

高等学校教材

中国石油和化学工业优秀教材奖

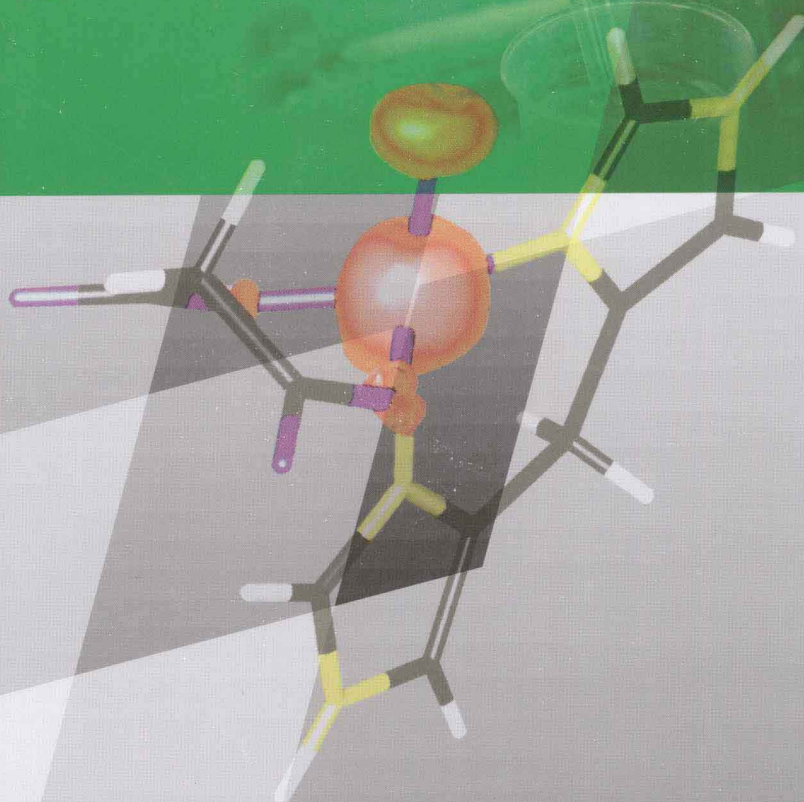
Chemistry

简明结构化学学习指导

(附习题及解答)

第二版

夏树伟 夏少武 编



化学工业出版社

高等学校教材

中国石油和化学工业优秀教材奖

简明结构化学学习指导 (附习题及解答)

第二版

夏树伟 夏少武 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是高等学校教材《简明结构化学教程》(第三版)(夏少武编著)的配套教材,对教程的每章基本内容用简练的语言清楚地表达出来,重点突出,条理清晰;对全部习题进行详细解答;每章后附有“补充习题解答”,它们大部分选自“考研”试题,供读者自测和练习。编写此书的目的是帮助学生抓住重点,克服难点,能在较短时间内比较深刻地理解结构化学的基本概念、原理及解题方法。

本书特别适合理工科化学、化工专业及相关专业的师生使用,也可供自学结构化学的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

简明结构化学学习指导(附习题及解答)/夏树伟,夏少武编. —2版.
北京:化学工业出版社,2013. 5
高等学校教材
ISBN 978-7-122-16781-1

I. ①简… II. ①夏…②夏… 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(2013)第 055119 号

责任编辑:杨 菁

文字编辑:刘莉珺

责任校对:蒋 宇

装帧设计:杨 北

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京市振南印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 11 $\frac{3}{4}$ 字数 295 千字 2013 年 8 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:28.00 元

版权所有 违者必究

第二版前言

《简明结构化学教程（第三版）》于 2011 年 12 月由化学工业出版社出版。由于修订的内容较多，对相应配套的《简明结构化学学习指导（附习题及解答）》也进行了修订，作为该“习题解答”的第二版出版。本书修订内容包括以下两部分：

(1) 因为对《简明结构化学教程（第三版）》各章的习题重新选订，有关习题进行了增减，所以相应的“习题解答”的第二版也进行了修改与补充。

(2) 对“习题解答”（第一版）中“基本内容”进行了修改与补充。

由于对《简明结构化学教程（第三版）》中一些章节的内容进行了修订，要求“习题解答”中“基本内容”部分随之而改变，且对有的内容做了深入一步的说明，目的是加深读者对概念、原理的理解。现将主要修改的内容陈述如下：

