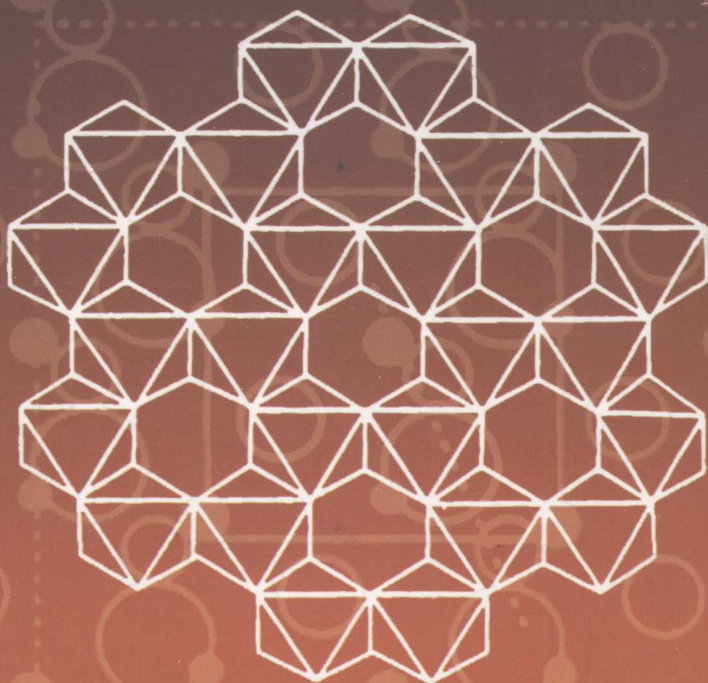


量子化学方法研究 矿物的表面化学

洪汉烈 闵新民 编著



中国地质大学出版社

量子化学方法研究矿物 的表面化学

洪汉烈 闵新民 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国地质大学出版社

内 容 提 要

本书系统扼要地阐述了量子化学的基本原理、计算方法,表面化学作用问题的量子化学计算理论和方法,以及量子化学在各种矿物表面化学问题中的应用实例。全书共分为五章:第一章介绍量子化学的基础理论。第二章介绍量子化学的计算方法、表面化学问题的处理方法。第三章介绍量子化学在水-岩体系界面作用研究中的应用,主要包括矿物表面与溶液介质中 OH^- 、 H^+ 以及金属离子间的作用,矿物表面溶解反应的动力学,水解反应的过渡状态等。第四章介绍了量子化学在矿物表面吸附研究中的几个应用实例,主要包括沸石表面的吸附作用特征、粘土矿物与硝基苯的表面作用、高岭石表面与金(含金离子基团)体系之间的表面作用。第五章介绍量子化学在揭示矿物表面原子性质、表面化学动力学机理方面的一些研究成果,包括刚玉表面的电子结构、表层原子组成,针铁矿表面的化学活性,硫化物矿物表面的 S_{2p} 的 X 射线光电子能谱,黄铁矿、雄黄等的表面化学特征及其化学风化机制等。本书取材新颖,内容丰富实际,层次分明,条理清晰,文字流畅,深入浅出。所涉及的应用实例既反映了当今国际上量子化学在矿物表面问题中应用的最新文献资料,又结合了作者近几年的研究和实践所得,富有鲜明的实践性和应用特色。

本书以大量的实例介绍了量子化学方法在解决矿物表面问题的应用。是从事矿物学尤其是环境矿物学、土壤矿物学、材料矿物学、矿物分选、地球化学、应用化学等专业领域工作的科技人员的必要参考书,也可以作为高等院校上述专业的教师和研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

量子化学方法研究矿物的表面化学/洪汉烈、闵新民编著. —武汉:中国地质大学出版社, 2004. 4

ISBN 7-5625-1895-5

I. 量…

II. ①洪…②闵…

III. ①量子化学-表面计算②矿物表面化学

IV. O647

量子化学方法研究矿物的表面化学

洪汉烈 闵新民 编著

责任编辑: 张晓红

责任校对: 胡义珍

出版发行: 中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路 31 号)

邮编: 430074

电话: (027)87482760 传真: 87481537

E-mail: cbb @ cug. edu. cn

开本: 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

字数: 250 千字 印张: 10.25

版次: 2004 年 4 月第 1 版

印次: 2004 年 4 月第 1 次印刷

印刷: 荆州市鸿盛印刷厂

印数: 1—300 册

ISBN 7-5625-1895-5/O · 64

定价: 19.80 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

前 言

表面分析技术的不断发展与应用,使人们对矿物表面过程的认识有了突破性的进展。而表面过程认识的进步反过来促使人们试图更为深入地研究矿物表面原子的性质,试图阐明表面原子过程的动力学。吸附和解吸在表面化学动力学中的作用已经进行了大量的研究,也提出了大量的表面化学动力学机制,比如反应速率与溶液过饱和度或者不饱和度的关系,pH 值对溶解速率的影响,离子强度对表面溶解速率的影响,其他溶解组分对表面化学作用的催化或抑制效应等等。要理解这些动力学机制,就必须对相关原子的化合物以及矿物表面的物理化学性质有充分的认识。严谨科学的表面原子动力学性质的研究方法是阐明这些表面化学过程的关键。因此,量子化学的理论和方法在矿物表面化学过程中的应用自然地成为人们探索的方向。

将量子化学应用于解决矿物表面成键作用和原子动力学的问题,可以研究矿物表面原子与有机物分子、金属阳离子、水合离子、水以及其他分子之间的相互作用,并将这些重要的而又复杂的表面化学问题转化为简单的化学问题,比如:① 局部缺陷或杂质与总动力学性能之间的关系;② 与表面反应相关的化学键和作用力的性质;③ 具有特殊催化或抑制效应的局部的吸附化合物的问题。

