颇多的正电荷

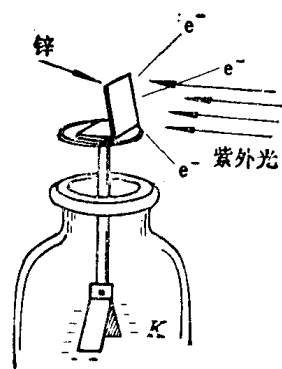


图 1-1 观察光电效应的简单装置

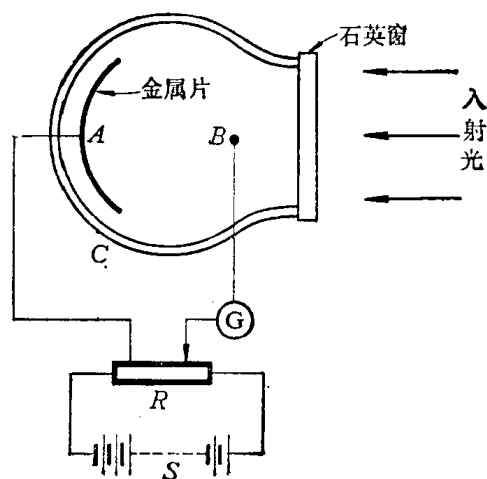


图 1-2 光电效应

<sup>①</sup> 根据 1964 年盖尔曼(M. Gell-Mann)提出的“夸克模型”和 1965 年我国的理论物理学家提出的“层子模型”，层子或夸克是比  $\pi$  介子、中子、质子等所谓“强子”更深一个层次的粒子，它们带有  $\pm e/3$  或  $\pm 2e/3$  的电荷， $e$  即正文中提到的元电荷。层子有  $u, d, s, c, b$  五种(人们推测可能还有一种  $t$  层子存在)，例如质子由三个层子  $uud$  所组成，中子由  $udd$  所组成等。目前还没有任何理论的或实验的迹象说明任何粒子所带的电荷有比  $e/3$  更小的。

荷,同样令紫外光投射于锌板上,则金箔不下垂,表示正电荷并不能散失。如金箔不带电荷,令紫外光投射于锌板上,则金箔张开,并可验知它带有正电。以上实验证明在紫外光的照射下有负电荷从锌板向空间逸出。进一步的实验证明逸出的负电荷就是电子流。

利用图 1-2 所示的装置可以对光电效应进行定量的研究。紫外光或可见光经过石英窗照射到金属片  $A$ 。 $A$  经过灵敏电流计  $G$  和电池组  $S$  的分压器  $R$  与另一电极  $B$  相连。因为  $A$  和  $B$  被封闭在高度真空内,且外加于它们之间的电势差通常不很高(例如 100 V),所以如果  $A$  不受光照射,则  $A$  与  $B$  之间并无电流通过。但如有适当频率的光照射于  $A$  上时,  $A$  上即有电子发射而出,被正极  $B$  所吸收,而使电流计的指针偏转。进一步的研究获知下列事实:

(1) 由光电效应产生的电流与光的强度成正比。

(2) 对于一定的金属表面,有一固定的频率  $\nu_0$ ,如入射光的频率大于  $\nu_0$ ,则有电子射出,如小于  $\nu_0$  无论光的强度多大,或照射的时间多久,都不能使电子自金属表面逸出。这一固定的频率称为该金属的临阈频率,例如 Cs 和 Pt 的临阈频率分别是  $4.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  (即  $\lambda = 667 \text{ nm}$ ) 和  $1.5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  ( $\lambda = 200 \text{ nm}$ )。临阈频率与金属表面的清洁程度和其上吸附的气体有极大关系,上述数据是指无吸附气体的金属。

(3) 由光电效应产生的电子(即所谓光电子)的动能以直线关系随光的频率增大而增加,而与光的强度毫无关系。

以上实验结果很难用光的波动学说来解释。因为按照波动学说,光的频率只和光的颜色有关,而光的能量是由光的强度即振幅的平方来决定的。光的强度愈大,则能量愈大,所产生的光电子的动能也应该愈大,但是实验的结果却和这些推论完全不符。

为了解释光电效应,爱因斯坦在普朗克(M. Planck)为解释黑体辐射问题而提出的量子假设的基础上,于 1905 年提出了光子学说,其要点如下:

(1) 辐射的能量不是连续变化而是量子化的。辐射能有一最小单位,称为“光的量子”或光子。光子的能量  $E$  和辐射的频率  $\nu$  成正比,即

$$E \propto \nu \quad \text{或} \quad E = h\nu \quad (1-7)$$

上式中  $h$  为比例常数,我们现在叫它为普朗克常数,其值等于

$$h = 6.626176 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad (1-8)$$

(2) 辐射就是一束以光速行进的光子流,辐射的强度决定于单位体积内光子的数目。

(3) 按照相对论的质能联系定律(1-4)式,具有能量  $E$  的光子必然具有质量  $m$ ,它等于

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} \quad (1-9)$$

我们知道光波的波长  $\lambda$  乘以频率  $\nu$  即等于光速  $c$ ,即

$$\lambda\nu = c \quad (1-10)$$

将(1-10)式代入(1-9)式中得

$$m = \frac{h}{c\lambda} = \frac{2.210}{\lambda} \times 10^{-42} \text{ kg} \quad (1-11)$$

例如波长等于 500 nm 的绿色光的光子的质量等于  $4.420 \times 10^{-36}$  kg。

(4) 光子具有动量  $p$ , 它等于质量  $m$  和速度  $c$  的乘积, 由 (1-11) 及 (1-9) 式可得

$$p = mc = h/\lambda = h\nu/c \quad (1-12)$$

(5) 光子与电子相碰时服从能量守恒和动量守恒定律。

利用上述假定, 光电效应可以解释如下: 当频率大于临阈频率的单色光投射到金属片上时, 每一被吸收的光子可以打出一个电子来, 所以光电流的大小和入射光的强度即单位体积内光子的数目成正比。光子被吸收时, 它的全部能量  $h\nu$  就给予被它所打出来的电子, 但电子自金属表面逸出需要一定的最低能量  $E_0$ , 所以电子可能获得的最大动能只有

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - E_0 \quad (1-13)$$

如  $h\nu < E_0$ , 则光电子无从产生, 如  $h\nu = E_0$ , 则光电子刚刚能够逸出, 这时的频率就是上面提到过的临阈频率  $\nu_0$ , 以  $h\nu_0$  代替  $E_0$  则 (1-13) 式可以写如

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1-14)$$

所以光电子的动能以直线关系随光的频率的增大而增加, 光电子的动能可用下述方法测定: 在  $A$  与  $B$  (图 1-2) 间加以电位差  $V$ , 并令  $B$  为负极,  $A$  为正极, 这样可以减小电子自  $A$  射出的速度。在电场的势能  $eV$  等于电子从光子那里得来的动能  $\frac{1}{2}mv^2$  时, 电子的速度就减低到零。换句话说, 就是不再有光电流通过。因此只需调整  $V$  使电流计指针为零, 就可测知电子的动能。以  $eV$  代替  $\frac{1}{2}mv^2$  则 (1-14) 式可以写如

$$h\nu = h\nu_0 + eV \quad (1-15)$$

为了检验 (1-15) 式的正确性, 可用不同频率的单色光照射金属片, 调整  $V$  使电流等于零。以  $\nu$  为纵坐标,  $V$  为横坐标作图, 结果得到一条直线, 所以 (1-15) 式是正确的。从直线的斜率  $e/h$  可以求得  $h$  值。

光电效应在近代科学技术中有很广泛的应用。

**5. 康普顿效应** 给予光子学说以有力支持的第二种现象便是康普顿 (A. H. Compton) 效应 (1922)。所谓康普顿效应就是 X 射线被原子量较小的元素所组成的物质 (例如石墨、石蜡等) 散射后波长变长的现象。进一步观察获知波长的改变  $\Delta\lambda$  与散射角  $\alpha$  (参看图 1-3) 之间有下列关系:

$$\Delta\lambda = K(1 - \cos\alpha) \quad (1-16)$$

在 (1-16) 式中常数  $K$  与散射物质的本性无关, 与所用 X 光的波长  $\lambda$  也无关。由 (1-16) 式中可以看出:  $\Delta\lambda$  随  $\alpha$  而增加, 当  $\alpha = 180^\circ$  时, 即散射光与入射的方向正相反时,  $\Delta\lambda$  最大。散射物质中有电子飞出, 它的速度随  $\Delta\lambda$  增加而增加。

按照光的经典散射或瑞利 (Rayleigh) 散射理论, 散射微粒 (它是电偶极子) 在光的电场作用下作受迫振动, 由此发出的光——散射光与入射光有相同的频率, 也就是说散射不应引起光的波

长改变,这显然与康普顿观察到的实验事实不符。

现在我们用光子学说来说明这种现象。如图1-3所示,具有能量  $h\nu$  的 X 光光子(图中的○)沿  $x$  轴的方向向散射物质中的电子(图中的●)撞击。令  $h\nu'$  为碰撞后光子的能量,  $v$  为碰撞后电子的速度。碰撞后光子与电子进行的方向分别和  $x$  轴成  $\alpha$  角和  $\beta$  角。如  $m$  为电子的质量,则碰撞后电子的动能为  $\frac{1}{2}mv^2$ , 动量为  $mv$ 。根据光子学说

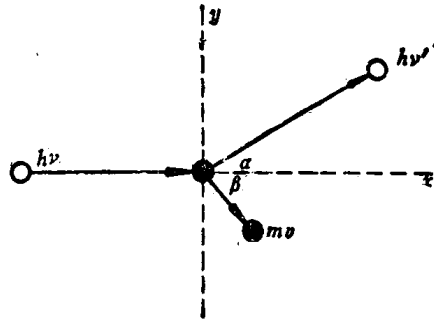


图1-3 康普顿效应

的第(5)条假定,光子与电子碰撞时服从能量守恒和动量守恒定律,所以

$$h\nu = h\nu' + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1-17)$$

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos\alpha + mv \cos\beta \quad (1-18)$$

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \sin\alpha - mv \sin\beta \quad (1-19)$$

在(1-17)式中我们忽略了电子自散射物质逸出所需的能量  $E_0$ 。如果散射物质是由原子量小的元素组成的,那末  $E_0$  通常只有 X 光光子的能量  $h\nu$  的几千分之一,所以略去  $E_0$  是可以的。在(1-18)和(1-19)两式中  $h\nu/c$  是光子的动量[参看(1-12)式], (1-18)式表示动量沿  $x$  轴的分量的守恒, (1-19)式表示动量沿  $y$  轴的分量的守恒。在写出(1-17)—(1-19)式时,我们假定  $v \ll c$ 。事实上  $v$  是很大的,所以(1-17)—(1-19)式最好代以相对论的公式

$$h\nu = h\nu' + m_0c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1-(v/c)^2}} - 1 \right) \quad (1-20)$$

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos\alpha + \frac{m_0v}{\sqrt{1-(v/c)^2}} \cos\beta \quad (1-21)$$

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \sin\alpha - \frac{m_0v}{\sqrt{1-(v/c)^2}} \sin\beta \quad (1-22)$$

从(1-20)—(1-22)式中可以消去  $v$  和  $\beta$ , 并注意  $\lambda = c/\nu$ , 则得

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos\alpha) \quad (1-23)$$

比较(1-16)和(1-23)式,得到  $K = \frac{h}{m_0c} = 2.426 \text{ pm}$ , 这一数值和准确度很高的实验测定结果完全符合。这样,光子学说又得到了一个有力的实验支持。我国物理学家吴有训在康普顿效应方面有重要的贡献。

**6. 原子能量的不连续性——氢原子光谱和玻尔理论** 上面我们讲了光能的不连续性,现在我们要讨论原子能量的不连续性。原子能量的不连续性的实验根据主要是从原子光谱的研究中得来的。

当原子被火焰、电弧、电花或其他方法所激发的时候，能够发出一系列具有一定频率的光谱线，这些光谱线总称为原子光谱。原子光谱中各线的频率有一定的规律性，其中最简单的是氢原子光谱。1885年巴尔麦(J. J. Balmer)找出氢原子在可见区域的光谱线的频率可用下列公式来表示：

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \bar{R} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-24)$$

式中 $\bar{\nu}$ 称为波数，即波长 $\lambda$ 的倒数<sup>①</sup>， $n_2$ 是大于2的正整数， $\bar{R}$ 是一常数，称为里德伯(Rydberg)常数，其值为

$$\bar{R} = 1.09677576 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (1-25)$$

后来赖曼(T. Lyman)在紫外区域找到一组光谱线，帕邢(F. Paschen)、布喇开(F. S. Brackett)，奋特(H. A. Pfund)等人在红外区域找到若干组光谱线，它们都可以用下列的一般公式来表示：

$$\bar{\nu} = \bar{R} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-26)$$

在(1-26)式中 $n_1$ 和 $n_2$ 都是正整数，且 $n_2 > n_1$ 。当 $n_1 = 1$ 时表示赖曼线系， $n_1 = 2$ 时表示巴尔麦线系， $n_1 = 3$ 时表示帕邢线系……等。

为了解释上述实验结果，玻尔(N. Bohr)在1913年综合了普朗克的量子论、爱因斯坦的光子学说和卢瑟福(E. Rutherford)的原子模型(1911)，提出关于原子结构的三项基本假定：

(1) 电子围绕原子核而转，作圆形轨道。在一定轨道上运动的电子具有一定的能量，称为在一定的“稳定状态”(stationary state，简称定态)。在定态的原子并不辐射能量。原子可有許多定态，其中能量最低的叫作基态，其余叫作激发态。

(2) 原子可由某一定态突然跳到另一定态，在此过程中放出或吸收辐射，其频率 $\nu$ 由下式决定：

$$h\nu = E'' - E' \quad (1-27)$$

在(1-27)式中 $E'' > E'$ ，如 $E'$ 为起始态的能量，则放出辐射，如 $E''$ 为终结态的能量，则吸收辐射。(1-27)式称为玻尔频率公式。

(3) 对于原子的各种可能存在的定态有一限制，即电子的轨道运动的角动量 $L$ 必须等于 $h/2\pi$ 的整数倍。

$$L = nh/2\pi, n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-28)$$

(1-28)式称为玻尔的量子化规则， $n$ 称为量子数。

根据以上假定，玻尔计算了氢原子的各个定态的轨道半径和能量，并且圆满地解释了由光谱实验得到的(1-26)式。

如图1-4所示，在H原子中带有电荷 $-e$ 的电子在半径为 $r$ 的圆形轨道上绕着带有电荷 $+e$

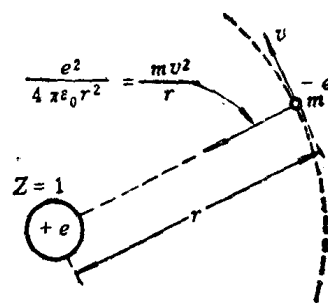


图1-4 玻尔理论中电子受力的说明

① 按国际标准化组织(ISO)规定波数符号为 $\sigma$ ，本书仍用了习惯使用的符号 $\bar{\nu}$ 。

的原子核而转动。这时有两种力产生：一种是正负电荷间的库仑吸引力( $e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$ )，另一种是电子作圆周运动的离心力( $mv^2/r$ )，此处  $v$  是电子运动的速度。在稳定状态时这两种力必须相等，所以

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1-29)$$

又由(1-28)式得

$$L = mvr = n(h/2\pi), n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-30)$$

在(1-29)和(1-30)两式中消去  $v$  可得

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{4\pi^2 m e^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-31)$$

当  $n=1$  时我们得到氢原子的最小轨道的半径如下：

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{4\pi^2 m e^2} = 5.29177 \times 10^{-11} \text{ m} = a_0 \quad (1-32)$$

这一半径通常称为玻尔半径，并用  $a_0$  来表示。代入(1-31)式得

$$r = a_0 n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-33)$$

由(1-33)式可知，相当于量子数  $n=1, 2, 3, \dots$  的轨道半径等于  $a_0, 4a_0, 9a_0, \dots$ 。

现在我们来计算氢原子的能量  $E$ ，它等于势能( $-e^2/4\pi\epsilon_0 r$ )和动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 的总和，即

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-34)$$

由(1-29)式得

$$mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-35)$$

将(1-35)式代入(1-34)式中得

$$E = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-36)$$

将(1-31)式代入(1-36)式得

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 \hbar^2} = -R \frac{1}{n^2} \quad (1-37)$$

上式中

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 2.1799 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.606 \text{ eV} \quad (1-38)$$

由(1-37)式可知，相当于量子数  $n=1, 2, 3, \dots$  的定态的能量是  $-R, -R/4, -R/9, \dots$  等。

当原子在定态  $n_1$  和  $n_2 (n_2 > n_1)$  之间跃迁时放出或吸收的辐射的频率由(1-27)式决定

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} = \left(-R \frac{1}{n_2^2}\right) - \left(-R \frac{1}{n_1^2}\right)$$

所以



$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_{n_2} - E_{n_1}}{hc} = \frac{R}{hc} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-39)$$

上式中

$$\frac{R}{hc} = \frac{2\pi^2 m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} = 1.0973731 \times 10^7 \text{ m}^{-1} = \tilde{R} \quad (1-40)$$

所以从基本常数  $m, e, h, c$  等计算而得的里德伯常数  $\tilde{R}$  和实验值  $1.09677576 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  基本上是符合的。下面我们还要解释这两个数值稍有出入的原因。

玻尔理论不但成功地解释了当时已知的巴尔麦、帕邢和布喇开线系, 并且预测有跳跃到量子数  $n=1$  的定态存在, 又求得这一线系的光谱线的波长应为  $\lambda = 121.6 \text{ nm}, \dots$  等。于是实验物理学家就在技术上很困难的远紫外区域来寻找这一线系, 到 1915 年就被赖曼找到了, 所以现在叫它作赖曼线系。

玻尔理论不但可以解释氢原子光谱, 而且还可以解释类氢离子的光谱, 凡是带有  $Z$  单位正电荷的原子核和一个围绕着核而运动的电子叫做类氢离子, 例如  $\text{He}^+ (Z=2)$ ,  $\text{Li}^{2+} (Z=3)$ ,  $\text{Be}^{3+} (Z=4)$  等。对于类氢离子来说, (1-29) 式应写如

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1-41)$$

类似的推导可得类氢离子的能量  $E$  和轨道的半径  $r$  的公式如下:

$$E = -R \frac{Z^2}{n^2} \quad (1-42)$$

$$r = a_0 \frac{n^2}{Z} \quad (1-43)$$

从(1-42)式可以导出类氢离子的光谱线的一般公式

$$\tilde{\nu} = \tilde{R} Z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-44)$$

(1-44) 式基本上和实验结果相符, 但精密的测定指出从氢原子光谱测得的里德伯常数  $\tilde{R}_H$  和从  $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \dots$  等光谱测得之  $\tilde{R}_{\text{He}^+}, \tilde{R}_{\text{Li}^{2+}}$  等稍有不同:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{R}_H &= 1.09677576 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \\ \tilde{R}_{\text{He}^+} &= 1.09722263 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \\ \tilde{R}_{\text{Li}^{2+}} &= 1.09728722 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (1-45)$$

