

普通高等教育“十五”国家级规划教材配套教材

# 结构化学基础 (第3版)

## 习题解析

周公度 段连运 编著



北京大学出版社

《结构化学基础》(第3版)  
习题解析

周公度 段连运 编著

北京大学出版社  
北 京

## 内 容 简 介

本书是大学本科结构化学(物质结构)基础课教材《结构化学基础》(第3版)的配套教材,与上一版比较,本书扩展为三部分:第一部分为习题解析,基本上保持上一版的风格和特点。对教材中习题逐一进行解析;第二部分为综合习题解析,内容不受章节限制精细分析典型实例;第三部分为结构化学实习是从教材中移至本书,通过运算作图,搭制模型使读者深入了解三维空间中电子的分布和原子排布的图像。

本书能加深读者对结构化学原理和概念的理解,增强读者运用结构化学知识解决实际问题的能力,特别适合化学类本科的师生及相关专业的科技人员学习、参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

《结构化学基础》(第3版)习题解析/周公度,段连运编著. —北京:北京大学出版社,2002.12  
ISBN 7-301-06007-6

I. 结… II. ①周… ②段… III. 结构化学-高等学校-解题 IV. O·641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 092443 号

书 名:《结构化学基础》(第3版)习题解析

著作责任者:周公度 段连运

责任编辑:段晓青

标准书号:ISBN 7-301-06007-6/O·0558

出版者:北京大学出版社

地址:北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电 话:邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752032

电子信箱: [zpup@pup.pku.edu.cn](mailto:zpup@pup.pku.edu.cn)

排 版 者:兴盛达打字社 62549189

印 刷 者:北京大学印刷厂

发 行 者:北京大学出版社

经 销 者:新华书店

787毫米×1098毫米 16开本 15.625印张 400千字

2002年12月第1版 2002年12月第1次印刷

印 数:0001~5000册

定 价:24.00元

## 第 1 版前言

本书是《结构化学基础》(第 2 版)(周公度,段连运编著,北京大学出版社,1995 年出版)中全部习题的解答和分析,共 265 题。为了便于读者联系所学知识解答习题,在解题前给出相应各章的内容提要,书后附有物理常数、单位换算和一些数学公式。

解习题是教学的重要环节。通过对习题的解答和分析,可以更深入地理解有关的概念和原理,提高运用结构化学的数据和知识解决实际问题的能力。在教学过程中要重视这个环节。

我们编写这本习题解析,不单纯限于简单地解出书中的各道习题,更重要的是通过对习题的解析,启迪学生解题的思路、拓宽解题的途径。有些习题用多种方法进行解答,沟通各种方法之间的联系;对若干习题加以评注,指出需要思考和注意的问题;对一些相似的习题,予以归纳,指出它们之间的联系及其中的精髓。希望本书的出版将能帮助教师的施教和学生的学习,更为自学结构化学的读者提供方便。

作者

1997 年 5 月

## 第2版前言

本书第1版出版后,受到广大读者的欢迎,五年来已印刷了六次,累计达2万余册。读者来信反映本书帮助他们加深对抽象的结构化学原理和概念的理解;增强运用结构化学知识解决实际问题的能力;在提高结构化学教学效果上起了积极作用。一些读者来信介绍他们的解题方法和提出应特别予以关注的内容,指出书中的错误和疏漏,给我们很大的鼓励。我们衷心地感谢读者对本书的关爱和支持。

随着《结构化学基础》(第3版)的面世,书中的内容和习题有了变动,要求《结构化学学习题解析》也应更新出版。借此机会我们对它全面地进行修改和增补,将内容扩展为三部分。

第一部分为习题解析。它基本上保持本书上一版的风格和特点,按《结构化学基础》第3版中所列的285道习题,逐一进行解析。

第二部分为综合习题解析。因第一部分内容是逐章地按内容拟定习题,而综合习题不受章节限制,而以命题所涉及的内容进行扩展,根据精而新的要求,精细地分析典型实例,希望它能起到深入讨论、举一反三的效果。