第一章，对于改变量子力学基本假设内容的原因做了初步说明。

第二章，较深入地介绍了单电子近似及光谱项引入的原因。

第三章，强调了对称性的重要性，对某些习题进行了修订。

第四章，对空间波函数平方的物理意义，用氢分子离子沿键轴的电子概率密度分布来解释。

第五章，对价键理论与分子轨道理论进行了比较。

第六章，介绍了硼烷与三中心双电子键概念，并配有习题。

第七章，简述铁磁性、反铁磁性与亚铁磁性，次级键等内容，并配有习题。

第八章，增加了光电子能谱一节，并配有习题。

第九章，重新编写了晶棱指标、固体能带理论、杂质半导体，增加了习题。

希望新版的《简明结构化学学习指导（附习题及解答）》有助于读者对《结构化学》的学习和理解，有助于提高解题能力与分析问题的能力。

感谢化学工业出版社及编辑对本书再版所给予的支持与帮助。

夏树伟 夏少武
2013 年 2 月于青岛

第一版前言

本书是高等学校教材《简明结构化学教程》的配套教材。

《简明结构化学教程》一书于1995年由化学工业出版社出版，并于2001年发行了第二版。刚出版此书时曾想编写《习题详解》，后来也陆续收到读者来信，希望出版《简明结构化学学习指导（附习题及解答）》，现已将此书编好，由化学工业出版社出版，以飨读者。

结构化学是以微观粒子的运动规律为基础来研究原子、分子和晶体结构以及结构与性能之间关系的一门基础科学。对于这门课程的学习，学生普遍认为难学、难懂、难做习题。为了帮助学生抓住重点，克服难点，能在较短时间内比较深刻地理解结构化学的基本概念、基本原理与基本方法，特编此书。

全书共分九章：量子力学基础知识，原子结构与性质，分子的对称性，分子轨道理论，价键理论，配合物的化学键理论，分子的物理性质及弱化学键，分子光谱，晶体结构。

本书每章包括以下内容：

1. 本章要点、重要概念。目的是让读者明确本章的中心内容和主要概念。抓住这些骨干来理解相关的知识，进而关联成“线”、成“面”，有助于记忆。

2. 基本内容。将这一章的主要内容用简练的语言清楚地表达出来，有些基本概念、原理的阐述甚至比原书更明确、更清晰。

3. 习题解答。本章习题的详细解答，注意有效数字和单位换算。

4. 补充习题解答。为了更深入学习，理解本章内容，也为了研究生入学考试的需要，又增加了“补充习题解答”，包括填空题、选择题、问答题和计算题四部分。这些内容大部分选自“考研”试题，仅供读者参考。

为使本书快速出版，教务处和化学学院领导对本书的编写给予了鼓励和支持，研究生孙雅丽、徐香帮助完成本书的电脑打字工作，在此向他们表示衷心的感谢。

本书编写时间较仓促，且限于我们的水平，难免有错误不当之处，恳请读者批评指正。

夏树伟 夏少武
2004年于青岛

目 录

第一章 量子力学基础知识	1
一、本章要点	1
二、重要概念	1
三、基本内容	1
1. 量子力学实验基础	1
2. 波粒二象性	1
3. 不确定关系	2
4. 量子力学的基本假设	2
5. 量子力学基本假设的说明	5
6. 一维无限深势阱	6
四、习题解答	7
五、补充习题解答	16
第二章 原子结构	22
一、本章要点	22
二、重要概念	23
三、基本内容	23
1. 原子核外电子的运动状态与能级	23
2. 基态原子核外电子排布原则	28
3. 原子的性质	28
四、习题解答	29
五、补充习题解答	34
第三章 分子的对称性	42
一、本章要点	42
二、重要概念	42
三、基本内容	42
1. 对称元素与对称操作	42
2. 分子点群	44
3. 分子的对称性与分子的旋光性、偶极矩	45
四、习题解答	46
五、补充习题解答	48
第四章 分子轨道理论	53
一、本章要点	53
二、重要概念	53