这是因为在氢原子或类氢离子中, 电子实际上不是绕着原子核而是绕着整个体系的质心而运动的, 因此在(1-40)式中的  $m$  应代以约化质量  $\mu$ , 即

$$\tilde{R} = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \quad (1-46)$$

$$\mu = \frac{mM}{m+M} = m \left( 1 + \frac{m}{M} \right)^{-1} \cong m \left( 1 - \frac{m}{M} \right) \quad (1-47)$$

在(1-47)式中  $m$  和  $M$  分别代表电子和原子核的质量。从(1-46)式可以求得里德伯常数如下:

$$\left. \begin{aligned} \bar{R}_H &= 1.09737 \times 10^7 \left(1 - \frac{1}{1836}\right) = 1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \\ \bar{R}_{\text{He}^+} &= 1.09737 \times 10^7 \left(1 - \frac{1}{4 \times 1836}\right) = 1.09722 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \\ \bar{R}_{\text{Li}^{2+}} &= 1.09737 \times 10^7 \left(1 - \frac{1}{7 \times 1836}\right) = 1.09729 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (1-48)$$

(1-48)式的计算值和(1-45)式的实验值非常符合。

**7. 旧量子论的衰落** 旧量子论对于氢原子光谱线系的波长虽然作了满意的解释,但推广到多电子原子或分子就完全不适用了。同时由于光子学说的提出,关于光的本性问题,重新引起了究竟光是一种波动呢,还是一束微粒流的矛盾。旧量子论对于这一矛盾是束手无策的,因为旧量子论所遵循的仍旧是经典力学,而按照经典力学运动的微粒不可能有波动性质,不久发现大家公认为微粒的电子也具有波动的性质,这一矛盾就更加尖锐化了。直到新的量子论即量子力学建立以后才完全解决了这一矛盾,并且克服了旧量子论的其他缺点。

## § 1-2 从旧量子论到量子力学

在前一节里详细讨论了“量子性”是微观世界的特征。旧量子论反映了这一特征,所以它能够部分成功地解释某些现象。但是旧量子论是不彻底的,因为它仍借用建筑在“连续性”的基础之上的经典力学,只是在经典力学上面加上一些人为的量子化条件。因此旧量子论不可能正确反映微粒运动的客观规律,它的严重缺点已在前面指出来了。

在经典力学和旧量子论中,我们假定微粒在某一瞬间在空间所处的位置和它的运动速度是可以同时测定的。如果作用于该微粒上的外力也是知道的话,我们就可根据牛顿定律计算这一微粒的运动轨迹,犹如用一定的初速和一定的倾斜角发射出来的炮弹,在具有一定的风速和风向的空间中的运动轨迹可以被计算出来一样。以前讨论的氢原子中电子运动的圆形或椭圆形轨道,就是根据这样的假定得来的。事实上没有一个人曾经测定过个别微粒的位置、速度和运动轨迹,人们所做的关于微粒的实验或是对于包含大量微粒的集体进行的,或是对于一个微粒重复多次同样的实验的结果。所以从这些实验中总结出来的规律实际上是微粒运动的统计规律。旧量子论没有注意这一重要事实,所以它失败了。代之而起的是新量子论或叫量子力学。新量子论是建筑在微观世界的量子性和微粒运动规律的统计性这两个基本特征的基础之上的,所以它能够正确反映微粒运动的统计规律,至于个别微粒的行径则根据现阶段的量子力学只能作出几率性的判断。但是人类认识自然界的客观规律的能力是无限的,将来量子力学发展到更高的阶段,我们对于微粒运动的客观规律的认识必将更加深入。

在经典力学和旧量子论中最难解释的现象是光的波动性和微粒性的矛盾。随后公认为微粒的电子也有波动性,于是人们逐渐认识到波动性和微粒性的矛盾统一是微观物质的特征,而量子力学就在认识了这一特征的基础上建立起来。因此作为介绍量子力学的开端,我们先来讨论光的本性问题。

1. 光的二象性 17世纪末以前,由于受生产力水平和科学实验水平的限制,人们对光的观察和研究还只限于几何光学方面。从光的直线传播、反射定律和折射定律出发,对于光的本性问题提出了两种相反的意见——微粒说和波动说。以牛顿为代表的微粒说派认为,光是由光源发出的以等速直线运动的微粒流。微粒种类不同,颜色也不同。在光反射和折射时,表现为刚性弹性球。微粒说能解释当时已知的实验事实。在解释折射现象时,微粒说得出的结论是

$$n_{21} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin i_2}{\sin i_1} = \frac{v_2}{v_1} \quad (1-49)$$

波动说以惠更斯(C. Huyghens)为代表,认为光是在媒质中传播的一种波,光的不同颜色是由于光的波长不同引起的。按照惠更斯原理(这一原理对于各种波都普遍适用)可以解释光的直线传播、光的反射和折射定律。在解释折射现象时导出

$$n_{21} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin i_2}{\sin i_1} = \frac{v_1}{v_2} \quad (1-50)$$

当时由于还不能准确测量光速,所以无法判断那种说法对。

嗣后,物理光学的一些现象如光的干涉和衍射现象相继发现,这些现象是波的典型性质,而微粒说无法解释。光速的精确测定证实了(1-50)式是对的,(1-49)式不对。光的偏振现象进一步说明光是一种横波。因此在上世纪末、本世纪初的黑体辐射<sup>①</sup>、光电效应和康普顿散射等现象发现以前,波动说占了优势。为了解释光在真空中传播的媒质问题,提出了“以太”假说。“以太”被认为是一种弥漫于整个宇宙空间、渗透到一切物体之中且具有许多奇妙性质的物质,而光则认为以“以太”为媒质传播的弹性波。19世纪70年代,麦克斯韦(J. C. Maxwell)建立了电磁场理论,预言了电磁波的存在。不久后赫兹(G. Hertz)通过实验发现了电磁波。麦克斯韦根据光速与电磁波速相同这一事实,提出光是一种电磁波,这就是光的电磁理论。根据麦克斯韦方程组和电磁波理论,光和电磁波无需依靠“以太”作媒质传播,其媒质就是交替变化的电场和磁场本身。所谓“以太”是不存在的。

一束平面电磁波在真空中传播时,其波动方程为

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (1-51)$$

上式中  $\Psi$  代表电场强度  $E$  或磁场强度  $H$ ,  $c$  是光速。 $\nabla^2$  称为拉普拉斯(Laplace)算符,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1-52)$$

(1-51)式的最简单的解就是大家熟悉的简谐波,它可以写如下式:

$$\left. \begin{aligned} \Psi &= A \cos 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \\ \Psi &= A \exp \left[ 2\pi i \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] \end{aligned} \right\} \quad (1-53)$$

或

<sup>①</sup> 所谓黑体就是能够全部吸收各种波长的辐射的物体。黑体是理想的吸收体,也是理想的辐射体。这就是说把几个物体加热到一定的温度,在这些物体中,黑体放出的能量是最大的。当黑体发出辐射时,辐射的能量在各种波长上的分布有一定的规律。光的电磁波理论不能解释黑体辐射的规律。1900年普朗克首先提出量子论,满意地解释了黑体辐射定律。

上式表示沿  $x$  轴正方向传播的平面波, 其中  $\nu$  和  $\lambda$  分别为频率和波长,  $A$  为振幅( $E_0$  或  $H_0$ )。

定义一个矢量  $\mathbf{S}$ , 其方向即波的传播方向, 其大小就是单位时间内通过与  $\mathbf{S}$  垂直的单位面积的电磁能量。  $\mathbf{S}$  称为电磁能流密度矢量, 又称坡印庭(Poynting)矢量。  $\mathbf{S}$  与  $\mathbf{E}$  和  $\mathbf{H}$  的关系为

$$\mathbf{S} \equiv \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad (1-54)$$

$\mathbf{S}$ 、 $\mathbf{E}$  和  $\mathbf{H}$  之间的关系见图 1-5。

波场中的电能密度  $U_e$  和磁能密度  $U_m$  分别为

$$\left. \begin{aligned} U_e &= \frac{1}{2} \epsilon \epsilon_0 E_0^2 \\ U_m &= \frac{1}{2} \mu \mu_0 H_0^2 \end{aligned} \right\} \quad (1-55)$$

其中  $\epsilon$  和  $\mu$  分别为介质的介电常数和磁导率,  $E_0$  和  $H_0$  分别为电矢量和磁矢量振幅, 它们的关系是

$$\sqrt{\epsilon \epsilon_0} E_0 = \sqrt{\mu \mu_0} H_0$$

在真空中  $\epsilon = \epsilon_0$ ,  $\mu = \mu_0$ ,  $\epsilon_0 E_0 = \mu_0 H_0$ 。因此在真空中波场的能量密度为

$$U = U_e + U_m = \frac{1}{2} \epsilon_0^2 E_0^2 + \frac{1}{2} \mu_0^2 H_0^2 = \epsilon_0^2 E_0^2 \quad (1-56)$$

由(1-53)式

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \cdot \Psi = A^2 \textcircled{1}$$

若  $\Psi$  代表电矢量, 则  $A = E_0$  (对于磁矢量也类似)。于是

$$U = \epsilon_0^2 |\Psi|^2 \quad (1-57)$$

若能量密度随时间变化, 则平均能量密度  $\bar{U}$  为

$$\bar{U} = \epsilon_0^2 |\bar{\Psi}|^2 \quad (1-58)$$

可是到了 19 世纪末, 因为光的电磁波学说不能解释黑体辐射现象而碰到了很大的困难。为了解释这个现象, 普朗克在 1900 年发表了量子论。接着爱因斯坦推广普朗克的量子论, 在 1905 年发表了光子学说, 圆满地解释了光电效应, 又在 1907 年在振子能量量子化的基础上解释了固体的比热与温度的关系问题。根据他的意见, 光的能量不是连续地分布在空间, 而是集中在光子上。这个学说因为康普顿效应的发现再一次得到了实验证明。

光子学说提出以后, 重新引起了波动说和微粒说的争论, 并且问题比以前更尖锐化了, 因为凡是与光的传播有关的各种现象, 如衍射、干涉和偏振, 必须用波动说来解释, 凡是与光和实物相互作用有关的各种现象, 即实物发射光(如原子光谱等)、吸收光(如光电效应、吸收光谱等)和散射光(如康普顿效应等)等现象, 必须用光子学说来解释。按照形而上学的观点, 如果光是微粒就

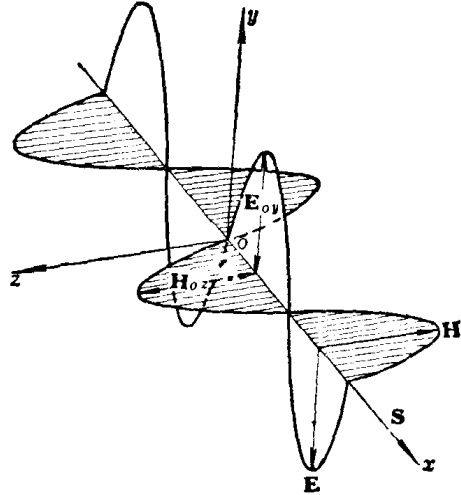


图1-5  $\mathbf{E}$ 、 $\mathbf{H}$  和  $\mathbf{S}$  的关系

① 如  $\Psi = f + ig$ , 此处  $f$  与  $g$  是实函数, 那末  $\Psi$  的模数  $|\Psi| = \sqrt{f^2 + g^2}$ , 而模数的平方则等于:  $|\Psi|^2 = f^2 + g^2$ ,  $|\Psi|^2$  也等于  $\Psi^* \Psi$ , 此处  $\Psi^*$  表示  $\Psi$  的共轭复函数。所谓共轭复函数就是把  $\Psi$  中含有  $i$  的部分前加一负号所得的函数, 即  $\Psi^* = f - ig$ 。所以  $\Psi^* \Psi = (f - ig) \cdot (f + ig) = f^2 + g^2 = |\Psi|^2$ 。

不能是波动,如果是波动就不能是微粒,而客观事实却不能用简单的波动说或微粒说来解释所有现象。这说明从形而上学的观点来了解光的本性是不可能的。

综上所述,光既具有波动性的特点,又具有微粒性的特点,即它具有波、粒二象性(wave-particle duality),它是波动性和微粒性的矛盾统一体,不连续的微粒性和连续的波动性是事物对立的两个方面,它们彼此互相联系,互相渗透,并在一定的条件下互相转化,这就是光的本性。所谓波动和微粒,都是经典物理学的概念,不能原封不动地应用于微观世界。光既不是经典意义上的波,也不是经典意义上的微粒。

光的波动性和微粒性的相互联系特别明显地表现在以下三个式子中:

$$E = h\nu \quad (1-59)$$

$$p = h/\lambda \quad (1-60)$$

$$\rho = k|\Psi|^2 \quad (1-61)$$

在以上三个式子中,等号左边表示微粒的性质即光子的能量  $E$ 、动量  $p$  和光子密度  $\rho$ , 等式右边表示波动的性质,即光波的频率  $\nu$ 、波长  $\lambda$  和场强  $\Psi$ 。(1-61)式是这样导出来的:按照光的电磁波理论,光的强度正比于光波振幅的平方  $|\Psi|^2$ [见(1-56)式至(1-58)式],按照光子学说,光的强度正比于光子密度  $\rho$ ,所以  $\rho$  正比于  $|\Psi|^2$  令比例常数为  $k$ ,即得到(1-61)式。

按照光子学说,光是一束微粒流,光的微粒——光子具有能量  $E$ 、动量  $p$  和质量  $m$ ,它与实物的电子碰撞时服从能量守恒和动量守恒定律。这些性质都是和牛顿力学中所了解的微粒的性质相一致,所以我们说光具有微粒的性质。但是这种“微粒”的运动却不服从牛顿第二定律:

$$f = ma = m\left(\frac{dv}{dt}\right)$$

因为光在真空中的运动速度是一常数,永远等于  $c$ 。所以对光子来说,加速度  $a$  就根本没有意义,那么光子的运动究竟服从什么规律呢?它服从的是一种大量光子运动的统计规律,即光子流或辐射规律。在这一规律中,被描述的并不是个别光子在某一瞬间的坐标和速度,也不是个别光子的运动轨迹。这一规律仅仅告诉我们,在某一瞬间在空间某一点的光子密度  $\rho$  等于多少。这一密度和伴随着大量光子的运动而产生的电场和磁场强度  $\Psi$  的平方成正比,而  $\Psi$  则服从(1-51)式所示的波动方程。所以我们说光是微粒,但和牛顿力学中的微粒概念不尽相同,最大区别在于它的运动规律服从波动方程,即在光的微粒性中渗透着波动性。

同时从另一角度来看,光有波长  $\lambda$ ,频率  $\nu$  和磁场强度  $\Psi$ ,且服从波动方程。这和经典物理中所了解的波动场的概念相一致,但有显著的不同,即波动场的能量和动量不是连续地发出来或被接受,而是一份一份地发出或被接受,它有一最小的单位,即光的量子或光子。换句话说,波动场是量子化的。这就是说在波动性中渗透着微粒性。

如上所述,光是微粒性和波动性的矛盾统一体,但矛盾的主要方面在不同条件下可以相互转化。当光在发射的过程中微粒性比较突出,是矛盾的主要方面,因此关于光的发射过程的诸现象如原子光谱、黑体辐射等要从微粒观点来解释。但光发出以后在空间传播的过程中,矛盾的主要方面转化了,波动性变得比较突出,所以关于光在传播过程中的诸现象如偏振、干涉和衍射等,要

从波动观点来解释。当光被实物吸收(如光电效应,吸收光谱<sup>①</sup>等)或与实物相互作用时(如康普顿效应,拉曼光谱<sup>①</sup>等),矛盾的主要方面又向微粒性转化,因而这类现象又要从微粒观点来解释。

现在要问:矛盾的主要方面为什么要这样转化呢?这是因为实物的微粒性显著<sup>②</sup>,所以光与实物相互作用(从实物发出或被实物吸收等)时,微粒性就比较突出。但微粒性突出不等于说波动性一点也没有。反之,光在传播运动中遵守波动方程的规律,其波动性比较显著,但也不等于说微粒性一点也没有。总之,光是微粒和波动的矛盾统一体,微粒和波动的矛盾的存在是绝对的。但矛盾的双方可以有主要和次要之分,有时候主要的一方可以占压倒的优势。矛盾的主要方面的相互转化是相对的,是有条件的。

电磁波波长的长短,也影响矛盾的主要方面的转化。波长较长即能量较小的如可见光、红外线、无线电波等的波动性比较突出,波长较短即能量较大的如 $\gamma$ 射线、X射线等的微粒性就比较突出。例如能量为5 MeV的 $\gamma$ 光子,其波长约为0.25 pm,质量约为电子的静质量的10倍,这样的 $\gamma$ 光子的微粒性的突出就不亚于电子了。

通过上面的讨论,现在我们明白了,过去对光的本性问题难以理解,主要是形而上学的思想方法在作怪。形而上学的逻辑有一条叫“排斥律”即光是波动就不是微粒,是微粒就不是波动,两者相互排斥,只能选取其一。但是按照辩证唯物主义的观点,相反的波粒两性可以共存于一个矛盾统一体中,而实践雄辩地证明辩证唯物主义观点的正确。

**2. 实物粒子的波动性、德布罗意关系** 如前节所述,波动性和微粒性的矛盾的对立统一首先在光的本性的研究上被确定下来。但当时的科学家并不能自觉地运用辩证唯物主义的观点来分析这一问题,只是含混地叫做“波动和微粒的二象性”,意思就是说,同时具有波动和微粒的性质。1923—1924年间,有唯物论倾向的法国物理学家德布罗意(L. de Broglie)提出,这种所谓“二象性”并不特殊地只是一个光学现象,而是具有一般性的意义。他说:“整个世纪来,在光学上,比起波动的研究方法,是过于忽略了粒子的研究方法;在实物理论上,是否发生了相反的错误呢?是不是我们把粒子的图象想得太多,而过分忽略了波的图象”?这就是德布罗意所提出的问题。