第三部分为结构化学实习。它是从附录于《结构化学基础》书中移至此处。按它的内容通过运算作图、搭制模型,深入了解三维空间中电子的分布和原子排布的图像。

一道习题或一种结构常涉及多方面的内容,有多种解题的途径和方法,可扩展联系到另外一些问题。盼望读者深入解题,联想思考、增长才智。也恳请读者不吝指正。

周公度 段连运

2002年7月于北京大学

www.ertongbook.com

# 目 录

第一部分 习题解析 .....	( 1 )
第 1 章 量子力学基础知识 .....	( 1 )
内容提要 .....	( 1 )
习题解析 .....	( 4 )
第 2 章 原子的结构和性质 .....	(17)
内容提要 .....	(17)
习题解析 .....	(22)
第 3 章 共价键和双原子分子的结构化学 .....	(42)
内容提要 .....	(42)
习题解析 .....	(47)
第 4 章 分子的对称性 .....	(61)
内容提要 .....	(61)
习题解析 .....	(66)
第 5 章 多原子分子中的化学键 .....	(81)
内容提要 .....	(81)
习题解析 .....	(89)
第 6 章 配位化合物的结构和性质 .....	(118)
内容提要 .....	(118)
习题解析 .....	(124)
第 7 章 次级键及超分子结构化学 .....	(135)
内容提要 .....	(135)
习题解析 .....	(142)
第 8 章 晶体的点阵结构和晶体的性质 .....	(150)
内容提要 .....	(150)
习题解析 .....	(154)
第 9 章 金属的结构和性质 .....	(171)
内容提要 .....	(171)
习题解析 .....	(174)
第 10 章 离子化合物的结构化学 .....	(189)
内容提要 .....	(189)
习题解析 .....	(192)

<b>第二部分</b>	<b>综合习题解析</b> .....	(210)
<b>第三部分</b>	<b>结构化学实习</b> .....	(233)
	实习 1 原子轨道空间分布图的描绘 .....	(233)
	实习 2 $H_2$ 能量曲线的绘制 .....	(234)
	实习 3 分子的立体构型和分子的性质 .....	(235)
	实习 4 苯的 HMO 法处理 .....	(236)
	实习 5 点阵和晶胞 .....	(237)
	实习 6 等径圆球的堆积 .....	(238)
	实习 7 离子晶体的结构 .....	(240)
<b>附录 A</b>	<b>元素周期表</b> .....	(241)
<b>附录 B</b>	<b>单位、物理常数和换算因子</b> .....	(242)
<b>附录 C</b>	<b>一些常用的数学公式</b> .....	(244)

# 第一部分 习题解析

## 第 1 章 量子力学基础知识

### 内 容 提 要

#### 1.1 微观粒子的运动特征

光(各种波长的电磁辐射)和微观实物粒子(静止质量不为零的电子、原子和分子等)都有波动性(波性)和微粒性(粒性)两重性质,称为波粒二象性。联系波粒二象性的基本公式为

$$E = h\nu$$

$$p = h/\lambda$$

公式左边的  $E$  和  $p$  是光子和实物粒子所具有的能量和动量,公式右边的  $\nu$  和  $\lambda$  是光波和实物微粒波的频率和波长。从这两个公式可见,波性和粒性通过 Planck 常数  $h$  联系起来:

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

光波的粒性体现在用光子学说圆满地解释光电效应上:

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

实物粒子的波性可根据粒子的质量  $m$  和运动速度  $v$  计算实物微粒波的波长  $\lambda$ :

$$\lambda = h/mv$$

物质的波粒二象性也体现在微观体系的能量和角动量等物理量的量子化,以及由不确定度关系所反映的一些物理量之间的相互关系上。量子化是指物质运动时,它的某些物理量数值的变化是不连续的,只能为某些特定的数值。例如能量量子化是指能量的改变量只能是能量  $E=h\nu$  的整数倍或由某一能级到另一能级的能量差值。不确定度关系的一种表述形式是指:物质的坐标的不确定度  $\Delta x$  和动量的不确定度  $\Delta p_x$  的乘积遵循下一关系式:

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

这一关系式可作为宏观物体和微观粒子的判别标准。因为  $h$  的数值很小,对于可把  $h$  看作 0 的体系,说明它可同时具有确定的坐标和动量,是可用经典的牛顿力学描述的宏观物体;而对于  $h$  不能看作 0 的微观粒子,没有同时确定的坐标和动量,波性明显,需要用波动力学即量子力学来处理。

#### 1.2 量子力学基本假设

量子力学是描述微观粒子运动规律的科学,它包含若干基本假设:



### 假设 I : 波函数 $\psi$

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,不含时间的波函数  $\psi(x, y, z)$  称为定态波函数。在原子和分子等体系中,  $\psi$  又称为原子轨道和分子轨道;  $\psi^* \psi$  或  $\psi^2$  称为概率密度或电子云;  $\psi^* \psi d\tau$  为空间某点附近体积元  $d\tau$  中电子出现的概率。  $\psi$  在空间某点的数值,可能是正值,也可能是负值或零,微观体系的波性通过这种正负值反映出来。由  $\psi$  描述的波是概率波,它必须满足单值性、连续性和平方可积,即有限性等条件,成为品优波函数。

### 假设 II : 算符

对一个微观体系的每个可观测的物理量,都对对应着一个线性自轭算符,其中最重要的是动量沿  $x$  轴分量  $p_x$  所对应的算符  $\hat{p}_x$  和体系总能量的算符  $\hat{H}$  的表达式:

$$\hat{p}_x = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$$
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + \hat{V}$$

### 假设 III : 本征态、本征值和 Schrödinger 方程

体系的物理量  $A$  的算符  $\hat{A}$  与波函数  $\psi$  若存在下一关系:

$$\hat{A}\psi = a\psi$$

式中  $a$  为常数,则称这方程为本征方程,  $a$  为  $\hat{A}$  的本征值,  $\psi$  为  $\hat{A}$  的本征态。

对于一个保守体系,即其势能只和坐标有关的体系,能量算符  $\hat{H}$  的本征值  $E$  和波函数  $\psi$  构成的本征方程称为 Schrödinger 方程:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

或

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

Schrödinger 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,求得描述体系的各个状态的波函数  $\psi_i$  及该状态的能量本征值  $E_i$ 。

解一个 Schrödinger 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

$$\int \psi_i^* \psi_i d\tau = 1$$

正交是指

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

### 假设 IV : 态叠加原理

若  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  为某体系的可能状态,由它们线性组合所得的  $\psi$  也是该体系可能存在的状态。

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n = \sum c_i\psi_i$$

式中  $c_i$  为任意常数,其数值的大小决定  $\psi$  的性质中  $\psi_i$  的贡献,  $c_i$  大,相应  $\psi_i$  的贡献大。

根据  $\psi$  的表达式,可用下一公式求得体系在状态  $\psi$  时物理量  $A$  的平均值  $\langle a \rangle$ :

$$\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau$$

### 假设 V : Pauli 原理

在同一原子轨道或分子轨道中,最多只能容纳两个电子,这两个电子的自旋状态必须相

反。或者说:描述多电子体系轨道运动和自旋运动的全波函数,对任意两电子的全部坐标进行交换,一定得反对称波函数。

量子力学的这些基本假设,以及由这些基本假设引出的基本原理,已得到大量实验的检验,证明它是正确的。

### 1.3 箱中粒子的 Schrödinger 方程及其解

本章最后一节以一维势箱粒子为例,用量子力学原理去求解其状态函数  $\psi$  及其性质,以了解用量子力学解决问题的途径和方法。

一维箱中粒子是指:一个质量为  $m$  的粒子,在一维  $x$  方向上运动,势能函数将它限制在  $x=0$  到  $x=l$  的区间内运动,此时,势能  $V=0$ ,因而粒子的 Schrödinger 方程为

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

解此方程及用势能所设定的边界条件得:

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

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2}$$

式中  $n=1, 2, 3, \dots$ 。根据此结果,可获得有关一维势箱粒子的分布情况和一系列性质,如:粒子分布的概率密度  $\psi^* \psi$ 、能级、零点能、动量沿  $x$  轴分量  $p_x$ 、粒子动量平方  $p_x^2$  值等等;还可将实际体系用一维势箱粒子近似处理,如共轭分子中的  $\pi$  电子等。

