

JIEGOU HUAXUE
XUEXI ZHIDAO

结构化学学习指导

李永健 任彦亮 主编

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

教育部推荐教材

结构化学学习指导

王 强 王 强 王 强



化学工业出版社

结构化学学习指导

主编：李永健 任彦亮

内 容 提 要

本书是以王荣顺教授主编的《结构化学》的章节构架为依托,对该教材前七章的内容进行了总结归纳,并对相关章节的习题进行了解答,同时还精选了一部分新的习题进行补充。本书分为重难点提示、基本内容、习题解答及补充习题解答四个部分,可作为师范类及理工科化学、化工专业本科生学习《结构化学》的配套教材及参考资料使用。

新出图证(鄂)字 10 号

图书在版编目(CIP)数据

结构化学学习指导/李永健,任彦亮主编. —武汉:华中师范大学出版社,2015.8
ISBN 978-7-5622-7084-3

I. ①结… II. ①李… ②任… III. ①结构化学—高等学校—教学参考资料
IV. ①O641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 170809 号

结构化学学习指导

©李永健 任彦亮 主编

编辑室:第二编辑室

电 话:027-67867362

责任编辑:祝帅华 张晶晶

责任校对:刘 峥

封面设计:罗明波

出版发行:华中师范大学出版社有限责任公司

地 址:武汉市洪山区珞喻路 152 号

邮 编:430079

销售电话:027-67863426/67863280(发行部) 027-67861321(邮购) 027-67863291(传真)

网 址:<http://www.ccnupress.com>

电子信箱:hscbs@public.wh.hb.cn

印 刷:虎彩印艺股份有限公司

督 印:王兴平

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:11

字 数:260 千字

版 次:2015 年 8 月第 1 版

印 次:2015 年 8 月第 1 次印刷

定 价:22.00 元

敬告读者:欢迎举报盗版,请打举报电话 027-67861321。

前 言

“结构化学”是华中师范大学化学学院化学专业及应用化学专业开设的一门专业基础课。由于结构化学是一门在原子、分子水平上研究物质微观结构的课程，它包含大量的物理思想、数学处理方法及数学公式，对数理基础要求较高，所以，学生在学习该门课程时，普遍感觉较难理解和掌握，解题也较难。为了帮助学生较好地理解和掌握结构化学的基本概念、量子力学的基本原理和数学处理方法，对每章节的习题解析有更深刻的体会，我们编写了这本学习指导书。由于我们长期以来都是选用王荣顺教授主编的“面向 21 世纪课程教材”《结构化学》一书授课，所以，在编写《结构化学学习指导》的过程中，我们主要以该书的章节构架为依托，结合我校教师多年的“结构化学”课程教学积累，对我们所讲述的章节进行了总结归纳，并对相关章节的习题进行了解答，同时，还精选了一部分新习题作为补充。

本书共分为七章：第一章 量子力学基础，第二章 原子结构与原子光谱，第三章 分子的对称性和点群，第四章 双原子分子结构与性质，第五章 多原子分子结构与性质，第六章 配位化合物和簇合物的结构与性质，第七章 晶体结构的点阵理论。每章包括重难点提示、基本内容、习题解答及补充习题解答四个部分。重难点提示部分可使学生在学习开始就对各章节的重难点内容及学习思路有一定的了解；基本内容部分对各章节中知识进行了归纳总结，列出了知识点、基本概念、基本原理及数学关系式，让学生更加简洁、一目了然地知道该章节的基本内容；习题解答部分让学生在课下练习时可以进行查阅，帮助他们理解知识，拓展解题思路。

我校化学学院结构化学课程组对本书的编写给予了大力的支持，饶立博士及刘佳萱和张静同学在解析习题和文字录入方面做了大量的工作，在此一并表示感谢。在编写此书的过程中，我们还从所引的参考书中获益很多，在此也对其作者深表感谢。