由于量子化学的理论和方法应用于矿物表面化学领域的研究是近二十年来才发展起来的,与那些发展比较完善、成熟的理论和方法,尤其是与那些比较经典的理论和方法相比,无论在理论上,还是在方法上都还存在一些不成熟的、有待发展完善的地方,加上作者的水平有限,难免有不少缺点,甚至错误。热忱希望读者对书中的错误和不当之处予以批评指正。

本书得到国家自然科学基金项目(编号:49802003、40172017)的资助。

编 著 者

目 录

第一章 量子化学理论基础	(1)
§ 1 量子力学基础	(1)
1.1 微观粒子的运动特征	(1)
1.2 量子力学基本假设	(6)
1.3 箱中粒子的 Schrödinger 方程及其解	(9)
§ 2 原子的结构与性质	(11)
2.1 氢原子或类氢离子	(11)
2.2 量子数的物理意义	(15)
2.3 波函数和电子云的图形	(17)
2.4 多电子原子的结构	(21)
§ 3 分子轨道理论	(24)
3.1 H_2^+ 的结构与 Schrödinger 方程及其解	(24)
3.2 共价键的本质与分子轨道	(28)
3.3 分子轨道的特点和分类	(30)
第二章 量子化学计算方法概述	(33)
§ 1 量子化学计算的基本近似	(33)
1.1 Born-Oppenheimer 近似	(34)
1.2 单电子近似	(34)
1.3 Hartree-Fock-Roothaan 方程与自洽场方法	(35)
§ 2 从头计算法	(36)
2.1 STO-nG 法	(37)
2.2 劈裂基组法	(37)
2.3 极化基组	(37)
2.4 弥散函数	(38)
2.5 高角动量基组	(38)
2.6 第三周期以后原子的基组	(38)
§ 3 密度泛函离散变分方法($X\alpha$ 方法)	(38)
§ 4 半经验计算方法	(40)
4.1 忽略微分重叠法(Complete Neglect of Differential Overlap, 简称为 CNDO)	(41)
4.2 忽略双原子微分重叠法(Complete Neglect of Diatomic Differential Overlap, 简称为 NDDO)	(42)
4.3 间略(中级忽略)微分重叠法(Intermediate Neglect of Differential Overlap,	

简写为 INDO)	(42)
4.4 改进的间略微分重叠法(简写为 MINDO)	(42)
4.5 推广的 Hückel 分子轨道法(Extended Hückel Molecular Orbital, 缩写为 EHMO)	(43)
4.6 PPP 法(Pariser-Parr-Pople 法)	(43)
4.7 微扰分子轨道法(Perturbational MO, 缩写为 PMO)	(43)
§ 5 表面作用问题的计算方法	(44)
5.1 分子间相互作用的计算方法	(45)
5.2 关于吸附问题的计算方法	(48)
§ 6 计算模型与理论模型的选择	(53)
6.1 计算模型的选择	(53)
6.2 理论模型的选择	(54)
第三章 水-岩体系界面作用的量子化学研究	(55)
§ 1 表面反应机制	(55)
1.1 表面反应的表征	(55)
1.2 表面(OH)基团的反应活性	(57)
§ 2 矿物表面与酸、碱、阳离子的作用	(61)
2.1 矿物表面与 H^+ 和 OH^- 的作用	(61)
2.2 矿物表面与金属离子的作用	(63)
§ 3 矿物表面溶解反应	(65)
3.1 溶解反应的动力学	(65)
3.2 硅酸盐矿物表面的水解	(67)
§ 4 水解反应的过渡状态	(67)
4.1 活性化合物	(67)
4.2 反应同等简正振动模式	(69)
第四章 矿物表面吸附作用的研究	(70)
§ 1 沸石表面的吸附作用研究	(70)
1.1 沸石表面的基本特征	(70)
1.2 沸石表面的 OH 基团模型	(71)
1.3 与质子受体/给体分子间的相互作用	(74)
1.4 与烃和 CO 的相互作用	(82)
§ 2 硝基苯在粘土矿物表面上的吸附作用	(85)
2.1 粘土矿物晶体结构的特点及分子簇的选择	(86)
2.2 量子化学计算	(87)
2.3 实验研究	(90)
§ 3 高岭石-金离子基团体系的表面吸附作用	(96)
3.1 高岭石的晶体结构特征及分子簇的选择	(97)
3.2 高岭石-金体系的量子化学计算	(100)

3.3	高岭石/含 Au 络合离子体系的量子化学计算	(102)
3.4	透射电镜及谱学分析	(105)
第五章	矿物的表面结构及表面化学反应活性方面的应用	(112)
§ 1	刚玉表面的电子结构及表面能	(112)
1.1	简介	(112)
1.2	刚玉的晶体结构及计算模型	(113)
1.3	计算方法	(115)
1.4	表面原子组成	(117)
§ 2	硫化物矿物 S2p 的 XPS 谱的计算	(122)
2.1	简介	(122)
2.2	计算方法	(123)
2.3	结果与讨论	(124)
§ 3	针铁矿表面化学活性的研究	(126)
3.1	针铁矿的晶体结构	(127)
3.2	计算方法	(127)
3.3	表面特征及反应活性	(128)
§ 4	黄铁矿风化作用的化学机制	(130)
4.1	表面反应活性	(130)
4.2	黄铁矿表面风化反应的机理	(136)
§ 5	雄黄表面风化作用的计算研究	(139)
5.1	雄黄 {010} 表面化学反应活性	(140)
5.2	风化作用的化学机理	(141)
	主要参考文献	(144)

