

977518

064

370213

3



普通高等教育地质矿产类规划教材

物 理 化 学

第三册 (第三版)

阎赓舜 陈淑桂 编

地 质 出 版 社

普通高等教育地质矿产类规划教材

物 理 化 学

第 三 册

(第 三 版)

阎贻舜 陈淑桂 编

地 质 出 版 社

(京)新登字 085 号

内 容 简 介

本书是在 1985 年版《物理化学》的基础上,根据地质部化学课程研究委员会于 1989 年颁布的工业分析专业“物理化学课程基本要求实施细则”进行修订的。修订版分第一、二、三册出版。第一册有热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、相平衡、化学平衡、统计热力学等六章;第二册有界面现象、电解质溶液、原电池与电极过程、化学动力学、催化作用的基本原理、胶体化学等六章;第三册有量子力学基础、原子结构和原子光谱、共价键理论(一)——价键理论、共价键理论(二)——分子轨道理论、分子的对称性、配位场理论、晶体结构、分子光谱和磁共振谱等八章。

本书的主要特点是在校全面地介绍物理化学的基本原理时,特别注意体现它的专业针对性,因而它既可以作为高等工业院校工业分析专业(本科)的教材,又可为从事工业分析科研和实际工作的科技人员提供一本有用的参考书,并可供其它院校有关专业师生参考。

普通高等教育地质矿产类规划教材

物 理 化 学

第 三 册

(第三版)

地质矿产部教材编辑室编辑

阎贻舜 陈淑桂 编

责任编辑:杨 芳 周继荣

地质出版社出版

(北京和平里)

北京地质印刷厂印刷

(北京海淀区学院路 29 号)

新华书店总店科技发行所发行

开本: 787×1092 1/16 印张: 16 字数: 380000
1994 年 3 月北京第一版·1994 年 3 月北京第一次印刷

印数: 1—1400 册 定价: 7.40 元

ISBN 7-116-01498-5/P·1216

目 录

第十三章 量子力学基础	1
§ 13—1 波粒二象性	1
一、从经典力学到量子力学	1
二、光的波粒二象性	2
三、实物粒子的波粒二象性	2
四、测不准关系	4
§ 13—2 薛定谔方程	6
一、波函数	6
二、薛定谔方程的建立	8
三、定态薛定谔方程	9
四、在方势箱中运动的粒子	11
§ 13—3 算符	15
一、算符的概念和运算法则	15
二、算符的本征方程、本征函数和本征值	17
三、算符与力学量	18
四、力学量算符及其本征值、本征函数的性质	21
五、不同力学量同时有确定值的条件	24
思考题	26
习 题	27
第十四章 原子结构和原子光谱	29
§ 14—1 单电子原子结构	29
一、氢原子和类氢离子的薛定谔方程及其解	29
二、角动量	36
三、原子轨道和电子云的图像	39
§ 14—2 多电子原子结构	49
一、多电子原子的薛定谔方程	49
二、电子自旋和保里原理	54
三、核外电子的排布	58
§ 14—3 原子的状态和光谱项	59
一、自由原子的状态	59
二、原子的光谱项	62
三、碱金属的原子光谱	65
思考题	67
习 题	68
第十五章 共价键理论(一)——价键理论	70
§ 15—1 氢分子	70

§ 15—2 价键理论要点	77
§ 15—3 价电子对互斥理论	81
§ 15—4 杂化轨道理论	85
一、杂化轨道理论的实验基础	85
二、杂化轨道理论	85
三、杂化轨道的应用	87
思考题	92
习 题	92
第十六章 共价键理论(二)——分子轨道理论	94
§ 16—1 氢分子的单电子薛定谔方程及其解	94
§ 16—2 分子轨道理论	99
§ 16—3 双原子分子	104
§ 16—4 休克尔分子轨道法和共轭分子的结构	111
§ 16—5 电荷密度、键级、自由价和分子图	120
一、电荷密度	120
二、键级	121
三、自由价	122
四、分子图	123
§ 16—6 分子轨道对称守恒原理	124
一、前线轨道理论	125
二、能量相关理论	127
思考题	129
习 题	130
第十七章 分子的对称性	133
§ 17—1 对称元素和对称操作	133
§ 17—2 分子点群	136
§ 17—3 分子的对称性和分子的物理性质	142
一、分子的旋光性	142
二、分子的偶极矩	144
思考题	145
习 题	145
第十八章 配位场理论	147
§ 18—1 配合物的价键理论	147
一、电价配合物	147
二、共价配合物	147
三、配合物的几何构型	148
§ 18—2 配合物的晶体场理论	150
一、在不同配位体场中, 中心离子 d 轨道的能级分裂	150
二、影响分裂能大小的因素	154
三、晶体场稳定化能 (CFSE)	155