限于编者水平，本书错误和不足之处在所难免，恳请读者批评指正！

编 者
2015 年 8 月

目 录

第一章 量子力学基础	1
一、重难点提示	1
二、基本内容	1
§ 1-1 量子力学产生的背景	1
1. 经典物理学的困难与旧量子论的诞生	2
2. 实物微粒的波粒二象性	5
3. 不确定关系 (测不准原理)	6
§ 1-2 量子力学的基本原理	7
1. 波函数与微观粒子的状态	7
2. 力学量和算符 (operator)	7
3. 薛定谔方程	8
4. 态的叠加原理	8
§ 1-3 量子力学基本原理的简单应用	8
1. 势箱中运动粒子的薛定谔方程及其解	8
2. 三维势箱中的粒子薛定谔方程及其解	10
3. 量子力学对微观体系的处理方法和步骤	10
三、习题解答	11
四、补充习题解答	19
第二章 原子结构与原子光谱	30
一、重难点提示	30
二、基本内容	30
§ 2-1 单电子原子的薛定谔方程及其解	30
1. 薛定谔方程	30
2. 分离变数	31
3. 方程的一般解	31
§ 2-2 量子数与波函数	32
1. 量子数的物理意义	32
2. 波函数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 的物理意义	32
§ 2-3 多电子原子结构	34
1. 多电子体系的薛定谔方程与单电子近似	34
2. 近似处理模型	34
§ 2-4 电子自旋与保里原理	36
1. 电子自旋的假设	36

2. 自旋波函数和自旋-轨道	36
3. 全同性原理和保里原理	36
§ 2-5 原子的状态和原子光谱	37
1. 原子的整体状态	37
2. 角动量的耦合	37
3. 原子光谱项	38
4. Hund 规则与基谱项	38
三、习题解答	38
四、补充习题解答	47
 第三章 分子的对称性和点群	58
一、重难点提示	58
二、基本内容	58
§ 3-1 分子的对称性	58
1. 对称操作和对称元素	58
2. 分子的对称操作	58
§ 3-2 点群	59
1. 群的定义	59
2. 分子点群	59
3. 分子的偶极矩与旋光性的预测	60
§ 3-3 群的表示	60
1. 对称操作的矩阵表示	60
2. 特征标	60
三、习题解答	61
四、补充习题解答	66
 第四章 双原子分子结构与性质	70
一、重难点提示	70
二、基本内容	70
§ 4-1 分子轨道理论与 H_2^+ 结构	71
1. H_2^+ 的薛定谔方程	71
2. 线性变分方法	71
3. H_2^+ 的变分法处理	72
4. 解的讨论	72
5. 共价键的本质	73
§ 4-2 分子轨道理论	73
1. 分子轨道 (MO)	73
2. 分子轨道构成的原则	73
3. 分子轨道的类型和符号	74

4. 分子中电子的排布	75
5. 分子轨道理论的要点	75
§ 4-3 双原子分子结构与性质	75
1. 同核双原子分子的结构	75
2. 异核双原子分子的结构	76
§ 4-4 双原子分子光谱	76
1. 分子光谱简介	76
2. 双原子分子的转动光谱	77
3. 双原子分子的振动光谱	77
三、习题解答	78
四、补充习题解答	88
 第五章 多原子分子结构与性质	100
一、重难点提示	100
二、基本内容	100
§ 5-1 饱和分子的离域、定域轨道和杂化轨道理论	100
1. 离域分子轨道	100
2. 定域分子轨道	100
3. 杂化轨道的概念	101
4. s-p 杂化 (s 成分与 p 成分杂化)	101
§ 5-2 共轭分子结构与 HMO 法	102
1. HMO 法	102
2. 分子图	104
3. 分子图及其应用	104
§ 5-3 核磁共振谱	104
1. 核磁矩和核磁共振的一般原理	104
2. 化学位移 (δ_i)	105
3. 影响化学位移的因素	105
三、习题解答	105
四、补充习题解答	120
 第六章 配位化合物和簇合物的结构与性质	129
一、重难点提示	129
二、基本内容	129
§ 6-1 晶体场理论	129
1. 中心离子 d 轨道能级的分裂	130
2. 影响分裂能 Δ 大小的因素	132
3. d 轨道中 d 电子的排布	132
4. 晶体场稳定化能 (CFSE)	133

