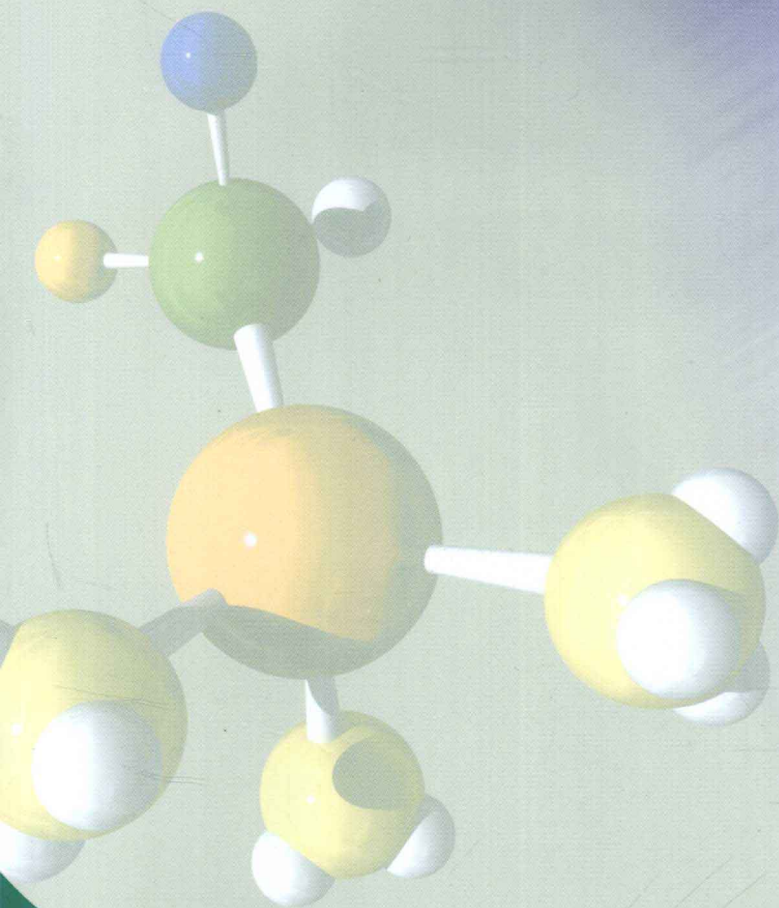




21世纪普通高等院校规划教材
——化学化工



结构化学

/ JIEGOU HUAXUE /

王 农 主 编

刘宝勇 副主编



西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

21 世纪普通高等院校规划教材——化学化工

结 构 化 学

王 农 主 编
刘宝勇 副主编

西南交通大学出版社

· 成 都 ·

内 容 简 介

本书共 11 章, 内容主要包括: 量子力学基础知识、原子的结构和性质、分子的结构和性质、群论基础知识和分子的对称性、晶体学基础、配位化合物、离子化合物和金属的结构和性质、结构分析方法简介等。本书在介绍结构化学基本理论的同时, 注重应用性, 使之与化学、化工和材料等学科建立更为密切的关系。

本书可作为师范类及工科类大专院校化学专业、应用化学专业和化学工艺专业结构化学教材, 也可作为科技人员的自学参考书。

图书在版编目 (C I P) 数据

结构化学 / 王农主编. —成都: 西南交通大学出版社, 2011.3

21 世纪普通高等院校规划教材——化学化工

ISBN 978-7-5643-1092-9

I. ①结… II. ①王… III. ①结构化学—高等学校—教材 IV. ①0641

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 025036 号

21 世纪普通高等院校规划教材——化学化工

结 构 化 学

王 农 主 编

*

责任编辑 牛 君

封面设计 墨创文化

西南交通大学出版社出版发行

(成都市二环路北一段 111 号 邮政编码: 610031 发行部电话: 028-87600564)

<http://press.swjtu.edu.cn>

成都蓉军广告印务有限责任公司印刷

*

成品尺寸: 185 mm × 260 mm 印张: 20

字数: 523 千字

2011 年 3 月第 1 版 2011 年 3 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5643-1092-9

定价: 34.00 元

图书如有印装质量问题 本社负责退换
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

结构化学是研究原子、分子和晶体的微观结构，原子和分子运动规律，物质的结构与性能关系的科学。

结构化学是化学、化工专业的基础学科，在科学研究、化工生产、医药卫生和国防科技等各个方面都有着广泛的应用。

学习这门课程的目的在于使学生在前修课程的基础上，进一步掌握微观物质运动的基本规律——量子力学基础；从了解原子和分子内的电子运动行为，进而得出分子内原子间的相互作用——化学键；从了解分子和晶体中原子的空间相对位置，进而得出分子和晶体的空间结构——构型。通过对分子的化学键和构型的了解就可以探索结构和性能间的内在联系。