三、基本内容	53
1. 氢分子离子的薛定谔方程及其结果分析	53
2. 简单分子轨道理论	56
3. 双原子分子的结构和性质	58
4. 休克尔分子轨道法 (HMO) 和共轭分子	58
5. 分子轨道对称守恒原理	61
四、习题解答	62
五、补充习题解答	68
第五章 价键理论	77
一、本章要点	77
二、重要概念	77
三、基本内容	77
1. 海特勒-伦敦处理氢分子的结果	77
2. 价键理论的要点	79
3. 杂化轨道理论	79
4. 价电子对互斥理论	80
5. 价键理论与分子轨道理论的比较	81
四、习题解答	82
五、补充习题解答	85
第六章 配合物的化学键理论	89
一、本章要点	89
二、重要概念	89
三、基本内容	90
1. 配合物的价键理论	90
2. 晶体场理论	90
3. 配合物的分子轨道理论初步介绍	92
4. 对配合物主要化学键理论的认识	94
5. 硼烷与缺电子多中心键	94
四、习题解答	95
五、补充习题解答	98
第七章 分子的物理性质及次级键	105
一、本章要点	105
二、重要概念	105
三、基本内容	105
1. 分子的电学性质	105
2. 分子的磁学性质	107
3. 分子间作用力	108
4. 次级键	109

四、习题解答	110
五、补充习题解答	116
第八章 结构分析方法简介	129
一、分子光谱	129
1. 本节要点	129
2. 重要概念	130
3. 基本内容	130
二、光电子能谱 (PES)	136
1. 本节要点	136
2. 重要概念	136
3. 基本内容	136
三、习题解答	137
四、补充习题解答	144
第九章 晶体结构	153
一、本章要点	153
二、重要概念	153
三、基本内容	153
1. 晶体结构周期性与点阵概念	153
2. 晶胞中微粒的分数坐标, 晶面指标、晶棱指标	154
3. 晶体的宏观对称性	155
4. 晶体的微观对称性	156
5. X 射线衍射法	156
6. 固体的能带理论	157
7. 等径圆球密堆积	159
8. 金属晶体	159
9. 离子晶体结构	160
10. 离子晶体结构的鲍林规则	161
11. 共价晶体与分子晶体	161
12. 实际晶体的缺陷	161
四、习题解答	162
五、补充习题解答	166
附录	178
参考文献	180

元素周期表

第一章 量子力学基础知识

结构化学是研究原子、分子和晶体的微观结构，阐述分子和晶体的成因——化学键；研究结构与性能的关系；以及测定分子和晶体结构的实验方法的学科。

量子力学是关于微观粒子运动规律的理论，是深入探讨物质结构及其性能关系的理论基础，因此化学中所遇到的原子、分子结构问题则需要依据量子力学基本原理。

一、本章要点

① 量子力学的实验基础：黑体辐射，光电效应。

② 实物粒子的基本特征是波粒二象性，其波动性被称为德布罗意（de Broglie）波，它是统计性的概率波。

③ 不确定关系根源于微观粒子的波粒二象性，它揭示一条重要的物理规律，粒子在客观上不能同时有确定的位置和动量。

④ 实物粒子的状态、运动规律、力学量等，构成了量子力学的物理基础，归纳出五个基本假设：波函数、算符、薛定谔（Schrödinger）方程、平均值假设、泡利（Pauli）原理。

⑤ 应用薛定谔方程处理简单体系——一维无限深势阱，求解波函数与能量。

二、重要概念

波粒二象性，德布罗意波，波函数，概率密度，概率波，力学量算符，算符的本征值与本征函数，能量量子化，零点能，离域效应，节点，正交归一。

三、基本内容

1. 量子力学实验基础

(1) 黑体辐射实验与能量量子化 1900年普朗克提出，黑体发射或吸收能量只能是能量最小单位 $E_0 = h\nu$ 的整数倍，这种能量不连续变化，被称作能量量子化。

(2) 光电效应实验与光量子（光子）学说

1905年爱因斯坦提出光子学说，认为光由许多微粒组成，这种微粒称为光量子（光子），对于频率为 ν 的光子，每个光子的能量为 $E = h\nu$ ，式中 h 为普朗克常量。

光的波动性已被人们普遍接受，光电效应的实验结果又促使人们重新认识光的粒子性：即光具有波粒二象性。在光的波粒二象性的启发下，提出实物粒子具有波粒二象性的假设。

2. 波粒二象性

微观粒子包括静止质量不为零的实物粒子如电子、原子、分子等，也包括静止质量为零的粒子如光子。两者都具有波粒二象性——粒子性与波动性。波粒二象性是微观粒子的基本特征。