第一章 量子化学理论基础

§1 量子力学基础

1.1 微观粒子的运动特征

第一原理计算研究物质组成的分子、原子及电子的运动规律,研究物质的电子结构,化学键等等。电子、原子、分子等微观粒子具有波粒二象性,其运动规律符合量子力学原理。因此,有必要介绍量子力学的基本知识。

1900年以前,物理学的发展处于经典物理学阶段,它由 Newton(牛顿)力学,Maxwell(麦克斯威尔)电磁学,Gibbs(吉布斯)热力学和 Boltzmann(波尔兹曼)统计物理学等组成。这些理论构成了一个相当完善的体系,也可以解释当时广泛的、常见的物理现象。但是,事物总是不断向前发展的。人类对自然界的认识也是不断向前发展的。在经典物理学取得上述成就的同时,人们通过实验又发现了一些新的现象,它们用经典物理学的理论无法解释,甚至与经典物理学的理论产生了严重的背离和矛盾。正是通过研究这些新的实验现象,人们探索用新的理论来加以解释,导致了量子力学的诞生和发展。下面简要讨论黑体辐射、光电效应、电子波动等几个用经典物理学的理论无法解释的现象,说明微观粒子的运动规律。

1. 黑体辐射和能量量子化

黑体这里是物理学的一个名词。所谓黑体就是能够全部吸收照射它上面的各种波长辐射的物体。例如,只带有一个微孔,而其他部分完全封闭的空心球,这个微孔就具有黑体的性质。因为光线照射到微孔进入空心球后,几乎无机会从这个微孔逃出,而经多次反射后,使射入的光线几乎全部被吸收。所以,黑体是理想的吸收体。同时,黑体也是理想的发射体。把几种物体加热到同一温度,黑体放出的能量最多。当空心球受热时,空腔壁会发出辐射,以达到辐射与腔壁之间的热平衡。用棱镜把黑体发射的各种频率的辐射分开,就可以在指定的频率范围内测定黑体的能量分布。

根据日常经验,我们都熟悉此频率分布的一般特征。低温时微孔看上去是黑的,用灵敏仪器可以测得有少量长波长的辐射存在。升高温度时,辐射的能量随之增大,其主要的频率区由红外区向紫处区方向移动。随着温度升高,微孔由红变白,再进一步变蓝。将一块金属加热,开始也发红光,然后依次变成橙色、白色和蓝白色,具有同样的规律。许多物理学家试图用经典力学来解释此现象。Stefan(斯蒂芬)得到了描述辐射总能量(即曲线包罗的面积,见图 1.1-1)随温度增高而急剧增加的关系式

$$E = \sigma T^4 (\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}) \quad (1.1-1)$$

Wien(维恩)假使辐射波长的分布类似于 Maxwell 的分子速度分布,得到描述随温度增高,辐射的波长移向蓝区,甚至超过蓝区现象的关系式,既强度最大的波长与温度成反比,得到位移定律

$$\lambda_{\max} T = 2.9 \times 10^{-3} \text{m} \cdot \text{K} \quad (1.1-2)$$

Rayleigh(瑞利)和 Jeans(金斯)把分子物理学中的能量按自由度均分的原理用到电磁辐射上,得到辐射强度公式

$$E(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} d\nu \quad (1.1-3)$$

与实验结果比较,在长波长区间很接近实验曲线,但是在短波长区间与实验显著不符,有的学者甚至把这称为紫外区的灾难。1900年,普朗克在深入分析实验数据和经典力学计算公式的基础上,假定黑体中的原子或分子辐射能量时作简谐振动,它们只能发射或吸收频率为 ν ,数值为 $h\nu$ 整数倍的电磁能,即频率为 ν 的振子发射的能量只能是

$$E = nh\nu (n \text{ 为整数}) \quad (1.1-4)$$

并用和 Rayleigh-Jeans 相同的方法,得到能量密度函数

$$E(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^3 kT}{c^3} \left| \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right| d\nu \quad (1.1-5)$$

此式可计算出分布曲线(图 1.1-1)的极大值,导出 Wien 位移定律,也可以推导出辐射总能量 E 与 T^4 成

正比的 Stefan 定律;高温低频时,则还原出 Rayleigh-Jeans 的结果。普朗克的结果与实验观察到的黑体辐射吻合得很好。

由此可见,黑体辐射频率为 ν 的能量,其数值是不连续的,只能是 $h\nu$ 整数倍,称为能量量子化。这一概念与经典物理学中是不相容的,因为经典物理学中认为谐振子的能量由振幅决定,而振幅是可以连续变化的,因此能量也可以连续地取任意值,而不受能量量子化的限制。

Plank 能量量子化的假设的提出,标志着量子理论的诞生。Plank 是在黑体辐射这个特殊的实验现象研究中,引入了能量量子化的概念。随后,自 1900 年到 1926 年间,人们逐渐把能量量子化的概念推广到了所有的微观体系。

2. 光电效应和光子

1905 年,爱因斯坦应用普朗克的能量量子化的假说,成功地解释了光电效应。

光电效应是光照射在金属表面上,使金属发射电子的现象。金属中的电子从光获得足够的能量而逸出金属,称为光电子。实验检测出光电子动能(E_K)与照射光频率的关系如图 1.1-2。由图可知

(1) 入射光的频率 ν 必须超过某一阈值 ν_0 ,金属才能发射电子,此阈值与被照射的金属有关。

(2) 发射电子与入射光强度无关。只要入射光的频率超过阈值($\nu \geq \nu_0$),即使用弱光照射,也能立刻产生光电子。

(3) 光电子动能与照射光频率($\nu \geq \nu_0$)呈线性关系。

根据光波的经典图像,波的能量与它的强度成正比,而与频率无关。因此,只要有足够的强度,任何频率的光,都能够产生光电子,而电子的动能将随光强的增加而增加,且与频率无关,