四、晶体场理论在配位化学中的应用	158
§ 18—3 配合物的分子轨道理论	165
一、八面体配合物的分子轨道	165
二、正四面体配合物的分子轨道	170
§ 18—4 σ - π 配键配合物	171
一、 σ - π 配键的形成及羰基配合物	171
二、不饱和烃配合物—— π 配合物的结构	173
三、氮分子配合物的结构	174
思考题	175
习 题	176
第十九章 晶体结构	178
§ 19—1 晶体的点阵结构理论	178
一、晶体的点阵理论	178
二、晶胞和晶面	180
§ 19—2 晶体的对称性	181
一、晶体的宏观对称性及类型	181
二、晶体的微观对称性及类型	182
§ 19—3 晶体的X射线结构分析	185
一、X射线在晶体中的衍射机理	185
二、劳埃方程及布拉格方程	185
三、X射线的衍射强度	187
四、粉末法及其应用	189
§ 19—4 离子键和离子晶体	194
一、离子键的静电理论	194
二、离子晶体的晶格能	195
三、离子半径	197
四、离子晶体结构的几何规律	201
五、离子极化对键型和结构类型的影响	205
§ 19—5 共价键晶体与分子型晶体	207
一、共价键晶体	207
二、分子型晶体	209
思考题	210
习 题	210
第二十章 分子光谱和磁共振谱	212
§ 20—1 分子光谱简介	212
§ 20—2 双原子分子的转动光谱	216
一、刚性转子模型及其转动能级	216
二、转动光谱	217
§ 20—3 双原子分子的振动光谱	219
一、谐振子模型及其振动能级	219
二、振动光谱	222

三、非谐振子模型	223
四、谱带的精细结构	225
§ 20—4 多原子分子的振动光谱	228
一、简正振动	228
二、选律和多原子分子的振动光谱	228
三、特征频率	230
四、影响特征频率变化的因素	231
§ 20—5 电子光谱	233
一、双原子分子的电子能级及选律	233
二、多原子分子的紫外可见光谱	235
§ 20—6 核磁共振	236
一、核的磁矩	236
二、核磁能级和核磁共振	237
三、化学位移	239
四、影响化学位移的主要因素	241
五、自旋偶合和自旋分裂	242
§ 20—7 顺磁共振	244
思考题	245
习 题	246
附录 I	248
附录 II	249
参考文献	250

第十三章 量子力学基础

§ 13—1 波粒二象性

一、从经典力学到量子力学

科学理论建筑在实验的基础之上，它的正确性由它所推导出的结论和客观的实验事实相一致而得到验证。实验验证的范围有一定的限度，因此科学理论也有它适用的范围。以牛顿三大定律为中心内容的经典力学是从我们日常生活中易于见到的、速度远小于光速的宏观物理现象中总结出来的，因此，它的适用范围也只能是宏观物理现象，也就是质量比一般分子或原子大得多而速度比光速小得多的物体的机械运动。对于速度接近光速而质量却很小的物体如分子、原子、电子等微观粒子的运动，经典力学就不适用了，这就要求我们寻找新的规律。

研究速度接近光速的运动规律的科学称为相对论力学。从相对论力学可以得到两个主要结论。其一是，物体的质量 m 和它的运动速度 v 有关，即速度愈大，质量也愈大，两者之间存在如下关系

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (13-1-1)$$

式中 c 是光速，等于 $3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。 m_0 是物体在速度等于零时的质量，称为“静质量”。实践证明(13—1—1)式是正确的。从(13—1—1)式可以看出，当 $v \ll c$ 时，也就是在速度远小于光速的情况下，质量 m 就等于静质量 m_0 ，此时相对论力学还原为经典力学，这说明了相对论力学比经典力学的适用范围更广泛，它包括了经典力学，也就是说，经典力学是相对论力学在 $v \ll c$ 时的极限情况。从(13—1—1)式还可以看出，光速是极限速度，任何物体的速度都不可能达到光速，这是因为物体质量 m 的大小表明物体抵抗速度改变的能力大小。随着速度的增大，物体的质量也将增大，抵抗速度改变的能力便增强；当速度趋近于光速时，质量也就趋近于无穷大，欲再增加它的速度就是不可能的了。

对于具有一定质量的物体，动能将随着速度的增加而增加，这就是说：能，至少是动能，也和质量一样，起着抵抗速度改变的作用。既然两者都具有抵抗速度改变的能力，因此它们在数量间就应有一定的联系，相对论力学提出的第二个结论就是质能联系定律，即

$$E = mc^2 \quad (13-1-2)$$

式中 c 是光速。

研究微观粒子运动规律的科学称为量子力学。微观粒子运动规律有着两个基本特征：其一是量子化，也就是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改变；其二是波粒二象性，就是说微观粒子既有微粒性，又有波动性，这也就是微观粒子运动规律的统计性。这是经典力学最难解释的现象，而量子力学则充分反映了微观粒子运

