

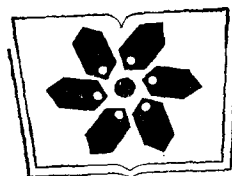
# 矿物物理学概论



陈 丰 林传易 等 编著  
张蕙芬 谢洪森

科学出版社

中国科学院地球化学研究所  
中国科学院广州地球化学研究所



中国科学院科学出版基金资助出版

# 矿物物理学概论

陈 丰 林传易 等编著  
张蕙芬 谢洪森

科学出版社

1995

(京)新登字 092 号

### 内 容 简 介

本书介绍了新兴边缘学科——矿物物理学的理论（主要是化学键理论）、方法（矿物谱学）及其在矿物学、地质学研究中的应用（如矿物的热性质、电性质和状态方程，高压下矿物的熔融和相变，地幔热模式等），综述了近年这一领域的成就，介绍了80年代的研究热点和动向。

本书理论阐述由浅入深，计算方法实用，谱学原理清晰，适合从事矿物、地质、地球化学、地球物理、遥感、无机化工和硅酸盐材料等领域的院校、研究单位、实验室研究人员和博士生、研究生阅读，也可作为有关高等院校高年级学生的参考书。

## 矿 物 物 理 学 概 论

陈 丰 林传易 等编著

张蕙芬 谢洪森

责任编辑 谢洪源 李增全

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1995 年 6 月第 一 版 开本：787×1092 1/16

1995 年 6 月第一次印刷 印张：30 1/2 插页：2

印数：1—700

字数：708 000

ISBN 7-03-004156-9/P·753

定价：43.00 元

# 前 言

矿物学的产生和发展联系着人类的生产实践和科学实践。随着社会生产力的提高和科学的进步,矿物学一步步登上更高的层次。19世纪中叶,偏光显微镜用于矿物鉴定,极大地推动了矿物学的研究进程;20世纪初,X射线晶体结构分析的应用,把矿物组成和结构问题有机地统一起来,奠定了矿物结晶化学分类的基础;30年代以后,矿物形成的物理化学条件和相平衡测定推动了成因矿物学和实验矿物学研究,这些变革使矿物学摆脱了描述状态,进入实验科学的范畴。

60年代以来,古老的矿物学又经历着第四次重大的变革。随着量子理论和许多先进实验技术(例如矿物谱学技术)在矿物学研究中的应用,形成了一门新兴的边缘学科——矿物物理学。从此,矿物学工作者开始应用量子力学规律——微观世界物质运动的基本规律来重新认识矿物,使矿物学进入理性科学的发展阶段。

矿物物理学是介于矿物学、固体物理和量子化学之间的边缘学科。它的基本学科内容包括:矿物的化学键理论、晶格动力学理论和缺陷理论;先进的矿物实验方法,特别是矿物谱学和电子显微镜方法;矿物的物理性质(诸如光、热、电、磁和声性质等)和化学性质(诸如溶解、吸附和催化等);矿物的能量状态;实际矿物晶体研究(例如矿物中的缺陷、位错、有序和调制等);以及高压矿物物理学研究。本书着重介绍矿物的化学键理论、矿物谱学方法、矿物的某些物理性质和高压矿物物理学。

全书分三大部分。第一部分包括第一章至第四章,介绍矿物的化学键理论、配位场理论、分子轨道理论和能带理论。因考虑到多数地质人员对此不甚熟悉,故先简单介绍量子力学和群论中与矿物物理学联系较多的基本原理。在理论阐述中力图减少大量的公式推演,而着力于公式含义的解释,并提供许多矿物学应用的例证。如果读者准备进行更深入的理论探讨,可以查阅文中列举的有关参考书。

第二部分包括第五章至第八章。主要介绍下列谱学方法:吸收光谱、反射光谱、发光光谱、顺磁共振、X射线发射谱、X射线吸收谱、光电子能谱、Auger(俄歇)电子谱、核磁共振、核四极矩共振、Mössbauer(穆斯堡尔)谱、红外光谱和Raman(拉曼)光谱等。在这些章节中,介绍了各种方法的工作原理和实验技术,并比较详细地综述了其矿物学的应用,列举了大量的文献。在矿物物理学理论和方法的介绍中,可以看出矿物物理学正逐步实现理论和实践的定量统一化。在确定矿物电子结构上,理论计算和实际谱峰测定结果已超过定性解释阶段,达到定量相符。这一趋向正扩大到矿物行为的理论预测(例如高压下矿物相变、分解和热力学行为等)和历史反演(如矿物的热历史和应力史等)。可以预期,随着矿物物理学的发展,矿物的能量、组成、结构、性能和成因研究都将逐步进入“自由王国”。

