

结构与材料

(上册)

南京大学化学化工学院

结构与材料(上册)目录

第一章 原子结构	(1)
1、量子力学的基本级定	(1)
2、量子力学在简单体系中的应用	(6)
3、单电子原子和离子	(13)
4、多电子原子	(24)
第二章 分子结构	(36)
1、分子的对称性和群论	(36)
2、双原子分子的电子结构	(44)
3、多原子分子的电子结构	(60)
4、价键理论	(70)
第三章 晶体结构	(82)
1、点阵与晶体	(82)
2、晶体结构的对称性	(86)
3、各种结晶材料的对称分布	(91)
第四章 结构化学在现代化学中的重要作用	(93)
1、结构化学对现代化学发展所起的重要作用	(93)
2、量子化学计算在现代化学中的作用	(98)
3、结构化学的计算机软	(102)
第五章 金属材料 and 半导	(107)
1、材料科学与材料的分	(107)
2、金属, 纯缘体和半导	(108)
3、金属材料	(114)
4、半导体	(122)
第六章 超导材料	(138)
1、超导体的基本性质	(138)
2、超导体的应用	(146)
3、超导材料	(148)
4、超导体的应用	(151)
5、超导材料	(152)

第一章 原子结构

现代的原子结构理论是在量子力学的基础上建立起来的, 为此我们必须对量子力学的基本理论有所了解。量子力学是描述微观粒子运动规律的科学。电子和其它微观粒子都不能用经典力学来描述, 因为它们不仅表现出微粒性, 而且表现出波动性。微观体系所遵循的规律就是量子力学。

§ 1. 量子力学中的基本假定

1. 1 量子力学中应用到的一些基本概念

(1) 力学量(dynamical variables)

在经典力学中的关于时间、位置、速度、质量、线动量、角动量、能量等概念在量子力学中仍旧保持着重要的地位, 正像在经典力学中那样, 它们可以作为任何体系的测量性质, 当然这些性质的行为与经典力学的推断将有很大差异。除此以外, 还有一些新的并未在经典力学中出现过的性质, 例如, 自旋以及等同粒子互相交换时波函数的对称性等。

(2) 态函数(state function)

在量子力学中体系的态函数的概念显然是极为重要的。假如我们有以粒子 1, 粒子 2……粒子 n 表示的 n 个粒子的微观体系, 它们的坐标可以用 $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2 \cdots x_n, y_n, z_n$ 来表示, 则此微观体系的状态和有关情况可以用波函数 $\Psi(x_i, y_i, z_i, t)$ (wave function) 来表示其中 $i = 1, 2, \cdots, n$ (Ψ 可以是复函数, 它将包含有 $\sqrt{-1}$)。上述波函数的绝对值的平方可以作为找到这些粒子在某一给定时刻 t 在一特定的组态中的概率, 即

$$|\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \cdots)|^2 dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \cdots dz_n \quad (1-1)$$

上式意味着在给定时刻 t, 粒子 1 将在 x_1 和 x_1+dx_1, y_1 和 y_1+dy_1, z_1 和 z_1+dz_1 间出现; 粒子 2 将在 x_2 和 x_2+dx_2, y_2 和 y_2+dy_2, z_2 和 z_2+dz_2 间出现, 其它粒子情况也是如此。显然各种可能组态的概率总和将为

$$I = \int_{\text{所有组态}} |\Psi|^2 dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \cdots dz_n \quad (1-2)$$

(1)式最早是由波恩 (M. Born) 提出来的。其中 $|\Psi(x_i, y_i, z_i, t)|^2$ 称为概率密度, 由于粒子在整个空间出现的概率必须等于 1。因此 (2) 式中的 $I=1$, 而其中的 Ψ 必须是单值的、连续的, 它的绝对值的平方的积分值必须是有限的, 否则 Ψ 将不可能满足概率波的要求。符合上述三个条件的波函数称为品优波函数 (well behaved function)

(3) 算符 (operators)

表 1-1 典型的几种算符

运算	算符	对 x^2+a 运算的结果
乘上常数 c	c	cx^2+ca
进行平方运算	$(\)^2$	$x^4+2ax^2+a^2$
对 x 求导数	$\frac{d}{dx}$	$2x$
对 x 求积分	$\int (\) dx$	$x^3/3+ax+c$
加上 x	$x +$	x^2+x+a

算符是将一个函数变换为另一个函数的数学运算符号。例如, 开平方根的算符就是

$\sqrt{\quad}$, 将它作用在函数 x^2+a 上, 我们就可得到一个新的函数 $(x^2+a)^{1/2}$, 表 1-1 列出了一

些算符作用在函数 x^2+a 的结果。

上述各项运算可以归纳为下列形式的方程式

$$(\text{算符})(\text{函数}) = (\text{新函数}) \quad (1-3)$$

例如 $d/dx(u(x)) = du/dx$

下面我们来讨论一下算符代数。先来看一下算符的加法和减法。假如 α 和 β 都是算符，则它们的相加和相减将按下列形式成为新的算符

$$(\alpha + \beta)f = \alpha f + \beta f \quad (1-4)$$

$$(\alpha - \beta)f = \alpha f - \beta f \quad (1-5)$$

如果算符作用在任何 2 个函数上的和相等于各单独作用的和，则此算符称为线性算符，即

$$\alpha(f+g) = \alpha f + \alpha g$$

例如， d/dx 就是一个线性算符，因为

$$\frac{d}{dx}(f+g) = \frac{df}{dx} + \frac{dg}{dx}$$

但是平方根就是一个非线性算符，因为

$$\sqrt{f+g} \neq \sqrt{f} + \sqrt{g}$$

现在再来讨论一下算符的乘法。若将算符 α 和 β 作用在函数 $f(x)$ 上，即

$$\alpha \beta f(x) = \alpha [\beta f(x)] \quad (1-6)$$

这就是表明先用 β 作用在 $f(x)$ 上得到一个新的函数 $f'(x)$ ，即

$$\beta f(x) = f'(x)$$

然后再将 α 作用在 $f'(x)$ 上再得到另一个新的函数 $f''(x)$ ，即

$$\alpha f'(x) = f''(x)$$

如果是同样的算符作用在 $f(x)$ 上，则可写成幂数的形式，即

$$\alpha \alpha f(x) = \alpha^2 f(x) \quad (1-7)$$

在算符中有一类在量子力学中经常要涉及的算符，就是厄密 (Hermitian) 算符。若 u_1 和 u_2 都是变量 $x_1 \cdots x_n$ 的函数，则算符 A 若满足下列条件就称为厄密算符：