(1) 德布罗意波假设 实物粒子的粒子性表现为粒子具有一定的质量、动量、电荷等。

在1924年德布罗意受到光的波粒二象性启发,提出实物粒子也有波动性,即实物粒子也具有波粒二象性的假设。以后称实物粒子的波动性为德布罗意波。相应的波长 λ 和频率 ν 分别与动量 p 、能量 E 的关系为

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \nu = \frac{E}{h} \quad (1-1)$$

式中,动量 $p=mv$,通常 $v \ll c$ (c 为光速)。式(1-1)就是著名的德布罗意关系式。它概括实物粒子的波粒二象性,等号左边的波长 λ 与频率 ν 体现了粒子的波动性;等号右边的动量 p 和能量 E 体现了粒子特征。两者被普朗克(Planck)常量联系起来。普朗克常量在微粒的波动性与粒子性之间起桥梁作用。

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

普朗克常量是微观领域中非常重要的物理常数。

(2) 德布罗意波的实验证实 1927年由戴维逊(Davisson)和革末(Germer)的电子衍射实验证实了德布罗意假设的正确性。

(3) 波函数的统计解释 在某一时刻 t ,在空间某点 (x, y, z) ,单一粒子出现的概率为波函数绝对值的平方 $|\psi(x, y, z, t)|^2$ 。

按着这样的解释,粒子的波动性反映了实物粒子运动的一种统计规律性,因此称德布罗意波是概率波。这种解释是玻恩(Born)于1926年首次提出来的。

量子化和波粒二象性是量子力学中最基本的两个概念。

3. 不确定关系

在经典力学中能够用位置和动量描写物体的运动状态,在某一时刻物体有确定的位置,有确定的动量,二者完全可以同时确定,或者说具有确定的轨道运动。实物粒子由于存在波粒二象性,具有完全不同于宏观物体的性质,粒子的位置和动量不可能同时有确定值,或者说无确定的轨道运动。因此经典力学描述运动状态的方法从根本上不适用了,而是用波函数 $\psi(r, t)$ 描写粒子的状态。如果一定要用位置和动量来描述粒子的运动状态,必带来不确定性。若一维运动的位置和动量的不确定度分别用 Δx 和 Δp_x 表示,1927年海森堡(Heisenberg)首先给出它们之间关系为

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} \quad (1-2)$$

此式称为不确定关系(测不准关系)。

不确定关系式根源于微观粒子的波粒二象性,它是微观粒子基本特征的反映,它揭示了一条重要的物理规律,粒子在客观上不能同时有确定的位置和动量,所以不能同时准确地测定它们,而不是测量方法和主观能力产生的测量误差。从这个意义上讲,不赞成把式(1-2)称为“测不准关系式”。

不确定关系给出了经典力学的适用范围,普朗克常量 h 是把经典理论与量子理论划分开来的重要物理常数。若对于任何具体问题,若普朗克常量 h 可以忽略不计,则 Δx 和 Δp_x 可以同时为零,量子力学就不适用了,适用于经典力学。如果 h 不能忽略,它起重要作用,必须用量子力学来阐明粒子的运动规律。因此说, h 是区别微观粒子与宏观物体运动规律的重要标志。

微观粒子的波粒二象性属性,可以派生出三个重要概念:描述方式的概率特征、力学量常常离散取值的量子化现象、不确定关系,它们构成量子力学的基本特征。

4. 量子力学的基本假设

量子力学是描述粒子运动规律的基本理论,其基本原理是以假设的方式提出,假设的正

确性由它得出的物理结果与实验完全符合而得到证实。

假设 1——波函数假设

对于单一微观粒子体系的运动状态可以用波函数 $\psi(x, y, z, t)$ 来完全描写。它是时间 t 和粒子坐标 x, y, z 的函数；单一粒子在某一时刻出现在空间某点的概率为波函数绝对值的平方，即 $|\psi(x, y, z, t)|^2$ 。