第三部分讨论了矿物物理学的材料科学应用和地质应用。第九、十章介绍与材料研制有关的矿物热和电性能,并简单介绍了晶格动力学。矿物性能研究可以指导研制新技术所需的新型矿物材料。例如矿物热性能联系着隔热和导热材料,电性能联系着微波吸

收和屏蔽材料等。因而矿物性能研究将涉及新型材料研制、新型矿产资源开拓、及遥感判读等地质新技术课题。

第三部分的另一个重要内容是高压矿物物理学研究及其应用。当前,矿物物理学正迅速地成为地球科学的重要内容。矿物物理学工作者从原子的尺度出发,通过矿物结构、成分、性质、热状态和动力学过程的研究,解释宏观的固体地球科学中所获得的各种数据,从而在全球性变化(例如地球深部物质组成和相变、岩浆的形成和分异、地幔流变、地质资源和地质灾害等)的解释上发挥决定性的作用。本书第十一章至第十三章介绍了矿物的状态方程、高压下矿物和岩石的熔融、高压矿物相变以及地幔的热物理和热模式。

本书第一、二、四章由林传易执笔。第三章、第五章第一、二、四节、第六章、第七章第二节和第一节固体高分辨核磁共振部分中的基本原理和矿物学应用由陈丰执笔;仪器技术和第八章第一节由杨振国执笔。第五章第三节由邓华兴和周玲棣执笔。第七章第一节由李新安执笔。第八章第二节、第九章第一、二节由张蕙芬执笔;第三节由王辅亚和陈大梅执笔;第四节由姜泽春执笔。第十章由肖金凯执笔。第十一章由谢鸿森和傅慧芳执笔。第十二章由翁克难和谢鸿森执笔。第十三章由谢鸿森执笔。之后,第一部分由林传易审阅,第二部分由陈丰和杨振国审阅,第三部分由谢鸿森和张蕙芬审阅。最后陈丰对全书进行了审阅定稿,以求达到文辞、体例和符号等各方面的统一。徐淑琼完成本书的技术编辑加工工作,王之渝、黄万才、陆宝林和罗元明进行了图件清绘。

应该说明的是:书中引用前人有关资料的图表中某些计量单位采用了非许用单位,其中能换算的业已换算,而有些难以换算的,则保留原状,再加注释,请读者阅读时注意。

在写作过程中,屠多难、彭文世、鄞梁垣、王声远和蔡秀成教授提出许多宝贵意见,涂光炽教授始终关心和支持这一工作,在此一并致谢。

本书涉及的领域新、理论广、方法多、应用范围宽,而作者的水平有限,错漏之处恳请读者赐教。

陈 丰

1990年11月10日

# 目 录

<b>第一章 理论准备</b> .....	1
<b>第一节 量子力学的基本原理</b> .....	1
一、微观粒子的波粒二象性 .....	1
二、波函数的统计解释和态叠加原理 .....	1
三、Schrödinger (薛定谔)方程.....	2
四、力学量的算符表示 .....	3
五、表象理论 .....	7
六、氢原子和类氢离子 .....	11
七、电子自旋和 Pauli (泡利)不相容原理 .....	17
八、量子力学的近似方法——微扰法和变分法 .....	18
九、多电子原子和中心场近似 .....	21
十、原子中的磁相互作用 .....	30
<b>第二节 群论初步</b> .....	32
一、定义 .....	32
二、群的矩阵表示 .....	34
三、正交关系 .....	35
四、特征标 .....	36
五、表示的直积 .....	37
六、群表示论在量子力学中的某些应用 .....	37
<b>第二章 配位场理论</b> .....	41
<b>第一节 晶体场势</b> .....	41
<b>第二节 <math>d^1</math> 和 <math>d^9</math> 组态的晶体场分裂</b> .....	44
一、立方场中的晶体场分裂 .....	44
二、低对称场中的晶体场分裂 .....	46
<b>第三节 多电子问题——弱场图象</b> .....	48
一、在点群对称环境中自由离子谱项的分裂 .....	48
二、对称群不可约表示的基函数 .....	49
三、能量的计算 .....	49
<b>第四节 多电子问题——强场图象</b> .....	53
一、强场组态与强场项 .....	53
二、强场波函数 .....	54
三、微扰能 .....	57
<b>第五节 矿物中过渡金属离子的晶体场谱</b> .....	59
一、刚玉中 $V^{3+}$ ( $d^2$ 组态)的吸收光谱.....	59
二、高自旋 $Mn^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ ( $d^5$ 组态)的晶体场谱 .....	60
三、 $Cr^{3+}$ ( $d^3$ 组态)的晶体场跃迁 .....	61