5. 姜-泰勒效应 (John-Teller 效应)	133
§ 6-2 配位场理论	133
1. σ 型分子轨道	133
2. π 型分子轨道	134
§ 6-3 $\sigma\pi$ 配键	135
1. 羰基配合物	135
2. 反馈 π 配键	135
三、习题解答	135
四、补充习题解答	140
第七章 晶体结构的点阵理论	146
一、重难点提示	146
二、基本内容	146
§ 7-1 晶体的点阵结构	146
1. 晶体的通性	146
2. 晶体的点阵结构	147
3. 晶胞	148
4. 分数坐标	148
5. 晶面指标 (符号) 和有理指数定律	148
§ 7-2 晶体结构的对称性	149
1. 晶体的宏观对称元素	149
2. 晶体的微观对称元素	149
3. 晶体对称元素的基本原理	149
4. 晶体的宏观对称类型	149
5. 晶系和空间点阵形式	150
6. 空间群 (考虑微观对称元素)	151
§ 7-3 X 射线晶体结构分析原理	151
1. 衍射方向和晶胞参数	151
2. 衍射强度与晶胞中原子的分布	152
三、习题解答	152
四、补充习题解答	161
参考文献	166

第一章 量子力学基础

结构化学是在原子、分子的水平上,研究原子、分子和晶体的微观结构,研究物质的微观结构与宏观性能的关系。原子、分子等微观粒子的运动遵循量子力学规律,所以,量子力学是研究微观粒子运动规律,深入探讨物质结构及其性能关系的理论基础。正如诺贝尔奖获得者李远哲教授所说:“化学的规律是有的,那就是量子力学,所有化学现象都是原子核和外围电子的重新排列和组合。”

一、重难点提示

1. 量子论引入的三个实验:黑体辐射、光电效应、氢原子光谱。
2. 实物微粒的波粒二象性,德布罗意关系式 $E=h\nu$, $p=\frac{h}{\lambda}$ 。
3. 电子衍射实验,实物微粒波是统计概率波。
4. 不确定关系,具有波粒二象性的实物微粒不能同时具有确定的坐标和动量。
5. 量子力学基本假设。
 - (1)波函数与微观粒子的状态;
 - (2)力学量和算符;
 - (3)量子力学的基本方程薛定谔方程;
 - (4)态的叠加原理。
6. 本征方程及本征函数和本征值。
7. 势箱中运动的粒子。
 - (1)势箱中粒子薛定谔方程及其解;
 - (2)量子数、能量量子化。

二、基本内容

结构化学是在原子、分子的水平上,深入到电子层次,研究物质的微观结构及其与宏观性能关系的科学。

§ 1-1 量子力学产生的背景

从 18 世纪起,物理学迅速发展、完善起来,逐步成为严谨的经典物理学体系。

经典物理学:牛顿(Newton)力学体系、麦克斯韦(Maxwell)光电磁学理论、吉布斯-玻耳兹曼(Gibbs-Boltzmann)统计力学。

应用这些经典物理学理论,人们成功地解释了当时发现的实验现象,这种状态一直持续到 19 世纪 80 年代。但在 19 世纪末,相继发现了一些用经典物理学无法解释的实验现象,经典物理学遇到了无法克服的困难。经典物理学无法解释的代表性实验有黑体辐射、光电效应和氢原子的线状光谱等,这些实验现象的解释导致旧量子论的产生,为我们打开了一扇

通向微观世界的大门。

1. 经典物理学的困难与旧量子论的诞生

(1) 黑体辐射实验与普朗克的量子论

① 黑体辐射实验

黑体辐射是最早发现与经典物理学相矛盾的实验现象之一。

所谓黑体(如图 1-1 所示),是指能全部吸收各种波长入射光线辐射的物体。带有一个微孔的空心的金属球,非常接近于黑体,进入金属小孔的辐射,经过多次吸收、反射,射入的辐射完全被吸收,当空腔受热时,又能发射出各种波长的电磁波。

黑体辐射:加热时,黑体能辐射出各种波长电磁波的现象。

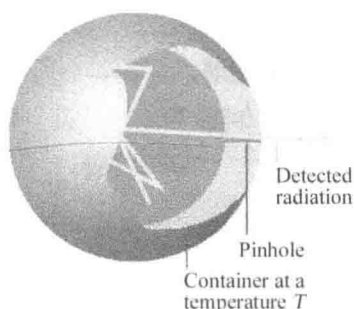


图 1-1 黑体

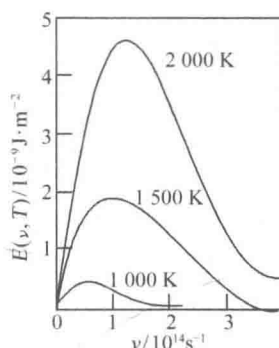


图 1-2 以 E 对 ν 作图,得到能量分布曲线

经典电磁理论假定,黑体辐射是由黑体中带电粒子的振动发出的,按经典热力学和统计力学理论,计算所得的黑体辐射能量随波长变化的分布曲线与实验所得曲线(如图 1-2 所示)明显不符。