动的这两个特性,也就是说,直到量子力学建立,波、粒二象性问题才得到满意的解释。

二、光的波粒二象性

按照爱因斯坦(Einstein)的光子学说,一定频率的光的能量是不连续的,而是量子化的。每一种频率的光都有一最小单位,称为光量子,或光子,其能量可记为 E 。光的能量只能是 E 的整数倍, E 与光的频率成正比,即

$$E = h\nu \quad (13-1-3)$$

根据质能联系定律(13-1-2)式,有能量的粒子必有质量。光子的质量 m 为

$$m = E/c^2 = h\nu/c^2 \quad (13-1-4)$$

可见,不同频率 ν 的光子,其质量是不同的。又从(13-1-1)式可见,对于光子来说, $v = c$,所以 m_0 必为零,即光子虽有质量,却没有静质量。

光子既有质量,就必有动量 p ,并由(13-1-4)式得

$$p = mc = h\nu/c = h\nu/\lambda = h/\lambda \quad (13-1-5)$$

在(13-1-3)和(13-1-5)二式中,等号的左边是描述微粒的物理量,即光子的能量 E 和动量 p ,等号的右边是描述波动的物理量,即光波的波长 λ 和频率 ν 。这就说明了微粒性和波动性是光的性质的两个侧面,两者间的关系通过普朗克常数 h 定量地联系起来。显然,这种联系不是偶然的。为了说明这种联系,我们进一步讨论表征微粒性的物理量——光子密度 ρ 和表征波动性的物理量——电场强度或磁场强度之间的关系。我们从体能密度来考虑这个问题,所谓体能密度 U 即空间某点单位体积中的能量。从微粒的观点来看,光子密度 ρ 就是单位体积内光子的数目,而辐射的体能密度 U 应等于光子密度 ρ 乘以每一光子的能量,即

$$U = \rho E = \rho h\nu \quad (13-1-6)$$

从波动的观点来看,按照光的电磁波理论得知,在真空中电场的体能密度为 $E^2/8\pi$,磁场的体能密度为 $H^2/8\pi$ 。 E 和 H 分别表示电场和磁场的振幅,由于 E 等于 H ,所以可用 Ψ 来表示 E 或 H 。这样,电磁场的体能密度则为

$$U = \frac{E^2}{8\pi} + \frac{H^2}{8\pi} = \frac{\Psi^2}{4\pi} \quad (13-1-7)$$

(13-1-6)式和(13-1-7)式作对比,也就是把两者统一起来,就可看到光子密度 ρ 与电磁场强度的振幅 Ψ 的平方成正比,即

$$\rho \propto \Psi^2 \quad \text{或} \quad \rho = k\Psi^2 \quad (13-1-8)$$

式中 k 是比例常数。从(13-1-8)式显然可以看出光的微粒性和波动性二者间的关系,也就是光具有波粒二象性。

三、实物粒子的波粒二象性

所谓实物粒子是指象电子、中子、质子等静质量不等于零的粒子。

波动性和微粒性二者的矛盾统一,首先在光的本性的研究上被确定下来。在光的二象性的启发下,1924年法国物理学家德布罗意(L. de Broglie)提出了大胆的假设。他指出,二象性并不特殊地只是一个光学现象,而是具有普遍的意义。他说:“整个世纪以来,在光学上,比起波动的研究方法来,是否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?”

从这种思想出发,德布罗意提出了实物粒子也具有波动性,并且认为联系光的波粒二

象性的两式

$$E = h\nu$$

$$p = h/\lambda$$

同样也适用于电子等实物粒子。他假定一束能量为 E ，动量为 p 的电子，与一个波长为 $\lambda = h/p$ ，频率为 $\nu = E/h$ 的波 Ψ 相当。

对于实物粒子来说，动量应为

$$p = mv$$

m 为实物粒子的质量， v 是其运动速度。因此，(13—1—5) 式可改写为

$$\lambda = h/p = h/(mv) \quad (13-1-9)$$

(13—1—9) 式称为德布罗意关系式。由此式求得的波长称为质量为 m 、速度为 v 的实物粒子的德布罗意波长。德布罗意关系式表明，对于实物粒子来说，在微粒性中渗透着波动性。

德布罗意的假设是否正确，究竟有无实际意义，关键在于能否得到实验的证实。1927 年德布罗意的假设分别被戴维逊 (Davisson)、革末 (Germer) 的电子束在镍单晶上的反射以及汤姆逊 (Thomson) 的电子衍射实验所证实。

汤姆逊的电子衍射实验示意图如图 13—1—1 所示。电子射线从发生器 A 以一定速度射出穿过晶体粉末射到屏 C 上，如同光的衍射一样，在屏上也出现了一系列明暗交替的环纹。这充分说明了电子具有波动性。进一步的研究表明，衍射环纹的分布规律取决于电子的动量，这就象光的衍射环纹的分布规律取决于波长一样。因此，具有某一动量的电子的衍射行为与具有某一波长的光的衍射行为相一致，故可用这一波长来描述电子的衍射行为。由某一个衍射环纹的半径 r 和屏 C 与晶体粉末间的距离 d 可计算出衍射角 θ ，然后再根据布拉格 (Bragg) 公式