本书以作者多年来所用过的结构化学讲义的部分内容为基础，根据新世纪教学改革的需要，参考国内外有关结构化学方面的资料，经多次修改，并结合我们长期的教学实践编写而成。

本书在编写过程中考虑到师范类及工科类大专院校化学、化工专业特点，以理论联系实际为出发点，注重开拓学生的视野，培养学生建立用结构观点理解物质性质的方法。并注意到目前化工类专业课程学时数的限制，力求篇幅适当，简化了数学推导过程，删去了一些过分专业化的内容，保证教材内容“精”和“新”的编写宗旨。

编写本书的具体分工如下：第1章、第2章、第4章、第5章、第7章、第8章由王农执笔，第3章、第6章、第9章、第10章、第11章由刘宝勇执笔，全书由王农统稿。我们在编写过程中曾得到来自各方面的支持和帮助，本教材能够出版，还得益于兰州交通大学“青蓝”人才工程基金资助计划的资助和西南交通大学出版社的大力支持，在此一并表示感谢。

结构化学的内容丰富，发展很快，由于作者水平的限制，书中不妥之处在所难免，竭诚希望专家、同行和读者指正。

编 者

2010年11月于兰州

目 录

1 量子力学基础知识	1
1.1 微观粒子的运动特征	1
1.2 实物微粒的波粒二象性	4
1.3 量子力学基本假设	8
1.4 箱中粒子的薛定谔方程及其解	14
习 题	18
2 原子的结构和性质	21
2.1 单电子原子的薛定谔方程	21
2.2 单电子原子薛定谔方程解的讨论	27
2.3 波函数和电子云图形	30
2.4 多电子原子结构	35
2.5 原子的整体状态与原子光谱项	43
习 题	55
3 双原子分子的结构和性质	57
3.1 H_2^+ 的结构和共价键的本质	57
3.2 分子轨道理论和双原子分子的结构	67
3.3 H_2 分子的结构和价键理论	78
习 题	83
4 分子对称性	85
4.1 对称操作和对称元素	85
4.2 对称操作群	91
4.3 分子点群	93
4.4 分子的偶极矩和极化率	103
4.5 分子的手性和旋光性	107
4.6 群的表示	109
习 题	116
5 多原子分子的结构	118
5.1 价电子对互斥理论	118

5.2	杂化轨道理论	121
5.3	饱和分子的离域轨道和定域轨道	125
5.4	休克尔分子轨道法 (HMO 法)	130
5.5	离域 π 键和共轭效应	139
5.6	分子轨道的对称性和反应机理	142
5.7	硼烷和有关化合物的结构	147
	习 题	152
6	配位化合物的结构和性质	156
6.1	概 述	156
6.2	配位场理论	161
6.3	σ - π 配键与有关配位化合物的结构和性质	171
6.4	金属-金属四重键	174
6.5	过渡金属簇合物的结构	176
	习 题	183
7	结构分析原理	185
7.1	分子光谱	185
7.2	光电子能谱	196
7.3	核磁共振谱	201
	习 题	207
8	晶体结构	209
8.1	晶体点阵结构和晶体性质	209
8.2	晶体的对称性	214
8.3	晶体的 X 射线衍射	222
	习 题	233
9	金属的结构和性质	238
9.1	金属键和金属的一般性质	238
9.2	球的密堆积和金属单质的结构	242
9.3	合金的结构和性质	247
9.4	固体表面的结构和性质	250
	习 题	251
10	离子化合物的结构	254
10.1	离子晶体的若干简单结构形式	254
10.2	离子键和点阵能	258
10.3	离子半径	266
10.4	离子配位多面体及其连接规律	271

10.5 硅酸盐的结构化学.....	274
习 题	281
11 范德华引力和氢键, 分子型和氢键型的晶体结构	286
11.1 范德华引力	286
11.2 氢 键	293
11.3 氢键型晶体	298
11.4 氢键的形成对于化合物的物理、化学性质的影响	302
习 题	305
附录 单位、物理常数和换算因子	307
参考文献	309

