

高等学校教材

基础量子化学与应用

刘靖疆摇编著

高等教育出版社

内容提要

摇摇本书是南开大学近代化学教学系列丛书之一,在介绍量子化学基本原理的同时也介绍其在化学中的应用。全书共 15 章,分三个部分,第 1-5 章为基本原理及定性部分,第 6-10 章为定量部分,第 11-15 章为专题。在化学键理论中讨论了共价键、配价键、金属键的多种模型,对获 1982 年诺贝尔奖的“前线轨道理论、量子化学计算方法中的从头计算法和密度泛函法”作了重点介绍,同时也介绍了 1937 年诺贝尔奖的“光谱的基础”。书中安排了应用量子化学程序的上机计算内容,还讨论了化学反应速率、固体量子化学及分子工程学中量子化学的作用。摇摇本书可作为高等学校化学、化工专业本科高年级学生及非物理化学研究生的教材,也可作为相关专业学生及技术人员参考书。

摇图书在版编目 (CIP) 数据

基础量子化学与应用 靖疆编著 北京 高等教育出版社, 2002
陈星苑 园园 源源 源源

摇Ⅰ援基 Ⅱ援Ⅲ援量子化学—高等学校—教材摇Ⅳ源

中国版本图书馆 悦读数据核字 (圆园) 第 园 号

策划编辑摇岳延陆摇责任编辑摇应丽贞摇封面设计摇李卫青摇责任绘图摇朱摇静
版式设计摇王艳红摇责任校对摇康晓燕摇责任印制摇

出版发行摇高等教育出版社摇摇摇摇摇摇摇摇购书热线摇(010) 68981075
社摇地址摇北京市西城区德外大街 源号 免费咨询摇(010) 68981075
邮政编码摇 100029 网摇址摇<http://www.hep.edu.cn>
总摇机摇(010) 68981075 摇摇摇摇摇<http://www.hep.com.cn>

经摇摇销摇新华书店北京发行所
印摇摇刷

开摇摇本摇摇摇摇摇摇摇摇
印摇摇张摇摇圆
字摇摇数摇摇摇摇
插摇摇页摇摇圆

版摇摇次摇摇摇摇年摇摇月第 员版
印摇摇次摇摇摇摇年摇摇月第摇摇次印刷
定摇摇价摇摇摇摇圆

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

南开大学近代化学教材丛书编委会

主 编 申泮文院士

副 主 编 王积涛教授

编 委 何锡文教授 朱志昂教授

袁满雪教授 程鹏教授

刘靖疆教授 林少凡教授

张邦华教授 左育民教授

高如瑜教授 车云霞教授

邱晓航博士

通信编委 姚守拙院士 (湖南大学) 方肇伦院士 (东北大学)

宋俊峰教授 (西北大学) 徐辉碧教授 (华中科技大学)

庞代文教授 (武汉大学) 王延吉教授 (河北工业大学)

李玉生高工 (航空航天工业部)

王华正高工 (航空航天工业部)

陈摇亮教授 (山西大学)

《丛书》序

1985年,南开大学化学学院开始进行面向 21 世纪的化学教育改革试点,首先参考了国内外高校的先进化学教育方案,设计了一套创新的教学计划和课程体系,优化的化学课程设置体例如下。

南开大学化学教育课程设置试点方案

第一类课程必修基础课 (本科一年级至三年级)
化学概论物理化学 (含结构化学) 无机化学有机化学近代分析科学 实验化学——基础实验化学 中级实验化学 综合实验化学
第二类课程副修课程 (三年级下学期开设,每位学生任选 3 门)
高等有机化学高分子科学量子化学与应用 计算机化学化学生物学与生物技术近代化学工程
第三类课程专业选修课及任选课 (四年级)
分支学科专业指定选修课学士毕业论文研究 特别任选课绿色化学纳米化学组合化学 药物化学材料化学等等