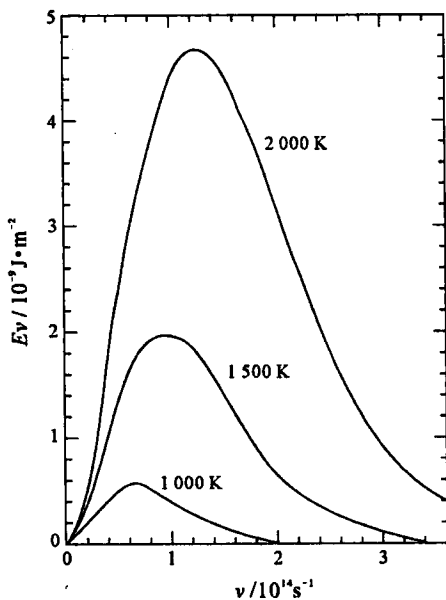


图 1.1-1 黑体在不同温度下辐射的能量分布曲线

(转引自周公度等,1995)

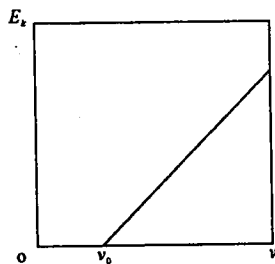


图 1.1-2 光电子的动能和照射光频率的关系

(转引自周公度等,1995)

这些经典物理学的推测与实验事实不符。

爱因斯坦的光子学说如下：

(1) 光是一束光子流，每一种频率的光都有一个最小能量单位，称为光子，光子的能量与光的频率成正比，即

$$\epsilon = h\nu \quad (1.1-6)$$

(2) 光子有质量(m)，但光子的静止质量为零。按相对论的质能联系定律 $\epsilon = mc^2$ ，光子的质量为

$$m = h\nu/c^2 \quad (1.1-7)$$

(3) 光子有动量

$$p = mc = h\nu/c = h/\lambda \quad (1.1-8)$$

(4) 光的强度取决于单位体积内光子的数目，即光子的密度。

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撞击时，产生光电效应，光子消失，并把它能量 $h\nu$ 转移给电子。电子吸收的能量，一部分用于克服金属对它的束缚力，其他部分则表现为光电子的动能

$$h\nu = W + E_k = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.1-9)$$

式中 W 是电子逸出金属所需的最低能量，称为脱出功，它等于 $h\nu_0$ ； E_k 是光电子的动能，它等于 $mv^2/2$ 。式(1.1-9)可以解释全部实验结果：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最小频率，即临阈频率(ν_0)；当 $h\nu > W$ 时，从金属中逸出的电子具有一定的动能，它随 ν 的增加而增加，与光强无关。但增加光强可增加光束中单位体积内的光子数，因此增加发射电子的速率。

式(1.1-6)和式(1.1-8)式中， ϵ 和 p 是粒子的概念， ν 和 λ 是波的概念，通过这两个方程，把光具有波粒二象性的运动特征统一起来了。关于光的本质，历史上有以 Newton 为代表的微粒说(1680)和以 Huygens(惠更斯)为代表的波动说(1690)的争论。争论的结果是波动说获胜。到 19 世纪 Maxwell 发展了波动说，建立了电磁波理论。爱因斯坦光子说又提出微粒说，但是和 Newton 的微粒说有本质上的不同。光子学说和光的波动说并不矛盾。

3. 实物粒子的波粒二象性和电子衍射

波粒二象性是微观粒子的基本特征，这里所指的微观粒子即包括静止质量为零的光子，也包括静止质量不为零的实物粒子，如电子、质子、原子、分子等。

1924 年，de Broglie(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的假设。他认为，在研究光的本性时，相对于波动的研究方法而言，以往是过于忽略了粒子的研究方法；在实物粒子的研究中，是否发生了相反的错误？是不是把粒子的图像考虑得太多了，而过于忽略了波的图像？他提出实物粒子也有波动性，以后称这种波为 de Broglie 波。

de Broglie 认为联系光的波性和粒性的关系式也适用于实物粒子，即

$$E = h\nu \quad (1.1-10)$$

$$p = h/\lambda \quad (1.1-11)$$

这样实物粒子若以大小为 $p = mv$ 的动量运动时，伴随着波长为 λ 的波

$$\lambda = h/p = h/mv \quad (1.1-12)$$

这就是著名的 de Broglie 关系式， λ 为 de Broglie 波长，它形式上虽然与爱因斯坦关系式(1.1-8)相同，但它是一个新的假设。

由式(1.1-12)可计算实物粒子的波长。如以 $1.0 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度运动的电子,其 Broglie 波波长为

$$\lambda = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{(9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (1.0 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})} = 7 \times 10^{-10} \text{ m}$$

这个波长相当于分子大小的数量级,说明原子和分子中电子运动的波效应是重要的。而宏观粒子观察不到波性,例如质量为 $1 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 的宏观粒子,以 $1.0 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度运动时,类似的计算得 $\lambda = 7 \times 10^{-29} \text{ m}$,其数值非常小,观察不到波动效应。

考察电子的波动性,即波长 λ 的可能范围。设电子在电势 E_p 作用下加速且具有恒速 v ,故有

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{1}{2} m v^2 = e E_p \\ p &= m v = 2 (m e E_p)^{1/2} \end{aligned} \quad (1.1-13)$$

式中 m 和 e 分别是电子的质量和电荷量,由(1.1-12)式计算

$$\lambda = \frac{h}{(2 m e E_p)^{1/2}} = 1.226 \times 10^{-9} \frac{1}{\sqrt{E_p}} \quad (1.1-14)$$

