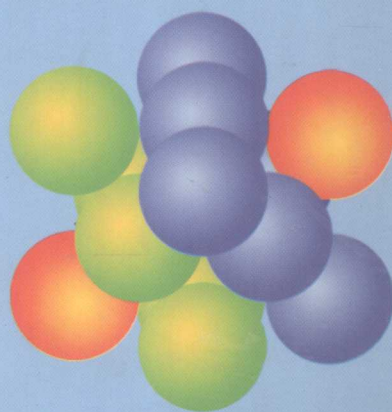
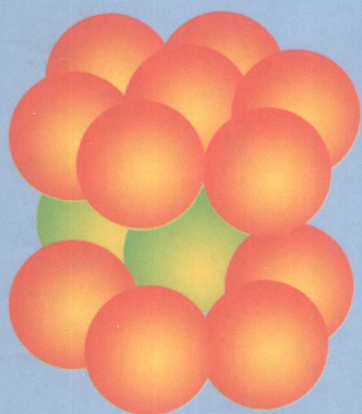


结构化学学习指导

孙墨珑 编著



1

东北林业大学出版社

结构化学学习指导

孙墨珑 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

结构化学学习指导/孙墨珑著. —哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2004.7
ISBN 7-81076-599-X

I. 结... II. 孙... III. 结构化学—高等学校—教材 IV. O 641

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 064885 号

责任编辑: 朱成秋

封面设计: 彭 宇



NEFUP

结构化学学习指导

Jiegouhuaxue Xuexi Zhidao

孙墨珑 著

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路 26 号)

哈尔滨市工大节能印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 8.5 字数 195 千字

2004 年 7 月第 1 版 2004 年 7 月第 1 次印刷

印数 1—1 000 册

ISBN 7-81076-599-X

0.69 定价: 15.00 元

前 言

结构化学是研究物质的微观结构及其与性质之间相互关系的科学,是化学科学的理论基础。为了培养学生从结构的角度认识物质的性质,增加学生分析和解决化学问题的能力,作者根据普通高等院校本科化学专业结构化学教学大纲,集 20 年教学实践编写而成此书。

全书分为 8 章,即量子力学基础、原子的结构、双原子分子的结构、多原子分子的结构、配位化合物的结构、分子光谱、晶体的结构和结构化学实习与实验。前 7 章中每章包括主要内容、例题、本章要点和习题。其中主要内容系统全面,重点突出;例题配合主要内容,难易得当;本章要点归纳和综合了基本概念、基本理论、基本方程及相关结论,简明精练;习题供学生思考和练习。第 8 章包括实习(实验)目的、实习(实验)内容和讨论。全书力求通过结构化学实习或实验,使学生对物质的微观结构有更进一步的理解。

此书可作为普通高等院校和高等师范院校化学或化工专业结构化学课程的辅导教材,也可作为结构化学自学参考书。

由于编者水平有限,书中错误和疏漏在所难免,恳请有关专家和同行批评指正。

编 者

2004 年 3 月

目 录

第1章 量子力学基础	(1)
1.1 量子力学实验基础	(1)
1.1.1 波粒二象性	(1)
1.1.2 测不准原理	(2)
1.2 量子力学基本假设与薛定谔方程	(3)
1.2.1 假设Ⅰ——波函数	(3)
1.2.2 假设Ⅱ——态叠加原理	(4)
1.2.3 假设Ⅲ——薛定谔方程	(4)
1.2.4 假设Ⅳ——力学量与算符	(5)
1.3 势箱中运动的粒子	(7)
1.3.1 一维势箱模型	(7)
1.3.2 一维势箱结果讨论	(9)
1.3.3 三维势箱模型	(10)
本章要点	(12)
习 题	(12)
第2章 原子的结构	(14)
2.1 单电子原子的薛定谔方程及其解	(14)
2.1.1 单电子原子的薛定谔方程	(14)
2.1.2 变量分离法	(15)
2.1.3 单电子原子的波函数	(18)
2.1.4 量子数的物理意义	(19)
2.2 波函数和电子云的图形	(22)
2.2.1 波函数(ψ)和电子云($ \psi ^2$)的径向分布	(22)
2.2.2 波函数(ψ)和电子云($ \psi ^2$)的角度分布	(23)
2.2.3 波函数(ψ)和电子云($ \psi ^2$)的空间分布	(24)
2.3 多电子原子的结构	(27)
2.3.1 中心力场模型	(27)
2.3.2 屏蔽效应和钻穿效应	(28)
2.3.3 基态原子的电子排布	(29)
2.4 原子光谱项	(31)
2.4.1 原子光谱	(31)
2.4.2 原子光谱项	(32)
本章要点	(33)
习 题	(33)