1 量子力学基础知识

1.1 微观粒子的运动特征

19 世纪末,经典物理学已经形成一个相当完善的体系,机械力学方面建立了牛顿三大定律,热力学方面有吉布斯理论,电磁学方面用麦克斯韦方程统一解释电、磁、光等现象,而统计方面有玻耳兹曼的统计力学。当时物理学家很自豪地说,物理学的问题基本解决了,一般的物理都可以从以上某一学说获得解释。唯独有几个物理实验还没找到解释的途径,而恰恰是这几个实验为我们打开了一扇通向微观世界的大门。这几个具有代表性的实验是黑体辐射、光电效应和氢原子光谱。

1.1.1 黑体辐射

黑体是指能全部吸收各种波长辐射的物体,它是一种理想的吸收体,同时在加热它时,又能最大限度地辐射出各种波长的电磁波。因此黑体既是理想的吸收体又是理想的发射体。

绝热、开有一个小孔的金属空腔就是一种良好的黑体模型。进入小孔的辐射,经多次吸收和反射,可全部被吸收;当空腔受热时,空腔壁会发出辐射,称为黑体辐射。

实验发现,在不同温度下,黑体辐射的能量(单位时间、单位面积上,每单位波长间隔内发射的辐射能,亦称辐射强度)与波长的关系如图 1.1.1 所示。

由图中不同温度的曲线可见,随温度增加,辐射强度增大,且其极大值向高频移动。

为了对以上现象进行合理解释,瑞利-金斯(Rayleigh-Jeans)把分子物理学中能量按自由度均分原理用到电磁辐射上,得到辐射强度公式,它和实验结果比较,在长波长处很接近实验曲线,但在短波长处与实验显著不符。另一位是维恩(Wien),他假设辐射波长的分布类似于 Maxwell 的分子速度分布,所得公式在短波长处与实验比较接近,但在长波长处与实验曲线相差很大,如图 1.1.2 所示。

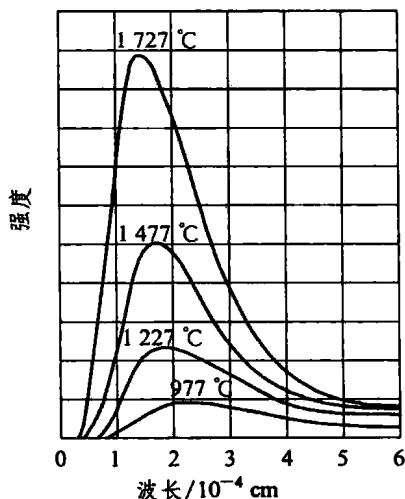


图 1.1.1 黑体在不同温度下辐射的能量分布曲线

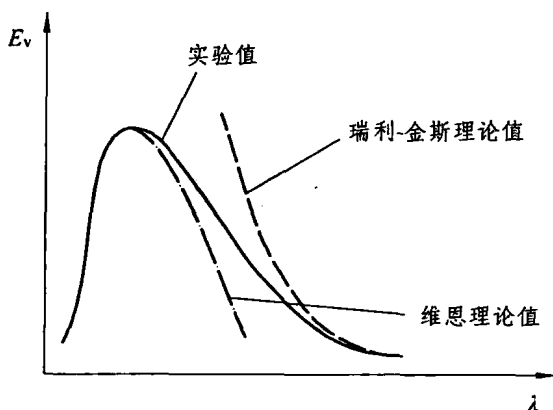


图 1.1.2 瑞利-金斯和维恩曲线与实验值曲线比较

1900 年普朗克 (M. Planck) 在深入研究了实验数据, 并在瑞利-金斯和维恩经典力学计算的基础上凭经验得到了一个能够描述整个实验曲线的公式。同年他从理论上导出了这一公式, 由该公式计算得到的单位时间、单位面积上辐射的能量 E_v 值, 与实验观测的黑体辐射非常吻合。而要做到这一点, 他必须引入一个“离经叛道”的假设: 黑体中原子或分子辐射能量时作简谐振动, 它只能发射或吸收频率为 ν , 数值为 $\epsilon_0 = h\nu$ 整数倍的电磁波:

$$\epsilon = n\epsilon_0 = nh\nu \quad (1.1.1)$$

其中: $n=0, 1, 2, 3, \dots$, 称量子数; h 为新的物理常数, 后人称为普朗克常数, 数值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

即黑体辐射的频率为 ν 的能量, 其数值是不连续的, 只能为 $h\nu$ 的倍数, 称为能量量子化。这一创造性的工作使他成为量子理论的奠基者, 在物理学发展史上具有划时代的意义。他第一次提出辐射能量的不连续性, 著名科学家爱因斯坦接受并补充了这一理论, 以此发展自己的相对论, 波尔也曾用这一理论解释原子结构。量子假说使普朗克获得 1918 年诺贝尔物理学奖。