四、 $\text{Fe}^{2+}$ ( $d^6$ 组态) 的晶体场谱 .....	62
第六节 过渡金属离子电子顺磁共振谱 (EPR) 的配位场解释 .....	64
一、自旋 Hamilton (哈密顿)算符 .....	64
二、自旋 Hamilton 参量的计算 .....	67
第七节 $^{57}\text{Fe}$ 的 Mössbauer 谱中的核四极矩分裂 .....	70
一、核四极矩相互作用 .....	70
二、电场梯度 (EFG) 张量 .....	71
第八节 晶体场稳定能与过渡金属化合物的晶体化学和热力学性质 .....	73
<b>第三章 分子轨道理论</b> .....	<b>76</b>
第一节 分子轨道理论的基本原理 .....	76
一、分子轨道理论中常用的近似方法 .....	76
二、分子轨道理论的基本假设 .....	78
三、原子轨道的线性组合 .....	79
四、分子轨道的特点 .....	81
五、氢分子离子 .....	83
第二节 Hartree-Fock-Roothaan (HFR, 哈特里-福克-罗特汉)方程 .....	87
一、Hartree 近似和 Hartree 自洽场方程 .....	88
二、Hartree-Fock (HF) 方程 .....	88
三、闭壳层分子的 Roothaan 方程 .....	90
四、开壳层分子的 HFR 方程 .....	92
五、电离能、电荷密度、键级和离解能 .....	93
第三节 分子轨道理论的计算方法 .....	95
一、从头计算 (ab initio) 方法 .....	95
二、EHMO 法 .....	97
三、CNDO 法、INDO 法和 NDDO 法 .....	98
四、 $X_\alpha$ 法 .....	101
第四节 分子轨道理论的矿物学应用 .....	104
一、硅酸盐和石英族矿物的分子轨道理论研究 .....	104
二、硫化物矿物的分子轨道理论研究 .....	109
三、其他矿物的分子轨道理论研究 .....	112
<b>第四章 固体能带理论初步</b> .....	<b>115</b>
第一节 引言 .....	115
第二节 晶体的平移对称性和 Bloch (布洛赫)定理 .....	116
第三节 倒易格子和 Brillouin (布里渊)区 .....	118
一、倒易格子 .....	118
二、Brillouin 区 .....	119
第四节 自由电子近似和弱束缚近似 .....	120
一、自由电子近似(一维情况) .....	121
二、弱束缚近似(一维情况) .....	123
三、弱束缚近似(二维和三维情况) .....	127
第五节 紧束缚近似 .....	128

第六节 晶体中的电子跃迁·····	131
<b>第五章 原子外层电子能级的矿物谱学</b> ·····	134
第一节 矿物吸收光谱学·····	134
一、吸收光谱的基本原理·····	135
二、吸收光谱仪器·····	139
三、吸收光谱在矿物学中的应用·····	141
第二节 矿物反射光谱学·····	148
一、反射光谱的基本原理·····	148
二、反射光谱和矿物光性特征、颜色指数·····	152
三、反射光谱光学参数的色散关系和调制反射光谱·····	156
四、反射光谱测量装置和测量用标样·····	158
五、反射光谱在矿物学中的应用·····	158
第三节 矿物发光光谱学 (LS)·····	164
一、发光光谱的基本概念·····	164
二、矿物发光机制·····	164
三、矿物发光分类·····	168
四、发光光谱的测量装置·····	169
五、发光光谱在矿物学和地质学中的应用·····	172
第四节 矿物电子顺磁共振谱学 (EPR)·····	181
一、电子顺磁共振的基本原理·····	181
二、电子顺磁共振谱仪·····	189
三、电子顺磁共振谱在矿物学中的应用·····	190
<b>第六章 原子内层电子能级的矿物谱学——X 射线矿物谱学</b> ·····	199
第一节 矿物 X 射线发射谱学 (XES)·····	199
一、X 射线发射谱的基本原理·····	199
二、X 射线发射谱在矿物学中的应用·····	203
第二节 矿物 X 射线吸收谱学 (XAS)·····	205
一、X 射线吸收谱的基本原理·····	205
二、外延 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS)·····	208
三、X 射线吸收谱仪·····	210
四、X 射线吸收谱用于矿物和玻璃的研究·····	210
第三节 矿物光电子能谱学 (PES)·····	213
一、光电子能谱的基本原理·····	213
二、光电子能谱仪·····	219
三、光电子能谱在矿物学中的应用·····	220
第四节 矿物 Auger 电子谱学 (AES)·····	223
一、Auger 电子谱的基本原理·····	223
二、Auger 电子谱在矿物研究中的应用·····	228
<b>第七章 原子核能级的矿物谱学</b> ·····	231
第一节 矿物核磁共振谱学 (NMR)·····	231
一、核磁共振原理·····	231