第3章 双原子分子的结构	(35)
3.1 H_2^+ 的结构和共价键的本质	(35)
3.1.1 用线性变分法求解 H_2^+ 的薛定谔方程	(35)
3.1.2 H_2^+ 的能量和波函数	(38)
3.1.3 共价键的本质	(39)
3.2 分子轨道理论	(40)
3.2.1 分子轨道理论要点	(40)
3.2.2 LCAO-MO 的基本原则	(40)
3.2.3 分子轨道的分类	(41)
3.3 双原子分子的结构	(43)
3.3.1 同核双原子分子	(43)
3.3.2 异核双原子分子	(46)
本章要点	(49)
习 题	(49)
第4章 多原子分子的结构	(51)
4.1 多原子分子	(51)
4.1.1 杂化轨道理论要点	(51)
4.1.2 杂化轨道理论的应用	(52)
4.1.3 定域分子轨道和离域分子轨道	(53)
4.2 共轭分子的结构	(55)
4.2.1 休克尔分子轨道法	(55)
4.2.2 HMO 法处理共轭分子	(56)
4.2.3 离域 π 键形成的条件及其类型	(58)
4.3 分子的对称性	(60)
4.3.1 对称元素和对称操作	(60)
4.3.2 分子点群	(62)
4.3.3 分子点群与分子的性质	(63)
本章要点	(65)
习 题	(65)
第5章 配位化合物的结构	(67)
5.1 晶体场理论	(67)
5.1.1 晶体场 d 轨道能级的分裂	(67)
5.1.2 中心离子 d 电子的排布	(69)
5.1.3 配位场稳定化能	(69)
5.1.4 配位化合物的结构与性质	(70)
5.2 分子轨道理论	(72)
5.2.1 八面体配位化合物的分子轨道	(72)
5.2.2 $\sigma-\pi$ 配键与配位化合物的结构	(73)

本章要点	(75)
习 题	(76)
第 6 章 分子光谱	(77)
6.1 分子光谱简介	(77)
6.2 双原子分子的光谱	(78)
6.2.1 双原子分子的转动光谱	(78)
6.2.2 双原子分子的振动光谱	(79)
6.2.3 双原子分子的振动—转动光谱	(82)
6.2.4 拉曼光谱	(82)
6.3 多原子分子的光谱	(83)
6.3.1 多原子分子的振动光谱	(83)
6.3.2 多原子分子的电子光谱	(84)
本章要点	(89)
习 题	(90)
第 7 章 晶体的结构	(92)
7.1 晶体的点阵结构	(92)
7.1.1 点阵和结构基元	(92)
7.1.2 晶体的宏观对称性	(93)
7.1.3 7 个晶系和 14 种空间点阵形式	(93)
7.1.4 晶面和晶面指标	(95)
7.2 金属晶体的结构	(95)
7.2.1 密堆积原理	(96)
7.2.2 金属单质的结构和金属原子半径	(97)
7.2.3 固体的能带理论	(98)
7.3 离子晶体的结构	(101)
7.3.1 离子晶体的结构形式	(101)
7.3.2 离子半径	(102)
7.3.3 晶体的点阵能	(104)
7.4 其他晶体的结构	(105)
7.4.1 共价键型晶体	(105)
7.4.2 混合键型晶体	(106)
7.4.3 分子型晶体	(106)
7.5 晶体的 X 射线衍射	(107)
7.5.1 布拉格方程	(107)
7.5.2 粉末法 X 射线物相分析	(108)
本章要点	(109)
习 题	(110)