从这样的思想出发,德布罗意假定联系“波、粒”二象性的(1-7)和(1-12)两式也可适用于电子等实物微粒。对于实物微粒来说,(1-12)式中的动量 $p = mv$ , $m$ 为微粒的质量, $v$ 是它的运动速度。与此微粒相适应的波长等于

$$\lambda = h/p = h/mv \quad (1-62)$$

上式就是有名的德布罗意关系式。由上式求得的波长称为质量为 $m$ 速度为 $v$ 的微粒的德布罗意波长。

德布罗意的假设在1927年光辉地被戴维逊(C. J. Davisson)和革末(L. S. Germer)的电子衍射实验所证实了。

如图1-6所示,电子射线从发生器A,穿过细晶体粉末B,或者穿过薄金属片(它是小晶体的

<sup>①</sup> 参考第九章和第十章。

<sup>②</sup> 实物也是波动性和微粒性的统一体,详见下节。

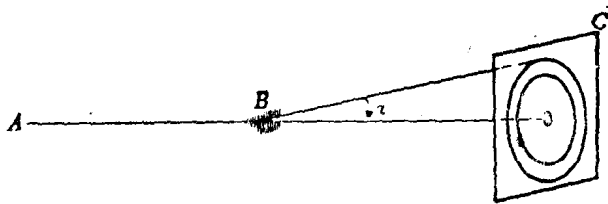


图 1-6 电子衍射示意图

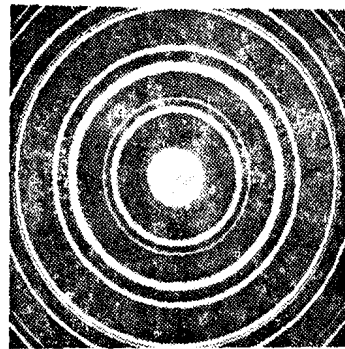


图 1-7 Au 的电子衍射图样

集合), 而投射在屏  $C$  上时, 可以得到一系列的同心圆。这些同心圆叫做衍射环纹。图 1-7 是电子射线通过金(Au)晶体时的衍射环纹的照片。

从衍射环纹的半径和屏  $C$  与结晶体粉末  $B$  间的距离可以计算衍射角  $\alpha$ , 从  $\alpha$  可用(1-63)式所示的布拉格(Bragg)-乌尔夫(Вульф)公式, 计算电子射线的波长  $\lambda$

$$n\lambda = 2d \sin \frac{\alpha}{2} \quad (1-63)$$

在上式中  $d$  是晶格距离,  $n=1, 2, 3, \dots$  分别表示各同心圆, 其中最小的同心圆  $n=1$ , 其次  $n=2$ , 余类推。

电子射线可从阴极射线管产生, 并使之在电势差等于  $V$  的电场中加速, 使达到速度  $v$ 。因为电子获得的动能  $\frac{1}{2}mv^2$  等于它在电场中降落的势能  $eV$ , 即

$$eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1-64)$$

所以只要电势  $V$  知道了, 电子运动的速度  $v$  就可以从(1-64)式计算出来。于是发现电子射线的波长  $\lambda$  与电子的速度  $v$  成反比, 并求得比例常数恰恰等于  $h/m$ , 即

$$\lambda \propto \frac{1}{v} \text{ 或 } \lambda = \left(\frac{h}{m}\right) \frac{1}{v} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1-65)$$

这样就从实验上证明了德布罗意关系式。

后来发现质子射线、 $\alpha$  射线、中子射线、原子射线和分子射线都有衍射现象, 且都符合(1-65)式。当然, 用中性微粒的射线来进行实验, 要比用带电的微粒射线做实验复杂得多, 因为我们不能够用电场控制它们。但是, 实验上的困难终于被科学家们所克服了, 而结果告诉我们: 德布罗意关于物质波的假设是正确的。这就是说, 以一定速度和一定方向运动的微粒流(这样的微粒流称为微粒射线)所产生的衍射花样, 和用(1-53)式所表示的平面波相似; 同时波长  $\lambda$  可用关系式(1-65)以微粒的动量表示出来, 频率  $\nu$  可用关系式(1-7)以微粒的动能  $E = \frac{1}{2}mv^2$  表示出来, 因此(1-53)式可以写如

$$\Psi = A \cos \frac{2\pi}{h} (xp - Et) \quad (1-66)$$

(1-66)式也可用复数的形式来表示如下:

$$\Psi = A \exp \left[ \frac{i2\pi}{h} (xp - Et) \right] \quad (1-67)$$

(1-66)式和(1-67)式所表示的  $\Psi$  叫德布罗意的实物波函数。

现在我们要问:与实物微粒的运动相联系的德布罗意波究竟有什么物理意义呢?回答是:实物微粒的运动并不服从牛顿力学的规律,而是服从量子力学的规律。这个规律告诉我们实物微粒的运动可用波函数  $\Psi$  来描述, $\Psi$  的模数的平方  $|\Psi|^2$  与微粒在空间分布的密度  $\rho$  成正比, [参看(1-61)式]

$$\rho = \frac{dN}{d\tau} = k |\Psi|^2 \quad (1-68)$$

把(1-68)式中的常数  $k$  吸收到  $\Psi$  里面去,即令

$$\rho = \frac{dN}{d\tau} = |\Psi|^2 \quad (1-69)$$

由上式得

$$dN = |\Psi|^2 d\tau \quad (1-70)$$

(1-70)式表示:在某一点附近的微体积  $d\tau$  内的电子数  $dN$  等于该点的  $|\Psi|^2$  与  $d\tau$  的乘积。于是电子的总数  $N$  等于

$$N = \int dN = \int |\Psi|^2 d\tau$$

以上所讲的是对于含有大量电子的一束电子射线来说的。现在要问:对于一个电子来说,  $|\Psi|^2$  有没有物理意义呢?

从衍射的研究可以证明:衍射环纹照片上感光的深浅虽然和电子射线强度  $I$ <sup>①</sup> 及感光时间  $t$  的乘积成正比,但是照片上各处感光相对深浅却和  $I$  及  $t$  无关。在毕柏曼(Л. Биберман),苏式金(Н. Сушкин)和法布里坎特(В. Фабрикант)的研究中,在电子射线的强度很小的情形下由细小结晶粉末得到衍射环纹的照相,并证明环纹间的距离和电子射线的强度完全无关。在电子射线强度小到两个电子相继来到底片上相隔的时间,超过电子通过仪器的时间约三万倍的情形下,在实验里也得到了衍射环纹。由此可见,一个跟一个地相继来到底片上的电子也能产生衍射环纹。

我们让具有相同速度的电子一个跟一个地通过粉末结晶落在照相底片上。对于每一个电子来说,我们虽然无法知道它究竟在底片上的那一点,因为一个电子在照相底片上所引起的化学作用是如此微小,以至于我们无法用任何宏观仪器去观察它。但是如果有  $N$  个电子相继落在底片上,只要  $N$  大到足够使环纹显示出来,那么我们就可以知道落在照相底片上某一点附近的微小体积  $\Delta\tau$  内的电子数  $\Delta N$ , 就是说在  $N$  个电子中有  $\Delta N$  个落在  $\Delta\tau$  内。因为这  $N$  个电子是相同的,所以我们可以说每一个电子落到  $\Delta\tau$  内的几率  $\Delta P = \frac{\Delta N}{N}$ 。当  $\Delta\tau$  趋向于无穷小时,  $\Delta N \rightarrow$

<sup>①</sup> 电子射线的强度  $I$ ,即在单位时间内,通过垂直于电子运动方向的单位截面积上的电子数。它等于电子密度  $\rho$  与运动速度  $v$  的乘积,即  $I = \rho v$ 。



$dN, \Delta P \rightarrow dP$ , 即  $dP = \frac{dN}{N}$ 。对于一个电子来说,  $N=1$ , 而  $dN = |\Psi|^2 d\tau$  [(1-69)式], 所以

$$dP = |\Psi|^2 d\tau \quad (1-71)$$

所以对于单个电子来说,  $|\Psi|^2 d\tau$  是发现电子在  $d\tau$  内的几率, 而  $|\Psi|^2 = dP/d\tau$  则称为几率密度。把单个电子的  $|\Psi|^2$  看作几率密度的解释是波恩(M. Born)首先提出来的。

对于实物微粒来说, 在微粒性中渗透着波动性, 这一波动性能否被观察到与这一微粒的德布罗意波长  $\lambda$  及微粒直径的相对大小有关。如德布罗意波长大于微粒直径则波动性显著, 可以被观察出来, 如德布罗意波长远小于微粒直径, 则波动性即不显著, 不能被观察出来, 表 1-1 列出具有某些速度的若干粒子的德布罗意波长和粒子直径的比较:

表1-1 粒子的德布罗意波长和直径

粒子	$\frac{m}{\text{kg}}$	$\frac{v}{\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\lambda (= h/mv)}{\text{m}}$	粒子直径 m	波动性
电子	$9.1 \times 10^{-31}$	$1 \times 10^6$	$7.3 \times 10^{-10}$	$2.8 \times 10^{-15}$	} 较显著
电子	$9.1 \times 10^{-31}$	$1 \times 10^8$	$6.9 \times 10^{-12}$	$2.8 \times 10^{-15}$	
氢原子	$1.6 \times 10^{-27}$	$1 \times 10^3$	$4.1 \times 10^{-10}$	$7.4 \times 10^{-11}$	} 不显著
氢原子	$1.6 \times 10^{-27}$	$1 \times 10^4$	$4.1 \times 10^{-13}$	$7.4 \times 10^{-11}$	
子弹	$\sim 1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^3$	$6.6 \times 10^{-35}$	$\sim 1 \times 10^{-2}$	基本没有

由表中可见, 宏观物体的德布罗意波长远小于它的线性尺度, 波动性几乎完全没有, 因而可以用经典力学来处理。

**3. 测不准关系** 在经典力学中, 一个粒子的位置和动量是可以同时确定的, 而且知道了某一时刻粒子的位置和动量(即初值), 在此以后的任意时刻粒子的位置和动量都可以精确地预言。电子和其他实物粒子的衍射实验证明, 粒子束通过的圆孔或单狭缝越小, 产生的衍射花样的中心极大区就愈大。换言之, 测量粒子的位置的精确度愈高, 测量粒子的动量的精确度就愈低。从实物粒子的德布罗意波函数(1-66)式也可以看出, 在一维自由空间运动的微粒如果具有完全确定的动量, 因之具有完全确定的能量, 则在任意给定的时刻  $t$  在空间的每一点上的振幅都等于  $A$ 。按照波函数的统计解释, 这意味着粒子在空间每一点  $x$  上出现的几率密度都相同。这就是说, 如果粒子的动量  $p_x$  完全确定, 它的位置  $x$  就完全不确定。1927年, 海森堡(W. Heisenberg)严格地推导出以下原理: 测量一个粒子的位置的不确定范围为  $\Delta q$  时, 那么同时测量其动量也有一个不确定范围  $\Delta p$ ,  $\Delta p$  与  $\Delta q$  的乘积总是大于一定的数值, 即

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1-72)$$

这里  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  为普朗克常数。这就是著名的测不准原理。

测不准原理直接来源于物质具有的微粒和波动的二象性。设有电子通过一个狭缝后落在狭缝后的屏幕上, 如图 1-8 所示。设缝宽为  $\Delta x$ , 通过这个狭缝的电子的位置的不确定性为  $\Delta x$ 。出

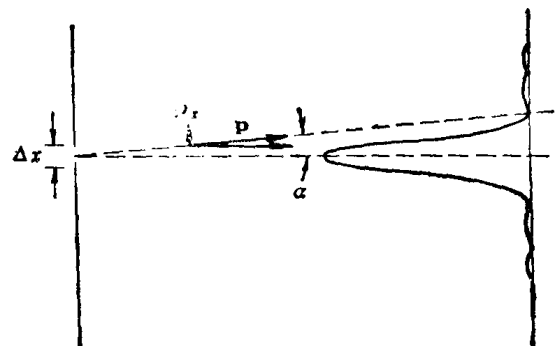


图 1-8 电子的单狭缝衍射

于电子具有波动性,经过狭缝后会发生衍射,落在屏幕上会显示出衍射花样,其强度变化如图 1-8 所示。这就是说,电子经过狭缝后可能偏离原来方向。可以用偏离角  $\alpha$  表示偏离大小,落在第一个极小处的电子的偏离角  $\alpha_0 = \sin^{-1}(\lambda/\Delta x)$ 。这样就在垂直于原前进方向即  $\Delta x$  的方向产生了一个动量  $\Delta p_x = p \sin \alpha$ 。如果我们只考虑衍射图样的中间一段的效应,那么  $\Delta p_x$  的最大值是

$$\Delta p_x = p \sin \alpha_0 = p \frac{\lambda}{\Delta x} = \frac{h}{\Delta x}$$

即

$$\Delta p_x \Delta x = h$$

这是从最大的偏转角  $\alpha_0$  算得的结果。平均的偏转角要小于  $\alpha_0$ , 因此  $\Delta p_x \Delta x$  的不确定值还要小一些,海森堡严密推得的是(1-72)式。

测不准关系也存在于能量和时间之间。一个体系处于某一状态,如果时间有一段  $\Delta t$  不确定(例如平均寿命),那么它的能量也有一个范围  $\Delta E$ (称为能级宽度)不确定,二者的乘积有如下关系:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1-73)$$

这可以推得如下:由(1-2)式和(1-4)式可以导出具有普遍性的相对论能量公式

$$E = mc^2 = [p^2 c^2 + m_0^2 c^4]^{\frac{1}{2}}$$

由上式

$$dE = [p^2 c^2 + m_0^2 c^4]^{-\frac{1}{2}} \cdot c^2 p dp = \frac{c^2 p dp}{E} = v dp$$

所以

$$\Delta E = v \Delta p$$

乘以  $\Delta t$

$$\Delta E \Delta t = \Delta p v \Delta t = \Delta p \Delta q \geq \frac{\hbar}{2}$$

测不准关系是普遍原理,凡是经典力学中的共轭的动力变量之间都有这个关系。除上面说到的两式外,还有角动量与角移之间的测不准关系。现将各种测不准关系开列在下面,其中动量和位移的关系分为三维的形式

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta p_y \Delta y \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta p_z \Delta z \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta p_\phi \Delta \phi \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

4. 量子力学的基本方程——薛定谔方程 前面讨论了实物微粒也有波动性,同时也知道实物微粒如电子、原子、分子等的运动不能用牛顿力学来处理,那么是否这些微粒的运动也服从波动方程呢?为了回答这一问题,我们首先来讨论一下光波的波动方程,即(1-51)式。如果以

$$c = \lambda \nu$$

代入(1-51)式,则得到

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{\lambda^2 \nu^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (1-74)$$

现在我们用变数分离法来解这一偏微分方程,即假定  $\Psi$  可以写作两个函数的乘积,其中一个函数  $\psi$  只是坐标的函数,另一函数  $\phi$  只是时间的函数,即

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \phi(t) \quad (1-75)$$

这一假定的物理意义是:波函数  $\Psi$  等于零的各点(这种点叫做节点)将不随时间而改变。换句话说,(1-75)式所表示的是驻波的波函数。

将(1-75)式代入(1-74)式中可得

$$\frac{\lambda^2}{\psi} \nabla^2 \psi = \frac{1}{\nu^2 \phi} \frac{d^2 \phi}{dt^2} \quad (1-76)$$

在(1-76)式中等号的左边只是坐标的函数,等号的右边只是时间的函数。如果我们令  $t$  变,  $x, y, z$  不变则等号的左边等于常数(令此常数为  $-a^2$ ),于是等号的右边也必须等于  $-a^2$ 。换句话说,(1-76)式可以分为两个方程如下:

$$\frac{\lambda^2}{\psi} \nabla^2 \psi = -a^2 \quad (1-77)$$

$$\frac{1}{\nu^2 \phi} \frac{d^2 \phi}{dt^2} = -a^2 \quad (1-78)$$

(1-78)式可以写如

$$\frac{d^2 \phi}{dt^2} + a^2 \nu^2 \phi = 0$$

这一方程的解是大家熟悉的。

$$\phi = e^{-i a \nu t} \quad (1-79)$$

(1-79)式表示一个简谐函数,  $\nu$  是它的频率,所以当  $t=0, t=\frac{1}{\nu}, t=\frac{2}{\nu}, \dots$  时,这一函数必须相等,即

$$\begin{aligned} \phi(0) &= \phi\left(\frac{1}{\nu}\right) = \phi\left(\frac{2}{\nu}\right) = \dots \\ 1 &= e^{-i a} = e^{-i 2 a} = \dots \end{aligned} \quad (1-80)$$

因为

$$e^{-i a} = \cos a - i \sin a$$

所以为了满足(1-80)式, 必须

$$a = 2\pi \quad (1-81)$$

以(1-81)式代入(1-79)式和(1-75)式得

$$\phi = e^{-i2\pi\nu t} \quad (1-82)$$

$$\Psi = \psi e^{-i2\pi\nu t} \quad (1-83)$$

以(1-81)式代入(1-77)式得

$$\nabla^2 \psi + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi = 0 \quad (1-84)$$

(1-84)式叫做驻波的波动方程。

以上的讨论是对光波来说的, 对于物质波来说, 我们假定实物微粒运动的定态(即具有一定能量的状态), 应该和驻波相联系, 这个假定的根据是这样的: 微粒运动的定态具有量子化的特征, 而在经典波动学中我们知道有量子化特征的只有驻波。

既然假定了定态与驻波相联系, 那末只要把(1-83)式中的  $\nu$  改为  $E/h$ , (1-84)式中的  $\lambda$  改为  $h/p$ , 就能用来描写物质微粒的运动

$$\Psi = \psi e^{-i\frac{2\pi}{h}Et} \quad (1-85)$$

$$\nabla^2 \psi + \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 p^2 \psi = 0 \quad (1-86)$$

在(1-86)式中动量  $p$  可以写如

$$p^2 = (mv)^2 = 2m\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = 2m(E - V)$$

在上式中我们把微粒的动能  $\frac{1}{2}mv^2$  写成微粒的总能量  $E$  和势能  $V$  之差。

将上式代入(1-86)式, 即得

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1-87)$$

这就是著名的薛定谔(Schrödinger)方程的第一式, 它是用来描写微粒运动的定态的。这一方程是量子力学的最重要的方程, 因此我们要进一步说明它的物理意义。

由(1-71)式我们知道在时间  $t$  发现微粒在点  $(x, y, z)$  附近的微体积  $d\tau$  内的几率, 即在时间  $t$  发现微粒的坐标在  $x$  与  $x+dx$  间,  $y$  与  $y+dy$  间,  $z$  与  $z+dz$  间的几率等于

$$\begin{aligned} dP &= |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau \\ &= \Psi^*(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t) d\tau \end{aligned} \quad (1-88)$$

对于定态来说, 由(1-85)式得

$$\left. \begin{aligned} \Psi(x, y, z, t) &= \psi(x, y, z) e^{-i\frac{2\pi}{h}Et} \\ \Psi^*(x, y, z, t) &= \psi^*(x, y, z) e^{+i\frac{2\pi}{h}Et} \end{aligned} \right\} \quad (1-89)$$

所以

$$dP = \Psi^* \Psi d\tau = \psi^* \psi d\tau = |\psi|^2 d\tau \quad (1-90)$$

(1-90)式表示:对于定态即具有一定能量的状态来说,发现微粒在点 $(x, y, z)$ 附近的微体积 $d\tau$ 内的几率是不随时间而改变的,它等于 $|\psi|^2 d\tau$ 。因此微粒运动的定态可用不含时间的波函数 $\psi$ 来描写。

根据上面的讨论,则薛定谔方程[(1-87)式]的意义可以表述如下:对于一个质量等于 $m$ ,在势能等于 $V$ 的势场中运动的微粒来说,有一个与这微粒运动的定态相联系的波函数 $\psi$ ,这个波函数服从(1-87)式所示的薛定谔方程。这一方程的每一个解 $\psi$ ,就表示微粒运动的某一定态,与这个解相应的常数 $E$ ,就是微粒在这一定态的能量。