1.1.2 光电效应和光子

19 世纪末, 赫兹 (H. R. Hertz) 发现的光电效应是经典物理无法解释的另一个现象。

光电效应是光照射在金属样品表面上, 使金属发射出电子的现象。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。

实验中发现的规律主要有以下几点:

- (1) 只有当照射光的频率超过某个最小频率 ν 时金属才能发射光电子, 不同金属的 ν 值也不同。
- (2) 随着光强的增加, 发射的电子数也增加, 但不影响光电子的动能。
- (3) 增加光的频率, 光电子的动能也随之增加。

经典物理学理论认为光的能量应由光的强度决定, 即由光的振幅决定, 而与光的频率无关, 光的频率只决定光的颜色。光电流是金属内电子吸收入射光能量后逸出金属表面所产生的, 因此, 光电流是否产生, 以及产生后光电子的动能大小应由光强度决定。这样的解释显然和光电效应实验结果相矛盾。

1905 年, 爱因斯坦 (A. Einstein) 提出了光子学说, 成功地解释了光电效应, 它的主要思想如下:

(1) 光是一束光子流, 每一种频率的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

$$\varepsilon_0 = h\nu \quad (1.1.2)$$

光的能量只能是光子能量的整数倍, $\varepsilon = n\varepsilon_0$, $n=1, 2, 3, \dots$, n 称为量子数。

(2) 光子不但有能量, 还有质量 (m), 但光子的静止质量为零。按相对论质能联系方程, $\varepsilon_0 = mc^2$, 光子的质量为

$$m = \frac{\varepsilon_0}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} \quad (1.1.3)$$

所以不同频率的光子有不同的质量。

(3) 光子具有一定的动量 (p):

$$p = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1.1.4)$$

(4) 光子的强度取决于单位体积内光子的数目, 即光子密度 (ρ):

$$\rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\tau} = \frac{dN}{d\tau} \quad (1.1.5)$$

爱因斯坦的光子学说正确地解释了光电效应。当一束光照射到金属表面上, 金属中的一个电子受到一个频率为 ν 的光子撞击, 产生光电效应, 能量为 $h\nu$ 的光子被电子所吸收。电子吸收的能量, 一部分用于克服金属对它的束缚力, 其余部分则表现为逸出电子 (光电子) 的动能。

$$h\nu = W_0 + E_k = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.1.6)$$

$W_0 = h\nu_0$ 为电子逸出功, ν_0 为金属的临阈频率, 所以, 当 $\nu < \nu_0$ 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 $\nu = \nu_0$ 时, 该频率是产生光电效应的临阈频率 ν_0 ; 当 $\nu > \nu_0$ 时从金属中发射的电子具有一定的动能, 它随 ν 的增加而增加, 与光强无关。

可见, 只有把光看成是由光子组成的光束才能解释光电效应, 而只有把光看成波才能解释衍射和干涉现象。光表现出波粒二象性, 即在一些场合光的行为像粒子, 在另一些场合光的行为像波。粒和波从表面上看是互相矛盾、互不相容的。但在爱因斯坦光子学说中, 通过关系式 $E = h\nu$, $p = h/\lambda$ 将其联系在一起。得出了光具有波粒二象性的重要结论, 统一了牛顿 (Newton) 的光的微粒学说和惠更斯 (Huygens) 的光的波动学说的长期争论。

1.1.3 氢原子光谱

当原子被激发时能够发出一系列具有一定频率的光谱线, 叫做原子光谱。这些不连续的线状谱线是微观世界中状态量子化的另一证据。

1885 年, 巴耳末 (Balmer) 研究可见区氢原子光谱得到氢原子光谱的公式:

$$\tilde{\nu} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.1.7)$$

其中: $n_2 = 3, 4, 5, \dots$, 后来赖曼 (T. Lyman) 又在紫外区找到了 Lyman 线系等。它们都符合由 Balmer 公式推广得到的一般形式:

$$\tilde{\nu} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.1.8)$$

式中: n_1, n_2 均为整数; $\tilde{R}_H$ 为里德伯 (Rydberg) 常数。

1911 年, 卢瑟福 (E. Rutherford) 用 α 质点散射实验证实了原子模型, 认为原子是由电子绕核运动构成的。1913 年, 玻尔 (N. Bohr) 根据普朗克的量子论、爱因斯坦的光子学说和卢瑟福的原子模型, 提出关于原子结构的三个假定:

(1) 原子存在于具有确定能量的稳定态 (定态), 定态中的原子不辐射能量, 能量最低的叫基态, 其余叫激发态。

(2) 只有电子从一定态跃迁到另一定态时才发射或吸收辐射, 其频率为

$$\nu = \frac{1}{h} |E_2 - E_1| \quad (1.1.9)$$

(3) 对应于原子各可能存在的定态, 其电子的轨道角动量 M 是量子化的。

$$M = \frac{nh}{2\pi} \quad (1.1.10)$$

$n = 1, 2, 3, \dots$, 为量子数, 式 (1.1.10) 又称为玻尔的量子化规律。

运用此假说, 玻尔计算出氢原子定态的轨道半径 r_0 为 52.9 pm, 基态能量为 -13.6 eV , 这一结果和实验结果十分相近。

玻尔理论成功地解释了氢原子光谱, 其成功的关键是抓住了微观世界中普遍存在的量子化特征。但若用它来解释氢光谱的精细结构和多电子原子光谱现象就遇到了无法克服的矛盾。

1.2 实物微粒的波粒二象性

1.2.1 de Broglie 假设

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性的微粒, 这一观点在科学界引起很大震动。1924 年, 年轻的法国物理学家德布罗意 (de Broglie) 受到启发, 他认为: “在光学上, 比起波动的研究方法, 是过于忽略了粒子的研究方法; 在实物微粒上, 是否发生了相反的错误? 是不是把粒子的图像想得太多, 而过于忽略了波的图像?”。从这种思想出发, 德布罗意提出了电子等实物微粒也有波性, 实物微粒也具有波粒二象性的假设, 即存在下列两个关系式:

$$E = h\nu \quad (1.2.1)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.2.2)$$

这样，实物微粒在以大小为 $p = mv$ 的动量运动时，伴随有波长为 λ 的波

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.2.3)$$

尽管它们在形式上与爱因斯坦光子学说的关系式一样，但由于它适用于实物粒子，所以是一个全新的假定。式 (1.2.2) 和式 (1.2.3) 又称为德布罗意关系式，满足这一关系式的实物粒子的波就称为物质波或德布罗意波。

1.2.2 电子衍射实验

1927 年，戴维逊 (C. Davisson) 和革末 (L. Germer) 用电子衍射方法证实了德布罗意假设的正确性，从此量子力学迅速地建立和发展起来了。

他们估算了电子的运动速度，若将电子加压到 1 000 V，电子波长应为几十个 pm，这样的波长一般光栅无法检验出它的波动性。他们联想到这一尺寸恰是晶体中原子间距，所以选择了金属镍的单晶为衍射光栅。将经过一定电场加速的电子束射到晶体上，结果发现有完全类似于 X 射线作用到晶体上所产生的衍射现象，从而得知电子束的运动和 X 射线类似，是一种波长很短的电磁波，电子束的运动确实具有波动性。

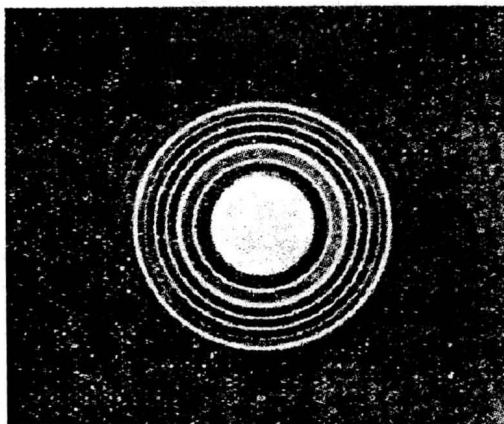


图 1.2.1 CsI 的电子衍射图样

图 1.2.1 为电子射线通过 CsI 薄膜时的衍射图像，一系列的同心圆称为衍射环纹。该实验首次证实了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。

1.2.3 波粒二象性的统计解释

微观体系具有的波粒二象性是微观粒子运动的本质特性；微粒的粒子性和波性彼此联系，完全不同于经典物理学中的粒子和波。经典物理学认为波是以连续分布于空间为特征的，而粒子则是以分立分布为特征的，这两者在波粒二象性中是怎样统一起来的呢？1926 年，玻恩 (Born) 提出实物微粒波的统计解释，他认为空间任一点波的强度 (振幅绝对值的平方) 和粒子在该点出现的概率成正比，这种实物粒子波又称概率波。为深入理解概率波的概念，须进一步分析电子衍射实验，试将加速后的电子一个一个地发射 (电子间没有相互作用，得到的波性则是电子本身运动所固有的规律)，可以发现各电子落到照相底片上的位置是不重合的，也就是说