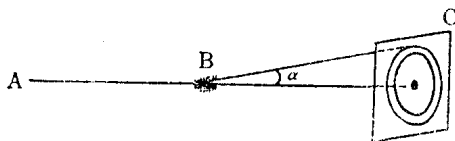


图 13—1—1 电子衍射示意图

$$2d \sin \frac{\theta}{2} = n\lambda$$

即可计算出电子衍射的波长 λ 。式中 $n=1, 2, \dots$ ，分别表示各同心圆。这样通过电子衍射计算出的波长和从德布罗意关系式计算出的波长完全一致。这就从实验上证实了电子具有波动性，而且德布罗意关系式是正确的，也表明了动量为 p 的自由电子的衍射行为与波长为 h/p 的平面波的衍射行为相同。因此可以说动量为 p 的自由电子的波长等于 h/p 。

我们知道，频率为 ν 、波长为 λ 、沿着 x 方向传播的平面波可用下式表示

$$\Psi = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (13-1-10)$$

既然动量为 p 的自由电子的衍射行为与波长为 h/p 的光的衍射行为相一致，故可将 $\lambda = h/p$ ， $\nu = E/h$ 代入 (13—1—10) 式，得

$$\Psi = A \cos \frac{2\pi}{h} (xp - Et) \quad (13-1-11)$$

上式也可写成复数的形式而只取其实数部分, 即

$$\Psi = A \cdot \exp\left[\frac{2\pi i}{h}(xp - Et)\right] \quad (13-1-12)$$

用复数形式表示的波函数, 运算起来比三角函数简便。

(13-1-11) 或 (13-1-12) 式是描述自由电子行为的函数表示式, 称之为德布罗意波。

进一步的实验表明, 不但电子射线, 而且质子射线、 α 射线、中子射线、原子射线和分子射线等都有衍射现象。也就是说, 这些微观粒子都具有波动性, 而且在其波长与动量之间都存在着德布罗意关系。因此, 它们的运动状态都可用由 (13-1-11) 或 (13-1-12) 式所表示的德布罗意波来描述。

四、测不准关系

在经典力学中, 任何运动的宏观粒子, 在每一个时间 t , 它的坐标 x 和动量 $p = mv$ 都同时具有确定值。因此, 如果知道了某一时间质点的运动状态, 就可预知其在另一时间的状态。例如, 我们知道, 经典力学中粒子的一维运动服从牛顿第二定律

$$F = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (13-1-13)$$

式中 F 为作用于质量为 m 的粒子的力。这是一个二阶微分方程, 它的通解包含两个待定的常数 C_1 和 C_2 。因此其坐标 x 可以写成如下的函数形式

$$x = f(t, C_1, C_2) \quad (13-1-14)$$

如果我们知道了粒子在时间 t_0 的坐标 x_0 和它在这一时间所具有的速度 v_0 (亦即知道其动量 $p_0 = mv_0$), 则可得到包含两个未知数 C_1 和 C_2 的联立方程

$$x_0 = f(t_0, C_1, C_2)$$

$$v_0 = \frac{d}{dt} f(t, C_1, C_2) \Big|_{t=t_0}$$

解此联立方程, 可求得 C_1 和 C_2 的值, 将 C_1 和 C_2 的值代入 (13-1-14) 式中, 便得到了坐标和时间的关系式

$$x = f(t)$$

这样, 我们就可推算出粒子运动的轨迹和未来状态的各种力学量如动量、能量等。

对于微观粒子, 因为具有波粒二象性, 使得其坐标和动量 (或速度) 的相应分量不能同时有确定值, 所以我们不能再用“轨道”的概念来描述其运动的状态。这可以通过考察电子

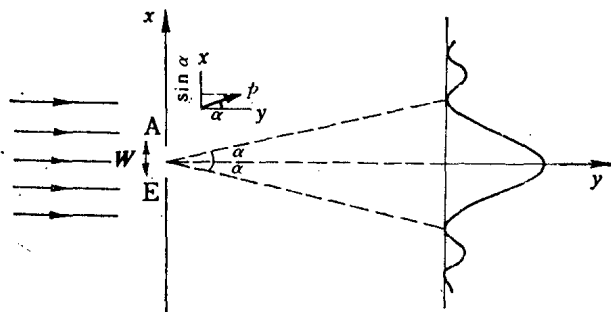


图 13-1-2 单狭缝衍射实验

单缝衍射现象来证实这点。这个实验如图 13-1-2 所示。电子流以动量 p 沿 y 方向前进, 穿过狭缝 AE 后打在荧光屏上发生闪光。电子在穿过狭缝时的 x 坐标的不确定程度为

