

量子化学

基本原理与应用

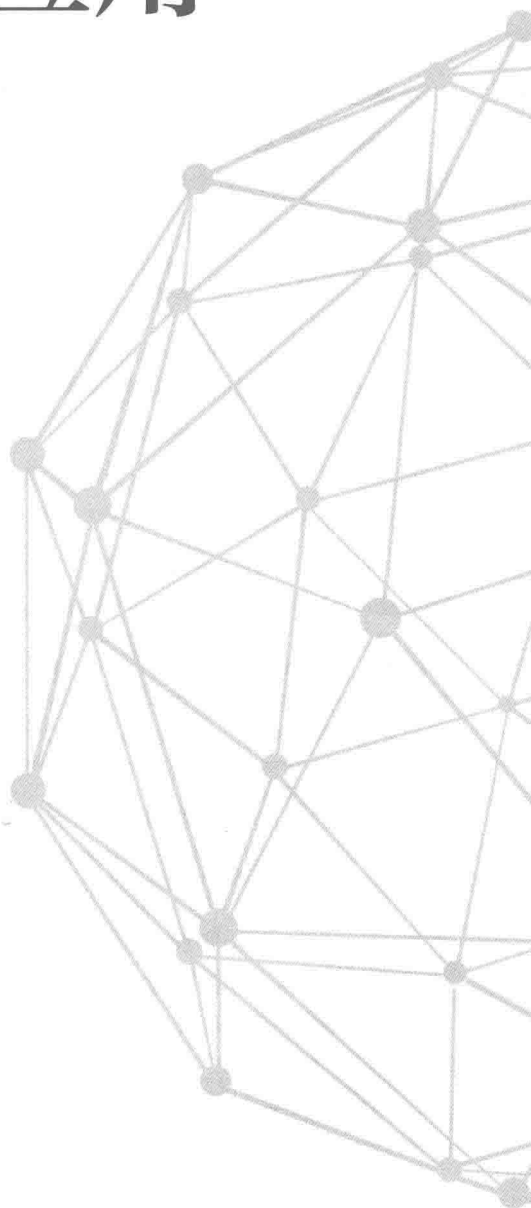
吉林大学 封继康 编著



高等教育出版社

量子化学 基本原理与应用

吉林大学 封继康 编著



高等教育出版社·北京

内容提要

本书介绍量子化学的基本原理及其应用。全书共16章,第一章至第五章是量子力学的基础内容,包括基本概念、原理、定理、表象理论、电子自旋和角动量、多体问题和近似方法,结合分子的平动、转动和振动,讨论 Schrödinger 方程的解。第六章介绍原子结构,第七章介绍群论,这都是为以后研究分子结构做准备的。第八章至第十四章围绕研究分子结构介绍量子化学的基本思想、方法和应用。第八章介绍价键理论,第九章介绍简单分子轨道理论,第十章开始介绍自洽场分子轨道理论,后两章与其紧密衔接,分别为第十一章后自洽场方法和第十二章半经验方法。第十三章介绍密度矩阵理论,第十四章介绍密度泛函理论和分子反应动力学。第十五章光电材料的分子设计和第十六章碳笼化学与物理系合作者的研究领域介绍量子化学在这方面的应用。

图书在版编目(CIP)数据

量子化学基本原理与应用 / 封继康编著. --北京:
高等教育出版社, 2017. 7

ISBN 978 - 7 - 04 - 047178 - 6

I. ①量… II. ①封… III. ①量子化学-高等学校-
教材 IV. ①O641.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 000466 号

Liangzihuaxue Jibenyanli Yu Yingyong

策划编辑 李颖 责任编辑 李颖 封面设计 张志 版式设计 马敬茹
插图绘制 杜晓丹 责任校对 刘娟娟 责任印制 赵义民

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 北京盛通印刷股份有限公司
开本 787mm×1092mm 1/16
印张 78.5
字数 1950千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版次 2017年7月第1版
印次 2017年7月第1次印刷
定价 143.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 47178-00





作者简介

封继康，1938年生，浙江省海宁市人。1961年毕业于吉林大学化学系，留校任教；1983年任副教授；1985—1987年赴美国佛罗里达大学量子理论中心访问研究；1988年起任化学系教授；1993年被国务院学位委员会评为物理化学专业博士生导师。曾任吉林大学理论化学研究所理论化学计算国家重点实验室主任，吉林大学校学术委员会委员，化学学院学术委员会副主任，中国化学会理事，量子化学专业委员会主任，现任《中国化学》《分子科学学报》编委。

曾主讲吉林大学化学系“物理化学”“物质结构”“高等物理化学”“量子化学”等课程，编写了《基础量子化学原理》(98万字，高等教育出版社，1987年)等书。曾任国家教育委员会首届高等学校理科教学指导委员会委员，高等学校化学教育研究中心第一、二届委员会委员。参与的“物理化学学科建设与人才培养”项目获1993年国家教委优秀教学成果奖(国家级一等)。

主要从事物理化学、理论化学研究。先后承担一项国家重点基础研究发展规划(973)项目，一项国家自然科学基金重大项目，九项国家自然科学基金面上项目。在共轭有机分子、配位化合物、高分子化合物、原子团簇包括 C_{60} 等碳笼、金属碳笼及相关化合物的结构、稳定性、芳香性、形成机理、反应机理、电子光谱、发光性质、反应活性、分子的二阶和三阶非线性光学性质、双光子吸收性质与分子结构的关系等方面取得了许多创新性的研究成果，在国内外学术刊物发表研究论文480多篇，被他人正面引用1620多次。 C_{60} 等团簇的结构和性质的理论研究获2001年中国高校自然科学奖(一等奖，第一获奖人)。“光电功能材料的分子设计研究”获2008年中国高校自然科学奖(一等奖，第一获奖人)。

