

高等学校教材

量子化学简明教程

► 林梦海 编著



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

量子化学简明教程

林梦海 编著



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

量子化学简明教程/林梦海编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 6

高等学校教材

ISBN 7-5025-6562-0

I. 量… II. 林… III. 量子化学-高等学校-教材
IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 074643 号

高等学校教材

量子化学简明教程

林梦海 编著

责任编辑: 宋林青 何曙霓

文字编辑: 杨欣欣 陈 雨 李姿娇

管景岩 丁建华

责任校对: 李 林

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 18 字数 443 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6562-0/G·1688

定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

量子化学是用量子力学原理研究原子、分子和固体的电子结构，研究分子间相互作用、化学反应等理论的学科，量子化学理论已广泛地应用于无机化学、有机化学、分析化学及生物化学、材料化学等相关学科，成为实验学科的有力助手。

量子化学课程是化学、化工、材料化学及生物化学等专业研究生必修的一门学位课，该课程一贯以理论严谨、内容深奥、学习艰难而著称，使许多初学者束手无策。而艰难地学习了量子化学理论后又深感困惑，不知如何将这些理论应用于化学实际。近年研究生招收一再扩大，授课学时不断压缩，使这一情况更为加剧。

为了使应用化学、化学工程等非理论化学专业的研究生能在较短时间内掌握量子化学原理，特编写了这本简明教程。教材定位在读者只要具备大学化学基础知识、熟悉微积分就能读懂。教材编写尽量深入浅出，1~6章描述量子化学基本原理时，都备有一定的应用例子。7、8章则是量子化学原理在无机化学（配位场）、有机化学（反应对称守恒）、分析化学（分子光谱）等方面应用的范例。若授课学时为60学时，一般可讲授1~8章；若有90学时，可进一步介绍电子相关，价键理论，密度泛函及量子化学计算（9~12章）。书中附有必要的习题，在学习过程中，通过习题可进一步加深对内容的理解。由于篇幅限制，有些定理的严格证明予以省略，使数学严谨性也有所牺牲，希望不影响对定理的正确理解。为了适应不同学生的需求，在每章后面附有进一步阅读材料和参考文献，供有余力的学生进一步提高。

由于笔者水平有限，且编写时间仓促，难免有疏漏或不当之处，敬请读者批评指正。

本书写成时，恰逢徐光宪先生从教60周年庆典。笔者正是学习徐先生的《物质结构》、《量子化学》教材，在徐先生关怀下成长起来的众多学者之一。在此谨以此书向徐先生表示崇高的敬意和热烈的祝贺。

林梦海

2005年7月于厦门

目 录

第 1 章 量子力学基础	1
1.1 量子力学的建立	1
1.1.1 三个重要实验	1
1.1.2 德布罗意物质波	3
1.1.3 Schrödinger 方程和 Heisenberg 矩阵力学	5
1.1.4 “测不准”关系	5
1.2 量子力学的基本假设	6
1.2.1 假设 I——状态波函数和概率	6
1.2.2 假设 II——力学量与线性自共轭 (Hermite) 算符	8
1.2.3 假设 III——Schrödinger 方程	10
1.2.4 假设 IV——态叠加原理	12
1.2.5 假设 V——Pauli 不相容原理	13
1.3 量子力学的一些基本概念	13
1.3.1 全同粒子	13
1.3.2 宇称	14
1.3.3 Dirac 符号	15
1.3.4 Schrödinger 表象与 Heisenberg 表象	16
习题	17
参考资料	18
第 2 章 简单应用	19
2.1 势箱中的自由粒子	19
2.1.1 一维势箱	19
2.1.2 三维势箱	21
2.1.3 应用	22
2.2 谐振子	25
2.2.1 一维谐振子	25
2.2.2 Hermite 多项式的性质	27
2.2.3 应用 (双原子分子振动)	28
2.3 角动量与自旋	29
2.3.1 轨道角动量	29
2.3.2 升降算符	30
2.3.3 自旋算符	31
2.4 隧道效应及其应用	33

2.4.1 隧道效应	33
2.4.2 应用	34
习题	36
参考资料	37
第 3 章 原子结构	38
3.1 类氢离子的 Schrödinger 方程	38
3.1.1 类氢离子的 Schrödinger 方程	38
3.1.2 变数分离	39
3.1.3 Φ 方程的解	40
3.1.4 Θ 方程的解	40
3.1.5 R 方程的解	42
3.1.6 量子数的取值	43
3.2 类氢离子波函数	43
3.2.1 主量子数 n 与能级	43
3.2.2 量子数 l, m 的物理意义	45
3.2.3 径向部分函数	45
3.2.4 角度分布函数	47
3.2.5 原子轨道图	49
3.3 He 原子波函数和 Slater 行列式	51
3.3.1 He 原子波函数	51
3.3.2 Slater 行列式	52
3.4 原子角动量与光谱项	54
3.4.1 角动量偶合	54
3.4.2 原子光谱项	55
3.4.3 组态的能级分裂	57
3.5 谱项波函数与能量	58
3.5.1 谱项波函数	58
3.5.2 谱项能量	62
3.6 磁相互作用	66
3.6.1 旋轨偶合能	66
3.6.2 磁场中能级分裂	67
3.6.3 Zeeman 效应	68
习题	69
参考资料	70
第 4 章 近似方法	72
4.1 非简并微扰理论	72