电子的运动是没有确定轨迹的，不服从经典力学物体的运动方程。当不断发射了很多电子以后，各电子在照相底片上形成的黑点构成了衍射图像，这说明大量粒子运动的统计结果是具有波性的。当电子数不断增加时，所得衍射图像不变，只是颜色相对加深，这就说明波强度与落到底片上单位面积中的电子数（即电子密度）成正比。假定考察的是一个电子，那么在空间单位体积内的电子数就是该电子在空间单位体积内出现的概率，所以说波强度是和概率成正比的。

现在可以把实物粒子的波粒二象性理解为：具有波性的微粒在空间的运动没有确定的轨迹，只有与其波强度大小成正比的概率分布规律。微观粒子的这种运动完全不服从经典力学的理论，所以在认识微观体系运动规律时，必须摆脱经典物理学的束缚，用量子力学的概念去理解。

可见，实物微粒波的物理意义与机械波和电磁波等不同，机械波是介质质点的振动，电磁波是电场和磁场的振动在空间传播的波；而实物微粒波的强度反映了粒子出现概率的大小，称为概率波或几率波。

1.2.4 不确定度关系

经典力学中，我们用质点的坐标和动量（或速度）来描述它的运动状态，这是基于质点在任何时刻必然占有一定的位置并具有一定的动量这一前提的。这意味着质点在任一时刻的坐标和动量都可以同时准确地测定。而具有波粒二象性的微观粒子是不能同时准确测定其坐标和动量的，它们遵循由海森堡（W. Heisenberg）于1927年提出的测不准关系或称为不确定度关系。

让我们通过等速电子束的单缝衍射实验来说明不确定度关系。如图1.2.2所示，当动量为 p 的一束电子沿 y 轴方向通过宽度为 d 的狭缝后，就会在与狭缝距离为 l 处（ $l \gg d$ ）的照相底片 EF 上观察到和光的单缝衍射相似的衍射图样的强度分布曲线，其衍射强度大部分落在主峰范围， α 代表主峰边沿的衍射角。

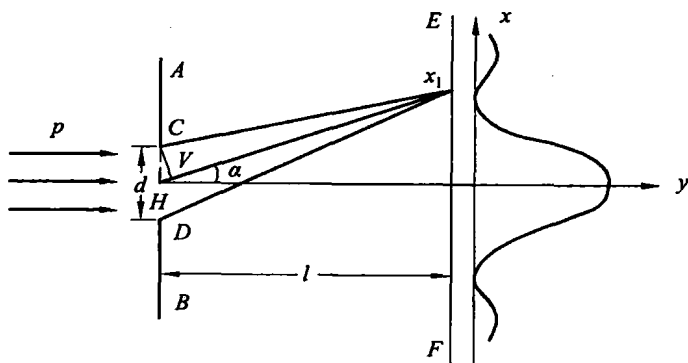


图 1.2.2 电子束单缝衍射示意图

第一级衍射（ $n=1$ ）极小 x_1 的位置是容易求得的。在图1.2.2中通过 C 点作 Hx_1 的垂线 CV ，考虑到 $l \gg d$ ， Cx_1 可近似认为等于 Vx_1 ， HV 便可近似看做路程长度之差，若这个程差恰好等于半个波长（ $\lambda/2$ ），则从狭缝中心和上边缘传播到 x_1 处的波正好位相相反而彼此相消；同样从狭缝中心和上边缘分别向下移动所得各对应点发出的波在该处也会彼此相消，因此底片上 x_1 就成为第一级极小的位置。由于 $\triangle CHV$ 为一直角三角形，且 $\angle HCV = \alpha$ ，于是程差

$$HV = \frac{1}{2} d \sin \alpha, \text{ 得}$$

$$d \sin \alpha = \lambda \quad (1.2.4)$$

可见, 狭缝 d 越小, 则角 α 越大, 电子经狭缝后运动方向改变得越厉害。

进一步分析电子的坐标和动量间的关系。在电子通过狭缝的那一瞬间, 它们在 x 轴方向上的位置是不确定的, 这个不确定度就是狭缝的宽度, 即 $\Delta x = d$ 。在同一时刻, 由于衍射而使电子的动量方向有了改变, 若只考虑落在主峰 $\pm \alpha$ 范围内的一级衍射, 则它们的动量在 x 轴方向的分量 p_x 应在这样的范围内变化: $0 \leq p_x \leq p \sin \alpha$ 。可见, p_x 也是不确定的, 其不确定度 $\Delta p_x = p \sin \alpha$ 。联系式 (1.2.2) 和式 (1.2.4), 有:

$$\Delta p_x = p \sin \alpha = \frac{h}{\lambda} \sin \alpha = \frac{h}{d} \quad (1.2.5)$$