式中 λ 以米(m)为单位, E_p 的单位是伏(V)。当 $E_p = 200 \sim 300 \text{ V}$ 时, λ 大约等于 100pm。产生衍射的仪器必须与波长相适应,所以普通光栅无法产生衍射。100pm 相当于原子、分子的尺寸,于是晶体中的原子点阵是使电子产生衍射而显波动性的天然光栅。

1927 年, Davisson(戴维孙)和 Germer(革末)应用 Ni 晶体成功地进行了电子衍射实验,所用电子束 $E_p = 10 \sim 400 \text{ V}$, 穿透晶体的可能性极小,只能作为单层表面反射的结果观测,如图 1.1-3。当电子束垂直于晶体表面入射,以散射角 θ 反射至靶的两束波的光程差 $\Delta L = a \sin \theta$, a 是原子间距。衍射图满足

$$n \lambda = a \sin \theta (n = 1, 2, \dots) \quad (1.1-15)$$

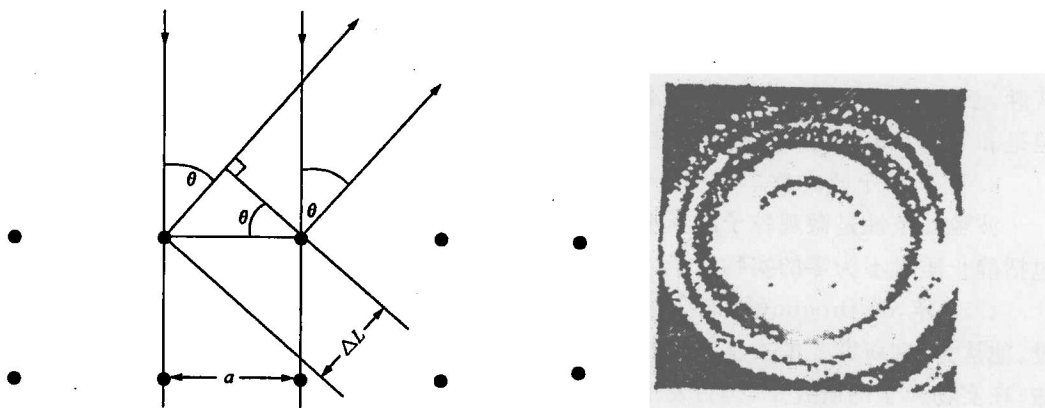


图 1.1-3 Ni 晶体上电子的衍射

根据 $E_p = 54 \text{ V}$ 时观测的最大强度 ($n=1$) 的 $\theta = 50^\circ 7'$, 以及 $a = 215 \text{ pm}$, 由(1.1-15)式计算出波长 $\lambda = 165 \text{ pm}$ 。这与 de Broglie 假设所得(1.1-14)式的计算值

$$\lambda = 1.226 \times 10^{-9} / \sqrt{54} = 167 \text{ pm} \quad (1.1-16)$$

符合得很好。

后来用中子、质子、氢原子、氦原子等粒子流,也都观测到了衍射现象。实物微粒波代表什么物理意义,是许多科学家关心和研究的问题。1926 年, Born(玻恩)提出实物微粒波的统计解

释。他认为在空间任一点上波的强度(即振幅绝对值的平方)和粒子出现的几率成正比,实物微粒波称为几率波。分析电子衍射实验,发现较强的电子流可以在短时间内得到电子衍射图片,用较弱的电子流,让电子一个一个地到达底片,只要时间足够长,也同样能够得到电子衍射图形。这说明电子衍射不是电子之间相互作用的结果,而是电子运动本身所固有的规律性。对一个粒子而言,通过晶体到达底片的位置不能准确预测;但是对大量粒子而言,或在相同条件下重复做多次实验,衍射强度大的位置,粒子出现的数目就多,衍射强度小的位置,粒子出现的数目就少。微粒的波性是和微粒行为的统计性联系在一起的。

4. 测不准原理

测不准原理是由微观粒子的本质特性决定的物理量之间相互关系的原理,它反映了物质波的一种重要性质。因为实物微粒具有波粒二象性,从微观体系得到的信息会受到某些限制。例如一个微粒不能同时具有确定的坐标和动量(也不能将时间和能量同时确定),即遵循测不准关系。这一关系是 Heisengerg(海森堡)在 1927 年提出的。

如图 1.1-4,一个沿 y 轴方向运动的电子,通过宽度为 D 的狭缝,落在屏上。对经典粒子,通过狭缝时走直线,一束这样的粒子在屏上的宽度也为 D 。而具有波性的电子通过狭缝时会展开,得到衍射图样。在屏上的第一极小值是 P (或 Q)点,狭缝的中心和顶端分别是 O 和 A 点。 AP 与 OP 光程差是半个波长

$$OP - QP = \lambda/2 = OC$$

由于 AP 与 OP 远大于 OA , AP 与 OP 可看作是平行的,即 $AC \perp OC$,这样

$$\sin \angle OAC = \sin \theta = \frac{OC}{OA} = \frac{\lambda/2}{D/2} = \frac{\lambda}{D}$$

狭缝的衍射会改变电子的运动方向。通过狭缝前,电子动量在 x 轴方向的分量为零。落在 P 点附近的电子,其动量在 x 轴方向的分量为

$$p_x = p \sin \theta$$

p_x 即为动量 p 在 x 轴方向的不准确度 Δp_x ,所以

$$\Delta p_x = p \sin \theta = p \lambda / D = h / D$$

关于坐标 x 的不准确度为 D , $\Delta x = D$,得

$$\Delta x \Delta p_x = h \quad (1.1-17)$$

这里只考虑了落在衍射主峰范围内的一级衍射,如果把二级衍射也考虑进去,则

$$\Delta x \Delta p_x \geq h \quad (1.1-18)$$

有时也用 $\Delta x \Delta p_x \geq h/4\pi$ 表示。这就是测不准关系式,或称为测不准原理。它表明具有波性的粒子,不能同时有确定的坐标和动量。当它的某个坐标确定得愈精确,其相应的动量就愈不精确,反之亦然。