前 言

从1900年 Planck 提出量子假说到1926年 Schrödinger 建立量子力学的基本方程后,量子力学才真正建立起来。在量子力学的建立和发展过程中, Planck, Einstein, Bohr, de Broglie, Schrödinger, Heisenberg, Dirac, Pauli, Born 等人都做出了重大的贡献。

量子力学建立之后很快就被应用到化学中来。1927年, Heitler 和 London 用量子力学研究氢分子, 提供了价键理论的理论基础, 可以说从此就有了量子化学。早期, 由于量子化学的计算工作量较大, 一些好的近似方法也还没有建立起来, 因此在化学上实际应用的范围不太大, 但它提供的微观概念对化学的发展起了促进作用。近年来, 由于新的实验成果不断涌现, 理论方法日臻完善和计算技术的飞跃发展, 使量子化学以更快的速度向前发展。目前量子化学的基本原理和方法已逐步深入化学学科的每一个分支领域中。从小分子体系到高分子化合物和生物大分子, 在化学的各分支领域, 量子化学的理论和计算都有许多重要的应用, 量子化学不仅能提供分子结构和变化规律的微观知识, 阐明物质结构和各种性质的关系, 并且可以在此基础上进行分子设计(如光电材料的分子设计、药物分子设计等)。

现代化学学科正在经历从宏观到微观、从定性到定量、从静态到动态、从纯化学学科到各种边缘学科的发展, 这一切都离不开量子化学的贡献。目前量子化学还在飞速地发展, 它在化学各个领域的应用也日益广泛, 掌握量子化学的基本理论已是所有化学工作者的共同需要。

在编写过程中, 编者首先把主要精力集中在如何正确地阐明量子化学的基本概念和理论方面, 如量子化学中最基本最常用的方程——定态 Schrödinger 方程是不是基本假设? 但又为什么不把它作为一个基本假设提出来? 为什么该方程中波函数 $\psi(\vec{r})$ 只是空间坐标的函数, 而与时间无关? 电子配对是化学中的一个重要基本概念, 但电子配对究竟能使体系的能量降低还是恰恰相反, 使体系的能量升高? 交换能的本质是什么? 在化学上有什么用? 什么是自旋相关? 什么是 Coulomb 相关? 组态相互作用(CI)为什么能对 Coulomb 相关进行校正? 单电子激发组态相互作用(SCI)又为什么不能对相关能进行校正? 它在化学上又有什么作用? 如此等等基本概念问题, 编者都根据自己的理解和体会进行了阐述。

第二, 本书在写法上力求深入浅出、通俗易懂, 但又不失科学性、严格性。例如, 本书的核心内容是围绕研究分子结构介绍量子化学的基本思想、方法和应用, 但研究分子结构的基础是原子结构理论, 原子结构理论的基础是氢原子 Schrödinger 方程的解, 国内外已出版的书上讲这个问题时一般都要用到“特殊函数”, 如 Legendre 函数、Laguerre 函数等, 这些通常在“数学物理方法”这门课程中讲授, 而目前我国综合性大学化学系都不开设这门课程, 因此有关教材和教学过程中实际往往只是给出一个“结果”, 同学普遍会感到十分困惑, 即使通过死记硬背记住了这些结果也只能是“知其然而不知其所以然”, 往往会由此感到量子化学抽象难懂, 令人望而生畏, 还可能导致对某些基本概念从一开始就理解错误。本书用一种比较简单、具体、不用“特殊函数”, 学生易于接受又不失科学性、严格性的方法, 把氢原子 Schrödinger 方程一步一步解出来, 使学生一开始学习量子化学就打下一个好的基础。又如, 在介绍自洽场分子轨道理论时先用一种直观易懂又不失科学性的方法推导出 Hartree 方程, 同时阐明了“自洽场”的基本思想, 说明了为什

么要迭代运算等问题,再进一步用更严格的数学方法,考虑了电子自旋和反对称原理,推导出 Fock 方程。在讲述其他量子化学理论时都要考虑现有化学系学生的基础,把有关的数理基础补上,同时在写法上力求深入浅出、通俗易懂,一切公式推导尽可能详细,使得一般只学过化学类专业现有基础课的学生能够看得懂,学后对量子化学的理论能够有一个正确理解,并且具备一定的实际运算能力(各章附有习题就是起这个作用的)。

第三,考虑到本书作为各领域化学工作者学习量子化学的参考书,因此在编写过程中亦努力提高本书的科学水平,如介绍曾获诺贝尔化学奖的分子轨道守恒原理时,一般书上只是用轨道能量相关理论或前线轨道理论即只考虑了 π 电子个别分子轨道在反应过程中的变化,研究了三类反应:电环合反应、环加成反应、 σ 键迁移反应,本书则从三个理论层次系统介绍了该原理:(1) 分子轨道在反应过程中的变化;(2) HMO 状态波函数的变化;(3) 满足反对称性的多电子波函数在反应过程中的变化。本书最后一部分系结合编者的研究结果,采用 MO Gel'fang 基,考虑全组态相互作用,理论上更严格,并且还用这种方法研究了一类新的反应:烯烃歧化反应,并指出原则上还可用这种方法研究更多的基元反应。在介绍 INDO/CI 方法时,结合编者的研究结果,介绍了关于芳烃硝化反应的机理,传统的机理是亲电取代反应机理,该机理被各大教科书所采用,并且由此导出了著名的“定位律”,我们通过量子化学计算,具体研究了各种反应物、产物、中间体,包括各种 σ 络合物、 π 络合物,指出还有单电子转移自由基对复合机理,并指出在什么情况下传统的亲电取代反应机理有问题,单电子转移自由基对复合机理能更好地解释实验结果。