这一假设可细分为三点内容：①分号前的内容说明微观粒子的状态由波函数表示；②分号后的内容是波函数的统计解释；③由此得出对波函数性质的要求。

(1) 概率密度与波函数的性质

① 概率密度 如果以 $d\omega$ 表示单一粒子在某一时刻 t ，在小体积 $d\tau$ 中的概率，则有

$$\frac{d\omega}{d\tau} = \psi^* \psi \quad (1-3)$$

式中， ψ^* 为 ψ 的共轭复数； $\frac{d\omega}{d\tau}$ 称为概率密度或某一点的概率。

② 波函数的性质 将波函数 ψ 乘以常数 c (c 可以是复数)， ψ 与 $c\psi$ 描写同一状态。

(2) 波函数的标准条件及波函数的归一化

① 波函数的标准条件 要使 $\psi^* \psi$ 表示概率密度合理，波函数 ψ 必须满足单值、连续、有限，称为波函数标准条件或合格条件。

波函数 ψ 有限，即平方可积。只有在空间某点波函数的数值是有限的，单一粒子出现在整个空间的概率才可能为 1。

② 波函数的归一化 按波函数的统计解释， $|\psi|^2 d\tau$ 表示单一粒子在时刻 t 出现在体积 $d\tau$ 内的概率，因此在全空间出现的概率总和为 1，则

$$\int_{\text{全空间}} |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (1-4)$$

满足式 (1-4) 的波函数 ψ 称为归一化波函数，也称 ψ 满足归一化条件。如果式 (1-4) 的积分不等于 1，等于有限值 k ，则

$$\int |\psi|^2 d\tau = k \quad k \ll \infty$$

可用常数 $c = \frac{1}{\sqrt{k}}$ 乘以 ψ ，则

$$\psi' = \frac{\psi}{\sqrt{k}}, \quad \psi = \sqrt{k} \psi'$$

代入式 (1-4)

$$\int |\sqrt{k} \psi'|^2 d\tau = k \int |\psi'|^2 d\tau = k$$

可得

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

所以称 ψ' 为归一化波函数，求得 ψ' 的过程称为波函数的归一化。

(3) 态叠加原理

设 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 为某一个微观体系的几个状态，即体系可能处于 ψ_1 ，也可能处于 $\psi_2, \dots, \psi_n$ 状态，由这些状态线性叠加所得到的状态 ψ 也是该体系的一个状态。

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_n \psi_n = \sum c_i \psi_i \quad (1-5)$$

式中， $c_1, c_2, \dots, c_n$ 为系数，这就是态叠加原理。

从波函数的统计解释可知 $|\psi|^2$ 决定粒子在某一时刻 t 时空的概率分布

$$|\psi|^2 = |c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n|^2$$

此式表明, 当体系处于 ψ 状态时, 它分别以一定的概率 $|c_1|^2, |c_2|^2, \cdots, |c_n|^2$ 处于 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 态中。

这说明, 量子力学中的态叠加原理是概率波的叠加原理。它体现出德布罗意波作为一种波动必定遵从波的叠加原理, 又反映出概率波的特性。

经典物理中的波与量子力学中的态都遵从叠加原理, 两者在数学形式上完全相同, 但在物理本质上则完全不同。经典波, 例如光波、声波等几个波同时在空间某点相遇, 各个波在该点引起振动的线性叠加。一般导致一个新的波, 具有新的特点。德布罗意波的叠加, 例如两个波的叠加

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

假如体系处于 ψ_1 所描述的状态下, 测量某力学量 A 所得结果是个确定值 a , 又假设在 ψ_2 描述的状态下, 测量 A 的结果为另一确定值 b , 则在 ψ 状态下测量 A 的结果, 绝对不是 a, b 以外的新值, 而是可能为 a , 也可能为 b , 究竟是哪一个值, 不能肯定, 但测到 a 或 b 的概率则完全确定, 分别为 $|c_1|^2$ 或 $|c_2|^2$ 。量子力学中态的叠加导致在叠加态下测量结果的不确定性。

量子力学这种态的叠加与经典波叠加概念之所以有本质的不同, 基于实物粒子的波粒二象性。

假设 2——算符假设

对于微观粒子体系每个可观测的力学量对应一个算符。

(1) 几个重要的力学量算符

① 基本算符

坐标算符

$$\hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z \quad (1-6)$$

动量算符

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (1-7)$$

② 其他力学量算符

动能算符

$$\hat{T} = \hat{T}_x + \hat{T}_y + \hat{T}_z = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (1-8)$$