现在把上面讨论的简单总结一下:电磁场的微粒(光子)和实物微粒(电子、原子、分子等)都是波动性与微粒性的矛盾统一体。它们都有能量、质量和动量,碰撞时都服从能量守恒定律和动量守恒定律,但是它们的运动都不服从牛顿第二定律,而是服从波动方程,其中光子服从的波动方程(1-84)式,为

$$\nabla^2 \psi + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi = 0$$

而实物微粒服从的波动方程(1-87)式,为

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

这一实物微粒的波动方程称为薛定谔方程。这两个方程有联系,也有区别,其联系的桥梁是德布罗意关系式:

$$\lambda = h/p = h/mv = h/\sqrt{2m(E-V)} \quad (1-91)$$

通过这一桥梁可使(1-84)式化为(1-87)式,或反过来使(1-87)式化为(1-84)式。其区别是(1-84)式的波动性比较突出,式中 $\psi$ 和 $\lambda$ 都是表示波动性的,而(1-87)式则是微粒性比较突出,式中除 $\psi$ 表示波动性外, $m, E, V$ 分别表示微粒的质量、能量和势能,这些都表示微粒性。

在(1-84)式中,波函数 $\psi$ 的绝对值的平方 $|\psi|^2$ 表示光子密度 $\frac{dN}{d\tau}$ ,而 $|\psi|^2 d\tau$ 则表示在微体积 $d\tau$ 内光子的数目。在(1-87)式中,如果被研究的体系是一束电子流,则 $|\psi|^2$ 表示电子密度 $\frac{dN}{d\tau}$ ,而 $|\psi|^2 d\tau$ 则表示在微体积 $d\tau$ 内电子的数目;如果被研究的体系是一个围绕氢原子核而运动的电子,那末 $|\psi|^2$ 表示电子的几率密度 $\frac{dP}{d\tau}$ ,而 $|\psi|^2 d\tau$ 则表示发现电子在微体积 $d\tau$ 内的几率。

按照波函数的统计解释,方程(1-87)式的解 $\psi$ 必须满足一定的条件。既然 $|\psi|^2$ 表示空间某一点的几率密度,对于一个体系而言,在时刻 $t$ 这个几率必须是确定的,所以 $\psi$ 必须是单值的和连续的。方程(1-87)式是一个二阶偏微分方程,显然 $\psi$ 及其对坐标的一阶偏微商必须是连续的。在体系只有一个粒子的情况下, $|\psi|^2 d\tau$ 表示在空间某点 $(x, y, z)$ 附近微体积元 $d\tau$ 内发现粒子的几率,在整个空间发现粒子的总几率必定等于1,即

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (1-92)$$

(1-92)式称为波函数的归一化条件。由此可知  $\psi$  必须是平方可积的。因此,  $\psi$  为可以接受的波函数必须满足三个条件:连续、单值和平方可积。这三个条件便称为波函数的标准化条件。合乎这三个条件的函数称为品优函数(well-behaved function)。

此外,电子衍射现象说明实物粒子的德布罗意波也和光波一样服从叠加原理。在声学 and 光学中我们知道,如果  $\psi_1$  和  $\psi_2$  是两个可能的波动过程,则  $\psi_1$  和  $\psi_2$  的线性叠加  $a\psi_1 + b\psi_2$  也是一个可能的波动过程。在量子力学中也有类似的定理。因为  $\psi$  是描写状态的,故称为状态函数。当体系处于  $\psi$  所描写的状态时,我们称体系处在  $\psi$  态。量子力学中的叠加原理因此又称为态叠加原理,可叙述如下:如果  $\psi_i (i=1, 2, 3, \dots)$  描写体系的可能状态,则由诸  $\psi_i$  叠加所得的波函数  $\phi$

$$\phi = \sum_{i=1}^n C_i \psi_i \quad (1-93)$$

也是体系的一个可能状态。由于方程(1-87)是一个线性方程,上述定理的成立是不难证明的。

最后应当指出,在许多情况下我们需要用到含时间的薛定谔方程,这只要将薛定谔方程改写为

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi$$

或

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \right) \psi = E\psi$$

将式中的  $\psi$  乘以  $e^{-i2\pi Et/h}$ , 并令  $\Psi = \psi e^{-i2\pi Et/h}$ , 则得

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \right) \Psi = E\Psi$$

在非定态时,能量  $E$  将随时间变化,将  $\Psi$  对  $t$  求微商,得

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = (-i2\pi E/h) \Psi$$

或

$$E\Psi = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

从而得到

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \right) \Psi = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1-94)$$

这就是含时间的薛定谔方程,亦称为薛定谔方程的第二式。

**5. 实例——一维方势箱中的粒子** 束缚于一维方势箱中的单粒子是一个最简单的量子力学体系。粒子沿  $x$  轴运动,并束缚于  $x=0$  和  $x=l$  之间。施加于该粒子的力由势能函数  $V(x)$  描述,

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{当 } 0 \leq x \leq l \text{ 时} \\ V & \text{当 } x < 0 \text{ 时} \\ V & \text{当 } x > l \text{ 时} \end{cases}$$

从图 1-9 我们看到, 这个势能函数的形状像一口方井, 故称方势阱。当  $V = \infty$  大时, 并是无限深的, 这种情况讨论起来尤为简单。

用薛定谔方程解决量子力学问题的第一步是写出体系的势能函数, 作用在一维无限深方势阱中的粒子的势能函数为

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{当 } 0 \leq x \leq l \\ \infty & \text{当 } x < 0 \\ \infty & \text{当 } x > l \end{cases}$$

因为在  $x$  的不同区间,  $V(x)$  不同, 我们分成  $(-\infty, 0)$ 、 $(0, l)$ 、 $(l, +\infty)$  三个区间来研究。

在区间(I)和(III), 因为  $V(x) = \infty$ , 代入薛定谔方程(1-87)式

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

中, 注意到在一维空间中  $\nabla^2 = \frac{d^2}{dx^2}$ ,  $E \ll V$ , 于是

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V \psi = 0$$

或

$$\psi = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{V} \frac{d^2 \psi}{dx^2}$$

当  $V$  为无穷大时,  $\psi = 0$ , 即

$$\psi_{\text{I}} = 0$$

$$\psi_{\text{III}} = 0$$

在区间(II),  $V(x) = 0$ , 代入薛定谔方程得

$$\frac{d^2 \psi_{\text{II}}}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi_{\text{II}} = 0$$

这一方程的通解为

$$\psi_{\text{II}}(x) = A \cos\left(\sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} x\right) + B \sin\left(\sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} x\right)$$

现在我们来决定常数  $A$  和  $B$ 。根据波函数的标准化条件, 波函数必须是连续、单值和平方可积的, 我们有

$$\lim_{x \rightarrow 0} \psi_{\text{I}}(x) = \lim_{x \rightarrow 0} \psi_{\text{II}}(x)$$

$$\lim_{x \rightarrow l} \psi_{\text{III}}(x) = \lim_{x \rightarrow l} \psi_{\text{II}}(x)$$

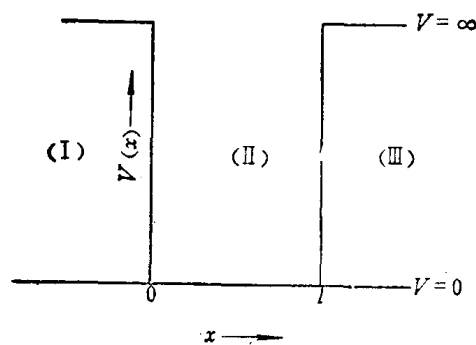


图 1-9

由于

$$\lim_{x \rightarrow 0} \psi_{II}(x) = A$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \psi_I(x) = 0$$

所以  $A=0$ ,  $\psi_{II} = B \sin\left(\sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} x\right)$ 。另一方面

$$\lim_{x \rightarrow l} \psi_{II}(x) = \lim_{x \rightarrow l} B \sin\left(\sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} x\right) = B \sin\left(\sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} l\right)$$

$$\lim_{x \rightarrow l} \psi_{III}(x) = 0$$

即

$$B \sin\left(\sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} l\right) = 0$$

因为  $B$  不能为零, 否则  $\psi_{II}=0$ , 根据波函数的统计解释,  $|\psi|^2$  代表几率密度, 若  $\psi_{II}=0$ , 且  $\psi_I = \psi_{III}=0$ , 则方势箱内外均无粒子, 这与问题的提法有矛盾。因此要求

$$\sin\left(\sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} l\right) = 0$$

因此

$$\sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} l = n\pi, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots$$

这里我们排除了  $n=0$  的情况, 因为若  $n=0$ , 必有  $E=0$ , 因此  $\psi_{II}=0$ , 这样方势箱又是空的, 所以  $n$  不能为零。这样一来, 方势箱中的粒子的能量不能取任意值, 只能取下式决定的分立值

$$E = n^2 \frac{h^2}{8ml^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

常数  $B$  可以用归一化条件 (1-92) 式定出

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx &= \int_{-\infty}^0 |\psi_I|^2 dx + \int_0^l |\psi_{II}|^2 dx + \int_l^{+\infty} |\psi_{III}|^2 dx \\ &= \int_0^l |\psi_{II}|^2 dx = 1 \end{aligned}$$

$$\int_0^l |\psi_{II}|^2 dx = \int_0^l B^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{l} x\right) dx = \frac{B^2 l}{2} = 1$$

所以  $B = \sqrt{\frac{2}{l}}$  ①。于是

$$\psi_{II} = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi}{l} x\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

至此, 我们已求出一维无限深方势箱中的粒子的波函数和相应的能量

①  $B$  的一般表式为  $B = \pm \sqrt{\frac{2}{l}} e^{i\alpha}$  ( $\alpha$  可为任意值), 但因波函数乘以一个常数仍然是体系的波函数, 描述的是同一个状态, 因此正文中只需取  $B = \sqrt{\frac{2}{l}}$ 。



$$\begin{aligned}
 n=1, E &= \frac{h^2}{8ml^2}, \quad \psi_{II}(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) \\
 n=2, E &= \frac{h^2}{8ml^2} \cdot 2^2, \quad \psi_{II}(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{2\pi x}{l}\right) \\
 n=3, E &= \frac{h^2}{8ml^2} \cdot 3^2, \quad \psi_{II}(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{3\pi x}{l}\right) \\
 &\dots
 \end{aligned}$$

$n=1$  称为第一能级,  $n=2$  称为第二能级,  $\dots$ 。图 1-10 绘出了  $n=1, 2, 3$  三个能级的波函数  $\psi$  和几率密度  $|\psi|^2$ 。

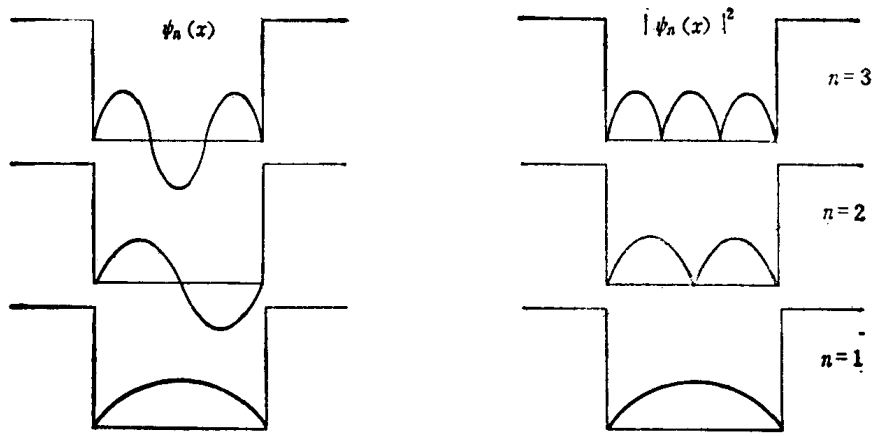


图 1-10 波函数  $\psi_n(x)$  和几率密度  $|\psi_n(x)|^2$

上面已经说明, 波函数  $\psi$  是归一化的, 即  $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_m|^2 d\tau = 1$ ,  $\psi_m$  为第  $m$  个能级的波函数。对于不同能级的波函数  $\psi_i$  和  $\psi_j$  ( $i \neq j$ ), 令  $\psi_i^*$  为  $\psi_i$  的复共轭, 即

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^* \psi_j d\tau = \int_0^l \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{i\pi x}{l}\right) \cdot \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{j\pi x}{l}\right) dx = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \sin(i\theta) \sin(j\theta) d\theta$$

利用恒等式

$$-2\sin\alpha\sin\beta = \cos(\alpha+\beta) - \cos(\alpha-\beta)$$

容易算出在  $i \neq j$  时积分为零,  $i = j$  时积分为 1。我们称满足关系式

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (i \neq j)$$

的波函数  $\psi_i$  和  $\psi_j$  为互相正交, 上式中积分遍及粒子可以到达的空间(称为组态空间)。由此可见, 一维方势箱中粒子的波函数是正交归一化的。引入一个符号  $\delta_{ij}$ , 定义为

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

$\delta_{ij}$  称为克朗尼克(Kronecker)符号。于是正交归一化条件可概括为

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$$

上述积分遍及整个组态空间。

总结以上讨论, 我们看到:

(1) 要正确写出体系的薛定谔方程, 首先要找出势能函数。薛定谔方程写出后, 原则上便可以求解。

(2) 为了使一般解成为有确定意义的合理解, 受束缚的粒子的能量必定是量子化的, 它正确地反映了微观世界的量子化特征。在旧量子论中量子化条件则是人为地引入的。在一维无限深方势阱中粒子的能量取分立值

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}, \quad n=1, 2, 3, \dots$$

$E_1$  为体系处于能量最低的状态时所具有的能量。通常把总能量最低的状态称为基态, 不同的状态用量子数表征。本例中  $n=1$  的状态为基态, 不同的状态由量子数  $n$  表征。

(3) 对于每一个由量子数(一个或几个)表征的状态, 有相对应的波函数。本例中由量子数  $n$  表征的状态的波函数为  $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$ ,  $|\psi_n(x)|^2$  表示该状态中粒子的几率密度分布情况,  $E_n$  就是该状态下体系的能量。波函数  $\psi_n(x)$  只是坐标的函数, 与时间无关, 我们称这种几率密度分布不随时间改变的状态为定态。

(4) 波函数  $\psi_n(x)$  可以为正, 也可以为负, 但  $|\psi_n(x)|^2$  总是正的。若某一状态的波函数在空间有正有负, 根据波函数必须连续的要求, 在空间的某些点(或面)上波函数为零, 在这些地方几率密度也为零, 我们将这些点(或面)称为节点(或节面)。在本体系中, 量子数为  $n$  的波函数  $\psi_n(x)$  有  $n-1$  个节点。在  $r=0$  和  $r=l$  处  $\psi_n(x)$  也等于零, 但不叫节点。一般地说, 节点(或节面)愈多的状态能量也愈高。因此各状态节面数目的多少可以帮助我们大致判断能级的高低顺序, 这在今后了解分子轨道是很有帮助的。

(5) 波函数具有节面正是微粒运动的波动性的体现。如果把上述体系看作是在直线上的驻波, 则很容易理解, 节面愈多, 波长愈短, 频率愈高, 所具能量也愈高。事实上, 由驻波条件

$$n \cdot \left(\frac{\lambda}{2}\right) = l \quad n=1, 2, 3, \dots$$

及德布罗意关系式(1-62)及粒子能量  $E = \frac{p^2}{2m}$  立即可以得到

$$\bullet \quad E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad (n=1, 2, \dots)$$

与解薛定谔方程所得的结果完全一致。这也说明为什么可以用驻波方程来类比薛定谔定态方程。

(6) 体系的全部合理解  $\psi_n(x)$  组成一个正交归一化的完全的函数集合。

(7) 本例中  $\psi_n(x)$  只是一个变数的函数, 因而只出现一个量子数  $n$ 。若  $\psi$  是三个空间坐标的函数  $\psi(x, y, z)$ , 原则上讲, 在用分离变数法求解方程中应该出现三个量子数。例如下面即将讲到的氢原子, 其波函数  $\psi(r, \theta, \phi)$  是三个球坐标  $r, \theta$  和  $\phi$  的函数, 因而有三个量子数  $n, l$  和  $m$ 。

(8) 这一模型可以帮助我们理解宏观与微观的联系。因为  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$ , 所以相邻两能级间

的能量差为

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 \hbar^2}{8ml^2} - \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2} = \frac{(2n+1)\hbar^2}{8ml^2}$$

若将一个电子( $m=9.1095 \times 10^{-31}$  kg)束缚于长度  $l=10^{-10}$  m 的无限深方势箱中, 能级差为  $\Delta E_n = (2n+1) \times 37.60$  eV。若将一个质量为 1 g 的物体束缚于  $l=10^{-2}$  m 的无限深方势箱中, 能级差为  $\Delta E_n = (2n+1) \times 3.43 \times 10^{-42}$  eV。前者的能级分立现象极为明显, 后者的能级间隔是如此之小, 以至完全可以认为能量变化是连续的。由此可见, 量子化是微观世界的特征。

(9) 本体系具有最低能量  $E_1 = \frac{\hbar^2}{8ml^2}$ , 表明了运动的永恒性。这一能量称为“零点能”, 它是测不准关系的必然结果。

(10) 比较长度  $l$  不同的势箱中粒子的能量可知, 对于给定的  $n$ ,  $l$  越大,  $E_n$  越小。这种由于粒子活动范围扩大粒子能量降低的效应称为离域效应。

用类似的步骤可以导出, 当势阱不是无限深 ( $V$  取有限值) 时, 即便粒子的能量  $E < V$ , 仍有一定的几率出现在势阱之外, 即  $x < 0$  和  $x > l$  的区域, 这种现象称为势垒穿透或隧道效应。

在无机化学和有机化学中, 有一些体系可以用上述一维方势箱中粒子模型近似处理。例如一维高导晶体  $K_2 [Pt(CN)_4] Br_{0.3} \cdot 3H_2O$  (图 1-11) 轴向的离域  $d_{z^2}$  电子及直链共轭  $\pi$  键上的  $\pi$  电子。如果不考虑电子间的相互作用及沿链方向势能函数的周期性变化, 可以将每一个电子的独立运动粗略地近似为一维方势箱中的单粒子。用这种方法计算出的直链共轭多烯,

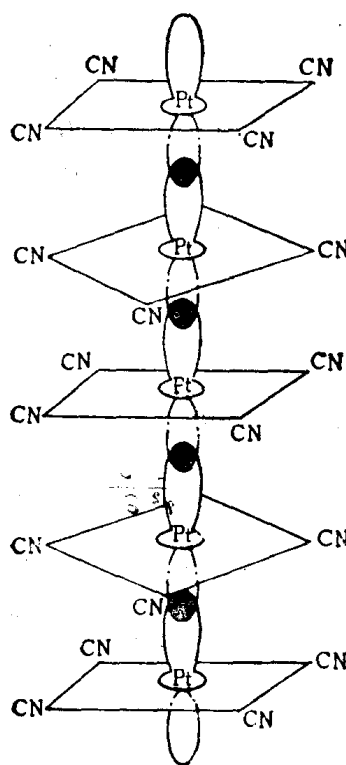
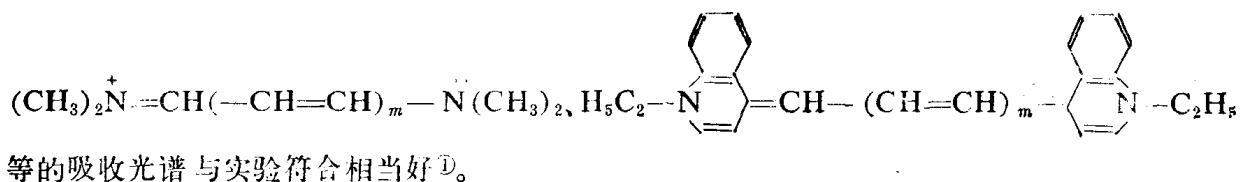