由一维势箱粒子实例及量子力学基本原理可得到受一定势场束缚的微观粒子的共同特性,即量子效应:(a) 粒子可存在多种运动状态  $\psi_i$ ; (b) 能量量子化; (c) 存在零点能; (d) 粒子按概率分布,不存在运动轨道; (e) 波函数可为正值、负值或零,为零值的节点多,能量高。

对在长、宽、高分别为  $a, b, c$  的三维势箱中运动的粒子,其 Schrödinger 方程为

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

解此方程得:

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

$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

式中量子数  $n_x, n_y, n_z$  均可分别等于  $1, 2, 3, \dots$  整数。对于  $a=b=c$  的三维势箱,有时量子数  $n_x, n_y, n_z$  不同的状态,具有相同的平方和,能量相同。这种能量相同的各个状态,称为体系的简并态。

由箱中粒子的实例可见,量子力学处理微观体系的一般步骤如下:

- (1) 根据体系的物理条件,写出它的势能函数,进一步写出  $\hat{H}$  算符及 Schrödinger 方程。
- (2) 解 Schrödinger 方程,根据边界条件求得  $\psi_n$  和  $E_n$ 。
- (3) 描绘  $\psi_n, |\psi_n|^2$  等的图形,讨论它的分布特点。
- (4) 由所得的  $\psi_n$ , 求各个对应状态的各种物理量的数值,了解体系的性质。
- (5) 联系实际问题的,对所得结果加以应用。

## 习题解析

【1.1】将锂在火焰上燃烧,发出红光,波长  $\lambda = 670.8 \text{ nm}$ ,这是 Li 原子由电子组态  $(1s)^2(2p)^1 \rightarrow (1s)^2(2s)^1$  跃迁时产生的,试计算该红光的频率、波数以及以  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  为单位的能量。

$$\begin{aligned} \text{解: } \nu &= \frac{c}{\lambda} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{670.8 \text{ nm}} = 4.469 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \\ \tilde{\nu} &= \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{670.8 \times 10^{-7} \text{ cm}} = 1.491 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \\ E &= h\nu N_A = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 4.469 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ &= 178.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【1.2】实验测定金属钠的光电效应数据如下:

照射光波长( $\lambda/\text{nm}$ )	312.5	365.0	404.7	546.1
光电子最大动能( $E_k/10^{-19} \text{ J}$ )	3.41	2.56	1.95	0.75

作“动能-频率”图,从图的斜率和截距计算 Planck 常数  $h$ 、钠的临阈频率  $\nu_0$  和脱出功  $W$ 。

解:将各照射光波长换算成频率  $\nu$ ,并将各频率与对应的光电子的最大动能  $E_k$  列于下表:

$\lambda/\text{nm}$	312.5	365.0	404.7	546.1
$\nu/10^{14} \text{ s}^{-1}$	9.59	8.21	7.41	5.49
$E_k/10^{-19} \text{ J}$	3.41	2.56	1.95	0.75

由表中数据作  $E_k-\nu$  图,示于图 1.2 中。

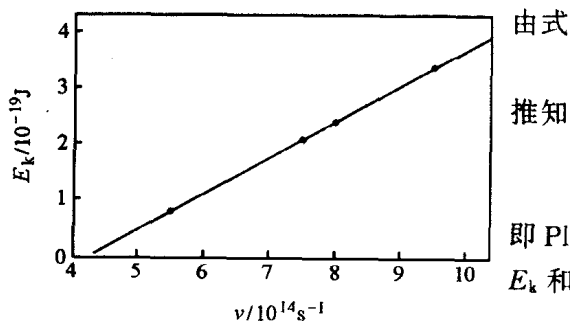


图 1.2 金属钠的  $E_k-\nu$  图

由式 
$$h\nu = h\nu_0 + E_k$$

推知

$$h = \frac{E_k}{\nu - \nu_0} = \frac{\Delta E_k}{\Delta \nu}$$

即 Planck 常数等于  $E_k-\nu$  图的斜率。选取两合适点,将  $E_k$  和  $\nu$  值代入上式,即可求出  $h$ 。例如:

$$h = \frac{(2.70 - 1.05) \times 10^{-19} \text{ J}}{(8.50 - 6.00) \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6.60 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