经典理论与实验事实间的矛盾:

按经典理论只能得出能量随波长单调变化的曲线。

Rayleigh-Jeans 把分子物理学中能量按自由度均分原则用到电磁辐射上,按其公式计算所得结果在长波处比较接近实验曲线。

维恩假定辐射波长的分布与 Maxwell 分子速度分布类似,计算结果在短波处与实验较接近。

经典理论无论如何也得不出这种有极大值的曲线。

② Planck 能量量子化假设

1900 年,普朗克(Planck)假定,黑体中原子或分子辐射能量时作简谐振动,只能发射或吸收频率为 ν 、能量为 $\epsilon = h\nu$ 的整数倍的电磁能,即振动频率为 ν 的振子,发射的能量只能是 $\epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots, n\epsilon$ (n 为整数)。 h 称为 Planck 常数, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

由 Planck 假定导出的公式算出的辐射能 E 与实验观测到的黑体辐射能非常吻合:

$$E(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \left\{ \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right\} \quad (1-1)$$

能量量子化:黑体只能辐射频率为 ν , 数值为 $h\nu$ 的整数倍的不连续的能量。

Planck 的振子能量量子化假设第一次提出辐射能量的不连续性,这一创造性的工作使他成为量子理论的奠基者,在物理学发展史上具有划时代的意义。1947 年普朗克逝世,墓碑上仅仅刻有 Planck 的姓名和 $h=6.626 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$ 。

(2) 光电效应和爱因斯坦光子学说

① 光电效应

光电效应是光照在金属表面上,金属发射出电子的现象(如图 1-3 所示)。

实验事实:

- 照射光频率须超过某个最小频率 ν_0 金属才能发射出光电子。
- 入射光照射到金属表面,立即有电子逸出,二者几乎无时间差。
- 由光电效应产生的电子动能仅随光的频率增大而增加,与光的强度无关。
- 增加照射光强度,不能增加光电子的动能,只能使光电子的数目增加。

经典理论不能解释光电效应:

经典理论认为,光波的能量与其强度成正比,而与频率无关;只要光强足够,任何频率的光都应产生光电效应;光电子的动能随光强增加而增加,与光的频率无关。这些推论与实验事实正好相反。

② Einstein 光子学说(1905 年)

Einstein 光子学说的内容包括:

- 光的能量是不连续的,是量子化的,其最小能量单位是 $\epsilon=h\nu$,称为光子。
- 光为一束以光速 c 运动的光子流,光的强度正比于光子的密度 ρ , ρ 为单位体元内光子的数目。
- 光子具有质量 m ,根据相对论原理:

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

对于光子 $v=c$,所以 m_0 为 0,即光子没有静止质量。

- 光子有动量 p

$$p = mc = \frac{h}{\lambda} \quad (1-3)$$

- 光子与电子碰撞时服从能量守恒和动量守恒。

A. 对光电效应的解释

将频率为 ν 的光照射到金属上,当金属中的一个电子受到一个光子的作用时,产生光电效应,光子消失,并把它能量传给电子。电子吸收的能量 $h\nu$,一部分用于克服金属对它的束缚力 W ,其余部分则表现为电子的动能 E_k (也可写为 T) :

Planck 量子论的提出标志着量子理论的诞生,由此 Planck 获得 1918 年诺贝尔物理学奖 (Nobel Prize in Physics 1918)。



德国物理学家普朗克

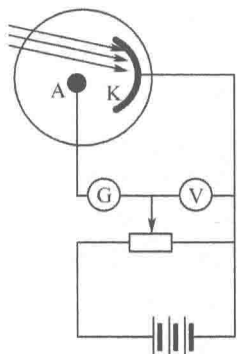


图 1-3 光电效应示意图

$$h\nu = W + E_k = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1-4)$$

式中, W 是电子逸出金属所需要的最小能量, 称为逸出功, 它等于 $h\nu_0$; E_k 是电子的动能。

上式解释了光电效应实验的全部结果: 当 $h\nu < W$ 时, 光子没有足够的能量使电子逸出金属, 不发生光电效应; 当 $h\nu = W$ 时, 这时的频率是产生光电效应的临阈频率(ν_0); 当 $h\nu > W$ 时, 从金属中发射的电子具有一定的动能, 它随 ν 的增加而增加($E_k = h\nu - h\nu_0$), 与光强无关。但增加光的强度可增加光束中单位体积内的光子数, 因此, 增加发射电子的数目。