4.1.1 非简并微扰理论概述	72	方程 (UHF 或 ROHF)	111
4.1.2 Brillouin-Wigner 微扰展开	73	5.6 分子轨道的性质	112
4.1.3 Møller-Plesset 微扰能	74	5.6.1 Koopmans 定理	112
4.2 微扰理论的应用	75	5.6.2 Brillouin 定理	113
4.2.1 非谐振子	75	5.6.3 电荷集居分析	113
4.2.2 基态氦原子	76	5.6.4 定域分子轨道 (localized molecular orbitals)	115
4.3 简并态微扰理论	77	习题	117
4.3.1 简并态微扰理论概述	77	参考资料	118
4.3.2 氢原子的斯塔克效应	79	第 6 章 群论基础	119
4.4 变分法	81	6.1 群论的基础知识	119
4.4.1 变分法概述	81	6.1.1 对称性	119
4.4.2 氦原子的变分处理	81	6.1.2 群的定义	119
4.4.3 线性变分法	82	6.1.3 群的乘法	120
4.4.4 Li 原子的变分处理	83	6.1.4 子群和类	120
4.5 Hartree-Fock 自洽场方法	84	6.2 分子对称点群	121
4.5.1 自洽场方法	84	6.2.1 对称操作与对称元素	121
4.5.2 Hellmann-Feynman 定理	85	6.2.2 对称点群分类	123
4.5.3 维理定理	86	6.2.3 分子点群的判别	129
习题	87	6.3 群的表示	130
参考资料	88	6.3.1 群表示的定义	130
第 5 章 分子结构	89	6.3.2 可约表示与不可约表示	131
5.1 H_2^+ 结构	89	6.3.3 广义正交定理	132
5.1.1 H_2^+ 的 Schrödinger 方程	89	6.3.4 特征标表	133
5.2 分子轨道理论和双原子分子	92	6.4 投影算符与矩阵约化	134
5.2.1 分子轨道理论	92	6.4.1 投影算符	134
5.2.2 双原子分子轨道的特点	92	6.4.2 能量矩阵元的约化	137
5.2.3 同核双原子分子	93	习题	140
5.2.4 异核双原子分子	95	参考资料	141
5.3 多原子分子	97	第 7 章 群论应用	142
5.3.1 杂化轨道	97	7.1 对称性匹配轨道	142
5.3.2 分子轨道法处理水分子	99	7.1.1 四面体分子 AB_4	142
5.3.3 硼烷的结构	100	7.1.2 八面体分子 AB_6	143
5.3.4 配位化合物	103	7.1.3 金属夹心化合物 (二茂铁)	146
5.4 HMO 方法与共轭分子	105	7.2 配位场理论	146
5.4.1 HMO 方法简介	105	7.2.1 中心离子组态的谱项	147
5.4.2 丁二烯的 HMO 处理	106	7.2.2 不同环境中原子轨道的能级分裂	147
5.4.3 交替烃	107	7.2.3 弱场方案	149
5.5 Hartree-Fock-Roothaan 方程	109	7.2.4 强场方案	150
5.5.1 闭壳层 Hartree-Fock-Roothaan 方程 (RHF)	109	7.3 前线轨道理论和轨道对称守恒原理	152
5.5.2 开壳层 Hartree-Fock-Roothaan			

7.3.1 前线轨道理论	152	9.2.5 部分 CI	197
7.3.2 分子轨道对称守恒原理	154	9.3 多组态自洽场	199
7.4 在有机化学和无机化学间		9.3.1 多组态自洽场方法	199
建造桥梁	157	9.3.2 CASSCF	201
7.4.1 碎片分子轨道近似	157	9.4 耦合簇理论	202
7.4.2 等瓣相似 (isolobal analogy) ...	162	9.4.1 耦合簇基本原理	203
7.4.3 等瓣相似的推广	165	9.4.2 耦合簇能量计算	204
7.4.4 等瓣相似的结构意义	168	9.4.3 耦合簇与微扰理论、组态相互	
习题	168	作用的关系	204
参考资料	169	9.5 自然轨道	206
第 8 章 分子光谱	170	9.5.1 自然轨道定义	206
8.1 基本原理	170	9.5.2 近似自然轨道	209
8.1.1 含时的 Schrödinger 方程	170	参考资料	209
8.1.2 转动能量和振动能量	171	第 10 章 价键理论方法	211
8.2 原子光谱	174	10.1 价键方法及早期工作	211
8.3 转动光谱	175	10.1.1 Heitler-London 的工作	211
8.3.1 转动哈密顿	175	10.1.2 多电子波函数	212
8.3.2 转动分类	176	10.1.3 矩阵元计算	213
8.3.3 选择定则	177	10.1.4 苯分子的价键处理	214
8.3.4 Stark 效应	178	10.2 广义价键方法 GVB	216
8.4 振动光谱	178	10.2.1 能量表达式	216
8.4.1 振动的量子力学处理	178	10.2.2 GVB 波函数	217
8.4.2 选择定则	180	10.3 现代价键理论新进展	219
8.4.3 简正振动模式	181	10.3.1 VBSCF	219
8.4.4 红外、拉曼光谱	184	10.3.2 BOVB	219
8.4.5 相关计算	186	10.3.3 CASSVB	220
8.5 电子光谱	187	10.3.4 对不变式	222
8.5.1 电子光谱概述	187	10.3.5 其他方法	225
8.5.2 Franck-Condon 原理	188	参考资料	226
8.5.3 电子跃迁	188	第 11 章 密度泛函理论	228
习题	190	11.1 密度矩阵方法	228
参考资料	191	11.1.1 密度函数	228
第 9 章 电子相关	192	11.1.2 密度算符	228
9.1 电子相关	192	11.1.3 约化密度矩阵	229
9.1.1 物理图像	192	11.2 Thomas-Fermi 及相关模型	230
9.1.2 电子相关能	192	11.2.1 Thomas-Fermi 模型	230
9.2 组态相互作用	193	11.2.2 Thomas-Fermi-Dirac 模型	231
9.2.1 构造组态空间	194	11.3 Kohn-Sham 方法	233
9.2.2 线性变分	194	11.3.1 Kohn-Sham 方程	233
9.2.3 全 CI	196	11.3.2 Hohenberg-Kohn 方程	234
9.2.4 冻芯近似	197	11.3.3 局域密度近似 (local-density	