量子化学课程在化学相关专业一般是在学生学完“结构化学”课程以后开设的,为了使这两门课程更好地衔接,量子化学的内容既要避免和结构化学不必要的重复,又要照顾到量子化学学科体系的完整性,并在已有结构化学的基础上提高一步,这也是本书编写过程中已注意到的一个问题。

编者自 1977 年至今一直在吉林大学化学学院和中国科学院应用化学研究所讲授量子化学课程,在长达三十多年的教学实践中,曾不断对本书进行修改,但限于编者的水平,仍难免存在许多错误和不当之处,望读者批评指正。

仅以此书献给我尊敬的老师,中国量子化学的开拓者和奠基人唐敖庆院士诞辰 100 周年。

最后要感谢吉林大学化学学院、理化所的同事冯守华、徐家宁、杨文胜、张红星、黄旭日、任爱民、田维全等教授及其学生们,以及我的家人对本书出版工作的大力支持。

封继康

2015 年 12 月于长春

目 录

第一章 量子力学基础——基本概念、原理和定理	1
§ 1.1 状态与波函数	1
§ 1.2 定态和定态 Schrödinger 方程——能量算符的本征方程	4
§ 1.3 任意一个力学量的算符表示	6
§ 1.4 本征函数的性质	9
§ 1.5 算符的代数运算和对易关系	13
§ 1.6 不同力学量同时有确定值的条件	17
§ 1.7 状态叠加原理	18
§ 1.8 力学量的平均值和差方平均值	22
§ 1.9 不确定关系	25
§ 1.10 Schrödinger 方程	29
本章结束语	34
习题	34
第二章 分子的平动、转动和振动	39
§ 2.1 方盒中的粒子	39
§ 2.2 轨道角动量	44
§ 2.3 刚性转子	60
§ 2.4 一维谐振子 非谐性修正	62
§ 2.5 Morse 势能函数	72
习题	72
第三章 表象理论	77
§ 3.1 矩阵	77
§ 3.2 状态和力学量的表象	85
§ 3.3 量子力学公式的矩阵表述	91
§ 3.4 Dirac 符号	94
习题	109
第四章 电子自旋和角动量	111
§ 4.1 电子自旋	111
§ 4.2 角动量的一般讨论	119
习题	124
第五章 多体问题和近似方法	126
§ 5.1 二体问题和多体问题	126
§ 5.2 全同性原理	131
§ 5.3 定态微扰理论	140
§ 5.4 变分法	145
§ 5.5 分割技术	153
§ 5.6 Born-Oppenheimer 近似	162
习题	165
第六章 原子结构	167
§ 6.1 单电子原子的定态 Schrödinger 方程及其解	167
§ 6.2 量子数 $n l m$ 的物理意义和相互关系 空间量子化	202
§ 6.3 总的状态波函数和能量	205
§ 6.4 无外场时单电子原子光谱、光谱项	210
§ 6.5 Zeeman 效应	217
§ 6.6 Stark 效应	223
§ 6.7 氦原子	226
§ 6.8 多电子原子——原子轨道和中心力场近似	235
§ 6.9 多电子原子的状态和光谱项	238
习题	242
第七章 群论	245
§ 7.1 群的基本概念和一般理论	245
§ 7.2 点群	259
§ 7.3 群表示理论	273
§ 7.4 群论和量子力学、量子化学	293
习题	322
第八章 价键理论	326
§ 8.1 氢分子——电子配对法的量子力学基础	326
§ 8.2 Hellmann-Feynman 定理和 Virial 定理	341
§ 8.3 双原子分子	347
§ 8.4 杂化轨道理论	351

§ 8.5 共轭分子 多原子分子的一般价键理论	372	§ 10.10 应用示例—— Mo_2C_8 簇的从头计算和几何构型优化	608
本章参考文献	384	本章参考文献	611
习题	384	习题	611
第九章 简单分子轨道理论	387	第十一章 后自洽场方法	612
§ 9.1 简单分子轨道理论的基本思想和一般方法	387	§ 11.1 电子相关	612
§ 9.2 含不饱和键的小分子	390	§ 11.2 组态相互作用(CI)	614
§ 9.3 共轭分子的电子结构	398	§ 11.3 多组态自洽场(MCSCF)方法	618
§ 9.4 共轭直链多烯和单环多烯的一般处理成对定理	432	§ 11.4 置换群和 Gel'fand 基	623
§ 9.5 交替烃和非交替烃	437	§ 11.5 Woodward-Hoffmann 规则的组态相互作用研究	636
§ 9.6 分子轨道图形理论	441	§ 11.6 多体微扰理论(MBPT)和 Müller-Plesset 微扰法	659
§ 9.7 共轭分子的稳定性 $4N+2$ 规则 ..	471	§ 11.7 耦合簇(CC)理论	661
§ 9.8 芳香性	478	§ 11.8 小结和评论	665
§ 9.9 共轭分子的反应活性	489	§ 11.9 应用示例—— C_5H_5^+ 的几何构型优化和 MP2 计算	667
§ 9.10 只含 σ 键的分子	497	本章参考文献	671
§ 9.11 周环反应的对称规律 分子轨道对称守恒原理	512	习题	671
§ 9.12 几何构型问题	531	第十二章 半经验方法	673
§ 9.13 氢分子——分子轨道理论和价键理论的比较	539	§ 12.1 CNDO, INDO 和 NDDO	673
本章参考文献	542	§ 12.2 MINDO, MNDO, AM1, PM3 和 PRDDO	681
习题	542	§ 12.3 ZINDO (INDO/CI, INDO/S) 和 CNDO/S	686
第十章 自洽场分子轨道理论	547	§ 12.4 EHMO(EHT)	690
§ 10.1 自洽场的基本原理——Hartree 方程	547	§ 12.5 PPP 方法	696
§ 10.2 变分原理 考虑自旋的自洽场方法——Fock 方程	551	§ 12.6 PMO 方法	699
§ 10.3 自洽场分子轨道 交换能	560	§ 12.7 数学准备——Bessel 函数	702
§ 10.4 闭壳层和开壳层 LCAOSCFMO Roothaan 方程	570	§ 12.8 X_α 方法	710
§ 10.5 正则分子轨道 Koopmans 定理	584	§ 12.9 芳烃硝化反应机理的理论研究 ..	723
§ 10.6 从头计算 多中心积分	585	§ 12.10 模拟硅铝催化剂上表面酸的研究	732
§ 10.7 基函数	590	§ 12.11 苯甲酰苯胺激发态质子转移反应的研究	740
§ 10.8 计算过程及例子	595	本章参考文献	751
§ 10.9 势能面、几何构型优化和能量梯度法	601	习题	752
		第十三章 密度矩阵理论	754
		§ 13.1 系综密度矩阵	754