大学本科一年级第一门启蒙课程“化学概论”,即国际高校通行的“普通化学”,在当前改革大潮之际,应及时加以纠正。经征求教育部高教司的同意,正式定名为“化学概论”。这门课程的教学目的是:以概论的形式向学生讲授化学学科的科学属性,它在科学体系中的地位及其与其他相关学科的关系,它在人类社会中对人类生活与生产的作用与意义,本学科的发展历史和它在当代的发展形势,特别是它的分支学科与边缘交叉学科在进入新世纪的发展趋势,它对支持人类社会可持续发展中的重要作用,本学科的教学计划和培养目标,对学生的要求等等。本课程是一门学科概貌的引论课,是高中化学与大学化学沟通的桥梁课,既是通才教育课,又是素质教育课,同时也是本门学科基础知识讲授课,教书育人,多种任务并举。采用的主教材是申泮文主编的《近代化学导论》(高等教育出版社,1990)。

在化学概论课之后,继之以物理化学与结构化学大课,在物理与结构化学原理的指导下,后面并列先后开设无机化学、有机化学、近代分析科学三门化学主干课。化学实验课分年度独立设课。以上安排构成了基础必修课程体系(第一类课程),这种课程设置模式,体现了 21 世纪学科发展特点的多学科知识交叉与渗透。本学科的继往开来,适应了当前社会经济建设发展趋势,提

高和拓宽了学生的理论知识水平。

摇摇本课程体系独有的特色,是设立了副修课程(第二类课程),目前暂设远门课:高等有机化学、高分子科学、计算机化学、量子化学与应用、化学生物学与生物技术、近代化学工程。学生在读完了必修基础课之后,可以在自己感觉有兴趣的化学领域,自主选择(或在教师的咨询指导下)选修其中的猿门选课,构成一个未来方向的知识准备。例如,某学生在基础课学习中,对有机化学结构理论和反应机理产生了浓厚的兴趣,准备将来在这方面做深入研究,这样,他可以在副修课程中选读高等有机化学、量子化学和计算机化学猿门,作未来深入的准备。如果另一学生对生命科学和生物技术感兴趣,他可以选读化学生物学、高分子科学和近代化学工程猿门课,作为未来前进的准备,等等。把选课自主权授给学生自己掌握,为的是培养学生的自主选择自主发展意识,发挥他们自主的创新才能。副修课程准备常年开设,学生如果愿意增选其中一门或两门课程,可以在四年级有余力的时候加选。

摇摇到四年级,学生进入分支学科专业,按专业需要选修专业选修课和毕业论文。另外鼓励全院教师发挥积极性,百花齐放、百家争鸣,开设当今前沿知识课,繁荣化学教坛。

摇摇千里之行,始于足下。欲使教学改革方案得到具体实施,必须把改革方案落实到新课程的教材上,没有实体教材,任何教学改革只能是一句空话。为此,我们为教学改革投入了最大的力量,组织校内外(兄弟院校和科技机构)优势力量共同协作,成立了南开大学近代化学教材丛书编辑委员会,群策群力,按照教改方案和课程设计,编撰一整套新教材,迎接教育改革新时代的到来。摇摇我们新教材的编撰原则是:(员以百年诺贝尔自然科学奖为背景,展示化学未来发展趋势;(圆收列文献新颖度水平达到今日国际前沿;(猿重视我国科学家的科学成就;(源重视培养学生的自主学习能力和发展创新思维。我们编撰系统的整套教改教材的举措,在高等学校也是一项创举,感谢南开大学校院领导、天津市教育委员会、教育部高教司等领导单位给予的大力支持,也感谢高等教育出版社、科学出版社和化学工业出版社所给予的慷慨帮助,分担了全套教材的出版任务。我们也对参加本套丛书编撰工作的兄弟院校和研究机构的专家学者(通信编委和顾问)表示衷心的感谢,没有他们的参与,本套丛书是难以顺利完成的。

摇摇本编委会将继续工作,努力于编撰高年级选修课和研究生课程的教材,希望和祝愿兄弟院校的专家和学者们,不耻下问,肯于把你们的化学专著参加到我们的行列中来,我们一定会全心全意地做好我们的服务工作。

摇摇本项教改课程方案和教材丛书适用于大学本科化学各类专业,希望得到广泛的批评和指正,谢谢!