approximation, LDA)	236	12.1.4	NDDO (neglect of diatomic differential overlap approximation) 和 MNDO (modified NDDO)	251
11.4 自旋密度泛函	236	12.1.5	MINDO	251
11.4.1 自旋密度泛函理论概述	236	12.2	分子轨道从头算	253
11.4.2 F 函数中 T_s 部分	237	12.2.1	从头算程序框架	253
11.4.3 交换相关能 E_{xc}	239	12.2.2	基函数的选择	254
11.5 广义梯度校正 (gradient corrected methods)	240	12.2.3	Hartree-Fock 自洽场计算	258
11.5.1 广义梯度近似 GGA-I	240	12.3	DFT 与 VB 方法	258
11.5.2 广义梯度近似 GGA-II	241	12.3.1	DFT	258
11.6 杂化方法	243	12.3.2	VB	261
11.6.1 “H+H” (half and half) 杂化 方法	243	12.4	量化计算进展	262
11.6.2 B3LYP 等杂化方法	245	12.4.1	QM/MM 组方法	262
参考资料	246	12.4.2	线性比率法	262
第 12 章 量子化学计算简介	247	12.4.3	分子模拟	263
12.1 几种主要的半经验算法	248	参考资料		264
12.1.1 EHMO (extended Hückel molecular orbitals)	248	附录一 习题选答		265
12.1.2 CNDO (complete neglect of differential overlap)	249	附录二 单位、物理常数和换算因子 ...		269
12.1.3 INDO (intermediate neglect of differential overlap)	250	附录三 化学上重要对称群的特征 标表		270

第1章 量子力学基础

1.1 量子力学的建立

1.1.1 三个重要实验

经典物理学发展到了19世纪末,已形成一个相当完善的体系。在机械力学方面有牛顿(Newton)三大定律,热力学方面有吉布斯(Gibbs)理论,电磁学方面有麦克斯韦(Maxwell)方程统一解释电、磁、光等现象,而统计方面有玻耳兹曼(Boltzmann)的统计力学。但仍有极少数实验现象是经典力学无法解释的,最典型的是黑体辐射、光电效应、原子光谱。

1.1.1.1 黑体辐射

一个几乎吸收全部入射光线辐射的表面称黑体表面。带小孔的空腔可作为黑体表面的一个例子,它几乎完全吸收入射辐射。通过小孔入射的光线碰到内表面时部分被吸收,部分被漫反射,反射光线再次被部分吸收和部分漫反射……只有很小部分入射光有机会再从小孔中出来(见图1-1)。

19世纪末已对黑体辐射实验进行了仔细测量,发现了辐射强度对腔壁温度 T 的依赖关系,各种温度在不同波长 $\lambda_{\max}$ 处有一极大值。根据维恩定律 $\lambda_{\max} T = C_0$ (C_0 为常数),辐射强度与腔壁形状和材料无关。但还需要找出用波长与温度来表达能量的表达式。

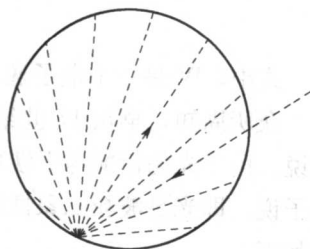


图1-1 黑体辐射示意图



Planck

1900年12月14日,普朗克(Planck)在德国物理学会的一次会议上提出了黑体辐射定律的推导。在推导辐射强度作为波长和温度函数的理论表达式时,普朗克作了一个特别基本的假定,从而背离了经典物理学。这个假定的精髓可以说明如下:一个自然频率为 ν 的振子只能够取得或释放成包的能量,每包的大小为 $E=h\nu$,这里的 h 是一个自然界的新的基本常数。根据这一假定,普朗克推导出一个表达式为:

$$\frac{\lambda_{\max}}{c} k T = \frac{C_0}{c} k = 0.2014 h \quad (1-1)$$

普朗克本人接受粒子能量量子化的假定是非常勉强的。在他做出伟大的发现之后,还一直试图在经典力学基础上解释黑体辐射现象。但后来发现这些都是无效的努力。

普朗克辐射定律完整的光辉形式表达如下:

$$E(\lambda, T) = \frac{8\pi h c}{\lambda^5} \times \frac{1}{\exp(hc/\lambda k T) - 1} \quad (1-2)$$