§ 13.2 约化密度矩阵	759	性质	880
§ 13.3 自然展开	766	§ 15.7 激发态光谱和反饱和吸收—— 稳态模型	892
§ 13.4 自然轨道	772	§ 15.8 计算非线性光学系数的三种方法： SOS, FF 及 CPHF 质子转移增强 光学非线性	896
§ 13.5 本征值的上界	774	§ 15.9 螺旋共轭及有关非线性光学材料的 分子设计	900
§ 13.6 能量的下界	779	§ 15.10 从分子到晶体——BNPT-DTO 和 BNPT-DTT 分子和晶体非线性 光学性质的研究	917
§ 13.7 N 表示理论	783	§ 15.11 双光子吸收	921
§ 13.8 用密度矩阵理论推导 Hartree- Fock-Roothaan 方程	785	§ 15.12 一维共轭线型分子的双光子 吸收	924
习题	793	§ 15.13 二维共轭平面分子的双光子 吸收	930
第十四章 密度泛函理论 分子反应 动力学	795	§ 15.14 八极矩和准八极矩分子的双光子 吸收	949
§ 14.1 泛函和密度泛函	795	§ 15.15 树枝状分子的双光子吸收	966
§ 14.2 Hoheberg-Kohn 定理	796	§ 15.16 电致发光原理及相应的量子化学 研究方法	973
§ 14.3 Kohn-Sham 方法和方程	798	§ 15.17 有机共轭化合物的电致发光	986
§ 14.4 密度泛函理论中不同级别的近似 方法	801	§ 15.18 金属有机配合物的电致发光	990
§ 14.5 自相互作用	808	§ 15.19 高聚物 and 低聚物的电致发光	1006
§ 14.6 DFT 与 HF 方法的比较及其 优缺点	809	本章参考文献	1018
§ 14.7 展望	815	习题	1018
§ 14.8 溶剂效应	819	第十六章 碳笼化学与物理	1019
§ 14.9 分子反应动力学 内禀反应坐标 理论	825	§ 16.1 碳笼的发现、命名和结构规则	1019
§ 14.10 $^1\text{CHCl} + \text{N}_2\text{O}$ 反应动力学研究	835	§ 16.2 碳笼化学	1023
§ 14.11 主要量子化学理论与计算方法 小结	851	§ 16.3 $\text{C}_{60}, \text{C}_{70}$ 的结构和电子光谱	1026
本章参考文献	852	§ 16.4 $\text{C}_{60}, \text{C}_{70}$ 的非线性光学性质	1033
习题	852	§ 16.5 C_{60} / 苯胺 电荷转移络合物	1038
第十五章 光电材料的分子设计	854	§ 16.6 C_{60} 的激发态光谱和反饱和 吸收	1042
§ 15.1 非线性光学效应	854	§ 16.7 $\text{C}_{60}, \text{C}_{70}$ 的双光子吸收	1046
§ 15.2 非线性极化率张量的量子力学描述—— 完全态求和(SOS)公式	857	§ 16.8 C_{60} 的 Jahn-Teller 畸变、电子结构 和光谱	1052
§ 15.3 非线性光学材料	868	§ 16.9 碳笼的加成产物 C_{60}O_n ($n=1, 2, 3$) C_{60}R ($\text{R}=\text{CH}_2, \text{NH}_2^+, \text{SiH}_2$)	1062
§ 15.4 线型共轭分子——类胡萝卜素系列 分子的二阶非线性光学性质	871		
§ 15.5 二阶非线性光学系数与共轭分子 链长的关系	876		
§ 15.6 二维平面共轭分子——金属卟啉和 金属酞菁的三阶非线性光学			