南开大学近代化学教材丛书编委会

圆园园年 员圆月

前摇摇头

摇摇量子化学是用量子力学研究化学问题的科学。它是 20 世纪初发展起来的量子力学与化学结合而产生的。量子化学与结构化学的出现使化学研究由宏观进入微观,标志着人类对物质认识的“由表及里”的过程。量子化学与结构化学由分子的结构及其中电子运动来理解物质的物理和化学性质,研究了“结构与性质的关系”。为按照需求设计具有特定性能的化学物质,进行“分子设计”及“分子工程”,奠定了基础。

摇摇配位键理论因“分子轨道理论”获 1951 年 诺贝尔化学奖;福井谦一因“前线轨道理论”与休斯林因“分子轨道对称守恒原理”共同获得 1981 年 诺贝尔化学奖;马基因“从头计算法”与亨斯因“密度泛函理论”共同获得 1998 年 诺贝尔化学奖。这说明量子化学对化学的发展所作出的贡献,已被化学界所公认。

摇摇微观世界是按量子规律运动的。量子化学课对化学系学生来说有两个难点:数学较多;再者就是微观世界的运动规律与宏观世界的直观感觉完全不同。普及性教科书应与专著及量化结构类研究生用书有很大不同,但很多此类教材大都重点讲授原理和方程解法,具体到分子时,仅涉及到简单的双原子分子。对学生来说,感觉全是数学和物理,见不到化学在哪里,更不知道解决过什么化学问题,也就无从感到兴趣及理解其重要性。作者认为,对初学者(化学相关专业本科生及非物理化学专业的研究生)来说,量子化学课首先是一门化学课,而不是量子力学简介。该课程要求学生如下三个问题有初步的了解:(1) 量子力学基本原理;(2) 解决过哪些重要化学问题;(3) 通过代表例证以说明量子化学是如何去解决具体化学问题的。这样,学生才能有积极性去学,也才有可能学进去,而不再把量子化学看成又难又没用的被动“受惩罚”的课。至于难点化解,基于上述目的不再追求数理体系的严密性和完整性,数学的数量和难度就可减少。通过具体应用,使学生习惯用量子化学的原理去讨论问题,逐步接受微观世界的运动规律和建立量子力学的观点。

摇摇本书是为化学相关专业本科生及非物理化学专业的研究生所写的一本入门书。全书可分为三个单元:第一章至第五章为基本原理及定性部分;第六章至第十章为定量部分;第十一章至第十三章为三个专题。重点内容是:第四章化学键理论,对共价、配价、金属三种化学键都兼容并蓄地介绍了几种理论,并说明它们的优缺点及应用范围,以建立静态结构决定物质性质的观点,明确化学键理论的重要性;第五章前线轨道理论,讨论了分子、离子、自由基及光化学等不同类型的化学反应数十个,通过应用来说明动态反应中前线轨道的重要性;第八章量子化学计算方法,列举了很多实例,通过这些实例不仅可了解各种方法的特点,还可了解量子化学的计算结果如何去解释化学问题;第十三章介绍量子化学在分子工程学中进行结构性质研究及分子设计的作用,以说明“量子化学已经不再是解释性的”(20 世纪 80 年代初徐光宪院士给作者的信中所说),而在分子层次的新物质创造中起着无可替代的作用,分子工程学是化学的必然发展,它标志人类在认识世界的基础上能动的改造世界的过程。