$$\int u_1^* A u_2 d\tau = \int u_2 A^* u_1 d\tau \quad (1-8)$$

在 (1-8) 式中的 u_1 和 u_2 必须是品优函数。在量子力学中，算符是与力学量联系在一起的也就是说体系的力学量可以与算符相对应。

表 1-2 一些力学量与算符的对应表

力学量	力学量的经典表达式	量子力学的算符形式
坐标	x, y, z	x, y, z
线动量	P_x, P_y, P_z	$\hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \hat{P}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \hat{P}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$
动能	$T = (P^2/2m) = [(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)/2m]$	$\hat{T} = -\hbar^2 (\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) / 2m = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
角动量	$L_x = yP_z - zP_y$ $L_y = zP_x - xP_z$ $L_z = xP_y - yP_x$	$\hat{L}_x = -i\hbar (y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y})$ $\hat{L}_y = -i\hbar (z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z})$ $\hat{L}_z = -i\hbar (x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x})$
总角动量	$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$	$L^2 = -\hbar^2 \{ [y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}]^2 + [z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}]^2 + [x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}]^2 \}$

上述表 1-2 中的对应关系可以从下述过程简单地推演出来, 但请注意这不是严格的证明, 这只说明获得这些对应关系的思路。已知平面单色光的波可以表示为

$$\Psi = A \exp[i 2 \pi (x/\lambda - \nu t)] \quad (1-9)$$

由于波粒二象性 $E = h\nu$, $P = h/\lambda$ 代入 (1-9) 式

$$\frac{i2\pi}{h}(xP_x - Et)\Psi = A \exp[(i2\pi/h)(xP_x - Et)] \quad (1-10)$$

将 (1-10) 式微分得

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial x} &= A \exp\left[\frac{i2\pi}{h}(xP_x - Et)\right] \frac{d}{dx}\left[\frac{i2\pi}{h}(xP_x - Et)\right] \\ &= \frac{i2\pi}{h} P_x \Psi \end{aligned} \quad (1-11)$$

$$\hat{P}_x \Psi = -\frac{h}{2\pi} \frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad (1-12)$$

由此可见 $\hat{P}_x = -\frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$ 同样的方法可以证明 $\hat{P}_y = -\frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y}$ 和 $\hat{P}_z = -\frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z}$ 算符 x 是自轭算符是很容易证明的, 那么 P_x 是不是自轭算符呢?

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_1(x) \left(\frac{1}{i} \frac{\partial u_2(x)}{\partial x}\right) dx = \frac{1}{i} u_1^* u_2 \int_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} u_2 \left(\frac{1}{i} \frac{\partial u_1^*}{\partial x}\right) dx$$

上式是用分布积分法得到的, 当 x 为无穷大时 $u_1 u_2$ 都为零, 因此上述积分只剩下第二项即

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_1(x) \left(\frac{1}{i} \frac{\partial u_2(x)}{\partial x}\right) dx = \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{1}{i} \frac{\partial u_1^*}{\partial x} u_2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} u_2 \left(\frac{1}{i} \frac{\partial u_1}{\partial x}\right)^* dx \quad (1-13)$$

(1-13) 式的结果符合 (1-8) 式自轭算符的定义, 因此 $P_x = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ 是自轭算符。

从经典力学中得知对于 z 轴的角动量可以表示为:

$$l_z = xp_y - yp_x$$

将 (1-12) 式代入即得

$$\hat{l}_z = \frac{h}{i} (x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}) \quad (1-14)$$

很容易证明 $\hat{l}_z$ 是一个线性而且是自轭的算符。在经典力学中常常把一个粒子的总能量 E 表示为动能 T 和势能 V 之和 $E = T + V$ (1-15)

当把总能量用坐标和线动量表示时, 就写成

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + v(x, y, z, t) \quad (1-16)$$

其中 m 为粒子的质量当将动量用算符来表示时则能量算符就称作哈密敦算符,

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + v(x, y, z) = -\frac{h^2}{2m} \nabla^2 + v \quad (1-17)$$

当然哈密敦算符也是线性和自轭的算符, 如果体系具有若干个粒子, 则

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{2} \sum_i \nabla_i^2 / m_i + v \quad (1-18)$$

其中 m_i 是第 i 个粒子的质量, ∇_i^2 是包含着第 i 个粒子坐标的拉普拉斯算符。

(4) 本征函数 (eigenfunctions) 和本征值 (eigenvalues)

若以某算符 A 作用在一个函数 $f(x)$ 上后得到如下关系

$$Af(x) = af(x) \quad (1-19)$$

其中 a 为一确定的数值, 则 $f(x)$ 称为该算符的本征函数而 a 则称为它的本征值。

例如令 e^{2x} 为算符 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数, 则其本征值将等于 2, 因为

$$\frac{d}{dx} e^{2x} = 2e^{2x}$$

用同样的方法我们可以得知若以 $\sin 3x$ 作为 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数则其本征值将为 -9。