B. 光的波粒二象性

光的本质问题:

a. 以 Newton 为代表的微粒说: 牛顿主张光是像经典力学中的质点那样的粒子流。

b. 以 Huygens 为代表的波动说的争论, 惠更斯主张光是一种波动。

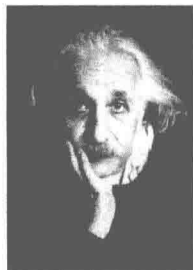
c. Maxwell 在 19 世纪证明光是一种电磁波, 于是光的波动学说便战胜了微粒学说, 在相当长时期内占据了统治地位。

d. Einstein 光子学说的提出, 使人们认识到光的波动的同时又认识到光是由具有一定能量的粒子(光子)所组成。这样光具有波动和微粒的双重性质, 就称为光的波粒二象性。

标志光的粒子性的能量和动量与标志波动性的光的频率和波长之间的关系, 遵循爱因斯坦关系式:

$$\epsilon = h\nu, \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-5)$$

爱因斯坦由于在数学、物理方面的成就, 尤其是他发现了光电效应的规律, 而获得 1921 年诺贝尔物理学奖。



爱因斯坦

(3) 氢原子光谱与玻尔(Bohr)的氢原子模型

原子光谱: 当原子被电火花、电弧或其他方法激发时, 能够发出一系列具有一定频率(或波长)的光谱线, 这些光谱线构成原子光谱。

实验总结出氢原子光谱线用波数表示的公式为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-6)$$

式中, $\tilde{R}_H$ 称为里德堡(Rydberg)常数。

1913 年为解释氢原子光谱的实验事实, Bohr 综合了 Planck 的量子论、Einstein 的光子说以及卢瑟福的原子有核模型, 提出:

① 原子存在具有确定能量的状态——定态(能量最低的叫基态, 其他叫激发态), 定态不辐射。

② 定态(E_2) → 定态(E_1) 跃迁辐射

$$\nu = \frac{1}{h} |E_2 - E_1|$$

③ 电子轨道角动量

$$|M| = n\hbar, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

基于玻尔对量子论和原子结构理论做出了重大贡献, 他获得了 1922 年的诺贝尔物理学奖。



玻尔

利用这些假定,可以导出氢光谱的频率公式(1-6)式,很好地说明了原子光谱分立谱线这一事实,计算得到氢原子的能级和光谱线频率吻合得非常好。

2. 实物微粒的波粒二象性

(1) 德布罗意假说

实物粒子:指静止质量不为零的微观粒子($m_0 \neq 0$),如电子、质子、中子、原子、分子等。

1924年,德布罗意(de Broglie)受光的波粒二象性启发,提出实物微粒(静止质量不为零的粒子)也有波粒二象性。认为 $\epsilon = h\nu$, $p = \frac{h}{\lambda}$ 也适用于实物微粒,即以 $p = mv$ 的动量运动的实物微粒,伴随有波长为 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ 的波。

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (\text{de Broglie 关系式}) \quad (1-7)$$

由上述关系知:微观粒子运动速度快,自身尺度小,其波动性不能忽略;宏观粒子运动速度慢,自身尺度大,其波动性可以忽略,以粒子性为主。

(2) 电子运动波动性的实验证明——电子衍射

1927年,戴维逊-革末用单晶体电子衍射实验,汤姆逊用多晶体电子衍射实验(如图1-4所示),发现电子入射到金属晶体上产生与光入射到晶体上同样产生衍射条纹,证实了德布罗意假说。后来采用中子、质子、氢原子和氦原子等微粒流,也同样观察到衍射现象,充分证明了实物微粒具有波性,而不仅限于电子。