目摇摇录

第一章 量子力学基础	员
摇一、基本假设	员
摇摇一、假设 I —— 状态函数和概率	员
摇摇二、假设 II —— 力学量与线性算符	圆
摇摇三、假设 III —— 本征态和本征值	猿
摇摇四、假设 IV —— 平均值	猿
摇摇五、假设 V —— 态随时间变化	
摇的、薛定谔方程	源
摇摇一、示例	源
摇二、算符	远
摇摇一、算符的相等	远
摇摇二、算符的加法和乘法	远
摇摇三、算符的对易	苑
摇摇四、线性算符	苑
摇摇五、算符的本征值与本征函数	苑
摇摇六、厄米算符	苑
摇三、力学量同时具有确定值的条件	愿
摇四、不确定性原理	怨
摇五、守恒原理	员
摇六、厄米算符、厄米定理	圆
摇七、维里定理	猿
摇八、简单体系的精确解	源
摇摇一、一维空间的自由粒子	源
摇摇二、一维方势阱	缘
摇摇三、一维谐振子	远
摇摇四、粒子在有心力场中的运动	园
摇摇五、双原子分子的转动	园
摇摇六、小结	猿
摇九、厄米算符	猿
摇摇一、内积	猿
摇摇二、共轭线性算子	猿
摇摇三、单位算子	猿
摇摇四、矩阵元	猿
摇摇五、态及矩阵元的时间变率	猿

第二章摇变分法与 匀酝分子	
轨道法	猿
摇一、变分法	猿
摇摇匀酝原理	猿
摇摇匀酝氢原子基态	猿
摇二、线性变分法	源
摇三、匀酝的基本原理	源
摇摇匀酝假定	源
摇摇匀酝举例	源
摇摇匀酝杂原子的引入	源
摇四、具有重复单元分子的 匀酝—— 差分方程法	源
摇摇匀酝多烯烃	源
摇摇匀酝环多烯烃	缘
摇摇匀酝环烯烃的芳香性	缘
摇五、 σ 体系的处理	缘
摇摇匀酝键角近似	缘
摇摇匀酝键角的方法	缘
第三章摇定态微扰法与微扰分子轨道法	缘
摇一、定态微扰理论	缘
摇摇匀酝无简并情况下的一级微扰	缘
摇摇匀酝无简并情况下的二级微扰	缘
摇摇匀酝简并情况下的微扰	远
摇摇匀酝类氢离子的基态	远
摇摇匀酝氢原子的 杂酝效应	远
摇二、匀酝法	远
摇摇匀酝库仑积分 α 的改变对分子轨道的影响	远
摇摇匀酝共振积分 β 的改变对分子轨道的影响	远
摇三、匀酝关于芳香性的讨论	远
摇四、广义微扰理论	远
摇摇匀酝分子间的一级微扰	远
摇摇匀酝分子间的二级微扰	远
摇摇匀酝广义微扰理论	远
第四章摇化学键理论	远
摇一、化学键	远

摇二、共价键理论	苑猿
摇摇揺共价键的两种模型	苑猿
摇摇揺阶键理论	苑源
摇摇揺分子轨道和定域化 σ 键	苑怨
摇摇揺共价的新定义与 灶槽 格式	愿远
摇摇揺阶键理论与分子轨道理论在全组态 摇意义下的统一	愿怨
摇三、配价键理论	怨员
摇摇揺晶体场理论	怨圆
摇摇揺分子轨道理论	员源
摇摇揺应用示例 对称禁阻反应的解禁	员远
摇四、金属键理论	员愿
摇摇揺自由电子理论	员怨
摇摇揺阶键理论	员源
摇五、分子力学	员苑
摇摇揺分子力场	员苑
摇摇揺分子间作用力场	员愿
摇摇揺近期开发出的力场	员怨
第五章摇前线轨道理论	员员
摇一、前线轨道理论概述	员员
摇摇揺原始的前线轨道理论	员员
摇摇揺前线轨道的相互作用	员猿
摇摇揺应用示例	员源
摇二、游离基反应的前线轨道理论	员圆
摇摇揺亲核和亲电游离基	员圆
摇摇揺氢和卤原子的夺取	员源
摇摇揺向双键的加成反应	员缘
摇三、光化学反应的前线轨道理论	员远
摇摇揺光化学反应的前线轨道相互作用	员远
摇摇揺光化芳香取代反应	员远
摇摇揺烯烃的二聚	员愿
摇摇揺胸腺嘧啶的光致二聚	员怨
摇四、微扰理论结果	员怨
摇摇揺估算反应性的前线轨道方程	员怨
摇摇揺离子反应	员怨
摇摇揺双烯加成的定向选择性	员员
摇五、云云韵的应用范围	员圆
摇六、相互作用前线轨道	员猿
第六章摇群论简介	员远
摇一、群论基础	员远
摇摇揺定义	员远