同样,时间 t 和能量 E 的不准确度也有类似于(1.1-18)式的测不准关系

$$\Delta E \Delta t \geq h/2\pi \quad (1.1-19)$$

ΔE 是能量在时间 t_1 和 t_2 时测定的两个值 E_1 和 E_2 之差,不是能量在指定时刻的不确定量,而

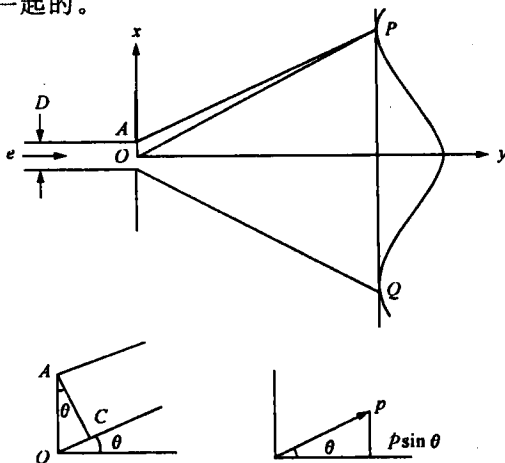


图 1.1-4 电子的单缝衍射实验示意图
(转引自周公度等,1995)

是测定能量的精确度 ΔE 与所需时间 Δt 二者之间所应满足的关系。

(1.1-18)式可用来判断哪些物体的运动规律可以用经典力学来处理,而哪些必须用量子力学来处理。例如质量为 10^{-2}kg 的子弹,运动速度为 $10^3\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,若速度不准确度为 1%,则其位置的不确定程度为

$$\begin{aligned}\Delta x &= h/(m \cdot \Delta v) = (6.6 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}) / (10^{-2}\text{kg} \times 1\% \times 10^3\text{m}\cdot\text{s}^{-1}) \\ &= 6.6 \times 10^{-33}\text{m}\end{aligned}$$

这个不确定程度显然可以忽略,因为对于宏观物体, h 实际上可以作为零来看待,所以可以用经典力学来处理。又例如原子和分子中的电子,速度的不准确度同上,其位置的不确定程度为

$$\begin{aligned}\Delta x &= h/(m \cdot \Delta v) = (6.6 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}) / (9.0 \times 10^{-31}\text{kg} \times 1\% \times 10^3\text{m}\cdot\text{s}^{-1}) \\ &= 7.3 \times 10^{-5}\text{m}\end{aligned}$$

Δx 远远超过了原子和分子中的电子离原子核的距离。所以,对于微观物体, h 不可以作为零来看待,必须用量子力学来处理。

1.2 量子力学基本假设

科学理论是从大量实践中总结出来的,再经过实践的检验,证实它符合客观规律,这个理论才能成立。例如热力学的三个基本定律、牛顿力学的三个定律等都是经过实验检验的客观规律。量子力学是描述微观粒子运动规律的科学。量子力学的基本原理是根据微观粒子的波粒二象性,经过许多科学家(如Schrödinger、Heisenberg、Born、Dirac等)的大量工作总结出来的,它也是自然界的基本规律之一。量子力学包括若干基本假设,从这些基本假设出发,可推导出一些重要结论,用以解释和预测许多实验事实。经过半个多世纪实践的考验,说明作为量子力学理论基础的基本假设是正确的。下面介绍量子力学的基本假设以及由这些假设引出的基本原理。

1. 波函数和微观粒子的状态

假设 I 对于一个微观体系,它的状态和有关情况可用波函数 $\psi(x, y, z, t)$ 表示。 ψ 是体系的状态函数,是体系中所有粒子的坐标函数,也是时间的函数。

例如对一个两粒子体系, $\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$, 其中 x_1, y_1, z_1 是粒子 1 的坐标, x_2, y_2, z_2 是粒子 2 的坐标, t 是时间。不含时间的波函数 $\psi(x, y, z)$ 称为定态波函数,本文以后主要讨论定态波函数, ψ 一般指 $\psi(x, y, z)$ 。 ψ 一般是复数形式,即 $\psi = f + ig$ 。由于

$$\psi^* \psi = (f + ig)(f - ig) = f^2 + g^2 \quad (1.1-20)$$

$\psi^* \psi$ 是正的实数,它是粒子在空间出现的几率密度,而 $\psi^* \psi d\tau$ 是粒子在空间体积微元 $d\tau$ 内出现的几率。为了书写方便,有时也用 ψ^2 代替 $\psi^* \psi$ 。 ψ 在空间某一点的值有正有负,微粒的波性通过波函数的正负号反映出来,与一般波的位相是相似的。同时,波函数也还有奇函数和偶函数之分,即所谓的奇偶性。描述几率波的函数必须满足以下三个条件:

- (1) 波函数必须是单值的;
- (2) 波函数必须是连续的,对坐标的一级微商也必须是连续的;
- (3) 波函数必须是平方可积的,通常还要求波函数归一化,即

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (1.1-21)$$

满足以上三个条件的波函数称为合格或品优的波函数。

2. 力学量和算符

假设Ⅱ 对一个微观体系的每个可观测的力学量,都对应着一个线性自厄算符。

线性算符是指算符满足条件

$$\hat{A}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{A}\psi_1 + \hat{A}\psi_2 \quad (1.1-22)$$

自厄算符是指算符满足条件

$$\int \psi_1^* \hat{A} \psi_1 d\tau = \int \psi_1 (\hat{A} \psi_1)^* d\tau \quad (1.1-23a)$$