第 8 章 结构化学实习与实验	(112)
8.1 波函数空间分布图的描绘	(112)
8.1.1 作 $\psi-r$ 图	(112)
8.1.2 作 ψ 空间分布图	(112)
8.1.3 讨 论	(113)
8.2 H_2^+ 能量曲线的绘制	(113)
8.2.1 作 H_2^+ 的 $E-R$ 曲线	(113)
8.2.2 讨 论	(114)
8.3 HMO 法处理环丁二烯	(114)
8.3.1 求解休克尔方程和行列式	(114)
8.3.2 讨 论	(115)
8.4 分子对称性与分子点群	(115)
8.4.1 对称元素和对称操作	(115)
8.4.2 分子点群	(115)
8.4.3 制作多面体模型	(116)
8.4.4 讨 论	(116)
8.5 配位化合物的结构	(116)
8.5.1 中心离子 d 轨道能级的分裂	(116)
8.5.2 d 电子在轨道中的排布	(117)
8.5.3 讨 论	(117)
8.6 HCl 分子结构参数的测定	(117)
8.6.1 基本原理	(117)
8.6.2 仪器药品	(118)
8.6.3 实验步骤	(118)
8.6.4 数据处理	(118)
8.6.5 讨 论	(119)
8.7 点阵和晶胞	(119)
8.7.1 点阵和结构基元	(119)
8.7.2 7 个晶系和 14 种空间点阵形式	(119)
8.7.3 晶面指标	(119)
8.7.4 讨 论	(120)
8.8 典型晶体的结构	(120)
8.8.1 等径圆球的堆积	(120)
8.8.2 离子晶体的结构	(120)
8.8.3 讨 论	(120)
结构化学术语汉英对照	(121)
附 录	(125)
参考文献	(128)

第1章 量子力学基础

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。化学反应和物质的性质及变化皆取决于结构。研究物质的微观结构及其与性质之间相互关系的科学称为结构化学。由此可见,结构化学自然成为化学科学的理论基础和核心部分。现代化学的特征是:宏观研究与微观研究相结合,更多地向微观层次深入;体相研究与表面研究相结合,更多地向表面延伸;静态研究和动态研究相结合,更多地向动态研究发展;形象描述与抽象概括相结合,更多地向理论研究提升;定性讨论与定量计算相结合,更多地向定量研究过渡。在这些变化中,结构化学将起到关键性的桥梁作用。

结构化学的知识涉及科学技术、工农业生产和人民生活的各个方面。人类所使用的一切物质都是利用它们的功能,而功能源于性质,性质取决于结构。因此,有关物质结构—性质—功能关系的规律和微观结构—宏观条件—反应机理关系的理论,不仅是化学和化工学科最关心的问题,而且是生命、材料、能源、环境和信息等学科必不可少的基础知识。

量子力学是描述微观粒子运动普遍规律的科学,它与相对论一起成为20世纪物理学的两大支柱。不同的是相对论几乎由爱因斯坦一个人独立建立,而量子力学的建立却集合了两代物理学家的努力,如老一代的物理学家普朗克、爱因斯坦、玻尔、德布罗意,年轻的物理学家薛定谔、海林堡、狄拉克等。1927年海特勒、伦敦运用量子力学理论成功地解释了氢分子的成因,标志着量子化学新学科的诞生。从此物质结构乃至整个化学学科有了可靠而坚实的理论基础,化学由经验科学向理论科学过渡。

1.1 量子力学实验基础

1.1.1 波粒二象性

量子力学的实验基础是实物粒子的波粒二象性。人们首次发现光的波粒二象性,随后又发现了实物粒子具有波粒二象性。

凡是在与光传播有关的过程中,光表现为波动性;凡是在光与物质有相互作用的过程中,光表现为粒子性,即光具有波粒二象性。这种双重属性,不是在同一种现象中呈现出来的,有些现象中光以波动性出现,另一些现象中光又以粒子性出现。

光的波粒二象性,深刻地反映在爱因斯坦(Einstein)光的能量与动量关系中

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.2)$$

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

在式(1.1)与式(1.2)中,等号左边的能量 E 和动量 p 体现了光的粒子性质,等式右

边的频率 ν 和波长 λ 体现了光的波动性质,两者通过普朗克常数联系起来。普朗克常数是微观领域中非常重要的常数。

具有静止质量($m_0 \neq 0$)的微观粒子称为实物粒子,如电子、中子、质子和原子等,一向被认为是典型的粒子。在爱因斯坦关于光的波粒二象性理论的启发下,法国的德布罗意(de Bröglie)于1924年提出实物粒子也具有波粒二象性的大胆假设。