§ 16.10	(4,5-二氮杂-9-亚苄基) C_{60} 和 (二噻吩[3,2-b:3',2'-d]环戊烷- 4-亚基) C_{60}	1078	§ 16.20	非金属杂原子碳笼 $C_{59}N, C_{69}N$ 及其双笼化合物 $(C_{59}N)_2,$ $(C_{69}N)_2$	1169
§ 16.11	C_{60} 双炔化合物	1085	§ 16.21	$C_{59}HN$ 和 $C_{59}(CHPh_2)N$	1181
§ 16.12	C_{60} 吡咯/二茂铁	1093	§ 16.22	$N@C_{60}$ 笼	1188
§ 16.13	系列醌型 C_{60} 衍生物	1102	§ 16.23	硅杂碳笼 $C_nSi(n=28,29,$ 49,50)	1189
§ 16.14	给受体型化合物卟啉锌/ C_{60} 和 卟啉锌/二酰胺萘	1114	§ 16.24	C_{52}, C_{56}, C_{58} 五边形分离 规则	1202
§ 16.15	内含 C_{60} 的环状卟啉锌双体超 分子	1123	§ 16.25	$C_{56}Cl_8$ 和 $C_{56}Cl_{10}$	1220
§ 16.16	$C_{28}H_{4-n}Cl_n (n=0\sim4)$	1128	§ 16.26	C_{74} 和 $Ca@C_{74}$ 遗失的碳笼 ...	1224
§ 16.17	双碳笼化合物 $C_{120}O_n$ ($n=1,2$)	1139	本章参考文献	1232	
§ 16.18	金属碳笼(一) M_8C_{12}	1152	习题	1232	
§ 16.19	金属碳笼(二) $Nb@C_{40}^+ NbC_{39}^+$ $Nb@C_{40}H_4^+$	1165	附录	1233	
			全书参考书目	1245	
			外文-中文人名对照表	1245	

第一章 量子力学基础

——基本概念、原理和定理

§ 1.1 状态与波函数

虽然把微观世界的个体,如电子、原子、分子等称做“粒子”,但是这种粒子和经典力学中的质点有着本质的区别,它们既有粒子性又有波动性,是二象性的矛盾统一体。因此经典力学中关于质点力学状态的概念和描述方法对微观粒子是不适用的。我们必须从微观粒子运动的实际出发,建立微观粒子力学状态的概念并确定描述这种状态的方法。

首先回顾一下经典力学中质点的力学状态的概念和描述方法。

经典力学中的质点(它是宏观客体的抽象)在任意给定的条件下总是沿着一定的轨道运动;在每一个瞬时,它的各种力学量(如坐标、动量、角动量、能量等)的取值都是完全确定的。例如,子弹离开枪口后,总是沿着一定的弹道飞行,只要知道枪口的位置和方向,枪膛内的压力及地心引力、空气阻力等条件,则每时每刻子弹的各种力学量都有完全确定的值。这些值可以在理论上计算出来,也可以在实验上测量出来。在某时刻质点一切力学量取值的集合就称为质点在该时刻的力学状态。

进一步研究这些力学量之间的关系表明,任何一个力学量 L 都可以表示为坐标 \vec{r} , 动量 \vec{p} 和时间 t 的函数: $L = L(\vec{r}, \vec{p}, t)$ 。例如,在位能为 $V(\vec{r})$ 的力场中,质点的能量 E 可表为 $E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$ 。于是,如果已知某时刻 t 质点的 \vec{r} 和 \vec{p} 值,那么其他一切力学量的值都可以推算出来,因此,在经典力学中可以用坐标 \vec{r} 和动量 \vec{p} 来描述质点的力学状态。又因为 $\vec{p} = m \frac{d\vec{r}}{dt}$, 所以只要知道了坐标 \vec{r} 和时间 t 的函数关系,也就等于知道了动量 \vec{p} , 任意时刻质点的力学状态也就知道了,这就是经典力学中总是研究 $\vec{r}(t)$ 的道理。

现在再来看微观粒子,微观粒子的特点是既有粒子性又有波动性,通过“物质结构”课程的学习,可以知道光是一种电磁波,沿 x 方向传播的频率为 ν , 波长为 λ 的波可用函数 $\psi(x, t)$ 来描写:

$$\psi(x, t) = e^{i2\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t)}$$

由此可以解释光的干涉、衍射等现象。

19 世纪末发现了光电效应,即一定频率的光照射到某些金属表面时,金属表面会发射出电子。为了解释此现象,Einstein 按 Plank 的量子假设于 1905 年提出光子理论,认为光是由一种粒子——光子组成的,光子的能量 $E = h\nu$, 动量 $p = \frac{h}{\lambda}$, h 为 Plank 常量。由此可以成功地解释光电效应,并提出光具有波粒二象性。

de Broglie 在光的波粒二象性启示下,在 1923 年提出实物粒子也具有波粒二象性,满足

$$E = h\nu$$

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

等式左边的 E, p 反映了粒子性,右边的 ν, λ 反映了波动性。

这个大胆的假设很快得到了实验证实。1927年, Davission 和 Germer 的电子衍射实验证明,电子射线以一定的速度射出,穿过晶体粉末射到接受屏上,在屏上可观察到一系列明暗交替的环纹,和光的衍射图形一样,这充分说明实物粒子——电子具有波动性,证实了 de Broglie 的假设。

通过“电子衍射”实验还发现电子的运动表现出一定的统计规律:单个电子的一次行为是不确定的,它可能到达接受屏上的这点,也可能到达接受屏上的那点,但单个电子的多次重复行为是完全确定的,即在接受屏上形成一定的衍射花样。因此可以说此时坐标这个力学量不取确定值而是有一定的取值概率分布。

处于其他宏观条件下的其他微观粒子,其力学量的取值也有这种情况,只是在不同的宏观条件下,有的力学量不取确定值,也有的力学量取确定值。

关于微观粒子某力学量取值概率分布的问题需要给予明确的定义:

设在一定的宏观条件下,对粒子的某一力学量 L 总共进行了 N 次测量(N 是一个很大的数)^①,结果是有 N_1 次 L 取值为 L_1 ,有 N_2 次 L 取值为 L_2, \dots ,有 N_n 次 L 取值为 L_n, \dots ,则 $L_1, L_2, \dots, L_n, \dots$ 叫做力学量 L 的可能取值。而 $\frac{N_1}{N}$ 叫做 L 取可能值 L_1 的概率,记为 $W(L_1)$; $\dots; \frac{N_n}{N}$ 叫做 L 取可能值 L_n 的概率,记为 $W(L_n)$; \dots 表示如下:

$$\begin{array}{ccccccc} L_1 & L_2 & L_3 & \cdots & L_n & \cdots (L \text{ 的可能值}) \\ W(L_1) & W(L_2) & W(L_3) & \cdots & W(L_n) & \cdots (\text{对应的概率}) \end{array}$$

$$\text{其中} \quad W(L_n) = \frac{N_n}{N} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (1.1.1)$$