或

$$\int \psi_1^* \hat{A} \psi_2 d\tau = \int \psi_2 (\hat{A} \psi_1)^* d\tau \quad (1.1-23b)$$

量子力学需要用线性自厄算符,是使和算符对应的本征值为实数(见假设Ⅲ)。常见的力学量对应的算符见表 1.1-1。

表 1.1-1 若干力学量及算符

力 学 量		算 符
位置	x	$\hat{x} = x$
动量的 x 轴分量	p_x	$\hat{p}_x = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$
角动量的 z 轴分量	$M_z = xp_y - yp_x$	$\hat{M}_z = -\frac{i\hbar}{2\pi} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
动能	$T = p^2/2m$	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2$
势能	V	$\hat{V} = V$
总能	$E = T + V$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V$

3. 本征态、本征值和Schrödinger方程

假设Ⅲ 若某一力学量 A 的算符 $\hat{A}$ 作用于某一状态函数 ψ 后,等于某一常数 a 乘以 ψ ,即

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad (1.1-24)$$

a 称为力学量算符 A 的本征值, ψ 称为 A 的本征态或本征函数, (1.1-24) 式称为 A 的本征方程。可以简单证明 a 为实数, 由 (1.1-24) 式可得

$$\hat{A}^* \psi^* = a^* \psi^* \quad (1.1-25)$$

由 (1.1-24) 和 (1.1-25) 式可得以下两式

$$\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = a \int \psi^* \psi d\tau \quad (1.1-26)$$

$$\int \psi (\hat{A}^* \psi^*) d\tau = a^* \int \psi \psi^* d\tau \quad (1.1-27)$$

根据 (1.1-23a), (1.1-26) 和 (1.1-27) 式的左端相等, 所以

$$a \int \psi^* \psi d\tau = a^* \int \psi \psi^* d\tau$$

即 $a = a^*$, 所以 a 为实数。

一个保守体系的总能量 E 在经典力学中用 Hamilton(哈密顿)函数 H 表示

$$H = T + V = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V$$

将算符形式代入, 得

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V$$

写成(1.1-24)的形式

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.1-28)$$

这就是Schrödinger方程,它是决定体系能量算符的本征值和本征函数的方程,是量子力学的一个基本方程。 ψ 不含时间,称为定态。含时间的Schrödinger方程为

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad (1.1-29)$$

可以证明,对一个微观体系,自厄算符 $\hat{A}$ 给出的本征函数组 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ 形成一个正交、归一的函数组。归一是指粒子在整个空间出现的几率为1,即

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (1.1-30)$$

正交是指

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (i \neq j) \quad (1.1-31)$$

正交性证明如下:

设有 $\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i$, $\hat{A}\psi_j = a_j\psi_j$, 且 $a_i \neq a_j$, 有

$$\begin{aligned} \int \psi_i^* \hat{A} \psi_j d\tau &= a_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau \\ \int (\hat{A} \psi_i)^* \psi_j d\tau &= a_i \int \psi_i^* \psi_j d\tau \end{aligned}$$

由自厄算符的定义,两式左端相等,所以

$$(a_i - a_j) \int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0$$

由于 $a_i \neq a_j$, 故 $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0$ 。

4. 态叠加原理

假设Ⅳ 若 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ 为一微观体系的可能状态,由它们线性组合所得的 ψ 也是该体系可能存在的状态。

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n = \sum_i c_i\psi_i \quad (1.1-32)$$

式中 $c_1, c_2, \dots, c_n$ 为任意常数。

例如原子中电子可能以 s 轨道存在,也可能以 p 轨道存在,将 s 和 p 轨道线性结合,所得的杂化轨道(sp, sp^2, sp^3 等)也是该电子可能存在的状态,它们适合于原子周围势场的变化。

系数 $c_1, c_2, \dots, c_n$ 等数值的大小,反映了 ψ 的性质中 ψ_i 的贡献。由 c_i 可以求力学量 A 对应的平均值 $\langle a \rangle$ 。

(1) 本征态的力学量的平均值

设 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ 对应的本征值分别为 $a_1, a_2, \dots, a_n$, 且 ψ 已经归一化, 则

$$\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int \left(\sum_i c_i^* \psi_i^* \right) \hat{A} \left(\sum_j c_j \psi_j \right) d\tau = \sum_i |c_i|^2 a_i \quad (1.1-33)$$

(2) 非本征态的力学量的平均值

若状态函数 ψ 不是力学量 A 的算符 $\hat{A}$ 的本征值,当体系处于这个状态时, $\hat{A}\psi \neq a\psi$,但是这时可用积分计算其平均值

$$\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \quad (1.1-34)$$

例如氢原子基态波函数为 ψ_1 , 其半径 r 和势能 V 等均没有确定的数值, 不是一个常数, 但可以用 (1.1-34) 式求出其平均值 $\langle r \rangle$ 和 $\langle V \rangle$ 等。

5. Pauli(泡林)原理

假设 V 在同一原子或分子轨道上, 至多只能容纳两个电子, 这两个电子的自旋方向必须相反。或者说两个自旋相同的电子不能占据相同的轨道。

这一假设在量子力学中通常表示为: 描述多电子体系轨道运动和自旋运动的全波函数, 对任意两个电子的全部坐标(空间坐标和自旋坐标)进行交换, 一定是反对称的波函数。

1.3 箱中粒子的Schrödinger方程及其解

以一维势箱粒子为例, 可以说明应用量子力学原理来处理问题的方法、步骤及量子力学的一些基本概念。

一维势箱粒子是指一个质量为 m 的粒子, 在一维 x 轴方向上运动, 受到如图 1.1-5 所示的势能的限制, 即

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

在势箱外的 I 和 III 区, 粒子出现的几率为零, ψ 也为零。在势箱内的 II 区, $V=0$, Schrödinger 方程为

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

或

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2mE}{h^2}\psi = 0 \quad (1.1-35)$$