二、宽谱线核磁共振的实验装置 .....	237
三、宽谱线核磁共振在矿物学中的应用 .....	238
四、固体高分辨核磁共振在矿物学中的应用 .....	241
第二节 矿物核四极矩共振谱学 (NQR).....	244
一、核四极矩共振谱的基本原理 .....	244
二、核四极矩共振谱的实验观测 .....	246
三、核四极矩共振谱在矿物研究中的应用 .....	247
第三节 矿物 Mössbauer 谱学 .....	248
一、Mössbauer 谱的基本原理 .....	248
二、Mössbauer 谱仪 .....	255
三、Mössbauer 谱在矿物学中的应用 .....	255
<b>第八章 矿物振动光谱学</b> .....	<b>263</b>
第一节 矿物红外光谱学 (IR) .....	263
一、双原子分子的简正振动模式 .....	263
二、多原子分子的简正振动模式 .....	265
三、红外光谱的选择定则 .....	267
四、红外光谱测试的方法 .....	268
五、红外光谱在矿物学中的应用 .....	270
第二节 矿物 Raman 光谱学.....	273
一、Raman 光谱的基本原理 .....	273
二、Raman 散射的经典理论.....	275
三、Raman 散射的选择定则 .....	275
四、退偏振比 .....	276
五、共振 Raman 光谱 .....	277
六、非线性 Raman 效应 .....	277
七、Raman 光谱的实验技术.....	278
八、Raman 技术的新发展 .....	279
九、矿物的 Raman 光谱研究 .....	280
<b>第九章 晶格动力学和矿物热物理性质的研究</b> .....	<b>292</b>
第一节 晶格动力学简述.....	292
一、一维晶格振动的分析 .....	293
二、一维复式晶格振动的分析 .....	295
三、声子 .....	297
四、声子色散曲线的测定 .....	298
第二节 矿物的热传导.....	299
一、热传导的基本原理 .....	299
二、热导率的测量方法 .....	299
三、矿物热传导性能研究的某些进展 .....	301
第三节 矿物的热膨胀.....	307
一、热膨胀的基本概念 .....	307
二、固体热膨胀的测量方法 .....	309
三、热膨胀与键型、配位数及熔点的关系.....	312

四、矿物的热膨胀研究 .....	313
第四节 矿物的热辐射 .....	317
一、热辐射的本质 .....	317
二、热辐射的基本定律 .....	318
三、矿物热发射率测试方法概述 .....	320
四、矿物热发射率的研究 .....	321
<b>第十章 矿物的电学性质</b> .....	<b>326</b>
第一节 基本原理 .....	326
一、主要电学参数 .....	326
二、电荷传递机制和电极化作用 .....	327
三、去极化场 .....	330
四、介质损耗 .....	330
五、极化弛豫 .....	332
六、动态介电常数 .....	333
第二节 矿物电学性质的测量方法 .....	335
第三节 矿物的电阻率 .....	337
第四节 矿物的介电性质 .....	338
一、概述 .....	338
二、影响矿物介电特性的因素 .....	338
第五节 温度和压力对矿物电学性质的影响 .....	349
一、温度和压力对矿物电阻率的影响 .....	349
二、温度和压力对矿物介电常数的影响 .....	351
第六节 研究矿物电学性质的意义 .....	353
一、理论意义 .....	354
二、在材料科学研究中的作用 .....	354
三、在微波遥感和雷达探测中的作用 .....	354
四、在地质学和地球物理学中的作用 .....	356
<b>第十一章 Grüneisen 状态方程与高压下物质的熔融关系</b> .....	<b>358</b>
第一节 Grüneisen 关系 .....	358
第二节 状态方程的 Debye (德拜)近似 .....	360
第三节 熔融方程 .....	362
一、Lindemann (林德曼)熔融方程 .....	362
二、Simon 熔融方程 .....	363
第四节 Grüneisen 参量与弹性参数的关系 .....	365
第五节 绝热过程 .....	367
第六节 Grüneisen 值的测量 .....	368
一、某些流体的 Grüneisen 参量和压力的关系 .....	368
二、某些金属的 Grüneisen 参量在高压下的行为 .....	369
第七节 某些金属和合金的高压熔融 .....	370
一、金、银、铜的高压熔融 .....	370
二、VIII 族金属的熔融曲线 .....	372