图 1-11  $K_2 [Pt(CN)_4] Br_{0.3} \cdot 3H_2O$  的结构



<sup>①</sup> H. Kuhn, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, **17**, 404(1959); H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra*. Academic Press, 1967,

## § 1-3 氢原子或类氢离子的状态函数

1. 氢原子或类氢离子的薛定谔方程 如前所述,用量子力学来研究原子或分子的结构,第一步就是把它的薛定谔方程写出来。在氢原子或类氢离子中电子绕核运动的势能  $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ , 电子的约化质量为  $\mu$ , 代入薛定谔方程[(1-87)式], 得

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi = 0 \quad (1-95)$$

其中

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad \psi = \psi(x, y, z)$$

(1-94)式是包含三个自变数  $x, y, z$  的偏微分方程。求解这一方程要用“变数分离法”, 即把它分为三个各含一个自变数的微分方程。在此式中  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  不能分离开来, 所以我们索性把  $(x, y, z)$  全部换作球坐标  $(r, \theta, \phi)$

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (1-96)$$

在球坐标中,  $\nabla^2$  等于①

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (1-97)$$

于是氢原子的薛定谔方程的球坐标形式变为

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (1-98)$$

其中

$$\psi = \psi(r, \theta, \phi) \quad (1-99)$$

2. 氢原子或类氢离子的基态 在求(1-98)式的一般解以前,我们先讨论它的一组比较简单的特殊解。在本题中势能是球形对称的,因而  $\psi$  也可能是球形对称的,即  $\psi$  只是  $r$  的函数,与  $\theta$  及  $\phi$  无关,我们称这一组特殊解叫做  $s$  态,并记为  $\psi_s$ 。

$$\psi = \psi_s(r) \quad (1-100)$$

将(1-100)式代入(1-98)式得到

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi_s}{dr} \right) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi_s = 0 \quad (1-101)$$

或

$$\frac{d^2\psi_s}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi_s}{dr} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi_s = 0 \quad (1-102)$$

(1-102)式的最简单的解是

① 关于  $\nabla^2$  在各种坐标系中的表示请参看郭敦仁编《数学物理方法》, 226 页, 高等教育出版社(1965)。

$$\psi_s = \psi_{1s} = C_1 e^{-C_2 r} \quad (1-103)$$

其中  $C_1$  和  $C_2$  是待定的常数。

对  $r$  微分(1-103)式,得

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\psi_s}{dr} &= -C_1 C_2 e^{-C_2 r} \\ \frac{d^2\psi_s}{dr^2} &= C_1 C_2^2 e^{-C_2 r} \end{aligned} \right\} \quad (1-104)$$

将(1-103)式和(1-104)式代入(1-102)式,并以  $C_1 e^{-C_2 r}$  除全式,

$$C_2^2 - \frac{2}{r} C_2 - \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) = 0 \quad (1-105)$$

上式中第一项和第三项与  $r$  无关,第二项和第四项含有  $r^{-1}$ ,因不论  $r$  等于什么数值,(1-105)式一定要满足,所以

$$\left. \begin{aligned} \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} E + C_2^2 &= 0 \\ \frac{8\pi^2 \mu Ze^2}{4\pi \epsilon_0 h^2} - 2C_2 &= 0 \end{aligned} \right\}$$

因此

$$\left. \begin{aligned} C_2 &= \frac{4\pi^2 \mu Ze^2}{4\pi \epsilon_0 h^2} \\ E &= -\frac{C_2^2 h^2}{8\pi^2 \mu} = -\frac{2\pi^2 \mu e^4 Z^2}{(4\pi \epsilon_0)^2 h^2} \end{aligned} \right\} \quad (1-106)$$

如果  $E$  和  $C_2$  具有上式所示的数值,则(1-103)式为(1-102)式的一个解,事实上这是相应于最低的  $E$  值的解(在求一般解时可以证明),所以(1-103)式表示的  $\psi_{1s}$  叫做氢原子或类氢离子的基态。比较(1-106)与(1-32)及(1-38)两式,其中  $m$  换作  $\mu$  得

$$\left. \begin{aligned} C_2 &= Z/a_0 \\ E &= -Z^2 R = -13.6 Z^2 \text{ eV} \end{aligned} \right\} \quad (1-107)$$

代入(1-103)式,得

$$\psi_{1s} = C_1 e^{-Zr/a_0} \quad (1-108)$$

现在来讨论  $\psi$  的意义并决定常数  $C_1$ 。 $\psi^2 d\tau$  表示发现电子在微体积  $d\tau$  内的几率。试考虑一半径为  $r$  厚度为  $dr$  的球壳(图1-12)它的体积等于  $4\pi r^2 dr$ 。发现电子在球壳内的几率亦即发现电子与原子核的距离在  $r$  与  $r+dr$  间的几率等于  $\psi^2 d\tau = 4\pi r^2 \psi^2 dr$ 。

所以发现电子在整个空间的几率等于

$$\begin{aligned} \int_0^\infty 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 dr &= 4\pi C_1^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2Zr/a_0} dr \\ &= 4\pi C_1^2 (a_0^3/4Z^3) = \pi C_1^2 a_0^3/Z^3 \end{aligned}$$

因为发现电子在整个空间的几率必须等于 1,所以

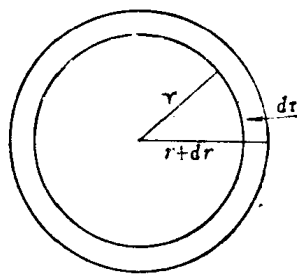


图 1-12

$$\pi C_1^2 a_0^3 / Z^3 = 1, \text{ 或 } C_1 = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \quad (1-109)$$

再代入(1-108)式得到

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-Zr/a_0} \quad (1-110)$$

**3. 表示电子云几率分布的几种方法** 我们可以用几种图解的方法来表示(1-110)式的意义, 例如: (1)状态函数  $\psi$  与  $r$  的对画图[图 1-13(a)], (2)几率密度  $\psi^2$  与  $r$  对画图[图 1-13(a)], (3)等密度面图, 在等密度面上各点的  $\psi^2$  都相等, 对于氢原子的基态来说, 等密度面是一系列同心的球面如图 1-13(b)所示, 图中每一球面所表的数字表示几率密度的相对大小(最大的几率密度作 1), (4)用小黑点表示电子的几率分布如图 1-13(c)所示, 小黑点稠密的地方表示几率密度大, 小黑点稀疏的地方表示几率密度小。这种小黑点的分布通常叫做“电子云”<sup>①</sup>, 因此电子的几率密度也叫做“电子云密度”。(5)电子云的界面图, 电子云的界面图是一个等密度面, 发现电子在此界面之外的几率很小(例如 10%), 在界面之内的几率则很大(例如 90%)。通常认为在界面外发现电子的几率可以忽略不计[图 1-13(d)]。如果  $\psi$  已知, 又假定发现电子在界面内的几率是 90%, 则界面半径  $R$  可由下列方程求得

$$\int_0^R 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 dr = 0.9$$

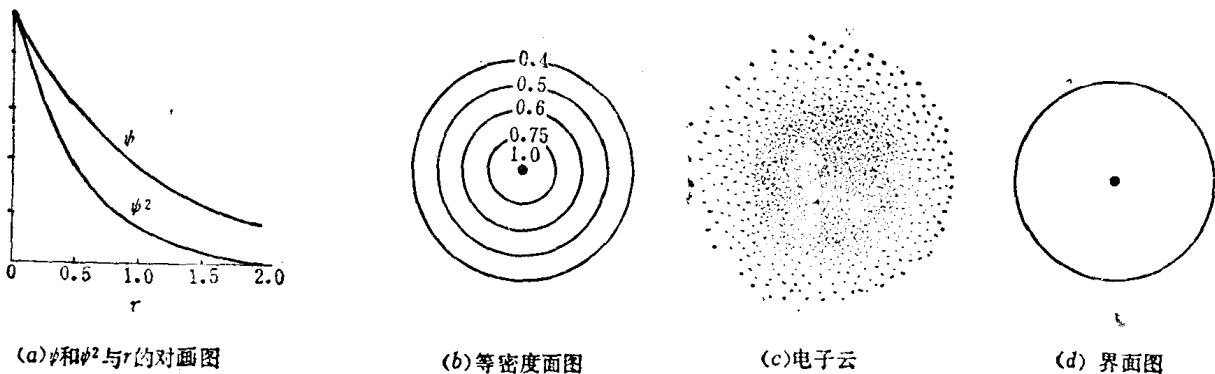


图 1-13 表示电子云分布的几种方法

(6) 径向分布函数  $D = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2$  与  $r$  的对画图 [图 1-13(e)]。  $D$  表征发现电子处于半径为  $r$  的单位厚度的球壳内的几率, 也就是电子离核远近的分布情况。当  $D$  为极大时,  $\frac{dD}{dr} = 0$ , 所以

$$\frac{dD}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3} \frac{d}{dr} (r^2 e^{-2Zr/a_0}) = 0$$

$$r = a_0 / Z$$

因此, 当  $r$  等于玻尔半径  $a_0$  被原子核电荷  $Z$  所除之商时, 径向分布函数之值最大。

<sup>①</sup> 若对时间求平均, 电子的电荷就是分布在原子核附近的电荷, 电荷密度与  $|\psi_{1s}|^2$  相对应, 空间电荷宛如围绕原子核的电荷云, 此即电子云, 电荷密度即电子云密度。

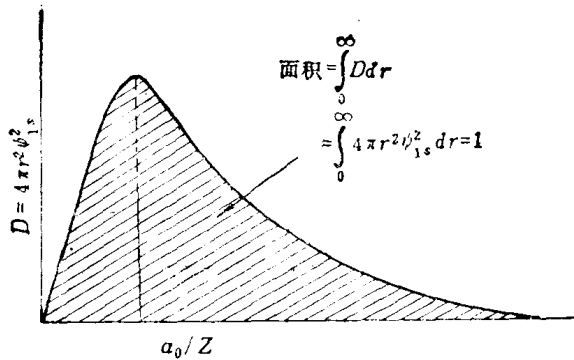


图 1-13(e) 1s 电子云的径向分布图

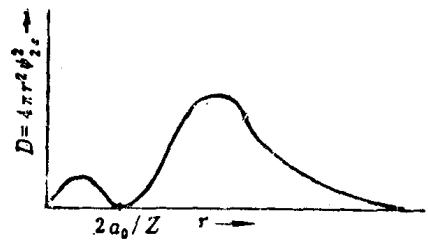


图 1-14  $\psi_{2s}$  的径向分布函数

4. 氢原子或类氢离子的其他 s 态 在上面的讨论中我们已经得到 (1-102) 式的最简解  $\psi_{1s}$ , 及其相应的能量  $E = E_{1s} = -Z^2 R$ 。其次我们假定

$$\psi_s = \psi_{2s} = (C_1 + C_2 r) e^{-C_3 r} \quad (1-111)$$

用同样的方法可以求得  $C_1, C_2, C_3$  和  $E_{2s}$ , 得到

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{Z^3}{2\pi a_0^3}} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0} \quad (1-112)$$

$$E_{2s} = -Z^2 R / 2^2 \quad (1-113)$$

图 1-14 是径向分布函数  $D = 4\pi r^2 \psi_{2s}^2$  与  $r$  的对画图。从 (1-112) 式可以看出, 在半径  $r = 2a_0/Z$  的球面上  $\psi_{2s}$  都等于 0, 这样的面叫做节面, 所以  $\psi_{2s}$  有一个节面。

同样我们可以写出 (1-102) 式的第三个解

$$\left. \begin{aligned} \psi_{3s} &= (C_1 + C_2 r + C_3 r^2) e^{-C_4 r} \\ E_{3s} &= -Z^2 R / 3^2 \end{aligned} \right\} \quad (1-114)$$

$\psi_{3s}$  共有两个节面, 因为  $C_1 + C_2 r + C_3 r^2 = 0$  共有二个解。推广 (1-114) 式可得

$$\left. \begin{aligned} \psi_{ns} &= (C_1 + C_2 r + C_3 r^2 + \dots + C_n r^{n-1}) e^{-C_{n+1} r} \\ E_{ns} &= -Z^2 R / n^2 \\ n &= 1, 2, 3, 4, \dots \end{aligned} \right\} \quad (1-115)$$

$\psi_{ns}$  共有  $(n-1)$  个节面。在上式中的  $n$  就是旧量子论中的主量子数, 它决定氢原子或类氢离子的能量。 $n$  只能取正整数 1, 2, 3, 4, ... 的事实只是表示除了  $\psi_{1s}, \psi_{2s}, \psi_{3s}, \psi_{4s}, \dots, \psi_{ns}, \dots$  以外, 再没有其他函数可以满足 (1-102) 式了。由此可见, 在量子力学中量子数得来是很自然的, 不像在旧量子论中那样必须引入人为的假定。在以后的讨论中我们将会自然地得到角量子数  $l$  和磁量子数  $m$ 。

5. 氢原子或类氢离子的薛定谔方程的一般解 现在我们讨论 (1-98) 式的一般解。我们假定  $\psi$  是三个独立函数  $R(r), \Theta(\theta), \Phi(\phi)$  的乘积, 即

$$\psi = \psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (1-116)$$

将上式代入 (1-98) 式, 然后用  $\frac{R\Theta\Phi}{r^2 \sin^2 \theta}$  除各项即得

$$\frac{\sin^2\theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 \mu r^2 \sin^2\theta}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = 0 \quad (1-117)$$

经重排并将偏微分改为全微分后为:

$$\frac{\sin^2\theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{8\pi^2 \mu r^2 \sin^2\theta}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} \quad (1-118)$$

此式左边各项只决定于  $\theta$  及  $r$ , 右边一项只决定于  $\phi$  而与  $r, \theta$  无关。要使左边恒等于右边, 只有左右各边都为常数方属可能。此常数用  $m^2$  表示时, 则分别得到二个方程式

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = m^2 \quad (1-119)$$

及

$$\frac{\sin^2\theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{8\pi^2 \mu r^2 \sin^2\theta}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = m^2 \quad (1-120)$$

用  $\sin^2\theta$  除(1-120)式, 移项后, 则得

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 \mu r^2}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = \frac{m^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \quad (1-121)$$

此式左边只决定于  $r$ , 右边只决定于  $\theta$ , 要二边相等, 二边必须均等于常数, 今用  $\beta$  表示此常数, 因而得到二个方程式

$$\frac{m^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = \beta \quad (1-122)$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 \mu r^2}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = \beta \quad (1-123)$$

现在分别来解方程(1-119)、(1-122)和(1-123)以求得  $\Phi, \Theta$  及  $R$  三个函数, 再将它们相乘即可得到  $\psi$ 。

(1)  $\Phi$  方程之解 将(1-119)式移项, 得

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0 \quad (1-124)$$

我们熟知此微分方程之解为

$$\left. \begin{aligned} \Phi_m &= A e^{im\phi} \\ \Phi_m &= A \cos m\phi + iA \sin m\phi \end{aligned} \right\} \quad (1-125)$$

此处  $A$  是常数

这里  $\phi$  是一个“循环坐标”, 自 0 改变至  $2\pi$  为一周期, 所以  $\Phi_m(\phi) = \Phi_m(\phi + 2\pi)$ , 否则  $\Phi_m$  就不是  $\phi$  的单值函数。代入(1-125)式, 得

$$A \cos m\phi + iA \sin m\phi = A \cos m(\phi + 2\pi) + iA \sin m(\phi + 2\pi)$$

上式只有当  $m$  是整数, 即  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  时才能满足, 这一整数  $m$  叫做磁量子数。

要注意的是当  $m$  的绝对值  $|m|$  相等时, 微分方程相同, 均为  $\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0$ ; 相应于此同一方程, 可以有  $\Phi = Ae^{+im\phi}$  及  $\Phi = Ae^{-im\phi}$  两个解, 即



$$\left. \begin{aligned} \Phi_{|m|} &= A \cos |m| \phi + i A \sin |m| \phi = A e^{i|m|\phi} \\ \Phi_{-|m|} &= A \cos |m| \phi - i A \sin |m| \phi = A e^{-i|m|\phi} \end{aligned} \right\} \quad (1-126)$$

因为(1-124)式是线性微分方程,线性微分方程如有若干个独立解  $\Phi_1$  及  $\Phi_2$ , 它们的任意线性组合如  $\Phi_1 + \Phi_2$  或  $\Phi_1 - \Phi_2$  等也是这一方程的解。所以将(1-126)的两式相加相减所得的

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= 2A \cos |m| \phi = B \cos |m| \phi \\ \Phi' &= 2i A \sin |m| \phi = B' \sin |m| \phi \end{aligned} \right\} \quad (1-127)$$

亦为  $\Phi$  方程之解,其中  $B$  及  $B'$  为积分常数。今将  $m=0, \pm 1, \pm 2$  时的  $\Phi$  函数列表如下,它们都已经归一化。

表 1-2 函数  $\Phi_m(\phi)$

$\Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$		
$\Phi_1(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	或	$\Phi_1(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \phi$
$\Phi_{-1}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	或	$\Phi_{-1}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \phi$
$\Phi_2(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i2\phi}$	或	$\Phi_2(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2\phi$
$\Phi_{-2}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i2\phi}$	或	$\Phi_{-2}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin 2\phi$

(2)  $\Theta$  方程之解 用  $\Theta$  乘(1-122)式的各项,移项后得

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta + \beta \Theta = 0 \quad (1-128)$$

这一微分方程只有当常数  $\beta = l(l+1)$ ,  $l=0, 1, 2, 3, \dots$  且  $l \geq |m|$  时(常数  $m$  已由  $\Phi$  方程规定必须为整数)才能得到收敛的解,这样我们又引进了一个量子数  $l$ ,  $l$  称为角量子数,如用  $l(l+1)$  代替  $\beta$ , 则(1-128)式变为

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta + l(l+1) \Theta = 0 \quad (1-129)$$

(1-129) 式是有名的“连带勒让德 (Legendre) 微分方程”, 它的解称为连带勒让德函数  $P_l^{m|}(\cos \theta)$ , 所以

$$\Theta_{lm}(\theta) = C P_l^{m|}(\cos \theta) \quad (1-130)$$

上式中  $C$  为常数。表 1-3 列出若干归一化的  $\Theta_{lm}(\theta)$ 。由于篇幅的限制,不允许我们在这里讨论如何求得  $\Theta_{lm}$ , 但读者可以将表中所列函数代入(1-129)式中,看它们是不是(1-129)式的解。

(3)  $R$  方程之解 将  $\beta = l(l+1)$  代入(1-123)式,移项后得

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) \right\} R = 0 \quad (1-131)$$