这是二阶齐次微分方程, 其通解为

$$\psi = c_1 \cos\left(\frac{8\pi^2mE}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} x + c_2 \sin\left(\frac{8\pi^2mE}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} x \quad (1.1-36)$$

根据品优波函数的连续性和单值条件, 当 $x=0$ 和 l 时, ψ 应为零。由 $x=0$ 得

$$\psi(0) = c_1 \cos 0 + c_2 \sin 0 = 0$$

由此得 $c_1=0$ 。当 $x=l$ 时, 得

$$\psi(l) = c_2 \sin\left(\frac{8\pi^2mE}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} l = 0$$

c_2 不能为零, 所以

$$\left(\frac{8\pi^2mE}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} l = n\pi \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (1.1-37)$$

n 不能为零, 因为 n 为零会使箱中 ψ 在处处为零而失去意义。由 (1.1-37) 式得

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad (1.1-38)$$

把 (1.1-38) 式代入 (1.1-36) 式得

$$\psi(x) = c_2 \sin(n\pi x/l)$$

由归一条件 $\int_0^l [\psi(x)]^2 dx = 1$ 可得 $c_2 = (2/l)^{1/2}$, 所以在箱中波函数为

$$\psi(x) = (2/l)^{1/2} \sin(n\pi x/l) \quad (1.1-39)$$

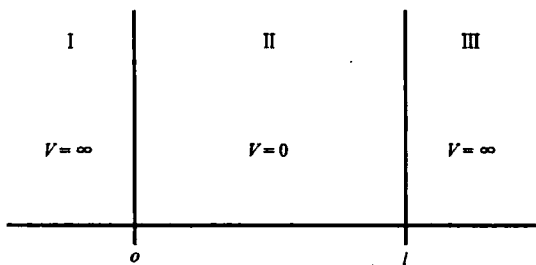


图 1.1-5 一维势箱中粒子的势能

(转引自周公度等, 1995)

由(1.1-38)和(1.1-39)式可以画出一维势箱粒子的能级 E_n 、波函数 ψ 及几率密度 $\psi^*\psi$ (图 1.1-6)。由以上结果可总结出一维势箱粒子(或其他受一定势能场束缚的粒子)的特征:

- (1) n 取不同整数时,可得到状态函数 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n, \dots$, 粒子可以存在多种运动状态;
- (2) 能量是量子化的;
- (3) 粒子处于能量最低的基态时,能量不为零,即存在零点能,这也是测不准关系的必然结果;
- (4) 没有经典运动轨道,只有几率分布;
- (5) 轨道波函数和几率密度图存在节点,节点多,能量高。

有些实际体系可近似用一维势箱粒子模型来了解其性质。如线性共轭分子中 π 电子的行为用一维势箱粒子模型来处理,对共轭效应的微观结构根源能得到深入的理解。以丁二烯分子例,它有 4 个碳原子,每个碳原子成 3 个 σ 键,余下一个 p_z 轨道和一个 π 电子。假定有两种情况

- (a) 4 个 π 电子形成两个定域 π 键;
- (b) 4 个 π 电子形成 π_4^2 离域 π 键。

设相邻碳原子之间距离均为 l , 按一维势箱粒子模型, (a) 和 (b) 两种情况下 π 电子的能量可以按

轨道能级及 π 电子填充方式进行估算。由(1.1-38)式按定域的(a)种情况计算

$$E_{(a)} = 2 \times 2 \times h^2 / 8ml^2 = 4E_1 \quad (E_1 = h^2 / 8ml^2)$$

按离域的(b)种情况计算

$$E_{(b)} = 2h^2 / 8m(3l)^2 + 2 \times 2^2 h^2 / 8m(3l)^2 = (10/9)E_1$$

其结果如图 1.1-7 所示。

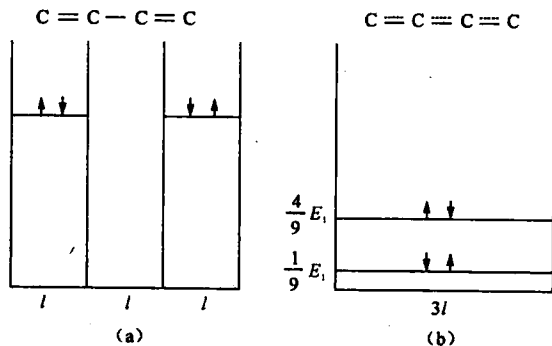


图 1.1-7 丁二烯分子中 π 电子的能级

(转引自周公度等, 1995)

由此可见, 共轭分子(b)中离域效应使体系中 π 电子能量比定域双原子分子(a)要低, 所以离域效应扩大了 π 电子的活动范围, 即增加一维势箱的长度使分子能量降低, 稳定性提高。

将一维势箱粒子扩大到长、宽、高分别为 a, b, c 的三维势箱, 其 Schrödinger 方程为

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E\psi \quad (1.1-40)$$

用变量分离方法, 即令

$$\psi = \psi(x)\psi(y)\psi(z) \quad (1.1-41)$$

将(1.1-41)式代入(1.1-40)式, 可将式(1.1-40)分解为三个独立的方程, 用类似于解(1.1-35)式的方程, 可得

$$\psi = \left(\frac{8}{abc} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \left(\frac{n_x \pi x}{a} \right) \sin \left(\frac{n_y \pi y}{b} \right) \sin \left(\frac{n_z \pi z}{c} \right) \quad (1.1-42)$$

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (1.1-43)$$