三、某些合金的高压熔融 .....	373
<b>第八节 硅酸盐矿物的高压熔融</b> .....	373
一、钠长石和透辉石的高压熔融 .....	373
二、铁橄榄石的高压熔融 .....	375
三、镁橄榄石的高压熔融 .....	376
四、镁铝榴石的高压熔融 .....	377
五、铁橄榄石-正铁辉石体系的高压熔融 .....	378
六、镁铝榴石-镁橄榄石体系的高压熔融 .....	378
<b>第九节 硅酸盐岩石的高压熔融</b> .....	379
一、深海玄武岩的高压熔融 .....	379
二、橄榄岩包裹体的高压熔融 .....	380
<b>第十节 部分熔融程度与压力、组分的关系</b> .....	382
<b>第十二章 高压下的矿物相变</b> .....	385
<b>第一节 相变过程的热力学关系</b> .....	385
一、基本概念 .....	385
二、热力学关系 .....	386
<b>第二节 实验研究方法</b> .....	389
<b>第三节 主要氧化物的高压相变</b> .....	393
一、MgO 和 CaO .....	393
二、FeO、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 和 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	349
三、SiO <sub>2</sub> .....	396
<b>第四节 主要硅酸盐的高压相变</b> .....	399
一、正长石和其他含钾铝硅酸盐 .....	399
二、钠长石和其他含钠铝硅酸盐 .....	400
三、镁铝榴石和铁铝榴石 .....	402
四、辉石 .....	403
五、橄榄石 .....	407
<b>第十三章 地幔热物理和热模式</b> .....	409
<b>第一节 与地幔热物理有关的参量及其相互关系</b> .....	409
一、地球内部温度的估算 .....	409
二、热膨胀的 Grüneisen 关系 .....	411
三、地幔电导率与温度的关系 .....	412
<b>第二节 地幔的热传导机制</b> .....	415
一、声子热传导 .....	416
二、光子的辐射热传导 .....	416
三、激子热传导 .....	417
四、电子热传导 .....	418
<b>第三节 热传导方程和岩石圈热模式</b> .....	418
<b>附录 对称群的特征标表</b> .....	421
<b>参考文献</b> .....	435
<b>索引</b> .....	465
<b>后记</b> .....	475

# 第一章 理论准备

## 第一节 量子力学的基本原理

量子力学是描述微观粒子运动规律的理论。当今矿物学中得到广泛应用的晶体场理论、分子轨道理论和能带理论等都是建立在量子力学基础上的。本节将对本书要涉及的量子力学原理作一扼要叙述，详细的论证和推导参看有关专著(狄拉克, 1965; 周世勋, 1979; 徐光宪等, 1980; 席夫, 1982; 赖文, 1981)。

### 一、微观粒子的波粒二象性

微观粒子既有微粒性质, 又有波动性质, 两者通过以下关系相联系:

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

$$p = h/\lambda \quad (1.2)$$

式中  $h$  是 Planck (普朗克) 常量, 其值为  $6.62620 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ,  $p$  (动量) 和  $E$  (能量) 是描述粒子性质的量,  $\lambda$  (波长) 和  $\nu$  (频率) 是描述波动性质的量, 以上两式将它们通过 Planck 常量  $h$  联系起来。

既然微观粒子具有波动性, 那么它就与其他波动一样, 它的运动状态可以用一个波函数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  来描写。其中  $\mathbf{r}$  为粒子的位置矢,  $t$  为时间。对于自由粒子, 因其能量和动量都是常量, 故与之相联系的波是单色平面波的波函数:

$$\Psi = \Psi_0 \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} (Et - p\mathbf{r}) \right\} \quad (1.3)$$

这个波称为 de Broglie (德布罗意) 波。式(1.3)中  $\hbar = h/2\pi$ ,  $\Psi_0$  为初始相波函数,  $i$  为虚数单位,  $\exp$  为以  $e$  为底的指数函数符号。

### 二、波函数的统计解释和态叠加原理

怎样理解波函数和它所描述的微粒之间的关系呢? Born (玻恩) 提出了如下的解释: 在空间每一点, 波函数模的平方与在该点找到粒子的概率成正比, 因此描写粒子的波是一种概率波。