图中直线与横坐标的交点所代表的  $\nu$  即金属钠的临

阈频率  $\nu_0$ ,由图可知,  $\nu_0 = 4.36 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 。因此,金属钠的脱出功为:

$$\begin{aligned} W &= h\nu_0 = 6.60 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 4.36 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \\ &= 2.88 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

【1.3】金属钾的临阈频率为  $5.464 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ,用它作光电池的阴极,当用波长为  $300 \text{ nm}$  的紫外光照射该电池时,发射的光电子的最大速度是多少?

解: 
$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

$$\begin{aligned}
v &= \left[ \frac{2h(\nu - \nu_0)}{m} \right]^{\frac{1}{2}} \\
&= \left[ \frac{2 \times 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \left( \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{300 \times 10^{-9} \text{ m}} - 5.464 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \right)}{9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}} \right]^{\frac{1}{2}} \\
&= \left[ \frac{2 \times 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 4.529 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}}{9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}} \right]^{\frac{1}{2}} \\
&= 8.12 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}
\end{aligned}$$

【1.4】 计算下述粒子的德布罗意波的波长：

- (a) 质量为  $10^{-10} \text{ kg}$ , 运动速度为  $0.01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  的尘埃；  
 (b) 动能为  $0.1 \text{ eV}$  的中子；  
 (c) 动能为  $300 \text{ eV}$  的自由电子。

解：根据 de Bröglie 关系式：

$$\begin{aligned}
\text{(a)} \quad \lambda &= \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{10^{-10} \text{ kg} \times 0.01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \\
&= 6.626 \times 10^{-22} \text{ m}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{(b)} \quad \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mT}} \\
&= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2 \times 1.675 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 0.1 \text{ eV} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot (\text{eV})^{-1}}} \\
&= 9.043 \times 10^{-11} \text{ m}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{(c)} \quad \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \\
&= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 300 \text{ V}}} \\
&= 7.08 \times 10^{-11} \text{ m}
\end{aligned}$$

【1.5】 用透射电子显微镜摄取某化合物的选区电子衍射图，加速电压为  $200 \text{ kV}$ ，计算电子加速后运动时的波长。

解：根据 de Bröglie 关系式：

$$\begin{aligned}
\lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \\
&= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 2 \times 10^5 \text{ V}}} \\
&= 2.742 \times 10^{-12} \text{ m}
\end{aligned}$$

【1.6】 对一个运动速度  $v \ll c$  (光速) 的自由粒子，有人作了如下推导：

$$mv \stackrel{\textcircled{1}}{=} p \stackrel{\textcircled{2}}{=} \frac{h}{\lambda} \stackrel{\textcircled{3}}{=} \frac{h\nu}{v} \stackrel{\textcircled{4}}{=} \frac{E}{v} \stackrel{\textcircled{5}}{=} \frac{1}{2} mv$$

结果得出  $mv = \frac{1}{2} mv$  的结论。错在何处？说明理由。

解：微观粒子具有波性和粒性，两者的对立统一和相互制约可由下列关系式表达：

$$\begin{aligned}
E &= h\nu \\
p &= h/\lambda
\end{aligned}$$

式中,等号左边的物理量体现了粒性,等号右边的物理量体现了波性,而联系波性和粒性的纽带是 Planck 常数。根据上述两式及早为人们所熟知的力学公式:

$$p = mv$$

知,①、②、④和⑤四步都是正确的。

微粒波的波长  $\lambda$  服从下式:

$$\lambda = u/\nu$$

式中, $u$  是微粒的传播速度,它不等于微粒的运动速度  $v$ ,但③中用了  $\lambda=v/\nu$ ,显然是错的。

在④中, $E=h\nu$  无疑是正确的,这里的  $E$  是微粒的总能量。若计及  $E$  中的势能,则⑤也不正确。

**【1.7】** 子弹(质量为  $0.01 \text{ kg}$ ,速度  $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )、尘埃(质量  $10^{-9} \text{ kg}$ ,速度  $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )、作布朗运动的花粉(质量  $10^{-13} \text{ kg}$ ,速度  $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )、原子中电子(速度  $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )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,不确定度关系是否有实际意义?