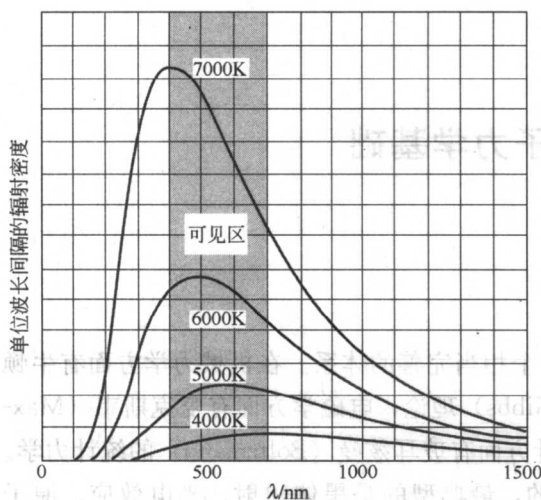


图 1-2 辐射密度对温度的依赖

式中, $E(\lambda, T)$ 是黑体腔内在温度 T 和波长 λ 处单位波长间隔中的辐射能密度; k 是玻耳兹曼常数; c 是光速; h 是一个新的自然常数, 数值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 后人称之为普朗克常数。

辐射密度对温度的依赖如图 1-2 所示。

1.1.1.2 光电效应

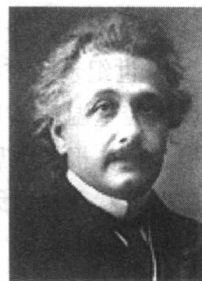
光照射在金属表面, 某些时候有电子从表面逸出。使人惊奇的是: 逸出电子的动能与光的强度无关, 但却以非常简单的方式依赖于频率。当增大光的强度时, 只增加了单位时间内发射的电子数, 但不会增加电子的能量。这一现象用经典力学难以解释。1905

年爱因斯坦 (Einstein) 提出, 如果光的行为是一束粒子流, 每个光子具有能量 $h\nu$ (ν 为频率), 则以上结果可以解释。他预计从金属表面逸出的电子的动能可用下式计算:

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W = h(\nu - \nu_0) \quad (1-3)$$

式中, W 是一个电子逸出表面所需最低能量 (也称功函数)。这一解释为实验所证实。

众所周知, 早在 17 世纪对光的本性有牛顿的微粒说与惠更斯的波动说。由于光的衍射与干涉现象, 波动说一度占上风。爱因斯坦提出的光子说, 即光是波粒二象性的, 圆满地解释了光电效应。光子学说的内容如下。



Einstein

① 光是一束光子流, 每种频率光的能量都有一个最小单位, 称为光子, 光子的能量与光子的频率成正比, 即

$$\epsilon = h\nu \quad (1-4)$$

式中, h 为 Planck 常数; ν 为光子的频率。

② 光子不但有能量, 还有质量 (m), 但光子的静止质量为零。按相对论的质能联系定律

$$\epsilon = mc^2 \quad (1-5)$$

光子的质量 $m = h\nu/c^2$, 所以光子的质量随频率而变化。

③ 光子具有一定的动量 (p)

$$p = mc = h\nu/c = h/\lambda$$

光子有动量在光压的实验中得到了证实。

④ 光的强度取决于单位体积内光子的数目, 即光子密度。

光子说能解释实验观测的结果: 当 $h\nu < W$ 时, 光子没有足够能量逸出金属表面, 不发生光电效应; $h\nu = W$ 时, 光子的频率 ν 为产生光电效应的临界频率; $h\nu > W$ 时, 金属中逸出电子具有一定动能, 它随 ν 的增加而增加。

Planck 黑体辐射与 Einstein 的光电效应联系起来，称 Planck-Einstein 关系式：

$$E=h\nu=\frac{hc}{\lambda} \quad (1-6)$$

1.1.1.3 原子光谱

1911 年卢瑟福 (Rutherford) 提出原子结构模型：原子由原子核与电子组成，原子核是一个很小的带正电的核，电子带负电绕核旋转。按照经典力学，原子不可能是一个静止体系，电子与核的电场相互作用，不断辐射能量，最后将螺旋状地落入原子核。但从原子光谱观察，在没有外力作用时，原子不发生辐射；受到光、电等作用时，原子也只发射自己特有的频率，不会连续辐射。