1.2 量子力学的基本假定

1. 假定 I 任何一个具有 n 个粒子的微观体系可以用波函数 $\Psi(q_1, q_2, q_3 \dots q_{3n}, t)$ 来描述, 其中 $q_1, q_2, q_3 \dots q_{3n}$ 为各个粒子的坐标而 $\Psi^* \Psi d\tau$ 则表示某时刻 t 在体积元 $d\tau$ 内 q_1 到 $q_1 + dq_1, q_2$ 到 $q_2 + dq_2 \dots$ 等之间出现的概率, 根据 (1-2) 式, 如果

$$\int |\Psi|^2 d\tau \neq 1$$

则可以在 Ψ 上乘以适当的常数 N (归一化常数) 使 $\Psi = N\psi$, 并满足下列关系式

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = N^2 \int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (1-20)$$

其中的 N 称为归一化常数。

2. 假定 II 若 $\psi_1, \psi_2 \dots \psi_n$ 是某一微观体系的态函数 (即它的可能态), 那么它们的线性组合 $\psi = \sum C_n \psi_n$ 也将是此体系的可能态。其中 C_n 是常数 (态的迭加原理)

对于这一假定我们将作些简单的说明。例如在原子中的各个电子它们可能以 s 轨道的形式存在, 也可能以 p 轨道或 d 轨道的形式存在, 如果将 s 轨道、 p 轨道和 d 轨道的波函数加以线性组合则所得的杂化轨道 (sp, sp^2, sp^3 和 dsp^2 等) 也将是该电子可能存在的状态。而 C_n 的大小将反映出该轨道在 ψ 中的贡献。事实上量子化学中的杂化轨道理论和分子轨道 (原子轨道的线性组合) 都是从这一基本假定出发的

3. 假定 III 对于一个微观体系的每个可观测量都对应着一个线性自厄算符。从这些算符可以计算力学量的平均值。

薛定谔 (Schrodinger) 方程

从 (1-17) 式我们得知对于单个粒子其总能量的算符 (哈密敦算符) 作用在波函数上, 即

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V\right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (1-21)$$

此与我们所熟悉的薛定谔方程即

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

完全相同。如果我们将 (1-10) 式对 t 求微分, 则得

$$E\psi(x, y, z, t) = \frac{-\hbar}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, y, z, t) \quad (1-22)$$

$$\text{由于} \quad \underline{H}\psi(x, y, z, t) = \underline{E}\psi(x, y, z, t) \quad (1-23)$$

因此

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z,t)+V\psi(x,y,z,t)=-\frac{\hbar}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial t}(x,y,z,t) \quad (1-24)$$

此即与时间有关的薛定谔方程，事实上(1-24)式和(1-20)是密切相关的。如果我们设(1-24)式的解为

$$\Psi(x,y,z,t)=\psi(x,y,z)e^{-\frac{2\pi i}{\hbar}Et} \quad (1-25)$$

将(1-25)式代入(1-24)式即得(1-20)式，因此(1-20)、(1-21)式是(1-24)是、3的一种特殊情况(与时间无关)下的形式。通常我们用到的都是(1-20)式，人们常称为第一薛定谔方程。

力学量的平均值

如果力学量所对应的算符是A，则

$$A\Psi=a\Psi \quad (1-19)$$

将上式两边乘以 Ψ^* 再对两边加以积分即

$$\int\Psi^*A\Psi d\tau=a\int\Psi^*\Psi d\tau$$

$$a=\int\Psi^*A\Psi d\tau/\int\Psi^*\Psi d\tau$$

通常在波函数已经归一化的情况，力学量平均值表示为： $\langle a \rangle = \int\Psi^*A\Psi d\tau$ (1-

26)

例：已知线性谐振子在基态时的归一化波函数具有以下形式：

$$\psi_0=\sqrt{\frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}}}e^{-\alpha^2/2}$$

其中 $\alpha=\frac{4\pi^2m\nu_0}{h}$ (m 为谐振子的质量， ν_0 (线频率) $=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$ ， f 为力常数)。试求出在基态时动量 P 和 x^2 的平均值。

$$\begin{aligned} \text{i) } \langle P \rangle &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} \right) dx \\ &= -\frac{\hbar}{2\pi i} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{\alpha^2}{2}} dx = 0 \end{aligned}$$

[注：形状如 $\int_{-\infty}^{\infty} x^{2h+1} e^{-\frac{\alpha^2}{2}} dx$ 的所有积分，由于积分号下的函数为奇函数，因此积分等于零]

$$\text{ii) } \langle x^2 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha^2} dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} = \frac{1}{2\alpha} = \frac{\hbar}{8\pi^2m\nu_0} = \frac{\frac{1}{2}\hbar\nu_0}{4\pi^2m\nu_0^2} = \frac{E_0}{f}$$

$$[\text{注：} I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, I_{2K} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2K-1)}{2^K} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2K+1}}}]$$

4. 假定IV 当对微观体系(量子体系)的某一力学量进行测量时,每次可得一数值 λ ,则此 λ 与该力学量对应的算符 F 和测量时体系的波函数 ψ 之间存在着下列关系

$$F\psi = \lambda\psi \quad (1-27)$$

显然 λ 是 F 的本征值, ψ 是 F 的本征函数。通过这一假定得知,我们可以用(1-27)式来进行计算,而这些计算所得到的结果可以和通过实验手段测得的一系列数值来加以比较。

(1) 自轭算符的本征值是实数

在量子力学中既然以算符来表示力学量而力学量则必须是实数,因此与力学量对应的自轭算符的本征值也必须实数,而自轭算符是符合这一要求的。现在来证明这一点。

因为 $F\psi = \lambda\psi$, 所以 $F^*\psi^* = \lambda^*\psi^*$

在两式中前式从左边乘上 ψ^* , 后从左边乘上 ψ , 然后对两式各加以积分

$$\int \psi^* F \psi d\tau = \lambda \int \psi^* \psi d\tau$$

$$\int \psi F^* \psi^* d\tau = \lambda^* \int \psi^* \psi d\tau$$

由于 F 为自轭算符左边二项必须相等,因此右边也必须相等,即

$$(\lambda - \lambda^*) \int \psi^* \psi d\tau = 0$$

因为 $\int \psi^* \psi d\tau \neq 0$, 所以 $\lambda - \lambda^* = 0$, λ^* 与不打星号的 λ 相等,即 λ 是实数。