这些 $W(L_n)$ 的全体就表示力学量 L 的取值的概率分布,表示为 $\{W(L_n)\}$ 。

由于 $N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_n + \dots = N$, 故

$$\sum W(L_n) = 1 \quad (1.1.2)$$

如果某力学量取值的概率分布是这样的:它取某一个可能值(如 L_n)的概率是 1,而取其他可能值的概率都是零,则此时该力学量具有确定值(L_n)。

现在可以建立起量子力学中的一个基本概念——粒子的状态:处在给定的宏观条件下的粒子,它所具有的一切力学量在某一瞬时的取值概率分布的集合,就称为该瞬时粒子的状态。

那么怎样定量地描写这样一个状态呢?

量子力学提出下面这样一个重要的基本假设(或称基本原理):

微观粒子的任意一个状态,总可以用相应的一个波函数 $\psi(\vec{r}, t)$ 来描述, $|\psi(\vec{r}, t)|^2 \equiv \psi^* \psi$

^① 这种测量要求大量的、全同的、互相独立的粒子体系做实验,而不能用一个体系进行大量的重复测量,这是因为一般来说测量过程要引起体系状态的变化。

与在时刻 t 在空间 \vec{r} 处发现一个粒子的概率成正比(基本假设一:Born 假设)。

这个基本假设和以后将要涉及的其他基本假设一起,能成功地解释大量微观粒子的现象,它的正确性也只能由此来检验(实践是检验真理的唯一标准)。当然它也不是凭空产生的,我们已经学过提出这个假设的来龙去脉,这里就不再重复了。

由此可见波函数是量子力学中用来描写微观粒子状态的,由波函数所做的种种预言,只对在同一宏观条件下,大量的、同种的且相互无关的粒子的集合或单个粒子的多次重复行为才有直接的意义,面对个别粒子的一次行为,一般来说只有间接的也就是概率性的意义。例如,用波函数可以预言,在电子衍射实验中,通过晶体射到接受屏上的大量电子是怎样分布的,却不能预言一个个别的电子究竟将射到接受屏的哪一点上。又如,用波函数可以判断,原子从一个量子态跃迁到另一个量子态的概率有多大,从而给出相应谱线的强度,但不能预言,一个指定的个别原子究竟在哪一瞬间发生这种跃迁。这就说明了量子力学的根本特点:它是统计性的理论,它所反映的是大量微观过程的统计规律,这些统计规律是完全客观的,与观察者无关。

用 $dW(\vec{r}, t)$ 表示在时刻 t , 在空间 \vec{r} 点附近的体积元 $d\tau$ 内找到一个粒子的概率,则按照上述基本假设,它应当与 $|\psi|^2$ 成正比,此外,显然还应当与该体积元的大小成正比,即

$$dW(\vec{r}, t) = k |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau \quad (1.1.3)$$

式中 k 是比例常数。 $W(\vec{r}, t) = \frac{dW}{d\tau}$ 表示在时刻 t , 在空间 \vec{r} 点附近单位体积内发现一个粒子的概率,被称为(位置)概率密度或(位置)概率分布函数。

$$\text{显然} \quad W(\vec{r}, t) = k |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (1.1.4)$$

由于在整个空间内找到一个粒子的概率一定等于 1, 于是有

$$\int_{\infty} dW(\vec{r}, t) = \int_{\infty} k |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau = 1$$

$$k = \frac{1}{\int_{\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau} \quad (1.1.5)$$

$$\text{如果让} \quad \int_{\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau = 1 \quad (1.1.6)$$

(这个过程称为归一化)

$$\text{则} \quad k = 1, W(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (1.1.7)$$

满足式(1.1.6)的 ψ 称为归一化的波函数。归一化的波函数的模的平方就等于(位置)概率密度[式(1.1.7)]。

既然要求式(1.1.5)成立, ψ 在整个定义域就必须是平方可积的, 即有 $\int_{\infty} |\psi|^2 d\tau$ 这个积分存在^①。由于 $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = W(\vec{r}, t)$ 表示概率密度, 所以 $\psi(\vec{r}, t)$ 必须是 \vec{r} 和 t 的单值函数。 $\psi(\vec{r}, t)$ 是单值的, 就保证了 $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ 的单值性。

^① 有的书上把这个要求说成是要求波函数 $\psi(\vec{r}, t)$ 在各处都是有限的。 $\psi(\vec{r}, t)$ 在各处都有限当然可以保证平方可积, 但实际上这是更高的要求, 因为有时也会遇到这样的函数, 它在个别点上可能是无穷大, 但整个来说仍然平方可积。

最后指出,根据波函数的物理意义,可以引出波函数的一个很重要的性质:将波函数乘上一个常数因子以后所描写的状态并不改变,即 $c\psi(\vec{r}, t)$ 和 $\psi(\vec{r}, t)$ 描写同一个状态(c =常数)。这是因为从 Born 假设本身来看,对于没有归一化的波函数 $\psi(\vec{r}, t)$ 来说,它只是与 $dW(\vec{r}, t)$ 成正比,而粒子在空间各点出现的概率密度之比等于波函数在这些点的模的平方比,并不取决于 $\psi(\vec{r}, t)$ 的绝对大小,因此将波函数乘上一个常数后,粒子在空间各点出现的概率之比不变,所以粒子所处的物理状态也就相同。