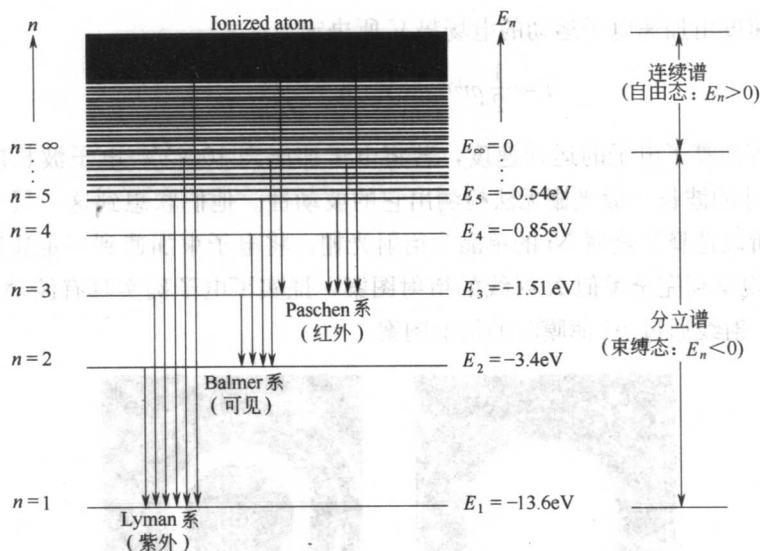


图 1-3 氢原子光谱线

在可见光区可观察到氢原子的 4 种波长的谱线 (图 1-3)，以后又发现其在红外、紫外区的其他谱线。巴尔麦 (Balmer)、里德伯 (Rydberg) 等发现它们符合以下公式：

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_i = 1, 2, \dots \quad (1-7)$$

式中， R 为 Rydberg 常数； n_i 为正整数。

为了解释原子光谱，1913 年玻尔 (Bohr) 提出原子结构理论，该理论基于经典力学。为了解释电子不致落入原子核，玻尔引入一个量子条件——电子所处的轨道是一些特别的轨道，只有吸收或放出能量与 Planck-Einstein 关系式相符，电子才能从一个轨道跃迁到另一个轨道。玻尔理论的精髓在于原子轨道上电子的角动量 l 被量子化，与 n_i 为正整数相对应。

1.1.2 德布罗意物质波

Einstein 为了解释光电效应提出了光子说，即光子是具有波粒二象



de Broglie

性的微粒，这一观点在科学界引起很大震动。1924 年法国物理学博士生德布罗意 (de Broglie) 由此受到启发，大胆提出这种现象不仅对光的本性如此，而且也可能适用于其他微粒。他说，“整个世纪来，在光学上，比起波动研究方法，是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？是不是把粒子的图像想得太多，而忽略了波的图像？”从这种思想出发，德布罗意假定，适合光子的 $E=h\nu$ 和 $\lambda=h/p$ ，也适用于电子和其他实物微粒。根据这些公式，德布罗意预言电子的波长在 10^{-10}m 数量级。

1927 年戴维逊 (Davisson) 和革末 (Germer) 的电子衍射实验证实了德布罗意假设的电子德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-8)$$

电子运动速度由加速电子运动的电场势 V 所决定

即
$$T = \frac{1}{2}mv^2 = eV \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (1-9)$$

Davisson 等估算了电子的运动速度，若将电子加压到 1000V，电子波长应为几十皮米 (pm)，这样尺寸的波长一般光栅无法检测出它的波动性。他们联想到这一尺寸恰是晶体中的原子间距，所以选择了金属 Ni 的单晶为衍射光栅。将电子束加速到一定速度去轰击金属 Ni 的单晶靶，观察到完全类似 X 射线的衍射图案，证实了电子确实具有波动性。图 1-4 所示为电子束、X 射线通过 Al 薄膜时的衍射图案。

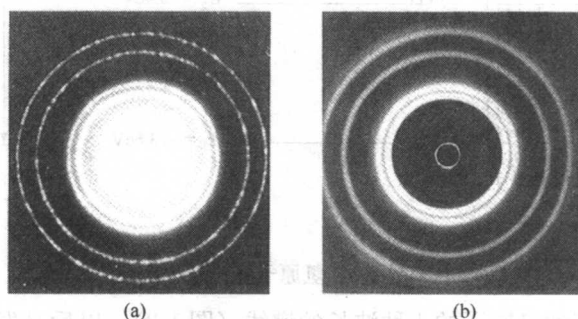


图 1-4 电子束 (a)、X 射线 (b) 通过 Al 薄膜时的衍射图案

这是首次用实验证实德布罗意物质波的存在。后来采用中子、质子、氢原子等各种粒子流，都观察到了衍射现象。证明了不仅光子具有波粒二象性，微观世界里的所有微粒也都具有波粒二象性，波粒二象性是微观粒子的一种基本属性。微观粒子既没有明确的外形，又没有确定的轨道，因而得不到一个粒子、一个粒子的衍射图案，只能用大量的微粒流做衍射实验。实验开始时，只能观察到照相底片上一个一个的点，未形成衍射图案，待到时间足够长，通过的粒子数目足够多时，照片才能显出衍射图案，显示出波动性来。可见微观粒子的波动性是一种统计行为。玻恩 (Born) 第一个指出了物质波的统计性质。

微粒物质波与宏观的机械波 (水波，声波) 不同，机械波是介质质点的振动产生的；与电磁波也不同，电磁波是电场与磁场的振动在空间的传播。微粒物质波，只能反映微粒出现的概率，故也称为概率波。为了证实电子、中子等微粒具有物质波而设计的电子衍射、中子衍射实验，后来发展为测定晶态、非晶态等物质结构的有力工具，成为 X 射线衍射实验的补充。