摇摇揺乘法表	员远
摇摇揺基在群元素作用下的变换	员苑
摇二、群表示理论与特征标	员愿
摇摇揺群的矩阵表示	员愿
摇摇揺不可约表示与可约表示	员怨
摇摇揺特征标	员圆
摇三、对称匹配函数	员员
摇摇揺波函数作为不可约表示的基	员员
摇摇揺投影算符	员圆
摇摇揺对称匹配函数的构造	员猿
摇四、久期行列式的简化	员缘
摇摇揺积分值的判断	员缘
摇摇揺久期行列式的简化	员缘
摇五、关于群的补充知识	员怨
摇摇揺群元素的类	员怨
摇摇揺子群	员怨
摇摇揺广义正交定理	员怨
摇摇揺有关不可约表示的几个规则	员怨
摇摇揺直积表示	员怨
摇六、晶体场中中心原子的能级分裂	员怨
摇摇揺原子轨道构成三维旋转群不可约表 摇示基	员怨
摇摇揺晶体场中的能级分裂	员员
摇七、分子振动	员圆
摇摇揺简正坐标	员圆
摇摇揺分子振动可约表示特征标 χ (碰 的计算 摇及分析	员源
摇摇揺对称坐标的生成	员远
摇摇揺利用简并度判断结构对称性	员苑
摇八、位置群与商群	员愿
摇摇揺位置群分析	员怨
摇摇揺商群分析	员圆
摇九、置换群	员员
摇摇揺置换与置换群	员员
摇摇揺轮换和对换	员圆
摇摇揺共轭类与分割	员猿
摇摇揺再数表	员猿
摇摇揺基函数	员源
摇附录摇化学上重要对称群的特征标表	员远
第七章摇角动量	员圆
摇一、角动量一般理论	员圆