德布罗意指出,任何运动着的物体都应具有波动性,这种波被称为德布罗意波。对于质量为 m 、运动速度为 v 的物体,与波长 λ 的关系表述为

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.3)$$

式中动量 $p = mv$,通常 $v \ll c$ (c 为光速)。式(1.3)就是著名的德布罗意关系式。显然式(1.3)等号左边的动量 p 体现了微粒的粒子性质,等式右边的波长 λ 体现了微粒的波动性质,两者通过普朗克常数 h 联系起来。

1927年,美国的戴维逊(Davisson)和革末(Germer)将在电场中加速到一定速度的电子束投射到镍单晶体,观察到完全类似X射线被晶体衍射的图像。随后英国的汤姆逊(Thomson)将具有一定速度的电子束投射到金属箔片(多晶体),在照相底片上得到的衍射图形是一系列明暗交替的同心环。

此衍射实验结果与德布罗意关系式计算的结果相吻合,从而证明电子也有波动性。后来发现,中子、质子、原子和分子都有衍射现象,都具有波动性,即波粒二象性成为微观世界的基本特征。

1.1.2 测不准原理

经典粒子有确定的运动轨迹,在某一瞬间,可同时精确测量其坐标和速度。微观粒子有波动性,没有固定的运动轨迹,其运动轨迹的不确定性和不确定量可由测不准原理说明。1927年德国的海森堡(Heisenberg)提出:微观粒子的坐标和动量不能同时准确测定,其不确定量的乘积不小于 h ,即为著名的测不准原理。

$$\Delta x \Delta p_x \geq h, \quad \Delta y \Delta p_y \geq h, \quad \dots \quad (1.4)$$

$\Delta x, \Delta y$ 为坐标的不确定量, $\Delta p_x, \Delta p_y$ 分别为动量在 x, y 方向上分量的不确定量。若使坐标完全被确定($\Delta x \rightarrow 0$),则动量完全不能确定($\Delta p_x \rightarrow \infty$);反之亦然。不确定性成为微观世界的又一基本特征。

例 1.1 计算下述粒子的波长。(a) 具有 1.0×10^5 eV 能量的光子的波长;(b) 动能为 0.10 eV 的中子;(c) 质量为 0.10 kg、速度为 $1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的石子;(d) 以 $1.0 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度运动的电子。

$$\begin{aligned} \text{解: (a) } \lambda &= \frac{hc}{E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{1.0 \times 10^5 \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}} \\ &= 12.4 \times 10^{-12} \text{ m} \end{aligned}$$

$$(b) \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mT}}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{\sqrt{2 \times 1.675 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 0.10 \text{ eV} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}\cdot(\text{eV})^{-1}}}$$

$$= 9.04 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$(c) \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{0.10 \text{ kg} \times 1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 6.63 \times 10^{-33} \text{ m}$$

$$(d) \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{9.110 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.0 \times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 7.30 \times 10^{-10} \text{ m}$$

例 1.2 子弹(质量为 0.01 kg , 速度为 $1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)、尘埃(质量为 10^{-9} kg , 速度为 $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)、原子中的电子(速度为 $1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)等, 速度的不确定度均为速度的 10% , 判断在确定这些质点位置时, 测不准关系是否有实际意义?

解: 诸粒子坐标的不确定度分别为

$$\text{子弹: } \Delta x = \frac{h}{m \cdot \Delta v} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{0.01 \text{ kg} \times 1000 \times 10\% \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 6.63 \times 10^{-34} \text{ m}$$

$$\text{尘埃: } \Delta x = \frac{h}{m \cdot \Delta v} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{10^{-9} \text{ kg} \times 10 \times 10\% \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 6.63 \times 10^{-25} \text{ m}$$

$$\text{电子: } \Delta x = \frac{h}{m \cdot \Delta v} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^3 \times 10\% \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 7.27 \times 10^{-6} \text{ m}$$