1.1.3 Schrödinger 方程和 Heisenberg 矩阵力学

1923~1927 年间在量子理论推动下,建立起两个描述微观粒子运动规律的力学——矩阵力学和波动力学。

在海森堡 (Heisenberg) 提出的矩阵力学中,对每个物理量 (如粒子坐标、动量、能量等) 用一个矩阵表示。它们的运算规则与经典物理量不同,两个量的乘积一般不满足交换律。即量子体系中各力学量间的关系,形式上与经典力学相似,但运算规则采用矩阵代数。Heisenberg 提出测不准关系,其中引用了 Planck 常数 h 。可以证明,当粒子数 $n \rightarrow \infty$ 时,矩阵力学力学量关系回到经典力学的相应关系。Heisenberg 矩阵力学成功解释了谐振子、转子、氢原子等的分立能级、光谱线的频率和强度等问题。

de Broglie 物质波提出后,人们认识到微观粒子具有波动性,并意识到以往忽略微观粒子的波动性,是因为观察粒子波动性的光栅未达到粒子波长可比拟的尺度。既然微观粒子具有波动性,而仍用经典力学去处理显然不合适,因此薛定谔 (Schrödinger) 提出新的波动力学,它用二价偏微分方程求解微观粒子的状态波函数与相应能量。对此,物理学家更容易接受。以后 Schrödinger 还证明了波动力学与矩阵力学是相互等价的学说。

矩阵力学与波动力学的提出,使许多悬而未解的问题很快得以解决。Born 又对微观粒子的波函数给予统计解释,即物质波是一种概率波。狄拉克 (Dirac) 则提出了电磁场的量子理论。至此,量子力学基本建立。

1.1.4 “测不准”关系

1.1.4.1 宏观世界与微观世界的区别

在经典物理学中宏观物体的位置和动量是可以同时准确测定的。而在微观世界中微粒具有波粒二象性,测定这种属性的衍射实验,得到的仅是一种统计分布,并不是具体某一个微粒的位置。对微粒只能进行统计测定,来源于两个事实:一个是微观粒子与宏观物体的区别;另一个则是在微观世界中仍沿用经典物理的术语,如位置、动量、能量、角动量等,仍用经典量如 10^{-7}m/s 等来描述微观粒子的运动。因此,描述只能是近似的,关于这点可联想一下电子衍射实验,给定了加速电子的电压和衍射光栅 (晶体) 的狭缝,而电子运动并没有惟一地被确定,而是以不同的概率分布值达到底片的各点,这种近似性可用“测不准”关系来描述。

1.1.4.2 “测不准”关系

宏观世界与微观世界的力学量之间有很大区别,前者在取值上没有限制,变化是连续的,而微观世界的物理量变化是量子化的,变化是不连续的。在不同状态去测定微观粒子,可能得到不同的结果,对于能得到确定值的状态称为“本征态”,而有些状态只能测到一些不同的值 (称为平均值),称为“非本征态”。例如,当电子处在坐标的本征态时,测定坐标有确定值,而测定其他一些物理量如动量,就得不到确定值;相反若电子处在动量的本征态时,动量可以测到准确值,坐标就测不到确定值,而是一个平均值。海森堡 (Heisenberg) 称两个物理量的这种关系为“测不准”关系。设坐标测不准量为 Δx , 动量测不准量为 Δp_x , 则测不准量会大于普朗克常数 h 的数量级

$$\Delta x \Delta p_x \geq h/4\pi \quad (1-10)$$

物理学家发现,不仅坐标与动量这一对物理量有这种测不准关系,而且能量与时间这一对物理量中也存在同样关系:

$$\Delta E \Delta t \geq h/4\pi \quad (1-11)$$

这说明“测不准”关系在微观世界是一个普遍规律，需要有一个专门研究微观粒子运动规律的学说，量子力学就在这样的环境中诞生了。

1.1.4.3 应用

宏观世界是由宏观量的微观体系组成的。既然微观体系有测不准关系，那么在宏观体系中也应该存在。这种观点是正确的，只是由于宏观、微观数量级相差太大，“测不准”关系在宏观体系中感觉不出来罢了。

例如，在原子、分子中运动的电子，质量为 $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ，速度约 10^6 m/s ，根据测不准关系 $\Delta x \approx \frac{h}{\Delta p_x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^6 \text{ m/s}} = 7.28 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，电子位置的测不准程度为 10^{-10} m 数量级。这一尺寸是分子中原子间距的尺寸，这样的误差，显然是不能忽略的。而在宏观世界中，即使是一个微尘（质量 $m \approx 10^{-10} \text{ kg}$ ），运动速度约 10^{-4} m/s 。根据测不准关系 $\Delta x \approx \frac{h}{\Delta p_x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{10^{-10} \text{ kg} \times 10^{-4} \text{ m/s}} = 6.626 \times 10^{-20} \text{ m}$ ；微尘的位置不确定量为 10^{-20} m ，比原子间距还要小 10 个数量级，在宏观世界当然觉察不出来了。“测不准”关系既是微观世界的一个独特现象，也是被用来区分是否要用量子力学处理体系的依据。若从“测不准”关系计算获得该体系测不准量很小，就用经典力学来处理，若“测不准”量不可忽略，则必须用量子力学来处理该体系。