(2) 同一自轭算符属于不同本征值的本征函数是正交的。设 λ_m 和 λ_n 都是同一自轭算符 F 的不同本征值,则

$$F\psi_m = \lambda_m \psi_m \quad (1-28)$$

$$F\psi_n = \lambda_n \psi_n \quad (1-29)$$

对(1-29)式取共轭复数,得

$$F^*\psi_n^* = \lambda_n^* \psi_n^* \quad (1-30)$$

将(1-28)式左边乘以 ψ_n^* 在(1-30)式左边乘以 ψ_m , 然后两式各加以积分,即得

$$\int \psi_n^* F \psi_m d\tau = \lambda_m \int \psi_n^* \psi_m d\tau \quad (1-31)$$

$$\int \psi_m F^* \psi_n^* d\tau = \lambda_n^* \int \psi_n^* \psi_m d\tau \quad (1-32)$$

由于 F 是自轭算符上边二式左边相等,因此右边也必须相等,即

$$(\lambda_m - \lambda_n^*) \int \psi_n^* \psi_m d\tau = 0$$

由于 $\lambda_m \neq \lambda_n$, 所以

$$\int \psi_n^* \psi_m d\tau = 0 \quad (1-33)$$

所谓正交,即 $\varphi_1(x)$ 和 $\varphi_2(x)$ 在 (a, b) 区间内具有以下性质

$$\int \varphi_1(x) \varphi_2(x) dx = 0 \quad (1-34)$$

因此属于不同本征值的本征函数 ψ_m 和 ψ_n 为正交。

§2. 量子力学在简单体系中的应用

2.1 一维空间中的自由粒子

一个质量为 m 的不受外力作用的粒子就称为自由粒子。由于 $V=0$ ，因此其薛定谔方程为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} E_x \psi = 0 \quad (1-35)$$

这里假定质点只沿 x 轴运动。这是一个常系数二阶线性齐次微分方程，它的特征方程为

$$K^2 + \frac{8\pi^2m}{h^2} E_x = 0$$

$$K = \pm \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE_x}$$

由于常系数二阶线性齐次微分方程的通解的形式为

$$y = C_1 e^{\frac{1}{K}x} + C_2 e^{-Kx} \quad (1-36)$$

应用 (1-28) 式我们就可以得到 (1-27) 式的通解为

$$\psi = C_1 e^{\frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE_x} x} + C_2 e^{-\frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE_x} x} \quad (1-37)$$

由于 $\psi^* \psi dx$ 表示质点出现的概率，所以假定当 x 趋于 $\pm\infty$ 时，波函数 ψ 要保持有限值时，就要求 $\sqrt{2mE_x}$ 必须是实数，即 E_x 必须是正值，否则当 $x \rightarrow \pm\infty$ 时， ψ 也将趋于无穷大。这是由于若 $E_x < 0$ ，则

$$i(2mE_x)^{1/2} = i(-2mE_x)^{1/2} = i \cdot i(2m|E_x|)^{1/2} = -(2m|E_x|)^{1/2}$$

因此当 $E_x < 0$ 时，当 $x \rightarrow -\infty$ 时 (1-37) 式第一项将趋于 ∞ ；当 $x \rightarrow \infty$ 时，(1-29) 式的第二项将趋于 ∞ ，所以

$$E_x \geq 0$$

从上述讨论得知 E_x 的可能可以从 0 到 $+\infty$ ，并且是连续的而不是量子化的。

从 (1-29) 式得知自由粒子的波函数为

$$\psi_1 = C_1 e^{2\pi i / h \sqrt{2mE_x} x}, \quad \psi_2 = C_2 e^{-2\pi i / h \sqrt{2mE_x} x}$$

如果将它们加以线性组合就可得到实数解

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (e^{iKx} + e^{-iKx}) = \cos Kx$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} (e^{iKx} - e^{-iKx}) = \sin Kx \quad (1-38)$$

也可以将通解写成实数形式，即

$$\psi = a \cos Kx + b \sin Kx \quad (1-39)$$

2.2 在一维势箱中运动的粒子

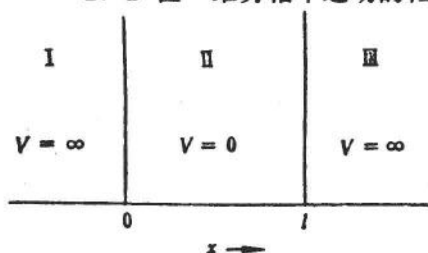


图 1.1 一维势箱中粒子的势能

如果将一维运动的粒子的坐标限制在 $x=0$ 与 $x=l$ 之间，这就意味着质量为 m 自由粒子在势箱内的势能为零，在势箱外任何处，粒子的势能都为无穷大，由于粒子的势能不可能为无穷大，因此粒子将始终限制在势箱内（见图 1-1）。对于这样一个体系从物理上来

在图 1-1 中由于在区域 I 和 III 中 $V(x) = \infty$, 因此在此两个区域内的薛定谔方程为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E_x - \infty)\psi = 0 \quad (1-40)$$

由于 E 和 ∞ 相比可以忽略不计, 所以就有

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \infty\psi, \psi = \frac{1}{\infty} \frac{d^2\psi}{dx^2} \quad (1-41)$$

即在势箱之外, 区域 I 和 III, 其波函数 $\psi_I = 0$, $\psi_{III} = 0$ 。现在再来看区域 II 中粒子的情况。由于 $V(x) = 0$, 因此质点的薛定谔方程可以写成

$$\frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}E_x\psi_{II} = 0 \quad (1-42)$$