由计算结果可见, 前二者的坐标不确定度与它们各自的大小相比可以忽略。测不准关系对所讨论的问题实际上不起作用。

而原子中的电子的情况却截然不同。由测不准关系所决定的坐标不确定度远远大于原子本身的大小, 即电子在运动中的波动效应不能忽略, 测不准关系对讨论的问题有实际意义。

1.2 量子力学基本假设与薛定谔方程

量子力学是与经典力学截然不同的崭新科学, 它的基本原理和公式, 都不能从经典力学导出, 都是以假设的形式提出来的。这些假设以及由它们导出的推论与公式, 都经过大量实践的检验, 证明是正确的。它们构成量子力学的基本体系。通过对基本假设的讨论, 可以理解量子力学的基本原理和方法。

1.2.1 假设 I ——波函数

任何微观体系的运动状态都可以用波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 来描述。在时刻 t 、位置 $\tau(x, y, z)$ 附近的体积元 $d\tau$ 内发现粒子的几率为

$$dP = |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau = \Psi(\tau, t) \Psi^*(\tau, t) d\tau \quad (1.5)$$

几率密度为

$$\rho = \frac{dP}{d\tau} = |\Psi(\tau, t)|^2 = \Psi(\tau, t) \Psi^*(\tau, t) \quad (1.6)$$

波函数 $\Psi(\tau, t)$ 是全面描述微观体系运动状态的数学形式, 又称为状态函数, 它决定体系的状态。波函数隐含着被描述体系一切可能的信息, 通过公式(1.6)即可看到 Ψ 性质的一个侧面。

不含时间的波函数 $\psi(x, y, z)$ 所描述的状态是能量有一定值的稳定状态, 粒子在某点 $\tau(x, y, z)$ 出现的几率 $|\psi(\tau)|^2$ 不随时间而变化。本课程主要讨论这种不含时间的波函数, 也称为定态波函数。

由于波函数描述的波是几率波, $|\psi(\tau)|^2$ 具有几率的意义, 故波函数 ψ 必须满足连续、单直、有限和平方可积的条件:

(1) 波函数必须是连续函数, 其一级微商也是连续函数, 则二级微商才能存在而有意义, 薛定谔方程才能成立。

(2) 波函数必须是单值的, 因为几率 $|\psi|^2$ 是单值的, 所以空间某点的 ψ 只能有惟一定值。这也是波函数作为状态函数的一种特征。既然 $|\psi|^2$ 有一确定值, 就应该是有限的, 而不能是无穷大。

(3) 波函数必须是平方可积的。由于 $|\psi|^2 d\tau$ 表示粒子出现在体积元 $d\tau$ 内的几率, 则 $|\psi|^2$ 在全部空间的积分描述了粒子在整个空间出现的几率, 它等于各部分几率的总和, 应该等于 1, 即

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (1.7)$$

所以, ψ 必须是平方可积的。满足该式的 ψ 称为归一化的波函数。

上述条件称为波函数的标准化条件, 满足上述条件的波函数, 才是有明确物理意义的合格波函数, 或称为品优波函数。

1.2.2 假设 II——态叠加原理

波不同于粒子的重要特征是服从态叠加原理。一个微观系统可能有多种微观状态。设波函数 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i$ 是描述微观系统各种可能状态的波函数, 则它们线性组合所得到的波函数

$$\psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 + \dots + C_i \psi_i = \sum_{i=1}^n C_i \psi_i \quad (1.8)$$

也一定是描述系统一个可能的状态, 称为态叠加原理。式中 $C_1, C_2, \dots, C_i$ 为线性组合系数, 其数值的大小反映了 ψ_i 对 ψ 的贡献, C_i 大者, 相应 ψ_i 的贡献也大。原子中的杂化轨道就是一种态叠加现象。

1.2.3 假设 III——薛定谔方程

通过前面的讨论可知, 微观粒子的基本特征是: 物理量的变化是量子化的, 微观粒子具有波粒二象性, 其粒子服从测不准关系, 其波是服从统计规律的几率波。根据这些特征, 便可建立微观粒子所满足的普通规律。

由于微观粒子的能量、波长、角动量等物理量的变化都是分立的、量子化的, 所以微观粒子在稳定势场中运动都具有驻波的特征。薛定谔(Schrödinger)的重大贡献是把德布罗