**解:** 按不确定度关系,诸粒子坐标的不确定度分别为:

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

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

$$\begin{aligned} \text{花粉: } \Delta x &= \frac{h}{m \cdot \Delta v} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{10^{-13} \text{ kg} \times 1 \times 10\% \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \\ &= 6.63 \times 10^{-20} \text{ m} \end{aligned}$$

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

由计算结果可见,前三者的坐标不确定度与它们各自的大小相比可以忽略。换言之,由不确定度关系所决定的坐标不确定度远远小于实际测量的精确度(宏观物体准确到  $10^{-8} \text{ m}$  就再好不过了)。即使质量最小、运动最慢的花粉,由不确定度关系所决定的  $\Delta x$  也是微不足道的。此即意味着,子弹、尘埃和花粉运动中的波性可完全忽略,其坐标和动量能同时确定,不确定度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截然不同。由不确定度关系所决定的坐标不确定度远远大于原子本身的大小(原子大小数量级一般为几十到几百个 pm),显然是不能忽略的,即电子在运动中的波动效应不能忽略,其运动规律服从量子力学,不确定度关系对讨论的问题有实际意义。

由此可见,不确定度关系为检验和判断经典力学适用的场合和限度提供了客观标准。凡是可以把 Planck 常数看作零的场合都是经典场合,粒子的运动规律可以用经典力学处理;凡是不能把 Planck 常数看作零的场合都是量子场合,微粒的运动规律必须用量子力学处理。

**【1.8】** 电视机显像管中运动的电子,假定加速电压为  $1000 \text{ V}$ ,电子运动速度的不确定度  $\Delta v$  为速度的  $10\%$ ,判断电子的波性对荧光屏上成像有无影响?

**解:** 在给定加速电压下,由不确定度关系所决定的电子坐标的不确定度为:

$$\Delta x = \frac{h}{m \cdot \Delta v} = \frac{h}{m \cdot \sqrt{2eV/m} \times 10\%} = \frac{h}{\sqrt{2meV} \times 10\%}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 10}{\sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 10^3 \text{ V}}} \\
&= 3.88 \times 10^{-10} \text{ m}
\end{aligned}$$

这坐标不确定度对于电视机(即使目前世界上尺寸最小的袖珍电视机)荧光屏的大小来说,完全可以忽略。人的眼睛分辨不出电子运动中的波性。因此,电子的波性对电视机荧光屏上成像无影响。

**【1.9】** 试用不确定度关系说明光学光栅(周期约  $10^{-6} \text{ m}$ )观察不到电子衍射(若用  $10000 \text{ V}$  电压加速电子)。

**解:** 根据不确定度关系,电子位置的不确定度为:

$$\begin{aligned}
\Delta x &= \frac{h}{\Delta p_x} = \frac{h}{h/\lambda} = 1.226 \times 10^{-9} \cdot \frac{1}{\sqrt{V}} \text{ m} \\
&= 1.226 \times 10^{-9} \cdot \frac{1}{\sqrt{10000}} \text{ m} \\
&= 1.226 \times 10^{-11} \text{ m}
\end{aligned}$$

这不确定度约为光学光栅周期的  $10^{-5}$  倍,即在此加速电压条件下电子波的波长约为光学光栅周期的  $10^{-5}$  倍,显然,用光学光栅观察不到电子衍射。

亦可作如下理解:若电子位置的不确定度为  $10^{-6} \text{ m}$ ,则由不确定度关系决定的动量不确定度为

$$\begin{aligned}
\Delta p_x &= \frac{h}{\Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{10^{-6} \text{ m}} \\
&= 6.626 \times 10^{-28} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}
\end{aligned}$$

在  $10^4 \text{ V}$  加速电压下,电子的动量为:

$$\begin{aligned}
p_x &= mv_x = \sqrt{2meV} \\
&= \sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 10^4 \text{ V}} \\
&= 5.402 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}
\end{aligned}$$