显然 (1-42) 式和 (1-35) 式有相同的形式, 因此其解也将相同, 即

$$\psi_{II} = A\cos[\sqrt{2mE_x}x/\hbar] + B\sin[\sqrt{2mE_x}x/\hbar]$$

现在来求上式中的 A 和 B 。由于波函数是连续的, 因此在 $x=0$ 处, ψ_{II} 和 ψ_I 必须有相同的值, 即

$$\lim_{x \rightarrow 0} \psi_{II} = \lim_{x \rightarrow 0} \psi_I$$

在 $x=0$ 处, $\psi_I = 0$, 因此

$$0 = \lim_{x \rightarrow 0} \{A\cos[\sqrt{2mE_x}x/\hbar] + B[\sqrt{2mE_x}x/\hbar]\}$$

由于当 $x \rightarrow 0$ 时, 上式中第二项等于零, 第一项等于 A , 要使上式成立只有 $A=0$ 。

在 $x=l$ 处, $\psi_{III}=0$ 而 $\psi_{III}=\psi_{II}$, 所以就有

$$\psi_{II} = B\sin[2\pi/h\sqrt{2mE_x}l] = 0 \quad (1-43)$$

要使 (1-43) 式成立, 则 B 或 $\sin[2\pi/h\sqrt{2mE_x}l]$ 中必须有一个等于零, 但 B 不能等于零, 否则将意味着波函数在各处都等于零, 这将是一个空势箱, 因此只有

$$\sin[2\pi/h\sqrt{2mE_x}l] = 0$$

但是正弦函数只有在 $0, \pm\pi, \pm2\pi, \pm3\pi \dots$ 时才会等于零, 因此

$$2\pi/h\sqrt{2mE_x}l = \pm n\pi \quad (1-44)$$

上式的 $n\pi$ 中必须把 $n=0$ 除外, 因为

$$2\pi/h\sqrt{2mE_x}l = 0$$

从 (1-43) 式我们看出, 这将使 $\psi_{II}=0$, 而不符合我们的假定。根据 (1-44) 式

$$(4\pi^2/h^2)(2mE_x l^2) = n^2\pi^2$$

$$E_x = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad n=1, 2, 3 \dots \quad (1-45)$$

其中 n 称为量子数。很明显, (1-45) 式告诉我们只有当 E_x 满足 n 等数值时, ψ_{II} 在 $x=l$ 处才被允许存在, 这与经典力学中质点可以在势箱内取任三维量的能量值的结论明显是不相同的。为了求出 B 值, 我们可以把 (1-44) 式代入 (1-43) 式

$$-8- \quad \psi_{II} = B\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad n=1, 2, 3 \dots \quad (1-46)$$

(1-44) 式中 $n\pi$ 前面存在着负号, 但这里不必使用, 因为它并没有给出其它独立的解。由于 $\sin(-\theta) = -\sin(\theta)$, 因此这一负号可以概括在正号解前面的常数中即可。根据量子力学的基本假定, 波函数必须是归一化的, 因此

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1 \quad (1-47)$$

所以
$$|B|^2 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx = 1$$

(注意: 上式积分区间是从 0 到 l , 因为 $-\infty$ 到 0, 和从 l 到 ∞ 区间内所相应的 ψ_I 和 ψ_{II} 都等于零, 因此这二部分无需考虑。)

$$|B|^2 \frac{l}{2} = 1 \quad B = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2}$$

$$\psi_{II} = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad n=1, 2, 3\cdots \quad (1-48)$$

现在再来看粒子在区域 II 内出现的概率密度如以 ψ_n 表示对应与不同 n 时的波函数, 则

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

因此粒子在 x 到 $x+dx$ 之间出现的概率应该是

$$\psi_n^2(x) = \frac{2}{l} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx \quad (1-49)$$

图 1-2 为一维势箱中粒子的能级, 波函数和概率密度。

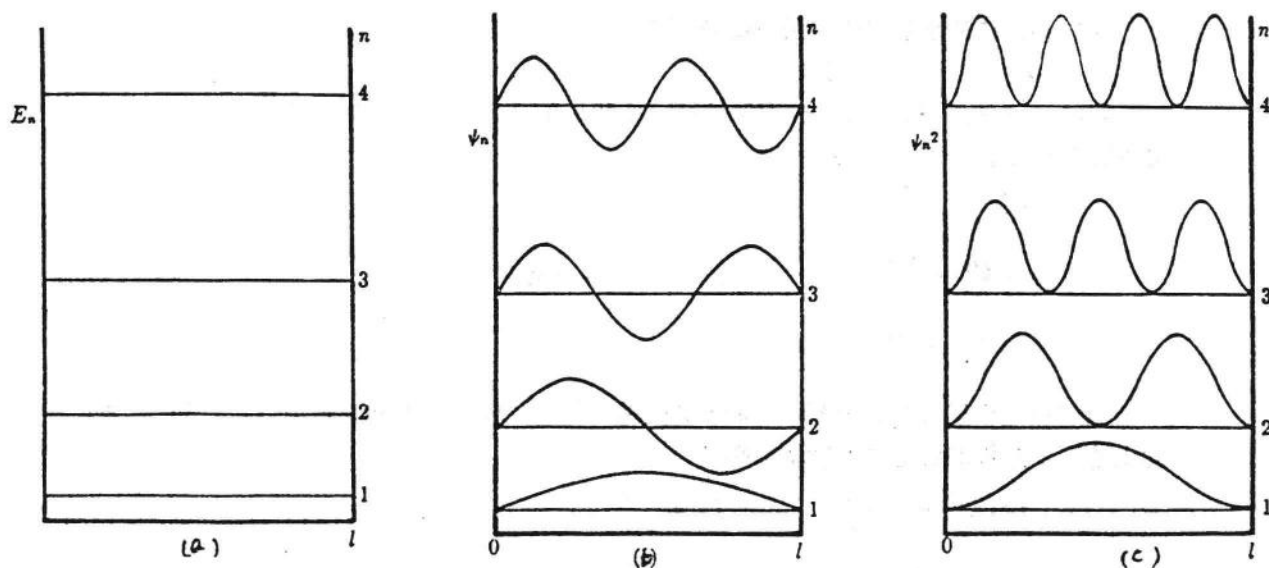


图 1-2 一维势箱中的粒子 (a) 能量 (b) 波函数 (c) 概率密度
根据一维势箱中的粒子的波函数我们可以求出它的 x 和 P 的平均值

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \frac{2}{l} \int_0^l \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) x \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx = \frac{2l}{n^2 \pi^2} \int_0^{n\pi} y \sin^2 y dy \\ &= \frac{2l}{n^2 \pi^2} \left(\frac{y^2}{4} - \frac{y \sin 2y}{4} - \frac{\cos 2y}{8} \right) \Big|_0^{n\pi} = \frac{l}{2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle P \rangle &= \frac{\hbar}{i} \int_0^l \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \left[\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \right] dx \\
 &= \frac{2n\pi\hbar}{l^2} \int_0^l \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx \\
 &= \frac{\hbar}{il} \left[\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \right]_0^l = 0
 \end{aligned}$$