意关系和驻波思想改写成更实用、更普遍的形式——薛定谔方程。

三维空间薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (1.9)$$

(1.9)式就是著名的定态薛定谔方程,它描述了微观粒子向任意方向作三维运动时的状态,是量子力学的基本方程。其物理意义为:方程描述了质量为 m 的微观粒子在稳定势能 V 约束下的运动状态。方程每一个合理解 ψ 是一个不含时间的波函数,它描述一种稳定的运动状态(定态),与每一个 ψ 相对应的常数 E 就是粒子处于该定态时的总能量。 $|\psi|^2$ 是几率密度,且不随时间而变化,微观粒子在微小体积单元 $d\tau$ 内出现的几率为 $|\psi|^2 d\tau$ 。

1.2.4 假设Ⅳ——力学量与算符

对波函数进行某种运算求得微观系统力学量的符号称为算符,运算过程又称为作用。在量子力学中,波函数是描述微观状态的数学形式,算符是表达力学量的数学工具。

在量子力学中,坐标和动量的算符是基本算符,算符用“-”表示。

坐标和时间的算符是其自身

$$\hat{x} = x, \quad \hat{y} = y, \quad \hat{z} = z, \quad \hat{t} = t \quad (1.10)$$

动量算符

$$\hat{p}_x = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \quad (1.11)$$

动能算符

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \quad (1.12)$$

式中 $\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$, 称为拉普拉斯(Laplace)算符, ∇^2 读作 del 平方。

势能算符

$$\hat{V} = V(x, y, z) \quad (1.13)$$

能量算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(x, y, z) \quad (1.14)$$

能量算符 $\hat{H}$ 称为哈密顿(Hamilton)算符。

若算符 $\hat{A}$ 满足下列条件,则称 $\hat{A}$ 是线性算符

$$\hat{A}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{A}\psi_1 + \hat{A}\psi_2 \quad (1.15)$$

若算符 $\hat{A}$ 满足下列条件

$$\int \psi_1^* \hat{A}\psi_1 d\tau = \int \psi_1 (\hat{A}\psi_1)^* d\tau \quad (1.16)$$

则算符 $\hat{A}$ 称为厄米(Hermite)算符或自轭算符。式中 * 号表示复数共轭形式。在量子力学中,任何一个可观测的力学量都对应一个线性厄米算符。单个粒子的哈密顿算符 $\hat{H}$ 便是线性厄米算符。

微观体系的每一个可观测的力学量 A 都对应一个线性厄米算符 $\hat{A}$ 。若算符 $\hat{A}$ 作用于波函数 ψ 等于常数 a 乘以原函数 ψ , 即

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad (1.17)$$

则对于 ψ 所描述的状态是一稳定状态, 称为本征态, 力学量 A 有确定值 a , 常数 a 称为力学量算符 $\hat{A}$ 的本征值, ψ 称为 $\hat{A}$ 的本征函数, 式(1.17)称为 $\hat{A}$ 的本征方程, 这就是量子力学基本假设 IV。厄米算符的本征值一定为实数, 因为力学量的测量值是实数, 本征值和力学量的观测值相对应, 而线性关系是态叠加原理的要求。

薛定谔方程(1.9)式可写为

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.18)$$

式(1.18)是薛定谔方程的算符表达式, 是算符 $\hat{H}$ 的本征方程。 ψ 是 $\hat{H}$ 的本征函数, 常数 E 是 $\hat{H}$ 的本征值, ψ 所描述的状态是本征态, 又称为定态。

将力学量的算符作用于波函数, 即可获得相应的力学量。当该力学量算符作用于波函数、满足本征方程 $\hat{A}\psi = a\psi$ 时, 则本征值 a 就是此状态下该力学量的数值。即对处于此微观状态的力学量 A 进行测定时, 所得测量值必定是 A 的一个本征值, 从而把量子力学的计算值与实验测量值联系起来。

薛定谔方程是量子力学中的一个基本方程。将某体系实际的势能算符 $\hat{V}$ 写进方程, 通过数学方法解此微分方程, 根据边界条件和品优波函数的要求, 即可求得描述体系的各个状态的波函数 ψ_i 及该状态的能量本征值 E_i 。

解一个薛定谔方程所得的 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ 本征函数, 形成一个正交、归一的函数组。