摇摇晃基本假定	猿怨	摇摇晃简正坐标表示的经典与量子对比	源猿
摇摇晃陈规陈规公式	猿园	摇摇晃与薛定谔方程的二次量子化表示	源圆
摇摇晃几点讨论和发展	猿员	摇摇晃粒子数表象	源猿
摇二、势能面	猿远	摇八、电子-声子相互作用与电阻	源源
摇摇晃若干实例	猿苑	摇九、离子晶体的铁磁性	源苑
摇摇晃几个基本概念	源缘	摇十、低维固体及其电性质	源愿
摇摇晃溶剂效应	源缘	摇摇晃分子晶体的不稳定性	源愿
摇三、内禀反应坐标	源缘	摇摇晃孤子	源园
摇四、微观反应机理的实验结果	源愿	摇十一、高温超导体	源员
摇摇晃红外化学发光法	源愿	摇摇晃超导	源员
摇摇晃激光诱导荧光法	源怨	摇摇晃氧化物超导体	源员
摇摇晃交叉分子束	源怨	第十三章摇摇量子化学与分子力学在分子	
摇五、分子的碰撞截面	源员	设计及分子工程学中的应用	
摇摇晃反应碰撞截面	源员	摇	源缘
摇摇晃势能线相交与鱼叉机理	源猿	摇一、药物设计	源缘
摇摇晃反应截面与速率常数	源源	摇摇晃间接药物设计	源缘
摇六、反应散射的量子理论	源缘	摇摇晃直接药物设计	源远
摇摇晃散射矩阵	源缘	摇摇晃成功例证	源远
摇摇晃陈规陈规-薛定谔方程	源远	摇二、非线性光学材料	源怨
摇摇晃月近似	源愿	摇摇晃无机倍频晶体	源园
摇摇晃重叠法	源怨	摇摇晃有机非线性光学材料	源员
第十二章摇摇固体量子化学	源猿	摇三、超硬材料的设计与合成	源远
摇一、空间群	源猿	摇四、高能密度材料的理论探索	源愿
摇二、倒易晶格	源源	摇摇晃氮原子簇	源愿
摇摇晃晶格周期性	源源	摇摇晃(悦) ₆ 富勒烯型化合物	源愿
摇摇晃倒易晶格具有晶格同样的点群	源缘	摇摇晃环五甲撑五硝胺	源怨
摇摇晃月	源缘	摇摇晃多异氰基立方烷	源怨
摇三、月函数	源远	摇五、缓蚀剂	源怨
摇摇晃月-增广运程-循环边界条件	源远	摇摇晃缓蚀机理探讨	源园
摇摇晃平移对称性	源苑	摇摇晃断缓蚀剂的设计与合成	源园
摇摇晃月函数	源苑	摇六、麝香香气的分子结构基础	源猿
摇四、时间反演与运动方程	源愿	摇摇晃麝香香气化合物的结构类型	源猿
摇五、能带结构与态密度	源怨	摇摇晃麝香香气产生的分子作用模型	源源
摇摇晃能带结构	源怨	摇摇晃硝基麝香的作用模型	源缘
摇摇晃态密度	源员	摇七、电致发光材料	源苑
摇六、固体量子化学计算方法	源圆	附录	源圆
摇摇晃晶体轨道法	源圆	摇摇晃基本常数及换算因子	源圆
摇摇晃分子簇法	源苑	摇摇晃附录A 程序使用简介	源圆
摇七、晶格振动	源员		

摇摇人类的历史,就是一个不断地从必然王国向自由王国发展的历史。这个历史永远不会完结。

——毛泽东

第一章摇摇量子力学基础

一、基本假设

摇摇由于波粒二象性,微粒子的运动不能用经典力学来描写。这里以公理化的形式阐明量子力学的基本假设。

摇摇假设 I —— 状态函数和概率

摇摇 (员 状态函数和概率

摇摇微观体系的任何状态可由状态函数 Ψ (择贼来表示。 Ψ (择贼是体系内所有微粒的坐标 择, 择, 择, $\dots$, 择和时间 贼的函数, 即

$$\Psi = \Psi(\text{择贼} = \Psi(\text{择}, \text{择}, \dots, \text{择贼} \quad (\text{摇摇圆})$$

式中 枣, 枣, 枣, 为体系的空间自由数, 晕为体系的微粒数, 择为 择, $\dots$, 择的缩写。 $\Psi^* \Psi$ 凿表示在时间 贼发现体系在 枣维体积元 凿内的概率, 即在时间 贼体系在 (择, $\dots$, 择至 (择垣凿, $\dots$, 择垣凿之间的概率 凿宰 (择贼。

$$\text{宰}(\text{择贼} \text{越} \int \text{择贼} \Psi^* \text{择贼} \Psi \text{择贼} \text{凿} \quad (\text{摇摇猿})$$

式中 Ψ^* (择贼为 Ψ (择贼之共轭复函数, 如为实函数, 则 Ψ^* (择贼 越 Ψ (择贼。

摇摇粒子在全空间出现的概率等于 员故

$$\text{宰} \text{越} \int \Psi^* \text{择贼} \Psi \text{择贼} \text{凿} \text{越} \text{员} \quad (\text{摇摇源})$$

摇摇概率密度 ρ 等于

$$\rho(\text{择贼} = \frac{\text{宰}(\text{择贼}}{\text{凿}} \text{越} \Psi^* \text{择贼} \Psi \text{择贼} \quad (\text{摇摇缘})$$