设  $\phi(x, y, z, t) = \phi(\mathbf{r}, t)$  是描写处于点  $(x, y, z)$  或简写为点  $\mathbf{r}$  位置粒子状态的波函数。根据 Born 的解释, 在时刻  $t$  和点  $\mathbf{r}$  附近的体积元  $d\tau = dx dy dz$  内找到粒子的概率为

$$dP = C \phi^*(\mathbf{r}, t) \phi(\mathbf{r}, t) d\tau = C |\phi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau \quad (1.4)$$

而在时刻  $t$  和点  $r$  找到粒子的概率密度为

$$P(\mathbf{r}, t) = \frac{dP}{d\tau} = C |\phi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (1.5)$$

式中  $\phi^*$  加有上角标星号表示它是  $\phi$  的复共轭波函数,  $C$  是比例常数。因粒子出现在整个空间的概率为 1, 故

$$C \int |\phi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = 1. \quad (1.6)$$

上式的积分遍及整个空间, 以新的波函数代替得

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = N_t \phi(\mathbf{r}, t) \quad (N_t \equiv \sqrt{C}) \quad (1.7)$$

则在时刻  $t$  和点  $r$  附近体积元  $d\tau$  内找到粒子的概率和在时刻  $t$  点  $r$  粒子出现的概率密度分别可以表示为

$$\begin{aligned} dP &= |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau \\ P(\mathbf{r}, t) &= |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \end{aligned}$$

而式(1.6)可以写为

$$\int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = 1 \quad (1.8)$$

满足上式的波函数称为归一化波函数,  $N_t$  称为归一化系数。

根据波函数的统计解释, 它必须在定量变化的全部范围内有限、连续(并可以积分), 而且还必须是单值的, 这三个条件称为波函数的标准条件。

声、光等波动过程都服从态叠加原理, 这个原理告诉我们, 任何两个可能的波动过程线性叠加的结果也是一个可能的波动过程。既然微观粒子也具有波动性, 态叠加原理对于微观粒子也同样适用。换言之, 若  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_n$  是体系的可能态, 则其线性叠加

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots + c_n \Psi_n \quad (1.9)$$

也是体系的一个可能态。

### 三、Schrödinger (薛定谔) 方程

在经典力学中, 已知粒子在某一时刻的状态便可由它的运动方程 [Newton (牛顿) 方程] 推知它在以后任何时刻的状态。在量子力学中也是如此, 所不同的是粒子的状态现在需要用一個波函数来描述, 其运动方程是这个波函数所服从的微分方程, 即 Schrödinger 方程。限于篇幅, 我们不去讨论是如何得到 Schrödinger 方程的, 只介绍结果。

设质量为  $\mu$  的粒子在外场中运动, 其势能为  $V(\mathbf{r}, t)$ , 则运动方程为

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = - \left[ \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.10)$$

式中

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.11)$$

为 Laplace (拉普拉斯) 算符。式(1.10)称为包含时间的 Schrödinger 方程。如果势能  $V$  只与坐标有关, 即  $V = V(\mathbf{r})$ , 则 Schrödinger 方程(1.10)的特解可表示为

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \phi(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

式中  $E$  为一常数。用波函数(1.12)描述的态称为定态,因为在此态中粒子的概率密度

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\phi(\mathbf{r})|^2 \quad (1.13)$$

不随时间改变。

将式(1.12)代入式(1.10),得

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

或

$$\hat{H}\phi = E\phi \quad (1.15)$$

式中

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (1.16)$$

它是一个运算符号,其第一项相当于经典力学中的动能,第二项相当于势能,所以  $\hat{H}$  相当于总能量,称为 Hamilton 算符。关于算符的含义将在下节叙述。

$\phi(\mathbf{r})$  所满足的微分方程式(1.14)或式(1.15)称为定态 Schrödinger 方程。

#### 四、力学量的算符表示

在经典力学中,粒子在任何状态下均有确定的力学量。微观粒子由于它的波粒二象性,其力学量一般没有确定值。考虑到这种差别,需要用算符来表示微观粒子的力学量,从而得到 Schrödinger 方程的确定解。这种方法是把经典力学中的力学量表现为量子力学中相应力学量的算符。例如,动量  $p$  转换为量子力学中的动量算符  $\hat{p}$ , 上标“ $\wedge$ ”为算符符号。