由此可见,如果一个波函数没有归一化,即

$$\int_{\infty} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau = C$$

只要 C 为有限值,则可将原来的 Ψ 乘一个常数 $\frac{1}{\sqrt{C}}$, 即可使它归一化。即使是归一化以后的波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$, 还可以乘一个任意的相因子 $e^{i\delta}$, 即 $e^{i\delta}\Psi(\vec{r}, t)$, 既和 $\Psi(\vec{r}, t)$ 描写同一个状态,而且也还归一化。因为 $|e^{i\delta}|^2 = e^{i\delta} \cdot e^{-i\delta} = e^0 = 1$, 如 $\int_{\infty} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau = 1$, 则 $\int_{\infty} |e^{i\delta}\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau$ 也等于 1。当 $\delta = \pi$ 时, $e^{i\delta} = -1$, 显然 $-\Psi(\vec{r}, t)$ 和 $\Psi(\vec{r}, t)$ 一样,都是描写同一个状态,并且归一化的波函数。通常取 $e^{i\delta} = 1$ ①。

§ 1.2 定态和定态 Schrödinger 方程——能量算符的本征方程

在各种各样的状态中,人们最关心的是粒子的能量具有确定值的状态,这种状态称为定态。过去已经学过定态 Schrödinger 方程为

$$\mathbf{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.2.1)$$

下面对这个方程进行几点讨论:

(1) 曾经介绍过建立这个方程的一点线索,但决不能把它理解为这个方程的推导。和量子力学的所有基本假定一样,这个方程的正确性只能通过实践来检验。

(2) $\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) = \mathbf{T} + V$ 是一个算符,通常称为 Hamilton 算符,代表总能量。

$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 称 Laplace 算符; \mathbf{T} 称为动能算符; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h 为 Planck 常量; $\psi(\vec{r})$ 为波函数,它只是空间坐标的函数,与时间无关。

(3) 式(1.2.1)是含有一个参数 E 的微分方程,但它的解 $\psi(\vec{r})$ 必须满足一定的附加条件——波函数的自然条件,所谓波函数的自然条件是:

因为式(1.2.1)要有意义, ψ 及 ψ 的一级微商必须是连续函数。连同上节指出的 ψ 必须是单值和平方可积的函数,统称为波函数的自然条件或标准条件。满足这些要求的函数称为品优

① 因此过去学过的原子轨道或分子轨道(即原子或分子中的单电子波函数)的有关图形中正号或负号只具有相对的意义。例如, s 轨道图形通常表示为正号,但也可表示为负号。对 p 轨道的角度分布如 Y_{p_z} , 既可图形上部为正,图形下部为负,也可以反过来表示。重要的是波函数图形各部分的相对符号而不是其绝对值。

函数。

另外,由于式(1.2.1)是齐次方程,因此 $\psi(\vec{r}) \equiv 0$ 总满足这个方程,此外也满足自然条件,它叫做零解。在量子力学中零解因为没有任何物理意义而被丢弃。

一般来说,并非对于参数 E 的任何取值,式(1.2.1)都存在满足自然条件的非零解。为了有这样的解存在,参数 E 只能取某些特定的值。参数 E 的这样一个可能取的值,称为能量算符 H 的一个本征值,而与之相应的一个解 $\psi(\vec{r})$,就称为能量算符 H 的属于这个本征值的一个本征函数。式(1.2.1)就叫做能量算符 H 的本征方程。

一般来说,一个算符 A 作用于一个函数 f_1 得到的是另一个函数 f_2 ,如:

$$A = \frac{d}{dx}, f_1 = x^2, \text{ 则 } Af_1 = \frac{d}{dx}x^2 = 2x = f_2$$

在特殊情况下, A 作用于一个函数 f_1 所得函数 f_2 是 f_1 乘上一个常数 a ,如:

$$A = \frac{d}{dx}, f_1 = e^{5x}, \text{ 则 } Af_1 = \frac{d}{dx}(e^{5x}) = 5e^{5x} = f_2 = 5f_1$$

则称函数 f_1 为算符 A 的本征函数,常数 a (上例中 $a=5$)称为本征值。

通常某个本征方程的本征函数不止一个,它和本征值是对应的,从而本征值也不止一个,如:

$\frac{d}{dx}f = af, \frac{d}{dx}e^x = e^x, \frac{d}{dx}e^{2x} = 2e^{2x}, \frac{d}{dx}e^{3x} = 3e^{3x}, \dots, e^x, e^{2x}, e^{3x}, \dots$ 为一系列的本征函数, $1, 2, 3, \dots$ 为一系列的本征值,它们是互相对应的。

应当指出一个体系若位能是 $V(\vec{r})$ (即仅与空间坐标有关),则称为保守系,此时总能量 E 守恒,保守系或守恒体系的名称即由此而来。

对保守系,Hamilton 函数 H 就是用坐标及其共轭动量表示的总能量,故 Hamilton 算符 H (它当然亦不显含时间)即代表总能量。在以下的讨论中,一般总是讨论保守系。

一个给定的能量算符 H 的全部本征值的集合,叫做该能量算符的本征值谱或简称为能谱。

一般来说,一个能量算符 H 的本征值,可能是一系列断续的值,也可能是某一区域内的连续值,还可能在某一区域内是断续的,而在另一区域内是连续的,分别称为断续谱,连续谱和混合谱。

一个给定的能量算符 H 的全部本征函数的集合叫做该能量算符的本征函数系。

现在可以把定态 Schrödinger 方程的物理意义表述为:对于任意给定的保守力场,能量算符 H 的本征值谱就是在此场中粒子能量的全部可能取值, H 的属于某一本征值 E 的本征函数 ψ ,就是粒子能量具有 E 这个确定值的定态波函数。