摇摇 (圆 状态函数的条件

摇摇 (葬 连续性 状态函数 Ψ 在变量变化的全部区域内必须是连续的, 而且有连续的一阶微商。

摇摇 (遭 单值性 由于 ρ 越 $\Psi^* \Psi$ 代表概率密度, 所以 Ψ 必须是坐标和时间的单值函数。

摇摇 (糟 平方可积 积分

$$\int \Psi^* \Psi \text{凿} \text{越} \text{糟} \quad (\text{摇摇远})$$

必须是有限的。如果 糟等于无穷大, 那么波函数就无法归一化。

摇摇 0 态叠加原理

摇摇如果波函数 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 描写微观体系的 个可能的状态,则由这些波函数的线性叠加所得出的波函数

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n = \sum_{i=1}^n c_i\psi_i \tag{1}$$

也是一个可能状态。其中 $c_1, c_2, \cdots, c_n$ 是任意数, ψ_i 所描写的状态出现的概率与 $|c_i|^2$ 成正比。
摇摇例如 ψ_{1s}, ψ_{2s} 为碳原子的 1s 及 2s 状态波函数,则下列波函数

$$\psi_{\text{杂1}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s} + \psi_{2s})$$

$$\psi_{\text{杂2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s} - \psi_{2s})$$

$$\psi_{\text{杂3}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s} + \psi_{2p_x})$$

$$\psi_{\text{杂4}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s} - \psi_{2p_x})$$

为碳原子允许状态,称为 杂化轨道,这种状态中 轨道与 轨道出现的概率比为 1:1 其中 ψ_{1s}, ψ_{2s} 所描述的态为单纯态(本征态) $\psi_{\text{杂1}}, \psi_{\text{杂2}}, \psi_{\text{杂3}}, \psi_{\text{杂4}}$ 所描写的状态为混合态(非本征态)。
摇摇 源 状态函数可给出体系一切运动性质。知道了 ψ (择贼,就知道了体系的一切运动性质。这就是状态函数的含义和重要性。

假设 II —— 力学量与线性 算符

摇摇对于体系的每一个可观测的力学量,有一个对应的线性 算符。组成功力学量算符的规则如下:

摇摇 (员 如力学量 云是 择和 贼的函数(择是 择,择, ..., 择的缩写),则其算符就是 云即

$$\hat{C} = C(\text{择贼}) \tag{2}$$

摇摇 (圆 如力学量 郎是 择责和 贼的函数,则其算符为

$$\hat{L}(\text{择}, \cdots, \text{择责}, \cdots, \text{责贼}) = \hat{L}(\text{择}, \cdots, \text{择} - \frac{\partial}{\partial \text{择}}, \cdots, - \frac{\partial}{\partial \text{择}}, \text{贼}) \tag{3}$$

表 力学量及其算符

力学量	算符
时间 贼	$\hat{t} = t$
位置 择	$\hat{x} = x$
动量 责	$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
角动量 兹越责一赠	$\hat{L} = \hbar(\text{曾} \frac{\partial}{\partial \text{赠}} - \text{赠} \frac{\partial}{\partial \text{曾}})$
总动能 裁越 $\sum_{i=1}^n \text{裁}_i$	$\hat{E} = \sum_{i=1}^n (-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2)$
总能量 耘越裁垣灾	$\hat{H} = \sum_{i=1}^n (-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \text{灾}(\text{择}, \text{择}_2, \text{择}_3))$

摇摇在表 1 中列出若干力学量及其对应的算符。其中 $\hbar$ 为普朗克常数； ∇^2

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

称为拉普拉斯算符。 $\hat{H}$ 称为哈密顿算符,为总能量算符。

假设 III —— 本征态和本征值

摇摇如果对于算符 $\hat{Q}$ 有 ψ 存在,满足如下关系：

$$\hat{Q}\psi = Q\psi \tag{1}$$

其中 Q 为常数,则将 ψ 所描述的态称为力学量 $\hat{Q}$ 的本征态。(1) 式称为力学量 $\hat{Q}$ 的本征方程。 Q 称为 $\hat{Q}$ 的本征值。 ψ 为相应的本征函数。