拉普拉斯 (Laplace) 算符

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

势能算符

$$\hat{V} = V \quad (1-9)$$

总能量算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (1-10)$$

(2) 算符的本征值与本征方程 如果算符 $\hat{A}$ 作用于波函数 ψ , 等于常数 a 乘以 ψ

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad (1-11)$$

称 a 为算符 $\hat{A}$ 的本征值, ψ 为 $\hat{A}$ 的本征函数, 式 (1-11) 称为 $\hat{A}$ 的本征方程。

假设 3——薛定谔方程假设

微观体系的波函数满足薛定谔方程。对于定态波函数 ψ 满足的薛定谔方程 (Schrödinger) 为

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-12)$$

或

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

式中, $\hat{H}$ 为哈密顿算符; E 为体系的总能量; m 为微观体系的质量。

定义: 体系的总能量不随时间而变化的状态称为定态。定态波函数具有概率密度不随时间而改变的性质。

假设 4——测量假设

如果微观体系处于任一波函数 $\psi(r)$ 量子态, 对可观测力学量 A 做一系列测量得到的是平均值 (期望值)。

$$\bar{A} = \frac{\int \psi^*(r) \hat{A} \psi(r) d^3r}{\int \psi^*(r) \psi(r) d^3r} \quad (1-13)$$

式中, $\hat{A}$ 为力学量 A 的算符。若 $\psi(r)$ 是归一化的, 则有:

$$\bar{A} = \int \psi^*(r) \hat{A} \psi(r) d^3r$$

这个假设告诉我们, 对于任一波函数 ψ , 力学量可能得到的是平均值, 得不到确定值。

已知波函数 $|\psi|^2$ 只包含概率的意义, 对于任何物理量, 只有求出了与它对应的平均值之后, 才能与实验所观察到的量相比较。除第一假设外, 这又是一个直接将量子力学力学量的理论计算与实验观测联系起来的假设, 它和波函数假设共同构成量子力学关于实验观测的理论基础。

假设 5——泡利不相容原理假设

对于一个多电子体系, 两个电子不能处于同一状态, 或者说两个电子的量子数不能完全相同。

这一结论首先由泡利 (Pauli) 总结出来的, 称为泡利原理。较详细内容见第二章。

最后指出, 量子力学中的假设, 不能理解成数学中的公理, 因为这些假设是对许多物理实验结果 (包括引出的基本概念) 的归纳、抽象而提出来的。随着实验手段和方法的不断改进, 新的实验结果的出现, 以及物理学家对实验结果认识程度的深入, 这些假设也将不断地修正, 甚至有可能作较大的修正。

5. 量子力学基本假设的说明

量子力学规律是建立在微观粒子波粒二象性基础上, 微观现象不像宏观现象那样容易观察, 有的难以直接证明, 因此引入基本假设介绍量子力学基本原理, 所介绍的假设都是经过实验证明是合理的。

引入假设是量子力学的一种研究方法。

当前, 各结构化学教材中所介绍的基本假设的内容是不一样的。有的选用态叠加原理、本征方程、有的不用。本教材选用张永德教授所著量子力学, 第二版 (2008 年) 采用的五点假设: 波函数、算符、测量假设 (平均值)、薛定谔方程、全同性原理。因为态叠加原理属于波函数, 本征方程属于薛定谔方程, 不是独立的, 而测量假设是独立的, 它是关于实验测量的假设。

量子力学像其他物理理论一样,需要实验来检验,实验测量是物理学的重要内容之一,测量假设的提出反映了实验测量在量子力学中的重要性。由于篇幅的限制,本教材没有介绍全同性原理假设,只介绍了泡利不相容原理。由全同性原理可以方便地得到泡利不相容原理。

选用以基本假设方式介绍量子力学的优点是容易抓住重点,领会核心内容,所以多数量子力学都采用这一方式讲解。但也有不足,容易造成基本假设是头脑思考出来的,不是微观物理实验的结晶。因此,有的量子力学不采用假设方法,而是像一般物理学那样,从介绍基本概念、基本原理开始,介绍量子力学。两种方法各有优缺点。