由于 $\Delta x = d$, 故

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h \quad (1.2.6)$$

如果将 x 方向的讨论改为 y 或 z 方向, 进行类似讨论, 显然可得

$$\Delta y \cdot \Delta p_y = h \quad (1.2.7)$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z = h \quad (1.2.8)$$

式 (1.2.6)、(1.2.7) 和 (1.2.8) 称为不确定度关系。若考虑 $n=2, 3, \dots$, 多级衍射时, 式 (1.2.6) 则为

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h \quad (1.2.9)$$

同样, 用能量 E 和时间 t 作为表示粒子状态的基本变量时, 不确定度关系则为

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{4\pi} = \hbar \quad (1.2.10)$$

不确定度关系式 (1.2.9) 表示通过狭缝时电子坐标的不确定度 Δx (即电子通过狭缝时坐标可能出现的范围) 和相应动量的不确定度 Δp (即动量可能出现的范围) 的乘积至少等于一个常数。也就是说, 当某个微粒的坐标完全被确定时 ($\Delta x \rightarrow 0$), 则它的相应动量就完全不能被确定 ($\Delta p_x \rightarrow \infty$), 反之亦然。换言之, 微观粒子在空间的运动, 它的坐标和动量是不能同时准确确定的, 这就是不确定度关系。这个定量关系也暗示我们, 对于宏观物体, 它所可能引起的坐标和动量的不确定量的数量级实在太小了, 以至于对于我们所讨论的问题不起实际作用, 可以认为宏观物体的运动同时有确定的位置和动量。

比较微观粒子和宏观物体的特性, 可见:

(1) 宏观物体同时具有确定的坐标和动量, 可用牛顿力学描述; 而微观粒子没有同时确定的坐标和动量, 需要用量子力学描述。

(2) 宏观物体有连续可测的运动轨道, 可追踪各个物体的运动轨迹加以分辨; 微观粒子具有几率分布的特征, 不可能分辨出各个粒子的轨迹。

(3) 宏观物体可处于任意的能量状态, 体系的能量可以为任意的、连续变化的数值; 微观

粒子只能处于某些确定的能量状态，能量的变量不能取任意的、连续变化的数值，只能是分立的，即量子化的。

(4) 不确定度关系对宏观物体无实际意义，在不确定度关系式中，Planck 常数 h 可当做 0；微观粒子遵循不确定度关系， h 不能为 0，所以不确定度关系式可作为宏观物体与微观粒子的判别标准。

1.3 量子力学基本假设

量子力学是从大量实践中总结出来的研究微观体系的科学理论，经过长期的实践证明这一理论是研究微观体系的有力工具。量子力学理论是建立在若干基本假定之上的，基本假定是从有关研究对象的实践中归纳抽象而得，从这些基本假定出发，可推导出一些重要的结论，用以解释和预测许多实验事实。通过以下基本假定的讨论，可以掌握量子力学的基本原理和基本方法。

1.3.1 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。 $\Psi(x, y, z, t)$ 是体系的状态函数，是体系中所有粒子的坐标和时间的函数。

例如，对一个两粒子体系，其波函数为 $\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$ ，其中， x_1, y_1, z_1 为粒子 1 的坐标； x_2, y_2, z_2 为粒子 2 的坐标， t 是时间。

单粒子一维运动的波函数 Ψ 的形式可由光波推演而得，根据平面单色光的波动方程： $\Psi = A \exp[i2\pi(x/\lambda - \nu t)]$ ，将波粒二象性关系 $E = h\nu$ ， $p = h/\lambda$ 代入，得

$$\Psi = A \exp \left[\frac{2\pi i}{h} (xp_x - Et) \right] \quad (1.3.1)$$

不含有时间的波函数 $\psi(x, y, z)$ 称为定态波函数。 ψ 一般是复数形式： $\psi = f + ig$ ， f 和 g 是坐标的实函数， ψ 的共轭复数为 ψ^* ，其定义为 $\psi^* = f - ig$ 。为了求 ψ^* ，只需在 ψ 中出现 i 的地方都用 $-i$ 代替即可。由于 $\psi^* \psi = (f - ig)(f + ig) = f^2 + g^2$ ，因此 $\psi^* \psi$ 是实数，而且是正值。为了书写方便，有时也用 ψ^2 代替 $\psi^* \psi$ 。