2.3 在三维势箱中运动的粒子

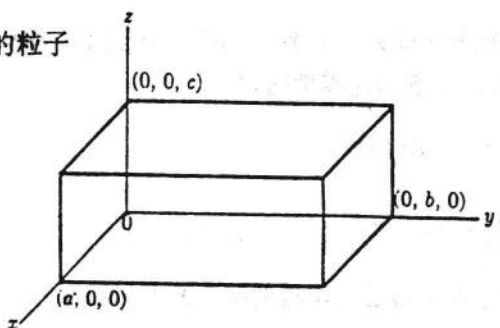


图 1.3 三维势箱

假定粒子在边长为 a, b 和 c 的势箱中运动, 它的势函数 $V(x, y, z)$ 在 $0 < x < a$, $0 < y < b$ 和 $0 < z < c$ 的区域内等于零, 而在这一区域的边界上突然增大至无穷大, 并在边界外的所有其它地方也都是无穷大, 因此粒子的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi \quad (1-50)$$

(1-50) 式的求解必须应用变数分离的方法, 设

$$\psi = X(x) Y(y) Z(z) \quad (1-51)$$

$X(x)$, $Y(y)$ 和 $Z(z)$ 分别地只是 x, y 和 z 的函数, 将 (1-44) 式代入 (1-50) 就可很容易地得到

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} &= \frac{2mE_x}{\hbar^2} \\
 -\frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} &= \frac{2mE_y}{\hbar^2} \\
 -\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} &= \frac{2mE_z}{\hbar^2}
 \end{aligned} \quad (1-52)$$

(1-52) 式中的三个方程和 (1-35) 式完全一样, 仅将原来的 ψ 换成 X, Y 和 Z , 因此上述三个方程的波函数和能量分别是

$$\begin{aligned}
 X &= \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) & E_x &= \frac{n_x^2 \hbar^2}{8ma^2} \\
 Y &= \left(\frac{2}{b}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) & E_y &= \frac{n_y^2 \hbar^2}{8mb^2} \\
 Z &= \left(\frac{2}{c}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) & E_z &= \frac{n_z^2 \hbar^2}{8mc^2}
 \end{aligned} \quad (1-53)$$

这样就可以从 (1-51) 式和 (1-53) 式求出粒子的波函数和总能量, 即

$$\psi = XYZ = \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \quad (1-54)$$

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (1-55)$$

(1-55) 式中的 n_x, n_y 和 n_z 分别地可以取 1, 2... 等正整数, 对于基态则 $n_x=n_y=n_z=1$, 若 $a=b=c$ 则 (1-55) 式可以写作

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1-56)$$

因此基态时的能量为

$$E_{1,1,1} = \frac{3h^2}{8ma^2} \quad (1-57)$$

如果我们考虑要得到比基态稍为高一点的激发态, 则应该在这个状态中一个量子数是 2, 其它两个量子数仍是 1, 所以

$$E_{2,1,1} = \frac{h^2}{8ma^2} (2^2 + 1^2 + 1^2) = \frac{3h^2}{4ma^2} \quad (1-58)$$

但是可以有三种不同的量子组合都相应于这一能量值, 即

$$E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2} = \frac{3h^2}{4ma^2} \quad (1-59)$$

上述三种量子组合的能量虽然相同但所相应的波函数是显然不同的, 在量子力学中当体系的二个以上的波函数具有相同的能级时, 这样的能级就称为简并性能级 (degenerate energy); 它所相应的波函数称为简并态 (degenerate state), 而相应于同一能级值的波函数的数目就称为简并度 (degeneracy)。这里所讨论的基态的例子, 能级是三重简并的。表 1-3 列出了在三维立方势箱, 边长为 a 的粒子运动时的基态和最低的几个激发态的简并度。

表 1-3 在三维立方势箱中粒子的基态和一些激发态的简并度

态			能 量	简 并 度
n_x	n_y	n_z	(以 $h^2/8ma^2$ 为单位)	g
1	1	1	3	1
2	1	1	6	
1	2	1	6	3
1	1	2	6	
1	2	2	9	
2	1	2	9	3
2	2	1	9	
3	1	1	11	
1	3	1	11	3
1	1	3	11	
2	2	2	12	1
1	2	3	14	
1	3	2	14	
2	1	3	14	6
3	1	2	14	
2	3	1	14	
3	2	1	14	
3	2	2	17	
2	3	2	17	3
2	2	3	17	
4	1	1	18	
1	4	1	18	3
1	1	4	18	

2.4 一维谐振子 (harmonic oscillator)

在经典力学中, 一维空间谐振子的哈密敦函数为

$$H = \frac{P_x^2}{2m} + 2\pi^2 m \nu_0^2 x^2 = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{f}{2} x^2 \quad (1-60)$$

其中 P_x 为粒子的动量, x 是质量为 m 的粒子离开平衡位置 ($x=0$) 的位移, f 是力常数, ν_0 是振动频率。而一维谐振子的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + 2\pi^2 m \nu_0^2 x^2 \psi(x) = E\psi$$

$$\text{即} \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E - 2\pi^2 m \nu_0^2 x^2) \psi(x) = E\psi$$

$$\text{或} \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - \frac{1}{2} f x^2) \psi(x) = E\psi \quad (1-61)$$