6. 一维无限深势阱

(1) 一维无限深势阱模型 金属键的自由电子模型认为金属中的价电子好像理想气体一样,彼此之间无相互作用,它们在周期排列的粒子(失去价电子的原子)中受到力场的作用。这个作用可近似用一个不变平均力场来描述,即势能为一常数。由于势能零点的选择是任意的,通常取平均势能为零。电子的运动范围在整个金属内部,由于逸出功的存在,使金属表面的电子不能逸到金属外面。在常温下金属体外电子出现的概率为零。这样可以把金属中自由电子的运动抽象为一个一维无限深势阱运动的粒子,即一个质量为 m 的粒子,在一维 x 方向限制在 $V=0$, 长度 $0 \sim l$ 的箱内运动,而箱外势能为 ∞ , 所以粒子出现在箱外的概率为零。

(2) 写出体系的薛定谔方程 由于势能 $V=0$, 一维哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (1-14)$$

因为只有一个变数,可以写成全微分形式,因此薛定谔方程可写成

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E\psi \quad (1-15)$$

也可写成

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (1-16)$$

式中, m 为电子质量; ψ 为波函数; E 为体系的能量。

(3) 解方程 式(1-16)是一个常系数线性齐次微分方程,其一般形式为

$$y'' + py' + q = 0$$

此方程不用积分只用代数方法可求出通解,特征方程为

$$r^2 + pr + q = 0$$

由此方程求得特解

$$y_1 = \exp(r_1 x), \quad y_2 = \exp(r_2 x)$$

通解为

$$y = c_1 \exp(r_1 x) + c_2 \exp(r_2 x)$$

由方程式(1-16)看出, $p=0$, $q = \frac{2mE}{\hbar^2}$, 因此求得

$$r_1 = \frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE}, \quad r_2 = -\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE}$$

$$\psi(x) = c_1 \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE} x\right) + c_2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE} x\right) \quad (1-17)$$

由此求得

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2} \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (1-18)$$

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x & (0 < x < l) \\ 0 & (x \leq 0, x \geq l) \end{cases} \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (1-19)$$

(4) 结果讨论

① 能量量子化 由式 (1-18), 能量

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

表明势阱中电子的能量随 n 而变化, 由于 n 是整数, 所以 E_n 的值是离散的, 即能量是量子化的。

② 离域效应 由式 (1-18) 看出, 随着势阱长度 l 的增加 E_n 变小。这表明电子由较狭窄的活动范围过渡到较宽广的范围, 能引起体系能量的降低, 这一效应称为离域效应。

③ 零点能 由式 (1-18) 看出, 当 $n=1$ 时, $E_1 = \frac{h^2}{8ml^2}$, 电子的能量最低。因为势阱中 $V=0$, 所以此值为电子动能, 称为一维无限深势阱零点能。

④ 电子在势阱中的概率密度分布 从 $|\psi_n(x)|^2$ 随 x 变化的情况, 可以看出, 电子的概率分布是不均匀的。某些位置概率密度为零, 有些位置概率密度较大, 除边界条件 $x=0$ 、 $x=l$ 外其余各处 $\psi(x)=0$ 的点称为节点。节点数目共有 $n-1$ 个。一般来说, 节点数目越多的状态能量越高。

⑤ 波函数的正交归一性 如果对应不同能量 E_i 与 E_j , 两波函数 ψ_i 、 ψ_j 满足如下关系

$$\int \psi_i \psi_j d\tau = \begin{cases} 1 & (i=j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad (1-20)$$

则称 ψ_i 与 ψ_j 是正交归一的。

四、习题解答

【1-1】 波长 100nm, 100 μ m, 100mm 光的 (a) 动量, (b) 质量, 各是多少?

解: 由德布罗意波关系式, 得动量

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

式中, h 为普朗克常数, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

对于光子

$$\begin{aligned} p &= mc \\ m &= \frac{p}{c} \end{aligned} \quad (2)$$

式中, c 为光速, $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

已知 $\lambda_1 = 100 \text{ nm} = 100 \times 10^{-9} \text{ m}$, 代入式 (1) 得

$$p_1 = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{100 \times 10^{-9} \text{ m}} = 6.626 \times 10^{-27} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

代入式 (2), 得

$$m_1 = \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 2.210 \times 10^{-35} \text{ kg}$$

已知 $\lambda_2 = 100 \mu\text{m} = 100 \times 10^{-6} \text{ m}$, 代入式 (1) 得

$$p_2 = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{100 \times 10^{-6} \text{ m}} = 6.626 \times 10^{-30} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