1.2 量子力学的基本假设

量子力学的基本假设，与几何学中的公理相同，是不能被证明的。公元前 300 年欧几里得按照公理方法写出《几何原本》一书，奠定了几何学的基础。20 世纪 20 年代，狄拉克 (Dirac)，海森堡 (Heisenberg)，薛定谔 (Schrödinger) 等在量子力学假设的基础上构建了整个量子力学大厦。

假设虽然不能直接证明，但也不是科学家凭主观想象出来的，它来源于实验，并不断被实验所证实。

1.2.1 假设 I ——状态波函数和概率

微观体系的任何状态都可以用一个状态波函数 φ 来表示。由于微观粒子无准确的外形，无确定的运动轨迹，都具有波粒二象性。为了描述它们的运动状态和在空间出现的概率，而选择状态波函数 φ 来表示。 φ 是体系包含的所有微粒的坐标 $(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$ 和时间 t 的函数，即状态函数随坐标与时间两个变量变化。

$$\varphi = \varphi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n, t) \quad (1-12)$$

对一个处于三维直角坐标空间的粒子，状态波函数表示为 $\varphi(x, y, z, t)$ ，而在球坐标空间中表示为 $\varphi(r, \theta, \phi, t)$ 。

(1) 概率与概率密度。Born 指出，某粒子的状态波函数 φ ，包含了该粒子的各种物理信息。在某区域若 $\varphi=0$ ，则表示粒子在该区域不存在；而 $\varphi \neq 0$ 则表示可在该区间找到该粒子。波函数 φ 一旦确定，体系也就确定了。因此量子化学的基本任务之一，就是用量子力学方法寻找原子、分子等体系的状态波函数。

状态波函数 φ 与它的复共轭的乘积 $\varphi^* \varphi$ 是一个概率分布函数，称概率密度，通常也表示为 $|\varphi|^2$ ，即恒为正值或为 0。 $\varphi^*(q,t)\varphi(q,t)$ 表示一个坐标为 q 的粒子在 $-\infty < q < +\infty$ 范围内运动的概率密度函数。 $\varphi^*(q,t)\varphi(q,t)d\tau$ 表示处在 $\varphi(q,t)$ 状态的粒子在 t 时刻、在小体积元 $d\tau$ 附近出现的概率。每个体系或每个粒子在整个空间出现的概率之和必须等于 1。所以波函数需满足归一化条件，即 $\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \varphi d\tau = 1$ 。

(2) 描述化学体系中的微观粒子——电子的状态波函数，就是在化学中熟悉的原子轨道，分子轨道。众所周知，C 原子的 1s、2s、2p 轨道，是描述 C 原子中电子处在不同能级状态的波函数。C 原子 2s 状态波函数 φ_{2s} 有它对应的数学函数形式， φ^2 表示它的电子云在空间的分布情况。本课程中，通常只讨论与时间无关的状态，或在某一时刻的状态，也称之为定态。这时状态波函数只与坐标有关。三维空间里 n 个粒子体系的状态波函数为

$$\varphi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$$

(3) 为使状态波函数有确定的物理意义，数学上要求波函数满足单值、有限，连续，平方可积三个条件。

a. 单值条件——波函数与其复共轭的乘积，表示该微观体系在空间的概率分布，所以 φ 必须是单值函数，否则粒子在空间出现将有不确定性。

b. 连续性——状态波函数 φ 在坐标变化的全部范围内必须是连续的，因 Schrödinger 方程是二阶微分方程，若函数不连续，就无法得到二阶微商。

c. 平方可积——在量子力学中要得到 φ 力学量的平均值，需对波函数进行积分。

(4) 波函数的正交归一性。

归一性 $\varphi^* \varphi$ 的物理意义为粒子在空间出现的概率密度，所以必须满足归一化的条件，现以 H 原子的 1s 函数为例说明：

$$\varphi_{1s}(H) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (a_0 \text{ 为玻尔半径})$$

对 1s 电子的概率密度在整个空间求积分： $\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{1s}^* \varphi_{1s} d\tau$

直角坐标系中，微体积元 $d\tau = dx dy dz$ ，球极坐标中 $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \varphi d\tau = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

$$\text{首先对 } \theta, \phi \text{ 积分} \quad = \frac{4\pi}{\pi a_0^3} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^2 dr$$

$$\text{令 } y = \frac{2r}{a_0} \quad = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-y} y^2 dy$$

$$\text{查 } \Gamma \text{ 函数积分表} \quad = \frac{1}{2} \Gamma(3) = \frac{1}{2} \times 2 = 1$$

说明 H 原子的 1s 电子在整个实空间出现的概率和为 1。

正交性 若两个状态波函数 $\varphi_i(x)$ 与 $\varphi_j(x)$ 乘积对整个空间取积分等于 0：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_i(x) \varphi_j(x) dx = 0 \quad (1-13)$$

称这两个函数是相互正交的。数学上可证明, Hermite (厄米) 算符属于不同本征值的本征函数一定正交。量子化学中物理量为 Hermite 算符, 因此具有不同能量的状态波函数一定正交, 具有相同能量的状态波函数不一定正交, 但可以通过 Schmit 方法使它们正交。