由  $\Delta p_x$  和  $p_x$  估算出现第一衍射极小值的偏离角为:

$$\begin{aligned}
\theta &= \arcsin \theta = \arcsin \frac{\Delta p_x}{p_x} \\
&\doteq \arcsin \left( \frac{6.626 \times 10^{-28} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}}{5.402 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}} \right) \\
&\doteq \arcsin 10^{-5} \\
&\approx 0^\circ
\end{aligned}$$

这说明电子通过光栅狭缝后“沿直线前进,落到同一个点上”。因此,用光学光栅观察不到电子衍射。

**【1.10】** 请指出下列算符中的线性算符和线性自轭算符。

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

**解:** 由线性算符和线性自轭算符的定义知:

$x, \frac{d}{dx}, \frac{d^2}{dx^2}$  为线性算符,而  $i \frac{d}{dx}$  为线性自轭算符。

【1.11】  $\psi = xe^{-ax^2}$  是算符  $\left(\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2x^2\right)$  的本征函数, 求本征值。

解: 应用量子力学基本假设 I (算符) 和 III (本征函数、本征值和本征方程), 得:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2x^2\right)\psi &= \left(\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2x^2\right)xe^{-ax^2} \\ &= \frac{d^2}{dx^2}xe^{-ax^2} - 4a^2x^2(xe^{-ax^2}) \\ &= \frac{d}{dx}(e^{-ax^2} - 2ax^2e^{-ax^2}) - 4a^2x^3e^{-ax^2} \\ &= -2axe^{-ax^2} - 4axe^{-ax^2} + 4a^2x^3e^{-ax^2} - 4a^2x^3e^{-ax^2} \\ &= -6axe^{-ax^2} \\ &= -6a\psi \end{aligned}$$

因此, 本征值为  $-6a$ 。

【1.12】 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。

$$e^x, \sin x, 2\cos x, x^3, \sin x + \cos x$$

解:

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

$$\frac{d^2}{dx^2}\sin x = -1 \times \sin x, \sin x \text{ 是 } \frac{d^2}{dx^2} \text{ 的本征函数, 本征值为 } -1;$$

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

$$\frac{d^2}{dx^2}x^3 = 6x \neq cx^3, x^3 \text{ 不是 } \frac{d^2}{dx^2} \text{ 的本征函数};$$

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

【1.13】  $e^{im\phi}$  和  $\cos m\phi$  对算符  $i\frac{d}{d\phi}$  是否为本征函数? 若是, 求出其本征值。

$$\text{解: } i\frac{d}{d\phi}e^{im\phi} = ie^{im\phi} \cdot im = -me^{im\phi}$$

所以  $e^{im\phi}$  是算符  $i\frac{d}{d\phi}$  的本征函数, 本征值为  $-m$ 。

$$\text{而 } i\frac{d}{d\phi}\cos m\phi = i(-\sin m\phi) \cdot m = -imsin m\phi \neq c\cos m\phi$$

所以  $\cos m\phi$  不是算符  $i\frac{d}{d\phi}$  的本征函数。

【1.14】 试证明在一维势箱中运动的各粒子的波函数互相正交。

证: 在长度为  $l$  的一维势箱中运动的粒子的波函数为:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \quad 0 < x < l \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

令  $n$  和  $n'$  表示不同的量子数, 积分:

$$\int_0^l \psi_n(x)\psi_{n'}(x)d\tau = \int_0^l \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \cdot \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n'\pi x}{l} dx$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{2}{l} \int_0^l \sin \frac{n\pi x}{l} \cdot \sin \frac{n'\pi x}{l} dx \\
&= \frac{2}{l} \left[ \frac{\sin \frac{(n-n')\pi}{l} x}{2 \times \frac{(n-n')\pi}{l}} - \frac{\sin \frac{(n+n')\pi}{l} x}{2 \times \frac{(n+n')\pi}{l}} \right]_0^l \\
&= \left[ \frac{\sin \frac{(n-n')\pi}{l} x}{(n-n')\pi} - \frac{\sin \frac{(n+n')\pi}{l} x}{(n+n')\pi} \right]_0^l \\
&= \frac{\sin(n-n')\pi}{(n-n')\pi} - \frac{\sin(n+n')\pi}{(n+n')\pi}
\end{aligned}$$