代入式 (2), 得

$$m_2 = \frac{6.626 \times 10^{-30} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 2.210 \times 10^{-38} \text{ kg}$$

已知 $\lambda_3 = 100 \text{ nm} = 100 \times 10^{-3} \text{ m}$, 代入式 (1) 得

$$p_3 = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{100 \times 10^{-3} \text{ m}} = 6.626 \times 10^{-33} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

代入式 (2), 得

$$m_3 = \frac{6.626 \times 10^{-33} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 2.210 \times 10^{-41} \text{ kg}$$

【1-2】 一个 100W 的钠蒸气灯, 发射波长为 590nm 的黄光, 计算每秒发射的光子数。

解: 一个光子的能量为

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

已知 $\lambda = 590 \text{ nm} = 590 \times 10^{-9} \text{ m}$, 可求得一个光子的能量

$$\begin{aligned} E &= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{590 \times 10^{-9} \text{ m}} \\ &= 3.37 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

设该钠灯每秒钟发射的总能量为 E' , 光子数为 n

$$\begin{aligned} E' &= nE = 100 \text{ W} \\ n &= \frac{E'}{E} = \frac{100 \text{ W}}{3.37 \times 10^{-19} \text{ J}} \\ &= 2.97 \times 10^{20} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

【1-3】 一个电子限于一直线范围运动, 此长度数量级约为一个原子直径 (约 0.1nm), 问其速度的最小不准量是多少?

解: 据不确定关系式

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad (1)$$

已知 $\Delta x = 0.1 \text{ nm} = 0.1 \times 10^{-9} \text{ m}$, $p_x = mv_x$

$$\Delta p_x = m \Delta v_x$$

代入式 (1), 得

$$\begin{aligned} \Delta x \cdot m \Delta v_x &\geq \frac{h}{4\pi} \\ \Delta v_x &\geq \frac{h}{4\pi m \Delta x} \end{aligned} \quad (2)$$

已知电子质量 $m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 有关数据代入式 (2), 得

$$\begin{aligned} \Delta v_x &\geq \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{4 \times 3.14 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 0.1 \times 10^{-9} \text{ m}} \\ &\geq 5.79 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

【1-4】 计算下列几种情况的德布罗意波长:

(a) 于电子显微镜加速至 1000kV 的电子;

(b) 以 1.0m/s 运动的氢原子;

(c) 以 10^{-10} m/s 运动的质量为 1 g 的蜗牛。

解: (a) 根据德布罗意关系式

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

动量 p 与动能 E 的关系为

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad p = \sqrt{2mE} \quad (2)$$

式中, m 为电子质量, 已知电子动能 E 与电压 V 、电子电量 q 的关系为

$$E = qV$$

代入式 (2)

$$p = \sqrt{2mqV}$$

所以, 有

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mqV}}$$

已知电子电量 $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, $V = 1000 \text{ kV} = 10^6 \text{ V}$, 将有关数据代入上式, 得

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 10^6 \text{ V}}} \\ &= 1.227 \times 10^{-12} \text{ m} \\ &= 1.23 \text{ pm} \end{aligned}$$

(b) 由式 (1), 知

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (3)$$

已知 $v = 1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 氢的相对原子质量为 1.008 , 所以氢原子质量

$$m = \frac{1.008 \times 10^{-3} \text{ kg}}{6.02 \times 10^{23}} = 1.674 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

因此, 可求 λ

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{1.674 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \\ &= 3.96 \times 10^{-7} \text{ m} \end{aligned}$$

(c) 同 (b) 的求法相同: 已知速度 $v = 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 质量 $m = 1 \times 10^{-3} \text{ kg}$, 代入式 (3), 得

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{1 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \\ &= 6.626 \times 10^{-21} \text{ m} \\ &= 6.63 \times 10^{-21} \text{ m} \end{aligned}$$

【1-5】 试将下面的一些波函数归一化:

(a) $\sin \frac{n\pi x}{l}$ 在 $0 < x < l$ 范围;

(b) $\exp\left[-\frac{r}{a_0}\right]$ 在三维空间;

(c) $r \exp\left[-\frac{r}{2a_0}\right]$ 在三维空间。

注: 在三维空间积分体积元 $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$, $0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$ 范围应用