H 原子在不同状态的波函数, 如 1s 与 2s、2s 与 2p 等是相互正交的

$$\begin{aligned}\varphi_{2s} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^3}} e^{-r/2a_0} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{1s} \varphi_{2s} d\tau &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty e^{-r/a_0} e^{-r/2a_0} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= \frac{4\pi}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \int_0^\infty e^{-\frac{3r}{2a_0}} r^2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) dr \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}a_0^3} \left(\int_0^\infty 2e^{-\frac{3r}{2a_0}} r^2 dr - \int_0^\infty e^{-\frac{3r}{2a_0}} \frac{r^3}{a_0} dr \right) \\ \text{令 } \frac{3r}{2a_0} &= y \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{16}{27} \int_0^\infty e^{-y} y^2 dy - \frac{16}{81} \int_0^\infty e^{-y} y^3 dy \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{16}{27} \Gamma(3) - \frac{16}{81} \Gamma(4) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{16}{27} \times 2! - \frac{16}{81} \times 3! \right) = 0\end{aligned}$$

1.2.2 假设 II——力学量与线性自共轭 (Hermite) 算符

对于微观体系的每一个可观察的物理量, 可用一个线性自共轭算符表示。\$\frac{d}{dx}\$、sin、log、+、- 等是人们熟悉的数学算符, 在量子力学中用算符表示对波函数 (量子态) 的一种测量。常用的算符有坐标、动量、角动量、能量哈密顿算符 (\$\hat{H}\$) 等。坐标算符与经典力学相同, 用 \$x\$、\$y\$、\$z\$ 或 \$q_1\$、\$q_2\$、\$q_3 \dots\$ 表示, 动量算符则是对于该方向坐标的偏微商 (\$\hat{P}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}\$, \$\hbar = \frac{h}{2\pi}\$), 角动量类似经典力学, 是圆周半径与动量的矢积

$$\hat{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

每个分量为 \$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)\$, \$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)\$, \$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)\$,

\$\hat{L}^2\$ 则是各分量的平方和: \$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2\$

动能算符可表示为 \$\hat{T} = \frac{\hat{P}^2}{2m}\$

在三维空间, 单粒子动能为 \$\hat{T} = -\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\$ (\$\nabla^2\$ 为 Laplace 算符)

多粒子动能为 \$\hat{T} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2\$

总能量 $\hat{H}$ 表示为动能与势能之和, 不同体系有不同的势能表达形式。

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

为了保证算符所表示物理量有确定的数值, 算符必须是线性、Hermite 算符。

a. 线性算符: 凡满足下列运算规则的算符 $\hat{R}$, 为线性算符。

$$\hat{R}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) = c_1\hat{R}\varphi_1 + c_2\hat{R}\varphi_2 \quad (1-14)$$

式中, φ_1 与 φ_2 为任意波函数; c_1, c_2 为任意常数。

描述可观测量物理量的算符必须是线性算符, 这样才能满足量子力学中的态叠加原理。

b. Hermite 算符: 满足下列关系的算符为厄米算符。

$$\int \varphi_1^* \hat{R}\varphi_2 d\tau = \int (\hat{R}\varphi_1)^* \varphi_2 d\tau \quad (1-15)$$

例如 $\hat{R} = i \frac{d}{dx}$, $\varphi_1^* = e^{-ix}$, $\varphi_2 = e^{+ix}$

$$\begin{aligned} \int \varphi_1^* \hat{R}\varphi_2 d\tau &= \int e^{-ix} \hat{R}e^{+ix} = \int e^{-ix} i \frac{d}{dx}(e^{+ix}) dx \\ &= \int e^{-ix} (i \cdot i) e^{ix} dx = \int e^{+ix} (-e^{-ix}) dx \\ &= \int e^{+ix} \left(-i \frac{d}{dx}\right)(e^{-ix}) dx = \int \varphi_2 (\hat{R}\varphi_1)^* dx \end{aligned}$$

量子力学使用线性自共轭算符, 是要保证算符所对应的本征函数的本征值为实数。

推论: 若力学量可同时测定, 则代表力学量的算符可以对易

在量子力学中, 一般说来, 算符的乘积不满足交换律, 即 $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ 。

定义对易式 (commutator) $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (1-16)$

若对易式为零, 则说明算符可对易。

例如量子力学中的基本对易式——坐标与动量

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}$$

因为

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi = -i\hbar x \frac{\partial}{\partial x}\psi$$

$$\hat{p}_x\hat{x}\psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = -i\hbar\psi - i\hbar x \frac{\partial}{\partial x}\psi$$

所以

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar$$

即坐标与动量不能对易。

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar$$

另一对易式

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y]\psi = (\hat{p}_x\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{p}_x)\psi = 0$$

更一般的坐标为 q 、动量为 p , 它们间的对易关系是

$$[q_r, q_s] = 0; [p_r, p_s] = 0; [q_r, p_r] = i\hbar; [q_r, p_s] = 0$$

一些力学量的对易式为 0, 则说明两个力学量有共同的本征函数, 可以同时测定。另一些力学量对易式不为 0, 如坐标与动量、时间与能量, 则说明两个力学量不能同时测定。对