算符是一种数学运算符号,每种算符相当于某种数学运算。把算符作用于一个波函数上,将得到另一个波函数。如果某一个力学量算符  $\hat{F}$  作用于函数  $u(\mathbf{x})$  等于某个常数  $\lambda$  乘以  $u(\mathbf{x})$

$$\hat{F}u(\mathbf{x}) = \lambda u(\mathbf{x}) \quad (1.17)$$

则称这个方程(1.17)为  $\hat{F}$  的本征方程。当体系处于  $\hat{F}$  的本征态  $u(\mathbf{x})$  时,力学量有确定值  $\lambda$ ,  $\lambda$  为  $\hat{F}$  在  $u(\mathbf{x})$  态时的本征值,  $u(\mathbf{x})$  为对应于本征值  $\lambda$  的本征函数。据此,式(1.15)表明的定态 Schrödinger 方程是 Hamilton 算符的本征方程,常数  $E$  为  $\hat{H}$  的本征值。下面将叙述到,通过求解 Hamilton 算符的本征方程可以得到该体系总能量的确定值  $E$ 。

##### 1. 力学量的平均值

上面提到,微观粒子状态中的力学量一般没有确定值,除非体系所处的态就是这个力学量的本征态,然而力学量取各种可能值的概率是完全确定的,故其平均值(期望值)亦为定值。

先讨论力学量  $E$  仅是坐标函数的情形,即式(1.17)中的力学量  $F = F(\mathbf{r})$ 。由于在体积元  $d\tau$  内发现粒子的概率为  $\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)d\tau$ , 放在态  $\Psi$  中它的平均值为

$$\langle F \rangle = \frac{\int \Psi^*(\mathbf{r}, t) F(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau}{\int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau} \quad (1.18)$$

如果波函数是归一的, 上式可以写为

$$\langle F \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) F(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau \quad (1.18 a)$$

其次, 讨论  $F$  仅是动量的函数情形, 即  $F = F(p) = F(p_x, p_y, p_z)$ . 可以证明, 只要  $F$  可以展开成动量的幂级数, 则  $F$  在态  $\Psi$  中的平均值可按式计算

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) F(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau / \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau \\ &= \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{F} \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau / \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau \end{aligned} \quad (1.19)$$

式中

$$\begin{aligned} \hat{p}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{p}_y &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \\ \hat{p}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (1.20)$$

这表明, 只要在  $F$  的表示式中用算符  $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$  代替动量, 就可以像计算坐标的函数一样去计算动量函数的平均值. 在这种意义上, 我们说力学量  $F(p_x, p_y, p_z)$  相当于算符

$$\hat{F} = F(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) = F\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}\right) \quad (1.21)$$

例如, 在经典力学中, 粒子的动能为

$$T = p^2/2\mu = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2\mu \quad (1.22)$$

在量子力学中, 它相当于算符

$$\hat{T} = \left[ \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z}\right)^2 \right] / 2\mu = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \quad (1.23)$$

在态  $\Psi$  中, 动能的平均值为

$$\langle T \rangle = \int \Psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2\right) \Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau \quad (1.24)$$

以上结果还可推广到更普遍的情形. 设力学量  $F$  是坐标和动量的函数:

$$F = F(x, y, z; p_x, p_y, p_z),$$

则

$$\langle F \rangle = \int \Psi^* F(x, y, z; \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) \Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau \quad (1.25)$$

即力学量  $F(x, y, z; \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$  与算符

$$\hat{F} = F(x, y, z; \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) \quad (1.26)$$

相当. 例如, 与角动量分量

$$\begin{aligned}
 l_x &= y p_z - z p_y \\
 l_y &= z p_x - x p_z \\
 l_z &= x p_y - y p_x
 \end{aligned}
 \tag{1.27}$$

相当的算符为

$$\begin{aligned}
 \hat{l}_x &= y \hat{p}_z - z \hat{p}_y = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
 \hat{l}_y &= z \hat{p}_x - x \hat{p}_z = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\
 \hat{l}_z &= x \hat{p}_y - y \hat{p}_x = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)
 \end{aligned}
 \tag{1.28}$$

## 2. 对易关系

由于在量子力学中力学量以算符形式出现，力学量之间的运算与经典力学中有很大的不同。例如在经典力学中，把粒子坐标  $x$  与对应动量  $p_x$  的乘积写成  $x p_x$  或  $p_x x$  并无不同，即

$$x p_x - p_x x = 0$$

这表明，在经典力学中粒子的坐标和对应的动量是可对易的。在量子力学中则不然。

$(x \hat{p}_x) \Psi$  表示先对波函数施行微分变换  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ ，再用  $x$  乘所得的新函数  $-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x}$ ； $(\hat{p}_x x) \Psi$  则表示先用  $x$  乘  $\Psi$ ，再施行微分变换，两者给出的结果是不同的，因此  $x$  与  $\hat{p}_x$  不可对易，即