$$\Delta x = W/2 \quad (13-1-15)$$

式中 W 为狭缝宽度。另一方面, 电子在穿过狭缝前是沿 y 轴运动的, 因而 $p_x = 0$, 这是一

个确定的值。这样一来，似乎只要设法把狭缝弄得越窄，则 Δx 也就越小，我们就可以同时精确地测得通过狭缝时电子的坐标 x 和动量 p_x 了。然而事实并非如此。由于电子具有波动性，当它经狭缝后，不是直接落在荧光屏的中央，而是分散在各种方向，正因为如此，在荧光屏上出现的不是一个点而是衍射环纹，其强度分布如图中曲线所示。这就是说，电子在通过狭缝时其波矢 k 有不同的方向，即电子的动量 p_x 就有包括零值在内的各种不同的数值，因而动量 p_x 不再有确定值。即使我们只考虑衍射波的主要部分，即从狭缝中心到第一衍射极小的射线之间（即从 α 到 $-\alpha$ 之间）的范围，动量 p_x 的不确定程度应为

$$\Delta p_x = p \sin \alpha \quad (13-1-16)$$

和光的单缝衍射理论一样， α 应满足

$$\lambda = W \sin \alpha$$

式中 λ 为电子的德布罗意波波长。于是 p_x 的不确定程度为

$$\Delta p_x = p \lambda / W$$

由德布罗意关系 $p = h / \lambda$ ，上式可改写为

$$\Delta p_x = h / W \quad (13-1-17)$$

由 (13-1-15) 和 (13-1-17) 式，即可得到

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h / 2 \quad (13-1-18)$$

在上面等式中，我们只考虑到在 α 到 $-\alpha$ 之间的不确定范围 Δp_x 的大小。如果把次级衍射也考虑进去，则 Δp_x 要比 (13-1-17) 式所指出的还要大，即 $\Delta p_x \geq h / W$ 。这样就可以得到

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h / 2$$

对于三维空间，应有

$$\left. \begin{aligned} \Delta x \cdot \Delta p_x &\geq h / 2 \\ \Delta y \cdot \Delta p_y &\geq h / 2 \\ \Delta z \cdot \Delta p_z &\geq h / 2 \end{aligned} \right\} \quad (13-1-19)$$

(13-1-19) 式称为测不准关系式，是由海森堡 (Heisenberg) 在 1927 年发现的。它告诉我们，微观粒子的坐标偏差和动量偏差的乘积永远等于或大于 $h/2$ 。也就是说，如果微观粒子的坐标确定（即 Δx 愈小），则其动量愈不确定（即 Δp 愈大）；若其动量愈确定，则其坐标就愈不确定。进一步说，如果粒子的动量完全确定（即 $\Delta p \rightarrow 0$ ），则其坐标就完全不确定（即 $\Delta x \rightarrow \infty$ ）；反之也成立。总之，微观粒子的坐标和动量不可能同时都有确定值（即 Δx 和 Δp_x 不能同时都为零）。这就决定了对于微观粒子，我们不能象对待宏观粒子那样用轨道的概念来描述其运动状态。

在电子是一个一个地穿过单狭缝的情况下，上述的讨论仍然适用，因为只要到达屏上的电子数目足够多，同样可以显示出衍射环纹来。

从上面的讨论可以清楚地看到，测不准关系的确是微观粒子波粒二象性的必然结果，也是对用经典力学方法描述微观粒子状态的准确度给出了一个限制。有时应用经典力学的方法来描述物体的运动仍可得出近似正确的结论，这是因为此时测不准关系所加的限制可以忽略。下面通过几个实例来说明这一问题。

例 1 氢原子中的电子，其速度的数量级为 $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，它的坐标的不准确度是原子

的线度, 即 $\Delta x \approx 10^{-10} \text{ m}$ 。由测不准关系可算出电子速度的不准确度为

$$\Delta v_x = \frac{h}{2m \cdot \Delta x} \approx 6 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

得到的数值与电子本身的速度已经差不多了, 因此测不准关系不允许我们用经典力学的方法描述氢原子中电子的运动, 而只能用量子力学的方法。

例2 空气中的尘埃其质量约为 $m = 10^{-15} \text{ kg}$, 这样的质量与原子、电子相比是属于宏观物体。今设其坐标的不准确度为 $\Delta x \approx 10^{-8} \text{ m}$, 这对于宏观现象而言, 已算是相当的精确了。

根据测不准关系知

$$\Delta v_x = \frac{h}{2m \cdot \Delta x} \approx 5 \times 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

上述结果说明了, 从宏观角度来看, 尘埃的速度可以被精确地测定。因此, 测不准关系所加的限制在此情况下是可以忽略的, 也就是说可以用经典力学的方法来描述尘埃的运动。