这一微分方程只有当

$$E = E_n = -\frac{2\pi^2 \mu e^4 Z^2}{(4\pi \epsilon_0)^2 n^2 h^2}, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots, n > l \quad (1-132)$$

表 1-3 归一化的 $\Theta_{lm}(\theta)$

$l$	$m$	$\Theta_{lm}(\theta)$
0	0	$\Theta_{00}(\theta) = 1/\sqrt{2}$
1	0	$\Theta_{10}(\theta) = (\sqrt{6}/2)\cos\theta$
	$\pm 1$	$\Theta_{1,\pm 1}(\theta) = (\sqrt{3}/2)\sin\theta$
2	0	$\Theta_{20}(\theta) = (\sqrt{10}/4)(3\cos^2\theta - 1)$
	$\pm 1$	$\Theta_{2,\pm 1}(\theta) = (\sqrt{15}/2)\sin\theta\cos\theta$
	$\pm 2$	$\Theta_{2,\pm 2}(\theta) = (\sqrt{15}/4)\sin^2\theta$
3	0	$\Theta_{30}(\theta) = (3\sqrt{14}/4)\left(\frac{5}{3}\cos^3\theta - \cos\theta\right)$
	$\pm 1$	$\Theta_{3,\pm 1}(\theta) = \mp(\sqrt{42}/8)\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)$
	$\pm 2$	$\Theta_{3,\pm 2}(\theta) = (\sqrt{105}/4)\sin^2\theta\cos\theta$
	$\pm 3$	$\Theta_{3,\pm 3}(\theta) = \mp(\sqrt{70}/8)\sin^3\theta$

时方能得到收敛的解  $R_{nl}(r)$ :

$$R_{nl}(r) = N \exp(-\rho/2) \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho), \quad \rho = \frac{2Z}{na_0} r \quad (1-133)$$

上式中  $n$  称为主量子数,  $N$  是归一化常数,  $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$  是连带拉盖尔(Laguerre)多项式, 它是  $\rho$  的  $n-l-1$  次多项式。因此  $R_{nl}(r)$  是  $\exp(-\rho/2)\rho^l$  乘上  $\rho$  的  $n-l-1$  次多项式, 表 1-4 列出若干归一化的  $R_{nl}(r)$ 。

表 1-4 归一化的  $R_{nl}(r)$ ,  $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$

$n$	$l$	$R_{nl}(r)$
1	0	$R_{10}(r) = (Z/a_0)^{3/2} 2e^{-\rho/2}$
2	0	$R_{20}(r) = (2\sqrt{2})^{-1}(Z/a_0)^{3/2}(2-\rho)e^{-\rho/2}$
	1	$R_{21}(r) = (2\sqrt{6})^{-1}(Z/a_0)^{3/2}\rho e^{-\rho/2}$
3	0	$R_{30}(r) = (9\sqrt{3})^{-1}(Z/a_0)^{3/2}(6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
	1	$R_{31}(r) = (9\sqrt{6})^{-1}(Z/a_0)^{3/2}(4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
	2	$R_{32}(r) = (9\sqrt{30})^{-1}(Z/a_0)^{3/2}\rho^2 e^{-\rho/2}$

(4)  $\psi$  函数 以上分别求得  $R$ 、 $\Theta$  和  $\Phi$  以后, 现在可以合并起来得到氢原子或类氢离子的定态波函数  $\psi(r, \theta, \phi)$ ,

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (1-134)$$

其中

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi) \quad (1-135)$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \quad (1-136)$$

$$R_{nl}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+l)!\}^3}} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \quad (1-137)$$

式中

$$\rho = \frac{2Z}{na_0} r \quad (1-138)$$

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu e^2} = 52.9 \text{ pm} \quad (1-139)$$

连带拉盖尔多项式  $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$  为

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2 \rho^k}{(n-l-1-k)! (2l+1+k)! k!} \quad (1-140)$$

上面写出的  $\psi_{nlm}(r)$  和  $R_{nl}(r)$ 、 $\Theta_{lm}(\theta)$ 、 $\Phi_m(\phi)$  都分别是正交归一化的, 即

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (1-141)$$

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_{m'} d\phi = \delta_{mm'} \quad (1-142)$$

表1-5 波函数的角度部分  $Y_{lm}(\theta, \phi)$

---

$Y_{00} = s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
$Y_{10} = p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$
$Y_{1,\pm 1} = \begin{cases} p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} \\ p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} \end{cases}$
$Y_{20} = d_{z^2} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{1}{r^2} (3z^2 - r^2)$
$Y_{2,\pm 1} = \begin{cases} d_{xz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin\theta \cos\theta \cos\phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2} \\ d_{yz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin\theta \cos\theta \sin\phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} \end{cases}$
$Y_{2,\pm 2} = \begin{cases} d_{xy} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2\theta \sin 2\phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} \\ d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2\theta \cos 2\phi = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2} \end{cases}$
$Y_{30} = f_{z^3} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \frac{z}{r^3} (5z^2 - 3r^2)$
$Y_{3,\pm 1} = \begin{cases} f_{xz^2} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{42}{\pi}} \sin\theta (5\cos^2\theta - 1) \cos\phi = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{42x}{\pi}} \frac{(5z^2 - r^2)}{r^3} \\ f_{yz^2} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{42}{\pi}} \sin\theta (5\cos^2\theta - 1) \sin\phi = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{42y}{\pi}} \frac{(5z^2 - r^2)}{r^3} \end{cases}$
$Y_{3,\pm 2} = \begin{cases} f_{z(x^2-y^2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{\pi}} \sin^2\theta \cos\theta \cos 2\phi = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{\pi}} \frac{z(x^2 - y^2)}{r^3} \\ f_{zxy} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{\pi}} \sin^2\theta \cos\theta \sin 2\phi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{105}{\pi}} \frac{zxy}{r^3} \end{cases}$
$Y_{3,\pm 3} = \begin{cases} f_{x(x^2-3y^2)} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{70}{\pi}} \sin^3\theta \cos 3\phi = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{70x}{\pi}} \frac{(x^2 - 3y^2)}{r^3} \\ f_{y(3x^2-y^2)} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{70}{\pi}} \sin^3\theta \sin 3\phi = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{70y}{\pi}} \frac{(3x^2 - y^2)}{r^3} \end{cases}$

---

$$\int_0^\pi \Theta_{lm} \Theta_{l'm'} \sin \theta d\theta = \delta_{ll'} \quad (1-143)$$

$$\int_0^\infty R_{nl} R_{n'l} r^2 dr = \delta_{nn'} \quad (1-144)$$

波函数的角度部分  $\Phi_m(\phi)$  和  $\Theta_{lm}(\theta)$  的乘积以  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  表示之, 称为球谐函数

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (1-145)$$

量子数  $n, l, m$  应取下列数值

$$\left. \begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, n-1 \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{aligned} \right\} \quad (1-146)$$

通常用符号  $s, p, d, f, g, h, \dots$  等依次代表  $l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ , 所以  $n=2, l=0$  的状态可以写为  $\psi_{2s}$ ;  $n=3, l=2$  的状态可以写为  $\psi_{3d}$ , 余类推。  $\psi_{nlm}$  常称为原子轨道函数, 或原子轨函, 或原子轨道。

表 1-5 列出前几个球谐函数  $Y_{lm}$ , 表 1-6 列出氢原子和类氢离子的若干波函数。

表 1-6 类氢原子的波函数  $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$   $\sigma = \frac{n}{2}\rho = Zr/a_0$

---

$n=1, l=0, m=0, \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma}$
$n=2, l=0, m=0, \psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\sigma) e^{-\sigma/2}$
$n=2, l=1, m=0, \psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta$
$n=2, l=1, m=\pm 1, \psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta \cos \phi$
$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta \sin \phi$
$n=3, l=0, m=0, \psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27-18\sigma+2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$
$n=3, l=1, m=0, \psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-\sigma) \sigma e^{-\sigma/3} \cos \theta$
$n=3, l=1, m=\pm 1, \psi_{3p_x} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-\sigma) \sigma e^{-\sigma/3} \sin \theta \cos \phi$
$\psi_{3p_y} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-\sigma) \sigma e^{-\sigma/3} \sin \theta \sin \phi$
$n=3, l=2, m=0, \psi_{3d_{z^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} (3\cos^2 \theta - 1)$
$n=3, l=2, m=\pm 1, \psi_{3d_{xz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$
$\psi_{3d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
$n=3, l=2, m=\pm 2, \psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
$\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2 \theta \sin 2\phi$

---

波函数的角度部分为  $Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi)$ 。  $l=1, m=-1, 0, 1$  的轨道的角度部分为

$$Y_{1,-1}(\theta, \phi) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$$

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{1,1}(\theta, \phi) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$$

它们是简并波函数, 它们的线性组合仍然是  $p$  波函数, 具有相同的能量。作线性组合

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{1}{2}} [Y_{1,-1} + Y_{1,1}] &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \cos \phi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{x}{r} \\ -i \sqrt{\frac{1}{2}} [Y_{1,-1} - Y_{1,1}] &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \sin \phi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{y}{r} \\ Y_{1,0} &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{z}{r} \end{aligned}$$

就得到常用的  $p_x, p_y$  和  $p_z$  的角度部分。因此

$$p_z = p_0, \quad p_x = \sqrt{\frac{1}{2}} (p_1 + p_{-1}), \quad p_y = -i \sqrt{\frac{1}{2}} (p_1 - p_{-1})$$

$d$  波函数  $d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$  和  $d_{z^2}$  也是用类似的方法由  $d_0, d_{\pm 1}, d_{\pm 2}$  组合得到的。

## 6. 氢原子或类氢离子的波函数和电子云的图示

(1) 径向分布 波函数的径向分布有三种表示法: (i)  $\psi$  的径向部分  $R$  对  $r$  作图, 如图 1-15。(ii) 以  $R^2$  对  $r$  作图, 此即几率密度(电子云密度)的径向分布图, 如图 1-16。在  $n > l + 1$  的情况下, 在某个(或某些)  $r$  值处的几率密度为零, 通过几率密度为零的  $r$  所作的球面称为径向节面, 共有  $n - l - 1$  个, 这是因为  $R_{nl}(r)$  有因子  $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$ , 它是  $n - l - 1$  次多项式, 共有  $n - l - 1$  个根。值得指出的是, 只有  $s$  轨道在  $r = 0$  处的  $R^2$  不为零, 这意味着处于  $s$  态的电子有一定的几率出现在原子核内, 这正是原子核与穿入核中的电子的电磁相互作用[费米(Fermi)接触作用]的起源。(iii) 以  $D = r^2 [R_{nl}(r)]^2$  对  $r$  作图(图 1-17), 此即电子云的径向分布图。电子云径向分布曲线上有  $n - l$  个极大和  $n - l - 1$  个极小。因为径向分布函数描述电子离核远近的几率分布情况, 在  $l$  相同而  $n$  不同的情况下(如  $1s, 2s$  和  $3s$ ),  $n$  越大, 电子云沿  $r$  扩展得就越远。当  $n$  相同时,  $l$  越小峰的数目越多。虽然  $l$  小者其主要的峰(即离核最远的峰)比  $l$  大者的主要峰离核更远, 但其最小峰却比  $l$  大者最小的峰离核更近。在讨论多电子原子的屏蔽效应时需要注意这种情况。

(2) 角度分布 氢原子和类氢离子的波函数的角度部分是球谐函数  $Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi)$ , 与主量子数  $n$  无关。描写角度分布可用立体极坐标图。先定一原点与  $z$  轴, 从原点引一直线, 方向为  $(\theta, \phi)$ , 若取长度为  $|Y|$ , 所有直线的端点在空间形成一个曲面, 并在曲面各部分标上  $Y$  的正、负号, 这样的图形称为波函数的角度分布。若取直线的长度为  $|Y|^2$ , 所有直线的端点在空间形成一个曲面, 这样的图形称为电子云的角度分布。常常在  $|Y|^2$  的极坐标图上标上  $Y$  的

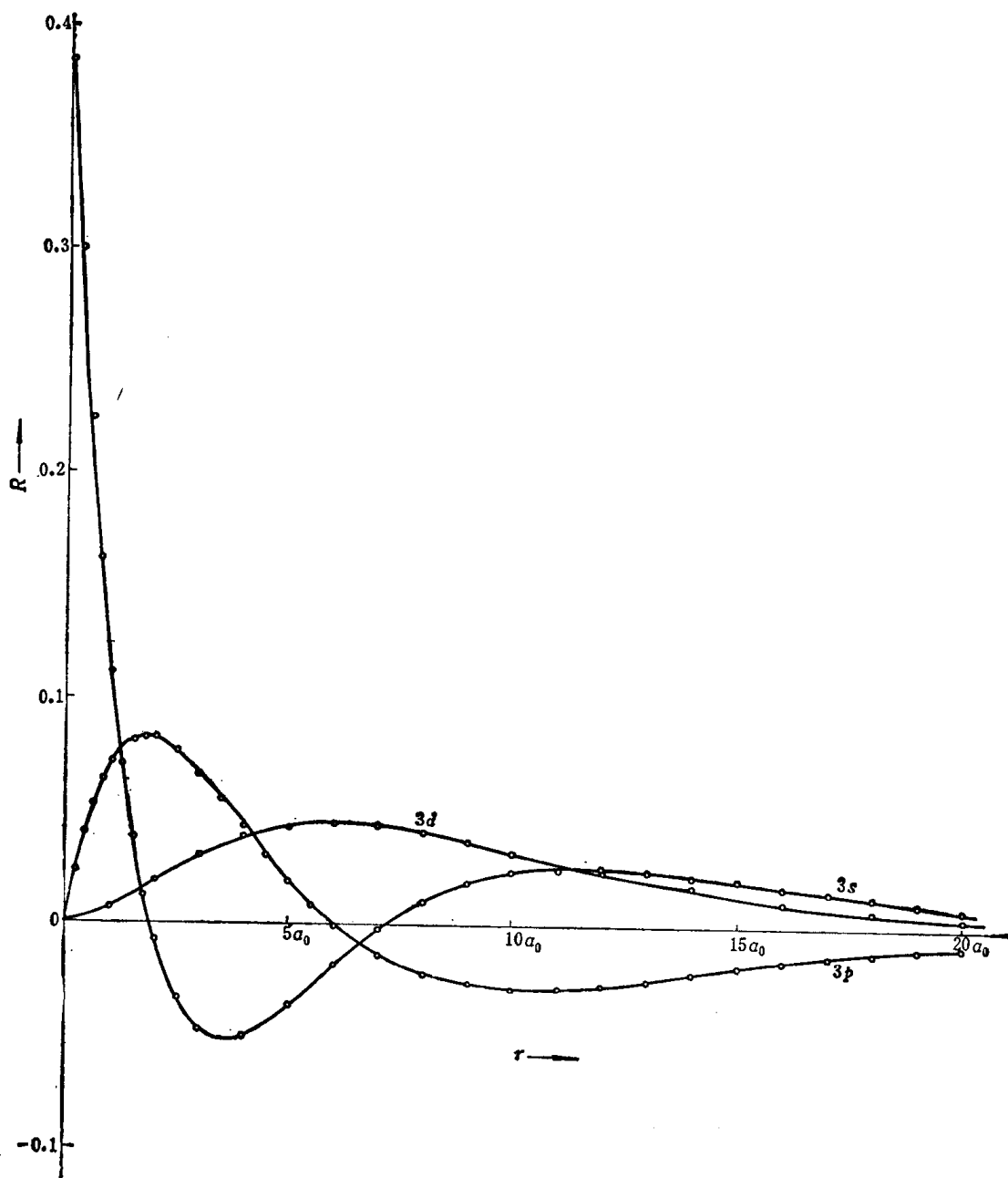


图 1-15 径向波函数  $R_{nl}(r)$

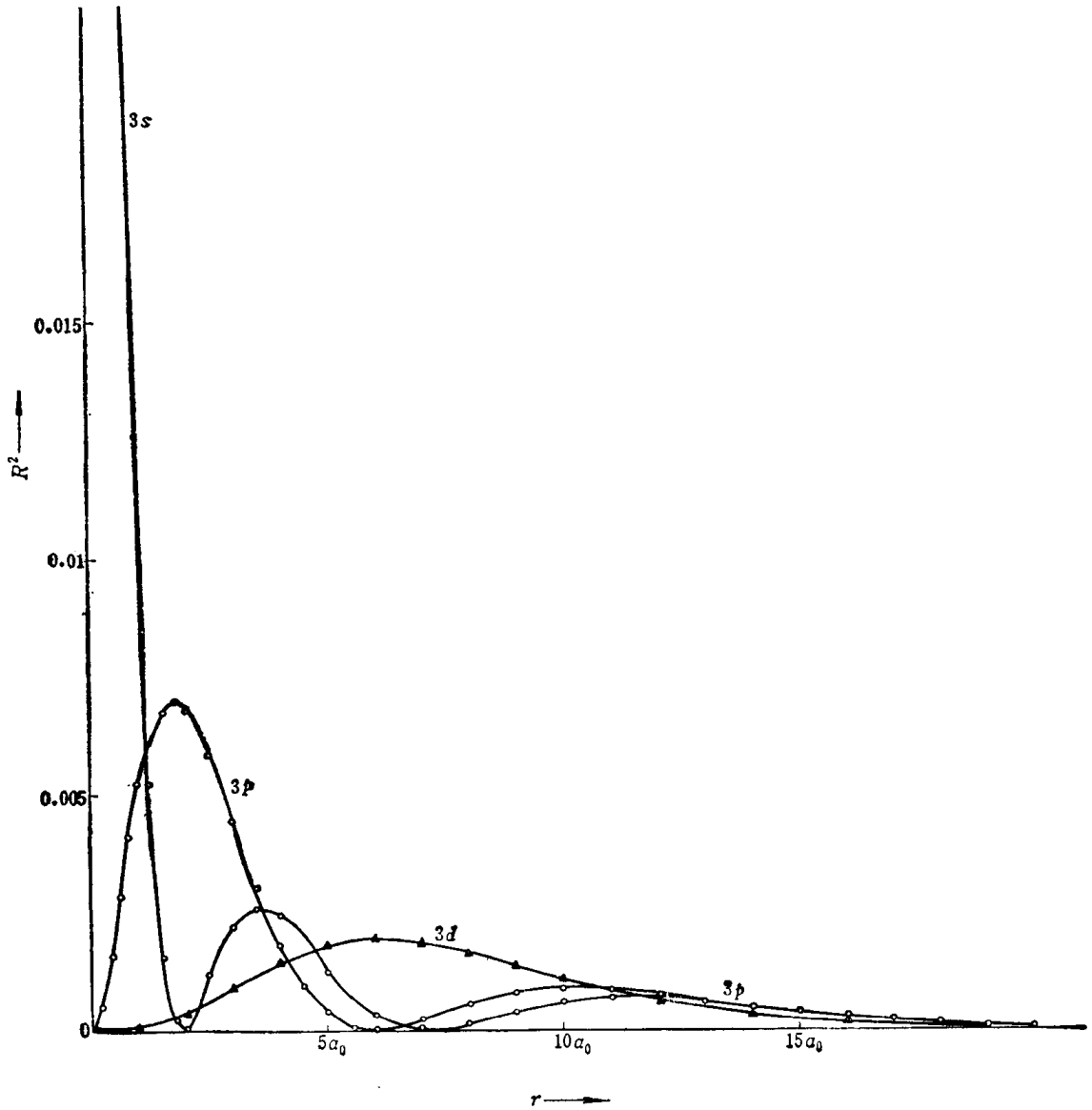


图 1-16 径向几率密度  $R_{n,l}^2(r)$

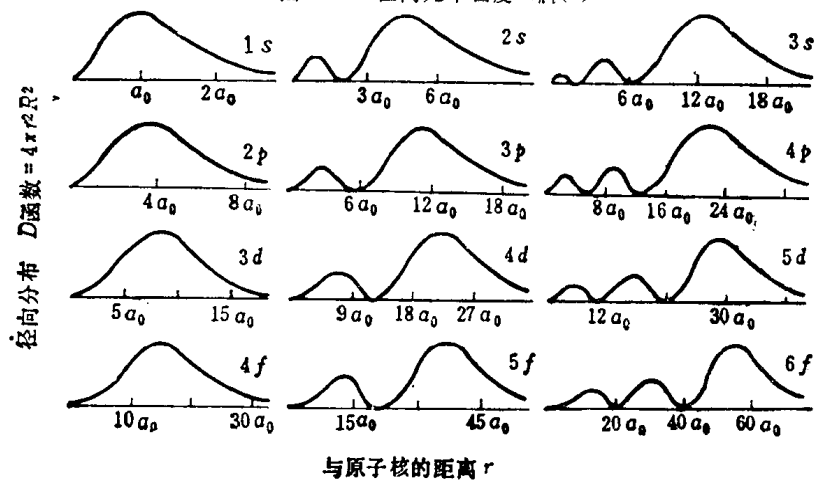


图 1-17 电子云的径向分布图

正、负号。图 1-18 是  $s, p, d$  状态的角度分布图。 $s$  状态的角度分布是球对称的。 $p_z$  状态的角度分布图是在  $xy$  平面上下的两个冬瓜形,  $xy$  平面是它的节面,  $p_x, p_y$  和  $p_z$  相似, 只是对称轴不同而已。 $d_{xz}$  的角度分布有四个极大值, 在方向

$$\begin{array}{llll} \left. \begin{array}{l} \theta = 45^\circ \\ \phi = 0^\circ \end{array} \right\} & \left. \begin{array}{l} \theta = 45^\circ \\ \phi = 180^\circ \end{array} \right\} & \left. \begin{array}{l} \theta = 135^\circ \\ \phi = 0^\circ \end{array} \right\} & \left. \begin{array}{l} \theta = 135^\circ \\ \phi = 180^\circ \end{array} \right\} \end{array}$$