归一是指

$$\int \psi_i^* \psi_i d\tau = 1 \quad (1.19)$$

正交是指

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (i \neq j) \quad (1.20)$$

例 1.3 下列函数哪几个是算符 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数? 若是, 求出本征值。

$$e^x, x^3, \sin x + \cos x$$

解: $\frac{d^2}{dx^2}e^x = e^x$

e^x 是 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数, 本征值为 1

$$\frac{d^2}{dx^2}x^3 = 6x \neq cx^3$$

x^3 不是 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数

$$\frac{d^2}{dx^2}(\sin x + \cos x) = -(\sin x + \cos x)$$

$\sin x + \cos x$ 是 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数, 本征值为 -1

例 1.4 下列哪些算符为线性算符? 予以证明。

$$x^2, d/dx, d^2/dx^2, \sin, \sqrt{\quad}, \log$$

解: 假设 u 和 v 均为 x 的函数, 则

$$x^2(u+v) = x^2u + x^2v$$

$$\frac{d}{dx}(u+v) = \frac{d}{dx}u + \frac{d}{dx}v$$

$$\frac{d^2}{dx^2}(u+v) = \frac{d^2}{dx^2}u + \frac{d^2}{dx^2}v$$

$$\therefore x^2, \frac{d}{dx}, \frac{d^2}{dx^2} \text{ 是线性算符}$$

$$\sin(u+v) \neq \sin u + \sin v$$

$$\sqrt{u+v} \neq \sqrt{u} + \sqrt{v}$$

$$\log(u+v) \neq \log u + \log v$$

$$\therefore \sin, \sqrt{\quad}, \log \text{ 不是线性算符}$$

1.3 势箱中运动的粒子

原子、分子和金属中运动的电子都有一个共同的特征, 即粒子的运动都是被约束在一个很小的空间范围内而产生明显的量子化效应。为了研究它们所遵循的共同规律, 将金属中的电子或密封容器中的理想气体分子抽象为势箱中运动的粒子而进行研究, 即为势箱模型。

量子力学处理微观体系的一般步骤:

- (1) 写出体现体系特点的势能函数, 进一步写出 $\hat{H}$ 算符和定态薛定谔方程。
- (2) 解定态薛定谔方程, 根据边界条件求得 E 和 ψ 。
- (3) 绘制 ψ 和 $|\psi|^2$ 等图形, 并讨论其分布特点。
- (4) 联系实际问题, 对所得结果加以应用。

下面通过一个重要而简单的例子——一维势箱中运动的粒子, 说明如何运用量子力学的原理、方法和步骤来处理微观体系的运动状态及有关的物理量。

1.3.1 一维势箱模型

一维势箱中的粒子是指一个质量为 m 的粒子, 在长度为 l 的一维方向上运动。粒子的位能(势能)在势箱中为零, 在势箱壁或势箱外的任何位置则为无穷大, 即

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

如图 1.1 所示。

一维势箱粒子的薛定谔方程为

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E\psi \quad (1.21)$$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m E}{h^2} \psi = 0 \quad (1.22)$$

这是二阶齐次方程,其通解为

$$\psi = C \cos\left(\frac{8\pi^2 m E}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} x + D \sin\left(\frac{8\pi^2 m E}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} x \quad (1.23)$$

根据品优函数的连续性和单值条件,当 $x=0$ 时, ψ 应为 0, 即 $\psi(0) = C \cos(0) + D \sin(0) = 0$ 。由此推出, $C=0$ 。

当 $x=l$ 时

$$\psi(l) = D \sin\left(\frac{8\pi^2 m E}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} l = 0 \quad (1.24)$$

由于 D 不能为 0 (若 D 也为 0, 则箱内 ψ 处处为 0), 因而必须是

$$\sin\left(\frac{8\pi^2 m E}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} l = 0 \quad (1.25)$$

$$\text{即} \quad \left(\frac{8\pi^2 m E}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} l = n\pi \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.26)$$

n 不能为 0, 因为 $n=0$ 也会使箱中 ψ 值处处为 0, 失去意义。由 (1.26) 式可得

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad (1.27)$$

只有按 (1.27) 式取值的 E 才能使 ψ 成为连续的品优函数。因此, 将粒子束缚在 $0 \sim l$ 之间的条件是: 在 $x=0$ 和 $x=l$ 这两点上波函数 ψ 必须等于零, 边界条件使能量量子化。