例3 在阴极射线管中的电子速度一般为 $v = 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。今设测量电子速度的精确度为千分之一, 即 $\Delta v_x = 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 根据测不准关系可得

$$\Delta x = \frac{h}{2m \cdot \Delta v_x} \approx 6 \times 10^{-7} \text{ m}$$

从上面的数值 Δv_x 和 Δx 来看, 它们都是很小的, 所以都可以达到实验精确度的要求。也就是说, 测不准关系所加的限制可以忽略。

由此可见, 尽管电子是微观粒子, 但在这个实验的精确度要求下, 仍可近似地把它当作经典粒子来处理。

从上面三个例子可以看出, 应用测不准关系可以检验经典力学适用的限度。能用经典力学处理的场合称为经典场合, 也就是测不准关系实际上不起作用的场合, 也就是普朗克常数 h 实际上可当作零看待的场合, 因为普朗克常数 h 本身是一个很小的数量, 对宏观现象来说, h 相对地近似看作零, 此时波性不明显, 因而可用经典力学的方法来处理。对于原子、分子中的电子的运动以及分子振动等问题, 测不准关系式中的 h 则是一个不可忽略的数量, 也就是说, 测不准关系起着很大的影响, 是经典力学不再适用的场合, 常称为量子场合, 因此必须用量子力学的方法来处理。

§ 13—2 薛定谔方程

一、波函数

前已述及, 微观粒子具有波粒二象性, 因而其坐标和动量不能同时被准确测定 (测不准关系), 以致使人们无法预计其运动的轨迹。但可以根据波函数 Ψ 来预测在某一时间 t , 粒子在空间某一点 (x, y, z) 附近微体积 $d\tau$ 内出现的几率 dw 。

前面在介绍光的波粒二象性时已经提到: 光子密度 ρ 与电磁场的振幅 Ψ 的平方成正比 (见 13—1—8 式)。对于实物粒子, Ψ 为物质波或德布罗意波的波函数, 简称波函数或状态函数, 并且 Ψ 是时间和坐标的函数 (见 13—1—12 式), 在三维空间可写作

$$\Psi = \Psi(x, y, z, t)$$

在与光的对比中可以看出, 在某一时刻 t , 在空间 (x, y, z) 处单位体积内找到粒子的

数, 即粒子的密度 $\rho(x, y, z, t)$ 也应该与波函数 Ψ 的绝对值的平方 $|\Psi|^2$ 成正比。

以上对波函数物理意义的解释是对处在同一状态下的大量粒子而言的 (在电子衍射实验中用的是含有大量电子的电子束)。那么, 对于一个粒子而言, 描写它的运动状态的波函数又将怎样解释呢? 为了说明这个问题, 让我们再回忆一下电子衍射实验: 如果入射电子流的强度很大, 则很快就会得到衍射图; 如果入射电子流的强度很小, 即电子是一个一个地从发生器射出, 这时, 对于每一个电子而言, 究竟它到达照相底板上的什么地方是不确定的。但是, 当经过了较长时间以致有大量的电子到达照相底板上时, 则所得到的衍射图样将会与用强度很大的电子流所做的实验结果一样。这也可以认为是用一个电子在相同条件下多次重复实验的结果。因此可以认为: 尽管我们不能确定一个电子一定到达照相底板的什么地方, 但是它到达衍射图样极大值处的几率必定较大, 而到达衍射图样极小值处的几率必定较小甚至为零。所以, 对于一个粒子而言, 波函数可以做如下的解释: 在时间 t , 在空间 (x, y, z) 处单位体积内发现粒子的几率——叫做“几率密度”与波函数 Ψ 的绝对值的平方 $|\Psi|^2$ 成正比。当波函数为复数时, $|\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^*$ (Ψ^* 是 Ψ 的共轭函数), 即

$$\rho(x, y, z, t) = K |\Psi(x, y, z, t)|^2$$

上式中 ρ 为几率密度, K 为比例常数。

因为物质波不同于光波, 对于光波, Ψ 是电场或磁场的强度, 而对于物质波, Ψ 除与微粒在空间的分布有联系外, 并没有其它物理意义, 所以我们可以把上式中的常数 K 吸收到 Ψ 里面去, 即令

$$\rho(x, y, z, t) = |\Psi|^2 \quad (13-2-1)$$

这就是说, 把单个粒子的波函数的模的平方 $|\Psi|^2$ 可以直接理解为粒子在空间某点出现的几率密度。对波函数作如上解释, 是 M·波恩 (M. Born) 首先提出来的, 可看做是量子力学的一个基本假设。

既然 $|\Psi|^2$ 代表粒子在空间某点 (x, y, z) 出现的几率密度, 则在时间 t 和空间 x 到 $x+dx$ 、 y 到 $y+dy$ 、 z 到 $z+dz$ 的微体积 $d\tau = dx dy dz$ 内, 粒子出现的几率 dw 应为

$$dw = |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau \quad (13-2-2)$$

由于用波函数 Ψ 可以完满地来描述具有统计规律性的物质波的状态, 又通过它的平方来表示系统内几率密度分布的性质, 所以我们不难想到合格的波函数应该具有下列性质:

① Ψ 必须是连续的。因为粒子在空间各处出现的几率是连续变化的, 且在某一点上几率的值应为一确定值, 所以 Ψ 本身以及 Ψ 对坐标的一级微商也必须是坐标的连续函数; ② Ψ 必须是单值的。因为 Ψ^2 表示几率密度, 而实物微粒在 $d\tau$ 内出现的几率 $|\Psi|^2 d\tau$ 应该只有一个值, 所以 Ψ 不能同时取几个值; ③ Ψ 必须是有限的。这是指在全空间中, 任一点的波函数 Ψ 的值必须是有限的。否则就会得出由 $|\Psi|^2$ 所代表的某点附近 $d\tau$ 内粒子出现的几率为无限大的不可思议的结果。这个限制条件实际上就是指 Ψ 必须是平方可积的。另外, 根据波函数的统计解释, 粒子在空间各点出现的几率总和应等于 1, 即

$$\int_{\infty} dw = \int |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau = 1 \quad (13-2-3)$$

式中积分号下的 ∞ 符号表示对整个空间积分。满足 (13-2-3) 式的条件称为归一化条件。

波函数除具有上述几方面性质处, 还有一个性质, 那就是, $\Psi(x, y, z)$ 乘以常数 C 与 $\Psi(x, y, z)$ 代表着同一个状态。这是因为在结构化学中, 我们所关切的是质点在空间各点

出现的几率密度的相对值，而不是绝对值。按照 $\Psi(x, y, z)$ 计算和按照 $C\Psi(x, y, z)$ 计算所得的相对值是相同的。因此我们说 $C\Psi(x, y, z)$ 与 $\Psi(x, y, z)$ 是描写同一个状态。

二、薛定谔方程的建立

在经典力学中，质点的运动状态可由质点的坐标和动量来描述；质点的运动规律服从牛顿方程。这一规律是客观存在的，它从宏观物理现象中概括出来，而不是根据其他定理、定律经过逻辑推理和数学演绎的方法得来，其正确性是通过实践来检验的。

在量子力学中，对于微观粒子，由于它具有二象性，不能用坐标和动量来描述其运动状态，而要用波函数 Ψ 来描述。因此，反映微观粒子运动规律的就应当是 Ψ 对时间的微分方程，也就是说，微观粒子的运动规律遵守波动方程。同牛顿运动方程一样，描述微观粒子运动规律的方程也不能根据其他定理、定律通过逻辑推理和数学演绎的方法得到，而只能从科学实践中概括出来，它的正确性，只能靠实践来检验。

为了建立微观粒子的运动方程，让我们首先来考虑一个特殊的情况，即看一看自由粒子波函数应满足什么样的微分方程。

根据德布罗意的假设，一个动量为 p ，能量为 E 的自由粒子的运动状态可用由 (13-1-12) 式表示的波函数 Ψ 来表示：

$$\Psi = A \exp\left[\frac{2\pi i}{h}(xp - Et)\right]$$

在三维空间中任意方向上的平面单色波的波函数应为：

$$\Psi = A \exp\left[2\pi i\left(\frac{x p_x}{h} + \frac{y p_y}{h} + \frac{z p_z}{h} - \frac{E}{h} t\right)\right] \quad (13-2-4)$$

式中 p_x 、 p_y 和 p_z 分别为动量 p 在 x 、 y 和 z 方向上的分量。

将 $\Psi(x, y, z, t)$ 分别对 x, y, z 求偏导并乘以 $h/2\pi i$ ，即得：

$$\left. \begin{aligned} \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi &= p_x \Psi \\ \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} \Psi &= p_y \Psi \\ \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} \Psi &= p_z \Psi \end{aligned} \right\} \quad (13-2-5)$$

再对 x, y, z 求一次偏导并乘以 $h/2\pi i$ ，就得

$$\left. \begin{aligned} -\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi &= p_x^2 \Psi \\ -\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi &= p_y^2 \Psi \\ -\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi &= p_z^2 \Psi \end{aligned} \right\} \quad (13-2-6)$$

将这三式相加，并乘以 $1/2m$ ，就得

$$\begin{aligned} -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \Psi \\ &= \frac{p^2}{2m} \Psi \end{aligned}$$

$$=T\psi \quad (13-2-7)$$

T 为粒子的动能。令 $\hbar = h/2\pi$ 和

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

∇^2 是一个运算符号，称为拉普拉斯 (Laplace) 算符。于是 (13-2-7) 式可写为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = T\psi \quad (13-2-8)$$

对于自由运动的粒子来说，动能 T 即为总能量 E ，故 (13-2-8) 式又可写为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi \quad (13-2-9)$$

另一方面，若将此三维空间的平面单色波函数对时间 t 求偏导，则有

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -2\pi i \frac{E}{h} \psi$$

$$\text{即} \quad i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} = E\psi \quad (13-2-10)$$