$$x \hat{p}_x - \hat{p}_x x \neq 0$$

为了书写简便，引进了以下符号以简化关系式

$$[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} \tag{1.29}$$

容易证明以下对易关系

$$[x, \hat{p}_x] = [y, \hat{p}_y] = [z, \hat{p}_z] = i\hbar \tag{1.30}$$

$$[x, \hat{p}_y] = [y, \hat{p}_x] = [z, \hat{p}_x] = 0 \tag{1.31}$$

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z \tag{1.32}$$

$$[\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar \hat{l}_x$$

$$[\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar \hat{l}_y \tag{1.33}$$

式中  $\hat{l}^2, \hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$  为角动量算符。

## 3. 线性算符和 Hermite (埃尔米特) 算符

满足关系

$$\hat{F}(\alpha \Psi_1 + \beta \Psi_2) = \alpha \hat{F}\Psi_1 + \beta \hat{F}\Psi_2 \tag{1.34}$$

的算符称为线性算符。式中  $\alpha, \beta$  为任意常数。

满足关系

$$\int \Psi_1^* \hat{F}\Psi_2 d\tau = \int (\hat{F}\Psi_1)^* \Psi_2 d\tau \tag{1.35}$$

的算符称为 Hermite 算符。

在量子力学中,代表力学量的算符都是线性 Hermite 算符。

Hermite 算符有以下重要性质: ① 两个 Hermite 算符之和仍为 Hermite 算符; ② 两个 Hermite 算符之积仅当它们可对易时才是 Hermite 算符; ③ Hermite 算符的本征值必为实数; ④ Hermite 算符的对应于不同本征值的本征函数彼此正交. 即若力学量算符  $\hat{F}$  为 Hermite 算符, 且分别作用于本征函数  $\Psi_m$  和  $\Psi_n$  得

$$\begin{aligned}\hat{F}\Psi_m &= \lambda_m\Psi_m \\ \hat{F}\Psi_n &= \lambda_n\Psi_n\end{aligned}\quad (\lambda_m \neq \lambda_n)$$

则

$$\int \Psi_m^*\Psi_n d\tau = 0$$

表示力学量的算符的某个本征值  $\lambda_n$  对应的本征函数不只一个, 而是有  $d$  个线性无关的本征函数与之对应, 这时称本征值  $\lambda_n$  是  $d$  度简并的. 在简并情况下, 对应于同一本征值的本征函数不一定正交, 但总可以把  $d$  个独立的本征函数组合成  $d$  个新函数, 使它们彼此正交. 由于算符是线性的, 这些新的函数仍然是该算符的对应于同一本征值的本征函数。

#### 4. 展开定理

Hermite 算符的全体线性无关本征函数  $\{\Psi_n\}$  构成一个正交函数系. 由此能够证明, 任意波函数  $\Psi$  均可用此函数系展开

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n \quad (1.36)$$

这个结果称为展开定理. 能够按式(1.36)将任意函数展开的函数集合称为“完全系”。

#### 5. 力学量有确定值的条件及在任意态中测量结果的概率

现在我们不加证明地介绍几个重要定理, 这些定理告诉我们什么是力学量测量结果的可能值, 如何确定力学量取某个可能值的概率以及在什么条件下有确定值等。

1) 在态  $\Psi$  力学量  $F$  有确定值的充分必要条件是  $\Psi$  为  $\hat{F}$  的本征态, 而其确定值就是  $\Psi$  所对应的本征值。

根据这个定理, 在 Hermite 算符 (能量算符)  $\hat{H}$  的本征态中, 体系的总能量有确定值, 它就是  $\hat{H}$  的本征值  $E$ 。

2) 在任意态  $\Psi$  中, 对力学量  $F$  每次测量结果都是它的某个本征值, 而测量结果等于本征值  $\lambda_n$  的概率为  $|c_n|^2$ , 这里  $c_n$  是  $\Psi$  按  $\hat{F}$  的本征函数完全系  $\{\Psi_i\}$  展开式

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$$

中  $\Psi_n$  的系数, 而  $\Psi_n$  是  $\hat{F}$  的对应于本征值  $\lambda_n$  的本征函数。

3) 在态  $\Psi$  中, 力学量  $F$  和  $G$  同时具有确定值的充分必要条件是  $\Psi$  为它们的共同本征函数, 而其确定值分别为  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  的对应于  $\Psi$  的本征值。

4)  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  有共同本征函数完全系的充分必要条件是它们可以对易, 即