(1-61) 式可以用级数求解的方法来得到相应的 ψ 和 E , 读者可以在一些量子力学或量子化学的专著中找到其解的结果。现在我们用一种简单的办法来讨论一下一维谐振子薛定谔方程的解。设简单的高斯函数

$$\psi(x) = A e^{-\alpha x^2/2} \quad (1-62)$$

其中 A 和 α 是常数。这一函数的二阶导数为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -(\alpha - \alpha^2 x^2) \psi(x) \quad (1-63)$$

将 (1-63) 与 (1-61) 式比较, 显然 (1-62) 式的 $\psi(x)$ 将满足 (1-61) 式, 只要 α 选取以下形式

$$\alpha = \frac{(mf)^{1/2}}{\hbar} \quad (1-64)$$

而能量则必须选取

$$E = \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m} = \frac{h}{4\pi} \left(\frac{f}{m}\right)^{1/2} \quad (1-65)$$

$$\text{因为线频率} \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{f}{m}\right)^{1/2} \quad (1-66)$$

$$\text{所以} \quad E = \frac{1}{2} h \nu_0 \quad (1-67)$$

这里所得到的只是一维谐振子的基态能量, 为了求出波函数, 必须得到归一化因子 A , 由于

$$\int_{-\infty}^{\infty} (A e^{-\alpha x^2/2})^2 dx = 1 \quad (1-68)$$

$$A = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}, \quad \psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \quad (1-69)$$

图 1-4 画出了一维谐振子的基态波函数 ψ_0 和概率密度 ψ_0^2 。通过用级数方法求解可以得除基态以外的其它激发态的能量

$$E_n = h \nu_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad n=1, 2, 3\cdots \quad (1-70)$$

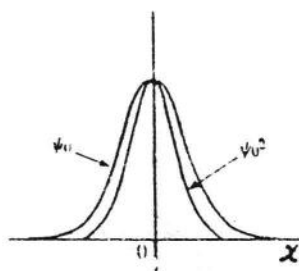
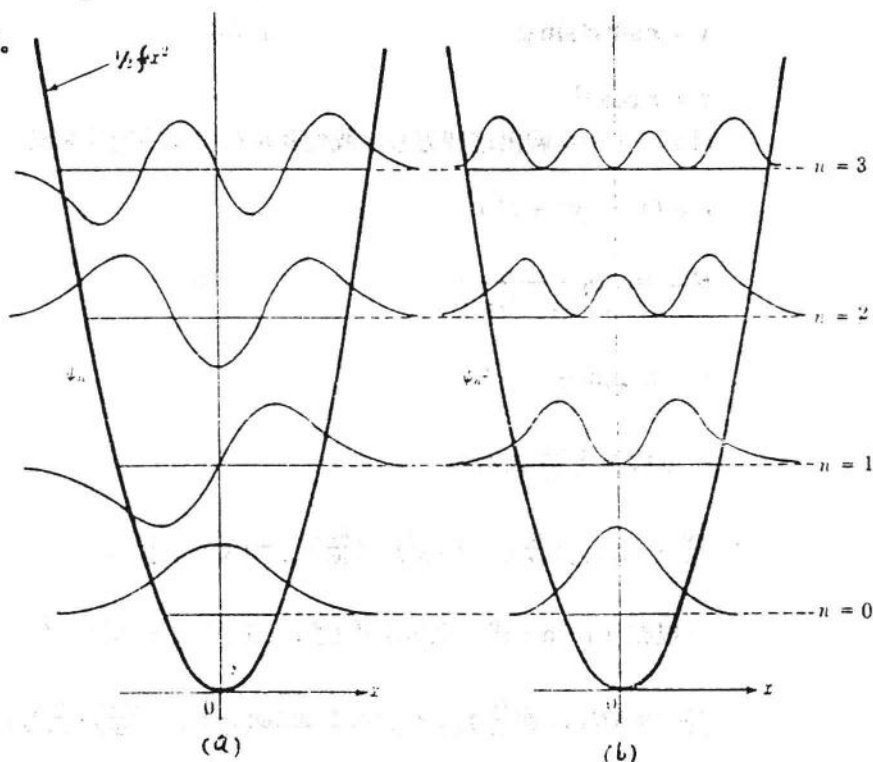


图 1.4

当 $n=0$ 时, 即为基态的能量。除基态外的激发态波函数为

$$\psi_n = N_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi) \quad (1-71)$$

其中 N_n 为归一化因子, $\xi = \sqrt{\alpha}x$, $H_n(\xi)$ 为厄尔米特 (Hermite) 多项式, 具体形式可以参考有关书籍。

图 1-5 一维简谐振子 (a) 势能函数 $\frac{1}{2}fx^2$, 能级 E_n 和波函数 ψ_n

(b) 概率密度 ψ_n^2 和能级 E_n

§ 3. 单电子原子和离子

除氢原子只有一个电子外, 其它还有类氢原子如 He^+ , Li^{2+} 等核外也只有一个电子, 因此这个电子在核电荷是 Ze 的电场中的势能为

$$V = -Ze^2/r \quad (1-72)$$

其中 r 为电子离核的距离, 假若用笛卡儿坐标来表示, 则

$$V(x, y, z) = -\frac{Ze^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \quad (1-73)$$