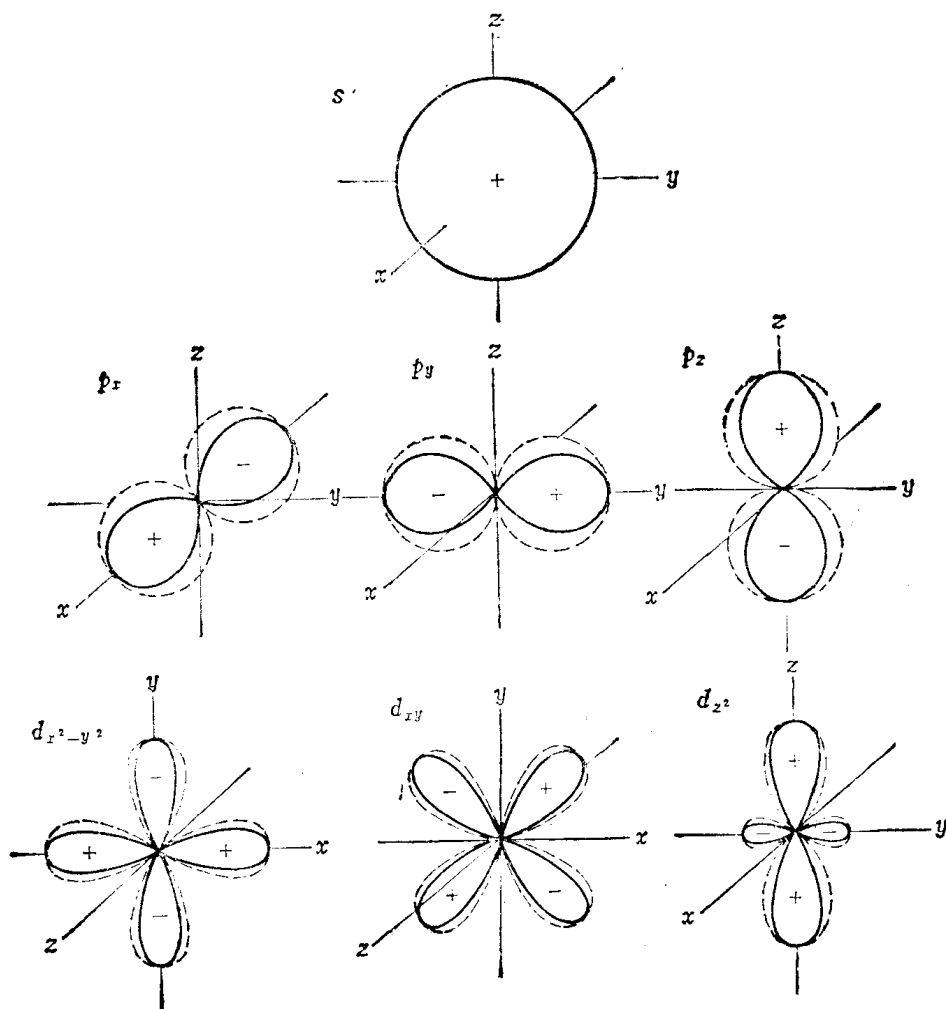


图 1-18  $s, p, d$  状态的波函数角度分布(虚线)和电子云角度分布(实线),  $d_{xz}, d_{yz}$  与  $d_{xy}$  类似,  $d_{z^2}$  图是  $yz$  平面的剖面图

处,它有两个节面,即  $xy$  平面和  $yz$  平面。一般而言,角度分布的节面数等于角量子数  $l$ 。所以主量子数为  $n$ ,角量子数为  $l$  的状态共有  $n-1$  个节面,其中有  $l$  个是平面,其余是球面。图 1-19 示出  $f$  轨道的角度分布图。

(3) 电子云的空间分布 电子云的空间分布可用等密度面的方法表示。现举  $2p_z$  电子云为例,详细说明等密度面的作法。由表 1-5 知氢原子的  $2p_z$  波函数为

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos\theta = C \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos\theta$$



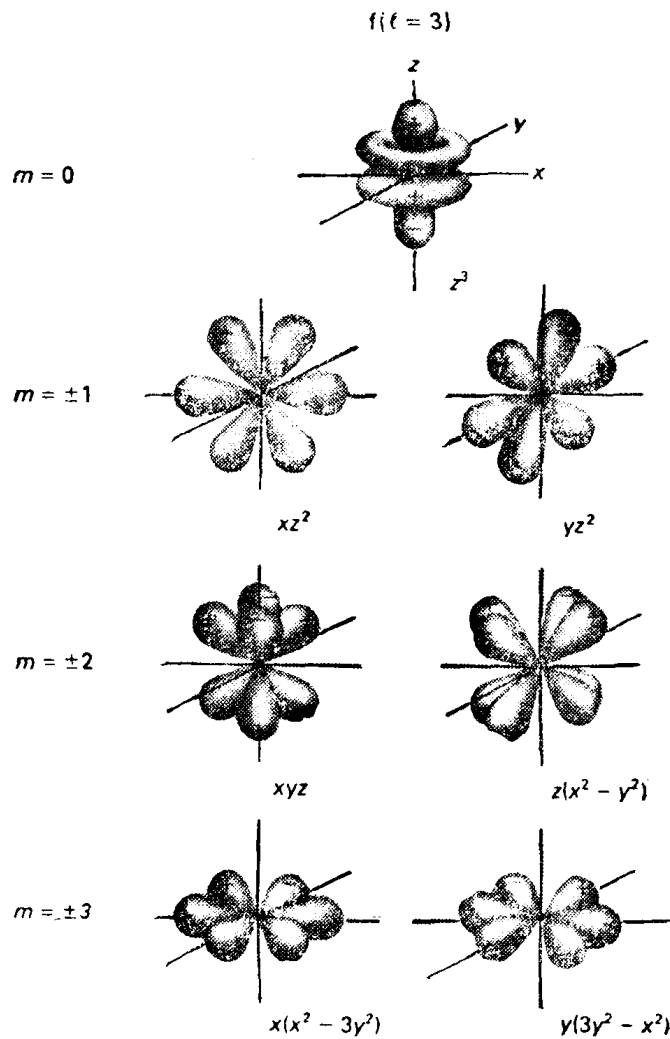


图 1-19  $f$  轨道的角度分布

相应的几率密度  $\rho$  等于

$$\rho(r, \theta) = \psi_{2p_z}^2 = C^2 \left( \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0} \cos^2 \theta$$

如  $r$  相同, 则当  $\theta = 0^\circ$  时,  $\rho$  为最大, 以  $\rho_0$  表示之, 即

$$\rho_0 = \rho(r, \theta = 0^\circ) = C^2 (r/a_0)^2 e^{-r/a_0} \quad (1-147)$$

当  $\theta$  取其它数值时,  $\rho$  的变化如表 1-7 所示。

表 1-7 几率密度  $\rho(r, \theta)$  随  $\theta$  的变化

$\theta$	$\cos^2 \theta$	$\rho(r, \theta)$
$0^\circ, 180^\circ$	$\pm 1$	$\rho = \rho_0$
$30^\circ, 150^\circ$	$\pm \sqrt{3}/2$	$\rho = 3\rho_0/4$
$45^\circ, 135^\circ$	$\pm \sqrt{2}/2$	$\rho = \rho_0/2$
$60^\circ, 120^\circ$	$\pm 1/2$	$\rho = \rho_0/4$
$90^\circ$	0	$\rho = 0$

现在讨论  $\rho_0$  随  $r$  的变化, 微分(1-147)式

$$\frac{d\rho_0}{dr} = \left(\frac{C}{a_0}\right)^2 \frac{d}{dr} (r^2 e^{-r/a_0}) = 0$$

或

$$r^2 e^{-r/a_0} \left(-\frac{1}{a_0} + \frac{2}{r}\right) = 0$$

或

$$r = 2a_0$$

并且

$$\left. \frac{d^2\rho_0}{dr^2} \right|_{r=2a_0} < 0$$

所以当  $r=2a_0$  时,  $\rho_0$  为极大, 以  $\rho_m$  表示之

$$\rho_m = \rho_0(r=2a_0) = 4C^2 e^{-2}$$

当  $r$  等于其它数值时,  $\rho_0$  的变化可由(1-147)式计算, 结果列于表 1-8。

表 1-8  $\rho_0$  随  $r$  的变化

$r$	$\rho_0$	$\rho_0/\rho_m$
0	0	0
$0.5a_0$	$0.25C^2 e^{-0.5}$	$(1/16)e^{1.5} = 0.2801$
$a_0$	$C^2 e^{-1}$	$(1/4)e = 0.6796$
$1.5a_0$	$2.25C^2 e^{-1.5}$	$(2.25/4)e^{0.5} = 0.9274$
$2.0a_0$	$4C^2 e^{-2}$	1.000
$2.5a_0$	$6.25C^2 e^{-2.5}$	$(6.25/4)e^{-0.5} = 0.9477$
$3a_0$	$9C^2 e^{-3}$	$(9/4)e^{-1} = 0.8277$
$4a_0$	$16C^2 e^{-4}$	$4e^{-2} = 0.5413$
$5a_0$	$25C^2 e^{-5}$	$(25/4)e^{-3} = 0.3112$
$6a_0$	$36C^2 e^{-6}$	$9e^{-4} = 0.1648$
$7a_0$	$49C^2 e^{-7}$	$(49/4)e^{-5} = 0.0825$
$8a_0$	$64C^2 e^{-8}$	$16e^{-6} = 0.0397$

利用表 1-7 和表 1-8 可以绘出不同  $\theta$  角的几率密度  $\rho$  对  $r$  的曲线图 1-20。

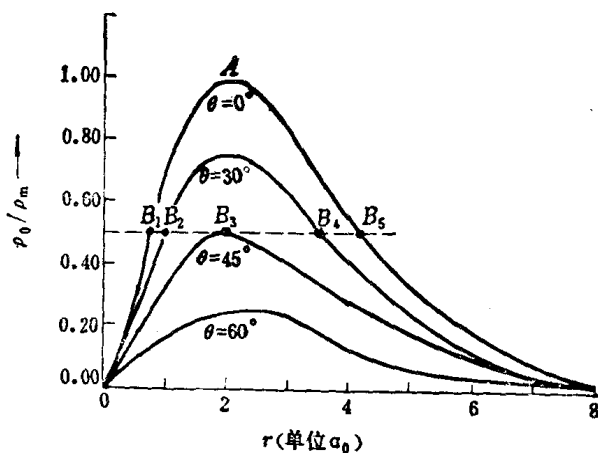


图 1-20  $2p_z$  电子云在不同角度的几率密度随  $r$  变化的曲线

有了上述准备工作后,现在可以作等密度面了。图 1-21 为  $x-z$  平面,图中作出  $r=2a_0, 4a_0, 6a_0, 8a_0$  等圆,又作出  $\theta=30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 135^\circ, 150^\circ$  等直线。以  $\theta=30^\circ$  的极坐标线绕  $z$  轴旋转一周,即得  $\theta=30^\circ$  的圆锥面,余类推。这样就可由极坐标表示空间各点的位置。例如  $A$  点表示  $r=2a_0, \theta=0^\circ$ ,由图 1-20 读得  $\rho=\rho_m$ 。在图 1-20 中作

$$\rho=0.50\rho_m \quad (\text{即 } \rho/\rho_m=0.50)$$

的横线。此线与  $\rho$  曲线交于  $B_1$  至  $B_5$  各点,其坐标可由图中读出如下:

$$B_1 \begin{cases} \theta=0^\circ \\ r=0.75a_0 \end{cases} \quad B_2 \begin{cases} \theta=30^\circ \\ r=0.98a_0 \end{cases} \quad B_3 \begin{cases} \theta=45^\circ \\ r=2a_0 \end{cases} \quad B_4 \begin{cases} \theta=60^\circ \\ r=3.55a_0 \end{cases} \quad B_5 \begin{cases} \theta=90^\circ \\ r=4.20a_0 \end{cases}$$

根据这些坐标可在图 1-21 中绘出  $B_1-B_5$  各点,连接这些点即得  $\rho=0.5\rho_m$  的等密度线  $B_1B_2B_3B_4B_5$ 。将此线绕  $z$  轴旋转一周,即得  $\rho=0.5\rho_m$  的等密度面(因  $\rho$  与  $\phi$  无关,故可绕  $z$  轴旋转)。用同样方法可作  $\rho=0.1\rho_m$  等密度面以及其它等密度面。在  $\theta=90^\circ$  的平面(即  $x-y$  平面)上,  $\rho=0$ , 特称节面。 $2p_x$  和  $2p_y$  的电子云的等密度面与图 1-21 完全相似,只需要把坐标轴相应地换成  $x$  轴和  $y$  轴。

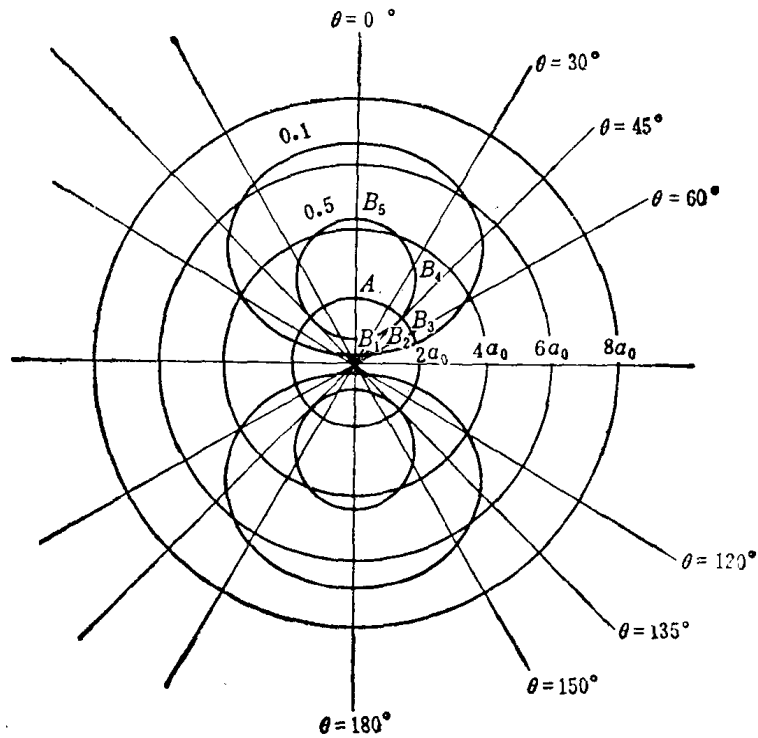


图 1-21  $2p_y$  电子云的空间分布的等密度线

用上述方法可以绘出氢原子的其它状态的电子云的等密度面如图 1-22 和图 1-23。

**7. 氢原子或类氢离子中电子的平均动能和平均势能** 电子处在  $\psi_{nlm}$  所描述的状态时,它在空间一点  $(r, \theta, \phi)$  近傍体积元  $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$  内出现的几率为  $|\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 d\tau$ , 在  $(r, \theta, \phi)$  点电子的势能为  $-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ , 电子的平均势能则为

$$\bar{V}_{nlm} = \iiint \left( -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (1-148)$$