由于空间某点波的强度与波函数绝对值的平方成正比，即在该点附近找到粒子的几率正比于 $\psi^* \psi$ ，所以通常将用波函数 ψ 描述的波称为概率波，将 $\psi^* \psi$ 称为概率密度，它就是通常所说的电子云； $\psi^* \psi d\tau$ 为空间某点附近体积元 $d\tau (= dx dy dz)$ 中电子出现的概率。

$\psi(x, y, z)$ 在空间某点的数值，可能是正值，也可能是负值。微粒的波性通过 ψ 的 +、- 号反映出来，这和光波是相似的。+、- 号涉及状态函数（如原子轨道等）的重叠。

ψ 的性质与它是奇函数还是偶函数有关：

偶函数： $\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z)$

奇函数： $\psi(x, y, z) = -\psi(-x, -y, -z)$

波函数的奇偶性涉及微粒从一个状态跃迁至另一个状态的概率性质（选率）。可见，描述

微观粒子运动的波函数 ψ 对了解该体系的性质和运动规律十分重要。

由于波函数描述的是概率波，所以波函数 ψ 必须满足下列三个条件：

- (1) 波函数必须是单值的，即在空间每一点 ψ 只能有一个值。
- (2) 波函数必须是连续的，即 ψ 的值不出现突跃， ψ 对 x, y, z 的一级微分也是连续函数。
- (3) 波函数必须是平方可积的，即 $\int \psi^* \psi d\tau$ 为一有限数，通常要求波函数归一化，即

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (1.3.2)$$

满足该式的波函数称为归一化波函数。一个波函数前面乘一个常数，总能够构成一个归一化波函数，这个常数就称为归一化常数。

符合这三个条件的波函数称为合格波函数或品优波函数。

1.3.2 力学量和算符

假设 Π ：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轭算符。

1. 算符定义

对某一函数（也可以是其他研究对象，如坐标系或对称图形等）进行运算操作，规定运算操作性质的符号称为算符。

例如 $\frac{d}{dx}$ 、 $\sin$ 、 $\log$ 等分别表示对函数进行微分、正弦、对数等运算。若量子力学中的某力学量为 A ，则该力学量对应的算符写为 $\hat{A}$ 。

2. 线性算符

如 $\hat{A}$ 满足 $\hat{A}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{A}\psi_1 + \hat{A}\psi_2$ ，则 $\hat{A}$ 为线性算符。

3. 自轭算符

如 $\hat{A}$ 满足 $\int \psi^* \hat{A}\psi d\tau = \int \psi (\hat{A}\psi)^* d\tau$ 或 $\int \psi_1^* \hat{A}\psi_2 d\tau = \int \psi_2 (\hat{A}\psi_1)^* d\tau$ ，则 $\hat{A}$ 为自轭算符。

例如， $\hat{A} = i \frac{d}{dx}$ ， $\psi_1 = \exp[ix]$ ， $\psi_1^* = \exp[-ix]$ ，则，

$$\int \exp[-ix] \left(i \frac{d}{dx} \right) \exp[ix] dx = \int \exp[ix] \left\{ \left(i \frac{d}{dx} \right) \exp(ix) \right\}^* dx = -x$$

4. 算符化的规则

- (1) 时空坐标的算符是它们本身：

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

- (2) 动量的算符：

$$\hat{p}_x = -i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial z}$$

动量的 x 轴分量 p_x 所对应的算符 $\hat{p}_x$ 至关重要, 其来源可从下面的推演过程理解, 并注意这种推演只是说明假设是怎样推来的, 而不是一种严格证明。将假定 I 中波函数式 (1.3.1) 对 x 微分后得

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = A \exp \left[\frac{i2\pi}{h}(xp_x - Et) \right] \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i2\pi}{h}(xp_x - Et) \right] = \frac{i2\pi}{h} p_x \psi \quad (1.3.3)$$

由此可见 p_x 对应于 $-\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$, $-\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$ 这一微分算符就是力学量 p_x 对应的算符, 称为动量在 x 方向的分量算符, 表示为

$$\hat{p}_x = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial x} \quad (1.3.4)$$

其中: $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 。同理可得

$$\hat{p}_y = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} = -i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial y} \quad (1.3.5)$$

$$\hat{p}_z = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} = -i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial z} \quad (1.3.6)$$

(3) 其他物理量的算符表示法: 可先将它写成关于坐标、时间和动量的函数, 然后进行代换。

常见的经典力学量和对应的算符如表 1.3.1 所示。

表 1.3.1 各种力学量及其算符

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