德布罗意提出的物质波假设,为人类研究微观领域内物体运动的基本规律指明了方向。为了表彰德布罗意,他被授予1929年诺贝尔物理学奖。



德布罗意

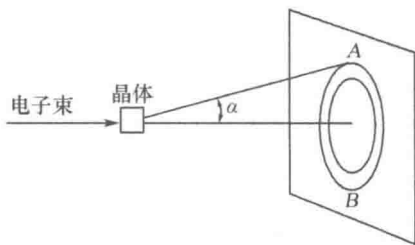


图 1-4 电子衍射示意图

(3) 实物微粒波的物理意义——Born 的统计解释

电子衍射实验证实了电子等实物微粒具有波动性,而电子等实物微粒具有粒性这更是早已证实了的。从经典物理理论来看,波动是以连续分布为特征的;而粒性则是以分立分布为特征的。那么,应该如何理解实物粒子波性和粒性之间的关系?实物微粒的波到底是一种什么波呢?这是许多科学家关心和研究的问题。

1926年,玻恩(Born)提出实物微粒波的统计解释。他认为:在空间任何一点上波的强度(即振幅绝对值的平方 $|\psi|^2$)和粒子出现的几率成正比。按照这种解释描述的实物粒子波

称为几率波。

实验方法:

①用较强的电子流可在短时间内得到电子衍射照片。

②用很弱的电子流,让电子先后一个一个地到达底片,只要时间足够长,也能得到同样的电子衍射照片。

该实验说明电子衍射不是电子间相互作用的结果,而是电子本身运动所固有的规律性。

结论:

①对大量粒子而言,衍射强度(即波的强度)大的地方,粒子出现的数目就多,衍射强度小的地方,粒子出现的数目就少。

②对一个粒子而言,通过晶体到达底片的只能得到一个点,但位置不能准确预测。在衍射强度大的地方,粒子出现的机会多;在衍射强度小的地方,粒子出现的机会少。

实物微粒的波性是和微粒行为的统计性联系在一起的,实物微粒波的强度反映粒子出现几率的大小。

3. 不确定关系(测不准原理)

测不准原理:微观粒子不能同时具有确定的坐标和动量。

经典力学观点 t 时刻,位置确定 $\Delta x=0$,动量确定 $\Delta p_x=0$ 。

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = 0$$

1927年,Heisenberg 提出:微观粒子由于具有二象性,运动没有确定的轨道,即

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}, \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{h}{4\pi}, \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{h}{4\pi}$$

通常可用 h 代替 $\frac{h}{4\pi}$ 来讨论问题,如 $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$ 。 (1-8)

由于实物粒子具有波动性,不能同时确定微观粒子的坐标和动量,即微观粒子的坐标被确定得越精确,则其动量就越不确定,反之亦然。

测不准关系是经典力学和量子力学适用范围的判据。

例(1):质量为 0.01 kg 的子弹,运动速度为 $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,若速度的不确定程度为其运动速度的 1% ,则其位置的不确定程度为

$$\Delta x = \frac{h}{m \Delta v} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{0.01 \times 1000 \times 1\%} = 6.6 \times 10^{-33} \text{ m} \quad (1-9)$$

用经典力学方法处理(h 值可忽略)。

例(2):运动速度为 $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的电子,若速度的不确定程度为其运动速度的 1% ,则其位置的不确定程度为

$$\Delta x = \frac{h}{m \Delta v} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{9 \times 10^{-31} \times 1000 \times 1\%} = 7.3 \times 10^{-5} \text{ m} \quad (1-10)$$

用量子力学方法处理(h 值不可忽略)。

判据:(1) h 可忽略,用经典力学处理。(经典场合)(2) h 不可忽略,用量子力学方法处理。(量子场合)

§ 1-2 量子力学的基本原理

1. 波函数与微观粒子的状态

假设 I: 对于微观粒子的任意一个状态, 总可以用一个相应的波函数 $\psi(\vec{r}, t)$ 或 $\psi(x, y, z, t)$ 来描述。

$\psi(x, y, z, t)$ 是体系的状态函数, 是体系中所有粒子的坐标和时间的函数。

定态波函数: 不含时间的波函数 $\psi(x, y, z)$, 是几率密度的分布不随时间变化的状态。

波函数的性质包括:

(1) 归一化

当 ψ 满足 $\int |\psi|^2 d\tau = 1$, 则称 ψ 为归一化波函数。

$|\psi|^2$ 表示几率密度。

归一化过程:

若 $\int |\psi'|^2 d\tau = a, a \neq 1$, 即 ψ' 不是归一化波函数, 要使 ψ' 归一化, 方法如下:

设 ψ 为归一化波函数, 且 $\psi = c\psi'$,

$$\int |\psi|^2 d\tau = \int |c\psi'|^2 d\tau = c^2 \int |\psi'|^2 d\tau = c^2 a = 1$$

$c = \frac{1}{\sqrt{a}}$, c 称为归一化系数。

(2) 合格或品优波函数三个条件

① ψ 必须是单值的 (这是由它代表的物理意义所决定的, 因为 $|\psi|^2$ 是几率密度, 只有单值才有意义)。

② ψ 及 ψ 对坐标的一阶微商必须是连续的 (数学上的要求, 因为微观粒子满足的薛定谔方程是二阶微分方程)。

③ ψ 必须是平方可积的 (有限的) (物理上的要求, 因为几率必须是有限的或归一的, 通过归一化方法将有限转化为归一)。

(3) ψ 和 $c\psi$ (c 为常数) 描述的是同一个状态

$|\psi|^2$ 代表几率密度, 与 $|c\psi|^2 = c^2 |\psi|^2$ 描述的物理意义不变。虽然 $c^2 |\psi|^2$ 给出的几率比 $|\psi|^2$ 大了 c^2 倍, 但它们在空间各点的比值并没有变化。空间几率密度的分布并没有改变。

2. 力学量和算符 (operator)

假设 II: 对一个微观体系的每一个可观测的力学量 A 都对应着一个线性厄米算符 $\hat{A}$ 。

算符: 算符是作用于一个函数 f 而得到另外一个函数 g 的运算符号。

即 $\hat{A}f(x) = g$, 如 $\frac{d}{dx}x^2 = 2x$ 。

其他如 $\int, \sum, \sqrt{\quad}, \lg, \sin$ 等都是算符。

在量子力学中常用力学量上方加“ $\hat{\cdot}$ ”来表示该力学量的算符。

构成力学量算符的规则包括：

(1) 时空坐标的算符就是其本身

$$\hat{r}=r(\hat{x}=x, \hat{y}=y, \hat{z}=z), \hat{t}=t$$

(2) 动量算符 $\hat{p}$

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}, \hat{p}_y = -i\hbar \frac{d}{dy}, \hat{p}_z = -i\hbar \frac{d}{dz}, \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

(3) 写出物理量的经典力学表达式, 并表示成坐标、动量、时间的函数, 然后把其中的物理量用算符代替。

本征值、本征态和本征方程:

如果 $\hat{A}$ 为对应力学量 A 的算符, 且满足 $\hat{A}\psi = a\psi$ 成立, 那么力学量 A 在该态下有确定值。该方程称为本征方程, a 为本征值, ψ 为 $\hat{A}$ 的本征态。

力学量的平均值:

若任一力学量 $A, \hat{A}\psi \neq a\psi$ (a 为常数), 则说明该力学量没有确定值(本征值), 但可求其平均值。

$$\bar{A} = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

3. 薛定谔方程

假设 III: 微观体系的运动方程是含时间的薛定谔方程, 振幅方程是定态薛定谔方程。

定态薛定谔方程:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V\right)\psi = E\psi \quad (1-11)$$

4. 态的叠加原理

假设 IV: 若 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 为某一微观体系的可能状态, 由它们线性组合所得的 ψ 也是该体系可能的状态。

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n = \sum_{i=1}^n c_i\psi_i \quad (c_i \text{ 为常数}) \quad (1-12)$$

§ 1-3 量子力学基本原理的简单应用

1. 势箱中运动粒子的薛定谔方程及其解

势箱中运动粒子的位能

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < l \\ \infty, & x \leq 0 \text{ 或 } x \geq l \end{cases}$$

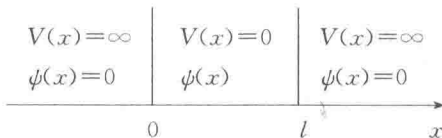


图 1-5 一维势箱

(1) 势箱中运动粒子的薛定谔方程及其解

$$\text{Hamilton 算符 } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (1-13)$$

$$\text{薛定谔方程 } \hat{H}\psi = E\psi, \text{ 箱内 } V(x) = 0$$