比较 (13-2-9) 和 (13-2-10) 式可得

$$i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi \quad (13-2-11)$$

自由粒子仅是一种特殊的情况。一般说来，微观粒子通常是受力场的作用。下面就来建立处在这种力场中的微观粒子的波函数所应满足的微分方程。作为一种推广，我们假定 (13-2-8) 和 (13-2-10) 式仍然成立。但此时 (13-2-8) 式中的动能 T 应写作总能量 E 与势能 $V(x, y, z, t)$ 之差，即

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = [E - V(x, y, z, t)]\psi$$

$$\text{或} \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(x, y, z, t)\psi = E\psi \quad (13-2-12)$$

再比较 (13-2-10) 和 (13-2-12) 式，可得

$$i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(x, y, z, t)\psi \quad (13-2-13)$$

这个方程称为薛定谔 (Schrödinger) 方程，就是我们要建立的微观粒子的运动方程，它描述在势场 V 中的粒子状态随时间的变化，通常也称为含时间的薛定谔方程。

薛定谔方程是一个线性微分方程，因此如果 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ 分别是方程的解，那么它们的线性组合

$$\begin{aligned} \psi &= C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \dots + C_n\psi_n + \dots \\ &= \sum_n C_n\psi_n \end{aligned} \quad (13-2-14)$$

也一定是方程的解。式中 $C_1, C_2, \dots, C_n, \dots$ 是任意常数。(13-2-14) 式的物理意义是：如果 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ 所描述的都是系统可能实现的状态，那么它们的线性叠加 ψ 所描述的也是系统的一个可能实现的状态。这就是量子力学中的态叠加原理。

三、定态薛定谔方程

在很多化学实际问题中，作用在粒子上的力场是不随时间改变的，即力场是以势能

$V(x, y, z)$ 表征的, 它不显含时间。这时薛定谔方程的形式为

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(x, y, z) \Psi \quad (13-2-15)$$

在此情况下, 上式可用分离变量法求解。为此

$$\text{令} \quad \Psi(x, y, z, t) = \phi(x, y, z) \phi(t) \quad (13-2-16)$$

将此式代入 (13-2-15) 式, 可得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\phi(x, y, z) \phi(t)] = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 [\phi(x, y, z) \phi(t)] + V(x, y, z) \phi(x, y, z) \phi(t)$$

由于算符 ∇^2 仅是对 x, y, z 求偏微商, 而不涉及 t , 所以上式可改写为

$$i\hbar \phi(x, y, z) \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \phi(t) \nabla^2 \phi(x, y, z) + V(x, y, z) \phi(x, y, z) \phi(t)$$

等式两边除以 $\phi(x, y, z) \phi(t)$, 得

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\phi(x, y, z)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(x, y, z) + V(x, y, z) \phi(x, y, z) \right]$$

很明显, 上式右边只是坐标 (x, y, z) 的函数, 而左边只是 t 的函数, 为了使上式成立, 必须等式两边恒等于某一个常数。令此常数为 E , 则上式可写为

$$i\hbar \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = E \phi(t) \quad (13-2-17)$$

$$\text{和} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(x, y, z) + V(x, y, z) \phi(x, y, z) = E \phi(x, y, z) \quad (13-2-18)$$

(13-2-17) 式的解为

$$\phi(t) = C \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \quad (13-2-19)$$

式中 C 为任一常数。将 (13-2-19) 式代入 (13-2-16) 式并将常数 C 包含在 $\phi(x, y, z)$ 中, 则有

$$\left. \begin{aligned} \Psi(x, y, z, t) &= \phi(x, y, z) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \\ \Psi^*(x, y, z, t) &= \phi^*(x, y, z) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \end{aligned} \right\} \quad (13-2-20)$$

由于最后要对 $\Psi(x, y, z, t)$ 归一化, 所以把常数 C 包含在 $\phi(x, y, z)$ 中是可以的。

从上面的讨论可以看出, 当一个系统的势能不随时间改变时, 该系统有如 (13-2-20) 式所表示的状态, 即波函数为一个空间坐标的函数 $\phi(x, y, z)$ 与一个时间函数的乘积, 而整个波函数随时间的改变由因子 $\exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right)$ 决定。由这种形式波函数所描述的状态称为定态。(13-3-20) 式所表示的波函数称为定态波函数。

如果粒子处于定态, 则其在空间各点出现的几率密度将不随时间而改变, 即

$$\begin{aligned} |\Psi(x, y, z, t)|^2 &= \Psi(x, y, z, t) \Psi^*(x, y, z, t) \\ &= \phi(x, y, z) \phi^*(x, y, z) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} E t\right) \\ &= |\phi(x, y, z)|^2 \end{aligned} \quad (13-2-21)$$

这是定态的一个很重要的特点。在解决实际问题时, 我们感兴趣的往往不是 $\Psi(x, y, z, t)$