(4) 本征值的退化。为了更确切地表述退化的概念,有必要先介绍关于多个函数线性独立的定义。

定义:对于 f 个函数 $u_1(x), u_2(x), \dots, u_f(x)$,如果存在 f 个不全为零的常数 c_1, c_2, \dots, c_f ,使得如下恒等式成立:

$$c_1 u_1 + c_2 u_2 + \dots + c_f u_f \equiv 0 \quad (1.2.2)$$

则说这 f 个函数是线性相关的,否则只有当 $c_1 = c_2 = \dots = c_f = 0$ 时上式才能成立,则说这 f 个函数是线性无关或线性独立的。

对于 $f=2$ 的情形, 按此定义, 容易看出, 如果两个函数 u_1 和 u_2 线性相关, 则它们之比等于一个常数; 反之如果它们的比不等于常数, 它们就是线性独立的。

值得注意的是, 如果 f 个函数 u_1, u_2, \dots, u_f 线性相关, 那么必然, 它们之中一个或几个函数可以表示为其余那些函数的线性组合。

例如, 函数 $f_1=2x, f_2=3x^2-x, f_3=x^2$ 不是线性独立的, 因为 $f_2=3f_3-\frac{1}{2}f_1$ 。函数 $u_1=1, u_2=x, u_3=x^3$ 是线性独立的, 因为没有任何一个函数可以写成其他两个函数的线性组合。

至此可以将本征值的退化概念表述如下: 如果存在着 $f(\geq 2)$ 个线性独立的本征函数, 同属于能量算符 H 的某一个本征值(如 E_n), 则可以说 E_n 这个本征值是退化的, f 叫做本征值 E_n 的退化度(退化也叫简并, 退化度也叫简并度)。

§ 1.3 任意一个力学量的算符表示

定态 Schrödinger 方程在量子力学中不算一个基本假设(或原理), 因为它只是现在要建立的内容更广泛的基本原理的组成部分。

已经知道, 微观粒子的某些力学量(如坐标)可以取连续改变的值, 而另外一些力学量(如原子的能量)却只能取特定的量子化的值。其次, 当微观粒子处于某种状态时, 有的力学量取确定值, 有的力学量的取值不确定。例如, 在一般的稳定态, 能量取确定值, 而坐标取值则不确定。那么, 怎样从理论上指出一个力学量的可能取值有哪些, 在什么样的状态这个力学量取确定值呢?

定态 Schrödinger 方程回答了这个问题中关于能量 E (一个特殊的力学量)的那部分。在前面关于定态 Schrödinger 方程的讨论中可以看到, 在位能 $V(\vec{r})$ 所表征的力场中, 粒子的能量算符

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$$

的本征值与实验上观测到的粒子的能量 E 的可能取值相一致。如果粒子处于 H 的属于某一个本征值 E_n 的本征函数 ψ_n 所描述的状态时, 粒子的能量 E 就取确定值 E_n 。这就是说能量算符 H 通过它的本征方程能给出能量 E 的可能取值和取确定值的状态。在此意义上, 可以说粒子的能量 E 这个力学量可以用能量算符 H 来表示。

现在把它推广到其他力学量, 作为量子力学的第二个基本假设提出来。

微观粒子的任意一个给定的力学量 L , 总可以用相应的一个算符 L 来表示: 算符 L 的本征值谱就是实验上观测到的力学量 L 的全部可能取值; 算符 L 的属于某一本征值 L_n 的本征函数 ψ_n 所描述的状态, 就是力学量 L 取确定值 L_n 的状态。

自然, 这里讲到的算符 L 的本征值、本征函数、本征方程等概念就是上节讲过的能量算符 H 的相应概念。如 L 的本征方程就是

$$L\psi_n = L_n\psi_n \quad (1.3.1)$$

式中参数 L 的可能取值就是 L 的本征值等。

现在剩下的问题是:怎样写出表示每个力学量的算符的具体形式?

量子力学提出下列算符化规则,作为第二个基本假设的组成部分:

(1) 时空坐标这些力学量的算符就是它自己,即

$$x = x \quad y = y \quad z = z \quad t = t \quad (1.3.2)$$

(2) 动量的算符为

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (1.3.3)$$

(3) 任意一个力学量 L (如果这个力学量在经典力学中有它的对应量) 的算符 \mathbf{L} 可按下列步骤得到:

① 写出经典力学中对应量的表达式:

$$L = L(x, y, z, p_x, p_y, p_z, t)$$

② 将上式中的动量换成动量算符(时空坐标算符就是它自己)。按照上述规则可写出:

(a) 能量算符: $E = T + V = \frac{1}{2m} p^2 + V = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z)$

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \frac{1}{2m} \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] + V(x, y, z) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \end{aligned}$$

这就是人们熟知的能量算符形式。因为势能项 $V(x, y, z)$ 只是坐标的函数,故保持不变。

关于 $\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2$ 涉及算符的代数运算问题,将在下一节仔细讨论。[反过来,也可以把上述 \mathbf{H} 的形式看成是已知的,由此理解式(1.3.3)的道理,当然作为普遍的原理,式(1.3.3)只能看成是一个基本假设。]

(b) 角动量算符:和动量 \vec{p} 一样,角动量 \vec{L} 也是一个向量,按经典力学,有

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} \\ L_x &= y p_z - z p_y \\ L_y &= z p_x - x p_z \\ L_z &= x p_y - y p_x \end{aligned}$$

按算符化规则,将 p_x, p_y, p_z 的算符代入,即得

$$\begin{aligned} L_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

微观粒子还有一些新的力学量,在经典力学中根本不存在它们的对应量,如粒子的自旋。