将 (1.27) 式及 $C=0$ 代入 (1.23) 式, 得

$$\psi(x) = D \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$$

式中 D 的数值可由归一化条件 $\int_0^l |\psi|^2 d\tau = 1$ 求出。根据积分公式

$$\int \sin^2 x dx = \frac{1}{2} x - \frac{1}{4} \sin 2x \quad (1.29)$$

可以得到

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

$$D = \sqrt{\frac{2}{l}}$$

所以箱中波函数为

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (1.30)$$

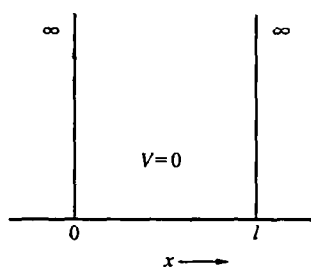


图 1.1 一维势箱中粒子的势能

1.3.2 一维势箱结果讨论

图 1.2 示出一维势箱中粒子的能级 E 、波函数 ψ 及几率密度 $\psi^* \psi$ 。下面我们根据式 (1.27) 和式 (1.30), 讨论由量子力学处理一维势箱中粒子所得的结果及一些基本概念。

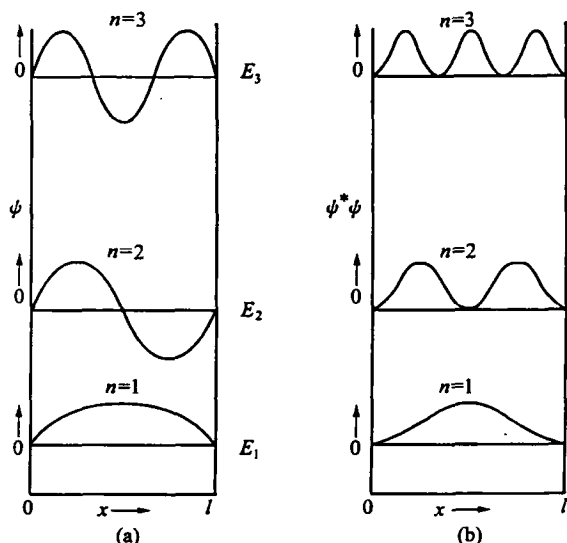


图 1.2 一维势箱中粒子的能级 E 、波函数 ψ 及几率密度 $\psi^* \psi$

(a) ψ ; (b) $\psi^* \psi$

- (1) 粒子可以存在多种运动状态, 它们可由 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 等描述。
- (2) 粒子的能量只能按式 (1.27) 取分立的数值 $E_1, E_2, \dots, E_n$ 等, 说明能量是量子化的。

(3) 箱中粒子能量的最小值大于零, 最小的能量 $E_1 = \frac{h^2}{8ml^2}$ 叫做零点能。零点能的存在是不确定关系的必然结果。能量最低的状态为基态, 基态的能量即为零点能。

(4) 粒子在箱中没有经典的运动轨道, 只有几率分布。描述粒子在箱中运动状态及几率密度的函数的分布像波, 并服从波动方程。

(5) 在箱中的粒子由于呈现波动性, ψ 可以为正值, 可以为负值, 也可以为零。 $\psi = 0$ 的点称为节点, 其数目为 $n - 1$ 。基态没有节点, 每当量子数 n 增加 1 时, 节点数目也增加 1。节点多, 能量高。

(6) 由不同能量 E_n 和 E_m 表征的波函数 ψ_n 和 ψ_m 满足正交归一性

$$\int \psi_m^* \psi_n dx = \delta_{mn} \quad \begin{cases} 1 & (\text{当 } m = n \text{ 时}) \\ 0 & (\text{当 } m \neq n \text{ 时}) \end{cases} \quad (1.31)$$

综上所述, 由量子力学处理箱中粒子可获得有关受一定势能场束缚的粒子的共同特性: 粒子的运动状态可由 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ 来描述, 能量是量子化的, 存在零点能, 没有经典的运动轨道, 只有几率密度分布。这些微观粒子的共同特性称为“量子效应”。