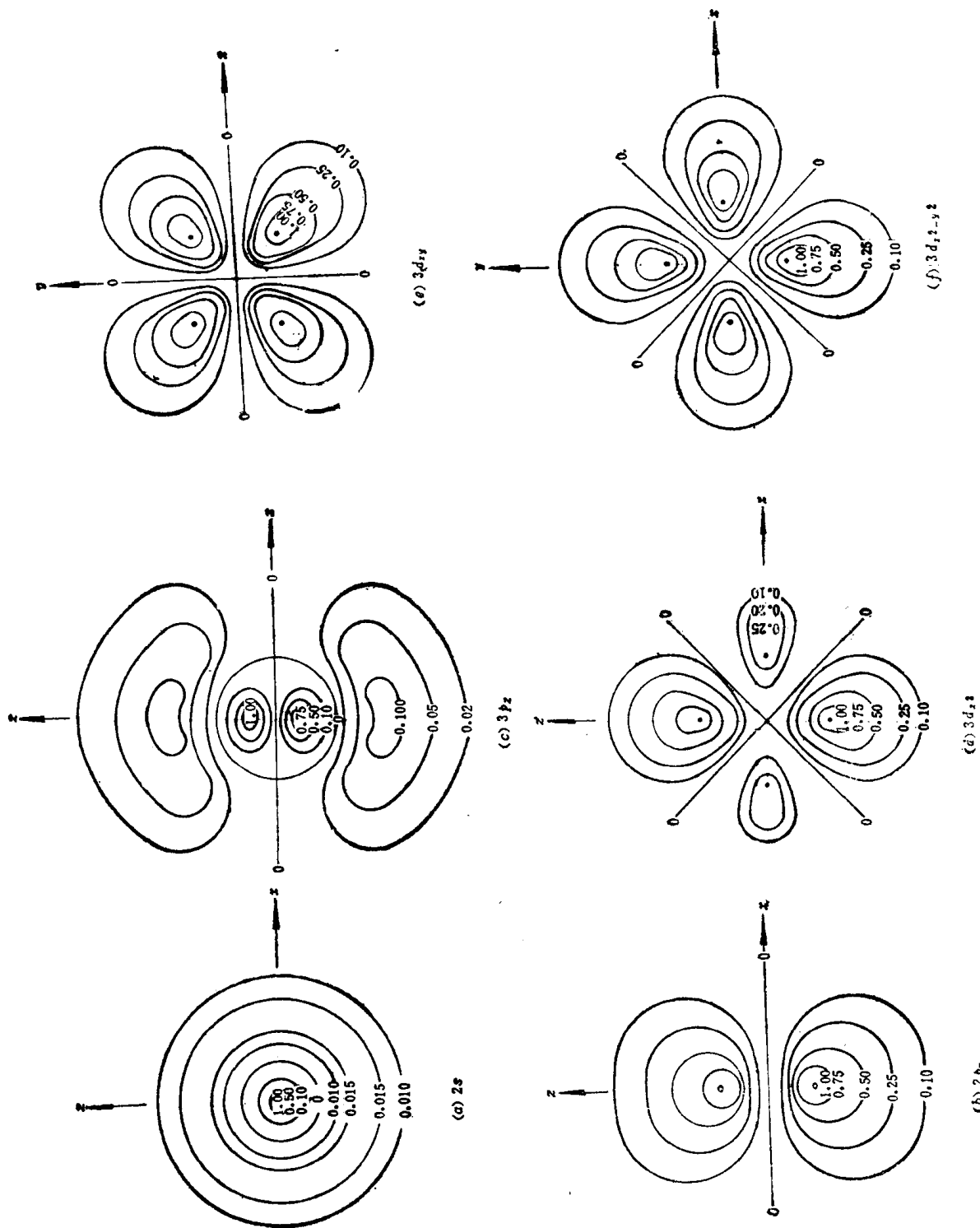


图 1-22  $2s, 2p_z, 3p_z, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}$  的电子云空间分布等密度线

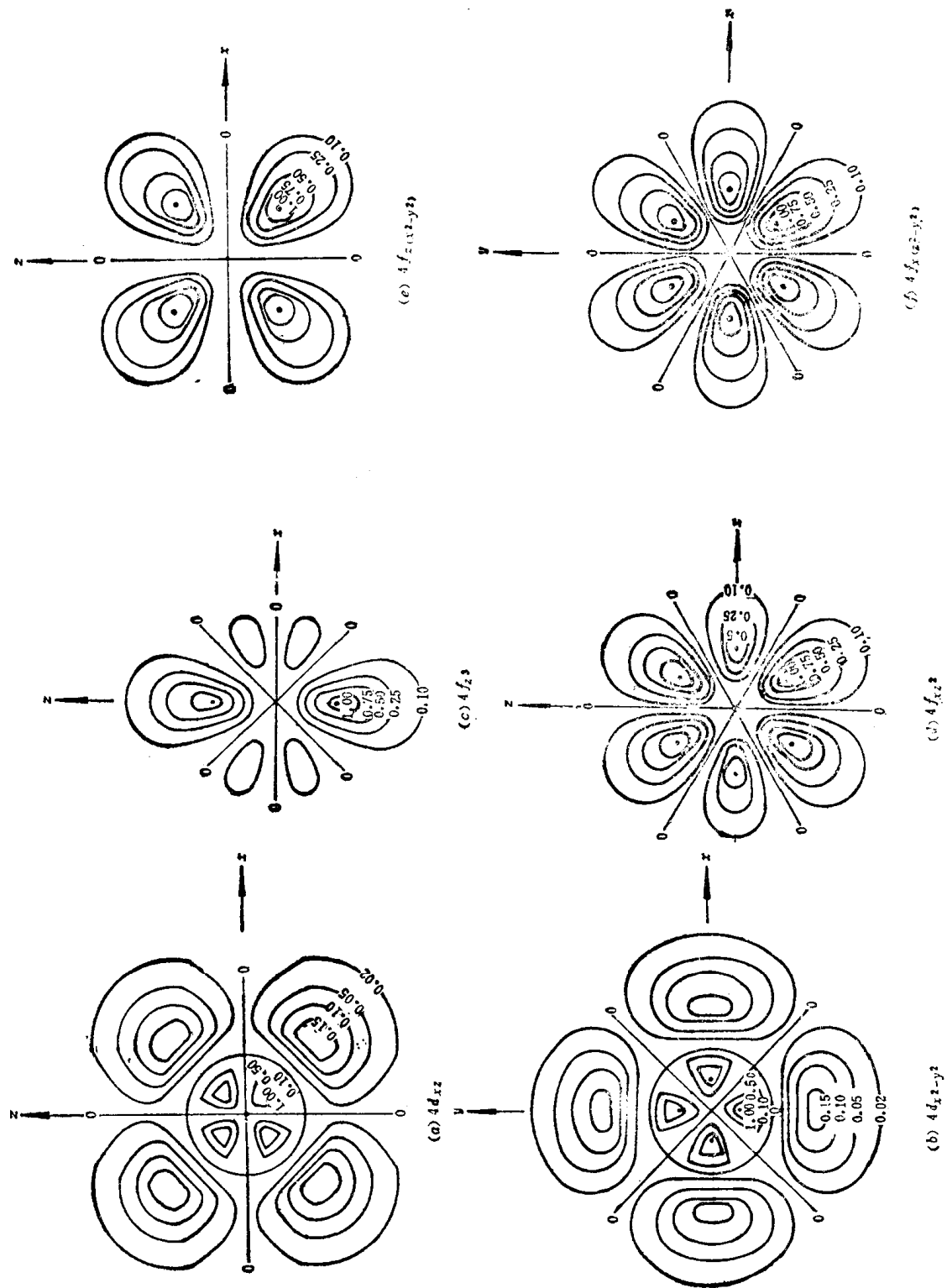


图 1-23  $4d_{xz}$ ,  $4d_{z^2-y^2}$ ,  $4f_{z(x^2-y^2)}$ ,  $4f_{z^3}$ ,  $4f_{z^2}$ ,  $4f_{x(x^2-y^2)}$  的电子云空间分布等密度线

或

$$\bar{V}_{nlm} = \iiint \psi_{nlm}^* \left( -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi_{nlm} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \quad (1-149)$$

将  $\psi_{nlm}$  的表达式代入 (1-148) 式或 (1-149) 式可得

$$\bar{V}_{nlm} = -\frac{Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0) a_0 n^2} \quad (1-150)$$

我们知道, 电子的总能量  $E$  等于其平均势能与平均动能  $\bar{T}$  之和,

$$E = \bar{T} + \bar{V}$$

将 (1-132) 式代入上式得

$$\begin{aligned} \bar{T}_{nlm} &= E_{nlm} - \bar{V}_{nlm} = E_n - \bar{V}_{nlm} \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0) a_0 n^2} \end{aligned} \quad (1-151)$$

由此可知: 在库仑力作用着的质点组中, 体系的总能量  $E$  等于平均势能  $\bar{V}$  的一半。这一定理称为维里 (virial) 定理。

**8. 算符的初步概念** 一个体系的定态的薛定谔方程为 [(1-87) 式]

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

记  $\hbar = h/2\pi$ , 将上式改写为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V \psi = E \psi$$

令

$$\hat{\mathbf{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (1-152)$$

$\hat{\mathbf{H}}$  称为哈密顿 (Hamilton) 算符, 则定态的薛定谔方程可以写成算符形式

$$\hat{\mathbf{H}}\psi = E\psi \quad (1-153)$$

在这里  $E$  是体系的总能量, 因而哈密顿算符与总能量对应。体系的总能量  $E$  应等于势能和动能之和, 即

$$E = T + V$$

与 (1-152) 式比较可知, 第一项与动能相对应, 我们称它是动能算符  $\hat{\mathbf{T}}$

$$\hat{\mathbf{T}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (1-154)$$

在量子力学中, 不但总能量、动能、势能用算符表示, 其他力学量也都是用算符来表示的。

所谓算符, 就是一种运算符号。算符作用于一个函数, 就是对该函数施行算符所包含的数学运算。若将一个算符作用在一个函数  $f$  上能满足关系式

$$\hat{\mathbf{G}}f = Gf \quad (1-155)$$

$G$  为一数值, 则称  $f$  是算符  $\hat{\mathbf{G}}$  的本征函数,  $G$  为  $\hat{\mathbf{G}}$  的本征值, (1-155) 式称为本征值方程。例如  $\sin 2x$  是算符  $\frac{d^2}{dx^2}$  的本征函数, 本征值为  $-4$ , 但  $\sin 2x$  不是  $\frac{d}{dx}$  算符的本征函数。

在量子力学中,坐标、动量、角动量等力学算符的形式如下:  
坐标算符  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$

$$\left. \begin{aligned} \hat{x} &= x \\ \hat{y} &= y \\ \hat{z} &= z \end{aligned} \right\} \quad (1-156)$$

动量算符  $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$

$$\left. \begin{aligned} \hat{p}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{p}_y &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \\ \hat{p}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \right\} \quad (1-157)$$

角动量算符  $\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z, \hat{M}^2$ <sup>①</sup>

$$\left. \begin{aligned} \hat{M}_x &= -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i\hbar \left( -\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \text{ctg}\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \hat{M}_y &= -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \left( \cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \text{ctg}\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \hat{M}_z &= -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \end{aligned} \right\} \quad (1-158)$$

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \quad (1-159)$$

一般说来,算符相乘(定义为两个算符从右到左相继作用于其后的函数)不满足交换律,即  $\hat{F}\hat{G} \neq \hat{G}\hat{F}$ , 例如

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar \quad (1-160)$$

$$\hat{M}_x\hat{M}_y - \hat{M}_y\hat{M}_x = i\hbar\hat{M}_z \quad (1-161)$$

如果  $\hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F}$ , 则说  $\hat{F}$  与  $\hat{G}$  对易。例如

$$\hat{M}^2\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}^2 = 0 \quad (1-162)$$

两个算符对易, 则它们有共同的本征函数(但并不意味着它们有完全相同的本征函数)。例如我们分别用  $\hat{L}^2$  和  $\hat{L}_z$  作用于氢原子的波函数  $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$  上,

$$\begin{aligned} \hat{L}_z\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} [R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)] \\ &= R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta) \left[ -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \right) \right] = m\hbar\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \end{aligned} \quad (1-163)$$

可以证明

$$\hat{L}^2\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \quad (1-164)$$

(1-163)式和(1-164)式说明  $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$  是  $\hat{L}^2$  和  $\hat{L}_z$  的共同本征函数。

若体系处于算符  $\hat{G}$  的本征状态  $\psi$  时,  $\hat{G}$  对应的力学量有确定值, 其值就是由本征值方程

① 本书中轨道角动量算符用  $\hat{L}$  表示, 自旋角动量算符用  $\hat{S}$  表示, 广义角动量(可代表  $\hat{L}$  或  $\hat{S}$ )用  $\hat{M}$  表示。

(1-155)式规定的本征值  $G$ 。所以处于由  $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$  描述的状态的氢原子中的电子, 其角动量的平方具有确定值  $l(l+1)\hbar^2$ , 其角动量在  $z$  方向的分量具有确定值  $m\hbar$ 。量子力学证明, 两个力学量同时有确定值的条件是它们对易。 $\hat{L}_z$  和  $\hat{L}^2$  对易, 因此角动量的  $z$  分量与角动量的平方同时有确定值。 $\hat{L}_z$  与  $\hat{L}_x$  及  $\hat{L}_y$  不对易[(1-161)式], 所以若角动量的  $z$  分量有确定值, 则  $y$  分量和  $x$  分量没有确定值。

在算符表示下, 在状态  $\psi$  中力学量  $\hat{F}$  的平均值为

$$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau \quad (1-165)$$

例如氢原子中电子的平均势能的表示(1-149)式。同理, 处于  $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$  状态的电子离开原子核的平均距离为

$$\begin{aligned} \bar{r} &= \iiint [\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)]^* r \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= \frac{n^2 a_0}{Z} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right\} \right] \end{aligned} \quad (1-166)$$

### 参 考 书 目

1. 唐敖庆、杨忠志、李前树,《量子化学》,科学出版社 1982。
2. 徐光宪、黎乐民,《量子化学》(上册),科学出版社,1980。
3. 徐光宪、黎乐民、王德民,《量子化学》(中册),科学出版社,1984。
4. 刘若庄等编,《量子化学基础》,科学出版社,1983。
5. 郭敦仁,《量子力学初步》,人民教育出版社,1978。
6. I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 2nd ed., Allyn and Bacon, 1974; 中译本: 宁世光、余敬曾、刘尚长译,《量子化学》,人民教育出版社,1981。
7. F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, 1968。
8. A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, MacMillan, 1982。
9. J. P. Lowe, *Quantum Chemistry*, Academic Press, 1978。
10. R. McWeeny and B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, 1969。
11. H. Eyring, J. Walter, and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, John Wiley, 1944; 中译本: 石宝林译,《量子化学》,科学出版社,1981。
12. L. Pauling and E. B. Wilson, Jr., *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1935; 中译本: 陈洪生译,《量子力学导论》,科学出版社,1961。
13. W. Kauzmann, *Quantum Chemistry*, Academic Press, 1957。

### 问题与习题

1. 金属钠的逸出功为 2.3 eV, 波长  $\lambda = 589.0$  nm 的黄色光能否从金属钠上打出光电子? 在金属钠上发生光电效应的临界频率是多少? 临界波长是多少?
2.  $^{137}\text{Cs}$  发射的  $\gamma$  射线的能量为 661 keV, 计算由这种  $\gamma$  射线打出的康普顿电子的最大能量。
3. 钠 D 线(波长 589.0 nm 和 589.6 nm)与  $^{60}\text{Co}$  的  $\gamma$  射线(能量为 1.17 MeV 和 1.34 MeV)的光子质量各为



多少?

- 计算速度为  $2 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  的电子的德布罗意波长。
- 欲使电子射线和中子束产生的衍射环纹与 Cu 的  $K_\alpha$  线 (波长 154 pm 的单色 X 射线) 产生的衍射环纹相同, 电子和中子的能量应各为多少?
- 电子具有波动性, 为什么电视显象管中的电子束却能准确地进行扫描?
- 假定  $\psi = \psi_s(r)$ , 试证明

$$\nabla^2 \psi_s = \frac{d^2 \psi_s}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi_s}{dr}$$

- 假定  $\psi = (C_1 + C_2 r) e^{-C_3 r}$  是氢原子的薛定谔方程的一个解, 试求  $C_1, C_2, C_3$  和  $E$ , 画出径向分布图。
- 若氢原子处于基态, 计算发现电子在一球面内的区域的几率为 0.90 的球面半径。
- 试证明

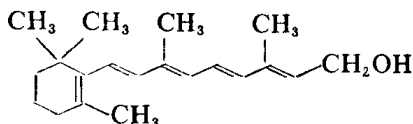
$$\psi = \left( 27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-r/3a_0}$$

满足氢原子的薛定谔方程, 求出相应的能量。

- 仿照画  $p_z$  电子云等密度面的方法画出  $3d_{z^2}$  的电子云等密度面。
- 计算处于  $\psi_{2s}$  状态的氢原子的电子的平均动能、平均势能以及总能量, 并说明其结果符合维里定理。
- 以  $l=2$  和  $l=3$  为例验证恩绕定律

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}$$

- 用自由电子分子轨道理论 (FEMO) 处理直链共轭多烯  $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$  时, 将  $2n$  个  $\pi$  电子视为在长度  $L=140(k+2) \text{ pm}$  的一维势箱中运动,  $2n$  个  $\pi$  电子占据能量最低的  $n$  个轨道, 处于能量最高的被占据轨道的一个电子跃迁至能量最低的空轨道吸收的光波波长记为  $\lambda$ , 导出计算  $\lambda$  的一般公式, 计算  $n=1, 2, 3, 4$  的  $\lambda$ , 与实验值 (见表 10-2) 比较。
- 维生素 A 的结构如下:



它在 332 nm 处有一强吸收峰, 也是长波方向的第一个峰, 试估计一维势箱的长度  $L$ 。

- 酚酞在酸性溶液中无色, 在碱性溶液中呈粉红色, 请定性解释其原因。
- 钠 D 线 589.6 nm 和 589.0 nm 分别对应于  $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$  和  $3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$  跃迁, 钠原子处于  $3^2P_{3/2}$  及  $3^2P_{1/2}$  能级的平均寿命为  $1.5 \times 10^{-8} \text{ s}$ , 求这两个能级的宽度。 $^{198}\text{Hg}$  由第一激发态跃迁至基态发射能量为 411.8 keV 的  $\gamma$  射线, 处于第一激发态的平均寿命为  $3.8 \times 10^{-11} \text{ s}$ , 求该能级的宽度。
- 若算符  $\hat{F}$  满足

$$\hat{F}(a\phi + b\psi) = a\hat{F}\phi + b\hat{F}\psi$$

则称  $\hat{F}$  为线性算符。上式中  $a, b$  为常数,  $\phi$  和  $\psi$  为任意函数。试问下列算符哪些是线性算符?

- (1)  $\frac{d}{dx}$ ; (2)  $\nabla^2$ ; (3)  $\hat{q} = q \cdot$ ; (4)  $\sqrt{\quad}$ ; (5)  $\ln$  (取自然对数)。

- 若算符满足

$$\int \psi^* \hat{F} \psi d\tau = \int \psi (\hat{F} \psi)^* d\tau$$

则称  $\hat{F}$  为厄米 (Hermite) 算符。就一维的情况证明位置算符  $\hat{x} = x$ , 势能算符  $\hat{V} = V(x)$ , 动量算符  $\hat{p}_x$

$= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  和动能算符  $\hat{T}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$  等量子力学算符都是线性厄米算符。(提示:应用分部积分公式)

20. 证明厄米算符的本征值必为实数。

21. 证明厄米算符的属于不同本征值的本征函数相互正交。即若有

$$\hat{F}\psi_1 = b_1\psi_1, \quad \hat{F}\psi_2 = b_2\psi_2, \quad b_1 \neq b_2$$

且  $\hat{F}$  为厄米算符, 则有

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0$$

22. 若  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$  是体系的  $n$  个可能状态, 对应于相同的能量  $E$ , 试证明, 它们的任意线性组合

$$a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2 + \dots + a_n\Psi_n$$

也是体系的一个可能状态, 对应于相同的能量  $E$  (态叠加原理)。

23. 试由五个  $d$  轨道  $d_0, d_1, d_{-1}, d_2$  和  $d_{-2}$  线性组合成  $d_{x^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道。