$n$  和  $n'$  皆为正整数, 因而  $(n-n')$  和  $(n+n')$  皆为整数, 所以积分:

$$\int_0^l \phi_n(x) \phi_{n'}(x) dx = 0$$

根据定义,  $\phi_n(x)$  和  $\phi_{n'}(x)$  互相正交。

【1.15】 已知一维势箱中粒子的归一化波函数为:

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

式中  $l$  是势箱的长度,  $x$  是粒子的坐标 ( $0 < x < l$ )。计算:

- (a) 粒子的能量;
- (b) 粒子坐标的平均值;
- (c) 粒子动量的平均值。

解:

(a) 由于已经有了箱中粒子的归一化波函数, 可采用下列两种方法计算粒子的能量:

① 将能量算符直接作用于波函数, 所得常数即为粒子的能量:

$$\begin{aligned}
\hat{H}\phi_n(x) &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2}{dx^2} \left( \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \right) \\
&= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d}{dx} \left( \sqrt{\frac{2}{l}} \times \frac{n\pi}{l} \cos \frac{n\pi x}{l} \right) \\
&= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \times \sqrt{\frac{2}{l}} \times \frac{n\pi}{l} \times \left( -\frac{n\pi}{l} \sin \frac{n\pi x}{l} \right) \\
&= \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \times \frac{n^2\pi^2}{l^2} \times \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \\
&= \frac{n^2\hbar^2}{8ml^2} \phi_n(x)
\end{aligned}$$

即

$$E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8ml^2}$$

② 将动量平方的算符  $\hat{p}_x^2$  作用于波函数, 所得常数即为  $p_x^2$ :

$$\hat{p}_x^2\phi_n(x) = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \left( \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \right) = \frac{n^2\hbar^2}{4l^2} \phi_n(x)$$



即

$$p_x^2 = \frac{n^2 h^2}{4l^2}$$

将此式代入粒子的能量表达式,得:

$$\begin{aligned} E &= T + V \\ &= T = \frac{1}{2m} p_x^2 = \frac{1}{2m} \times \frac{n^2 h^2}{4l^2} \\ &= \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \end{aligned}$$

若不知道粒子的波函数,则可采用下列两种方法求算能量:

① 解箱中粒子的 Schrödinger 方程,在求解过程中会自然得到与上述结果相同的能级表达式。若只求粒子最低能量(零点能)的近似值,则亦可根据变分法的思想,选  $\psi = xl - x^2$  为变分函数,用式:

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

进行计算,所得结果是用上述能级表达式计算所得结果的 1.0132 倍。

② 根据受一定势能场束缚的微粒所具有的量子效应和箱中粒子的边界条件 [ $\psi_n(0) = \psi_n(l) = 0$ ],箱长应该等于半波长的整数倍,即:

$$l = \frac{\lambda}{2} n$$

将此式代入 de Bröglie 关系式,得:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2l}$$

将此式代入粒子能量的一般表达式,得:

$$\begin{aligned} E &= T + V = T \\ &= \frac{1}{2m} p^2 = \frac{1}{2m} \times \left( \frac{nh}{2l} \right)^2 \\ &= \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \end{aligned}$$

读者可根据一维箱中粒子的能级表达式,分析  $E_n$  及  $\Delta E_n$  随  $n, m$  及  $l$  等的变化关系,从而加深对束缚态微观粒子的量子特征的理解。

(b) 由于  $\hat{x} \psi_n(x) \neq c \psi_n(x)$ ,  $\hat{x}$  无本征值,只能求粒子坐标的平均值:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_0^l \psi_n^*(x) \hat{x} \psi_n(x) dx \\ &= \int_0^l \left( \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \right)^* x \left( \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \right) dx \\ &= \frac{2}{l} \int_0^l x \sin^2 \left( \frac{n\pi x}{l} \right) dx \\ &= \frac{2}{l} \int_0^l x \left( \frac{1 - \cos(2n\pi x/l)}{2} \right) dx \end{aligned}$$