因此单电子原子的薛定谔方程就可按 (1-21) 式写出

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} = E\psi \quad (1-74)$$

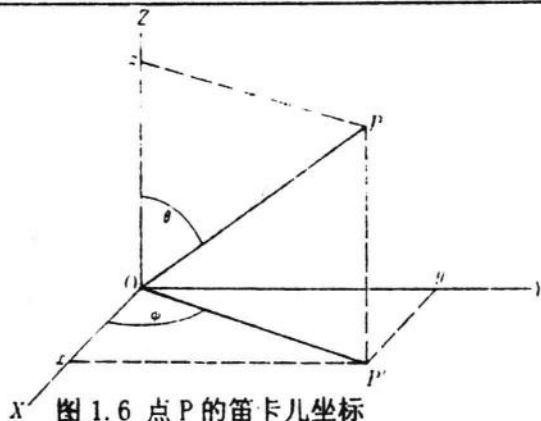


图 1.6 点 P 的笛卡儿坐标

由于在球坐标的形式下，解微分方程比较容易，运用下列转换关系

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (1-75)$$

$$z = r \cos \theta$$

对 r , θ 和 ϕ 解出这些方程，我们就可得出变换的关系式

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$

$$\theta = \arccos \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \quad (1-76)$$

$$\phi = \arctan \frac{y}{x}$$

所以如果将 $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ 表示为

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_{y,z} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} + \left(\frac{\partial x}{\partial \theta}\right)_{y,z} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} + \left(\frac{\partial x}{\partial \phi}\right)_{y,z} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \quad (1-77)$$

则根据 (1-75) 式，就可求得 $\left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_{y,z}$, $\left(\frac{\partial x}{\partial \theta}\right)_{y,z}$ 和 $\left(\frac{\partial x}{\partial \phi}\right)_{y,z}$ 代入

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi \left(\frac{\partial \psi}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \quad (1-78)$$

有了 (1-77) 式就可求得 $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ ，用同样的方法可以求出 $\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}$ 和 $\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$ ，我们将不再推演。

将这些结果代入 (1-73) 式就可得到以球坐标表示的单电子原子或离子的薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{Ze^2}{r} \psi = E \psi \quad (1-79)$$

由于上述偏微分方程式的一般解，将引进繁复的运算，我们将在下一节中做扼要的阐述，在此之前我们将先讨论一下基态的情况。

3. 1 单电子原子的基态

由于电子处于基态的情况，因此从无机化学或化学原理的课程我们已经得知角量子数 l 一定处于最低值 $l=0$ ，即通常称谓的 s 态，所以 ψ 将式球形对称而与角度 θ 和 ϕ 无关。这样 (1-79) 式将变为：

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (1-80)$$

$$\text{引进简化记号} \quad \frac{8\pi^2 m}{h^2} E = \lambda; \quad \frac{4\pi^2 m}{h^2} Z^2 e^2 = \alpha \quad (1-81)$$

(1-80) 式可以改写为

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + (\lambda + \frac{2\alpha}{r}) \psi = 0 \quad (1-82)$$

我们可以考虑当 $r=0$ 时, 其解必须是有限值, 而当 $r \rightarrow \infty$ 时该解又必须趋于零, 因此该解的最简单的形式为

$$\psi = e^{-\varepsilon r} \quad (1-83)$$

从 (1-83) 式我们就有

$$\frac{d\psi}{dr} = -\varepsilon e^{-\varepsilon r}, \quad \frac{d^2 \psi}{dr^2} = \varepsilon^2 e^{-\varepsilon r} \quad (1-84)$$

将 (1-84) 式代入 (1-82) 式, 并消去 $e^{-\varepsilon r}$ 后, 即得

$$\varepsilon^2 - \frac{2}{r} \varepsilon + (\lambda + \frac{2\alpha}{r}) = 0 \quad (1-85)$$

也可重新组合成

$$(\varepsilon^2 + \lambda) + (-2\varepsilon + 2\alpha) \frac{1}{r} = 0 \quad (1-86)$$

(1-86) 式必须对任何 r 值都要满足, 因此两个括号都必须等于零, 由此可得

$$\varepsilon^2 = -\lambda$$

$$\varepsilon = \alpha$$

$$(1-87)$$

将 (1-81) 式代入上式就有

$$E_1 = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \quad (1-88)$$

对于氢原子而言, 则 $Z=1$, 所以 $E_1=13.6\text{eV}$, 这就是氢原子基态的能量。现在来求单电子原子的波函数根据 (1-20) 式我们就有

$$\Psi = N e^{-Zr/a_0} \quad (1-89)$$

$$\int \Psi^2 d\tau = N^2 \int e^{-2Zr/a_0} d\tau = 1$$

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (1-90)$$

$$0 \leq r \leq \infty$$

$$0 \leq \theta \leq \pi$$

$$0 \leq \phi \leq 2\pi$$

$$(1-91)$$

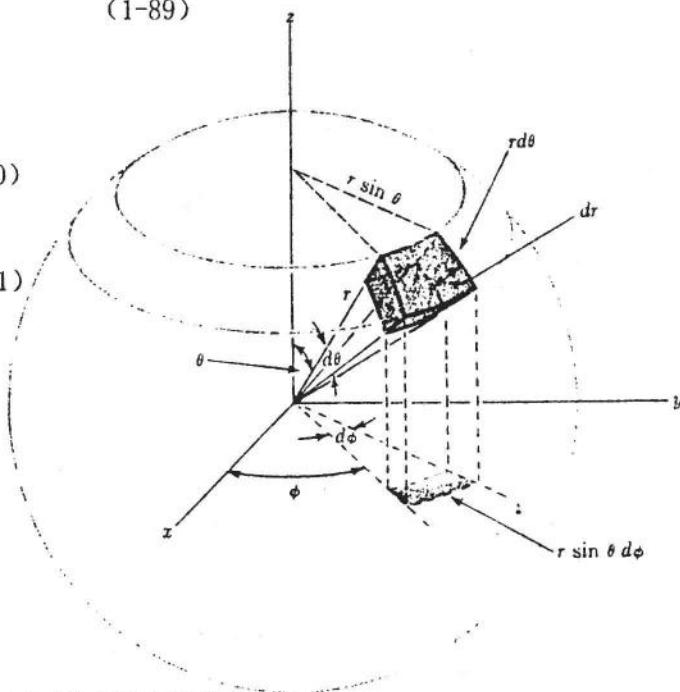


图 1.7 球坐标中的体积元