摇摇 (1) 本征函数的正交性

摇摇如果 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 是力学量算符 $\hat{Q}$ 的本征函数,则

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij} \tag{2}$$

其中

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{当 } i=j \text{ 时} \\ 0 & \text{当 } i \neq j \text{ 时} \end{cases}$$

摇摇 (2) 本征函数的完全性

摇摇如果 $\hat{Q}$ 是相应于可观测量的力学量算符,它的以 Q_n 为本征值的本征函数是 ψ_n ,则任一函数 ϕ 可展开为：

$$\phi = \sum_n c_n \psi_n \tag{3}$$

假设 IV —— 平均值

摇摇任何力学量 $\hat{Q}$ 在任何态中都可有平均值,可按下式计算：

$$\bar{Q} = \int \psi^* \hat{Q} \psi d\tau \tag{4}$$

摇摇如果 ψ 是 $\hat{Q}$ 的本征函数,本征值为 Q 时,平均值即为本征值,即

$$\begin{aligned} \bar{Q} &= \int \psi^* \hat{Q} \psi d\tau \\ &= Q \int \psi^* \psi d\tau \\ &= Q \end{aligned}$$

摇摇如果 ψ 不是 $\hat{Q}$ 的本征函数,平均值为各本征值的某种平均。因为 ψ 可用

本征函数 ψ_{α} (择贼展开：

$$\psi = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \psi_{\alpha} \quad (\text{择贼})$$

所以
$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau$$

$$= \sum_{\alpha} c_{\alpha}^* \int \psi_{\alpha}^* \hat{H} \psi \, d\tau$$

$$= \sum_{\alpha} c_{\alpha}^* c_{\alpha} E_{\alpha}$$

$$= \sum_{\alpha} |c_{\alpha}|^2 E_{\alpha} \quad (\text{择贼})$$

说明 E 是本征值 E_{α} 以其本征函数的组合系数绝对值平方为概率出现的平均值。而且测量中得到可能值必然是 E_{α} 中的一个。这也可看出本征值的含义。

摇摇例如原子中的 杂化轨道, 其中能量、角动量都无定值, 只有平均值, 都是 $\frac{1}{2}(E_s + E_p)$, $\frac{1}{2}(L_x + L_y + L_z)$, 态各以 $\frac{1}{2}$ 的比例出现的平均值。当测量能量时, 只会得 E_s 及 E_p 。故 $\frac{1}{2}(E_s + E_p)$ 为本征态, 杂化为非本征态。

继续假设 ψ —— 态随时间变化的 薛定谔方程

摇摇微观粒子在某一时刻的状态函数 ψ (择贼为已知时, 以后时间的粒子运动状态, 由 薛定谔方程给出

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (\text{择贼})$$

此方程的含义可以理解为, 态随时间的变化是由 哈密顿算符 $\hat{H}$ 作用的结果。如果

$$\psi = e^{-iEt/\hbar} \psi_0$$

则方程化为

$$E \psi_0 = \hat{H} \psi_0 \quad (\text{择贼})$$

此为定态 薛定谔方程。定态的概率分布为

$$|\psi|^2 = \psi^* \psi = \psi_0^* \psi_0$$

不随时间而变化。

摇摇综上所述, 若状态函数 ψ (择贼为已知, 则各力学量之本征值及平均值也知道, 而且随时间如何变化也知道。也就是说, 一切微观性质都知道了。

实例

摇摇以丁二烯为例, 说明当得到波函数后可以获得哪些信息。用 归一化方法求得丁二烯的 π 分
· 源 ·

子轨道及其能级如图 15-15 所示。

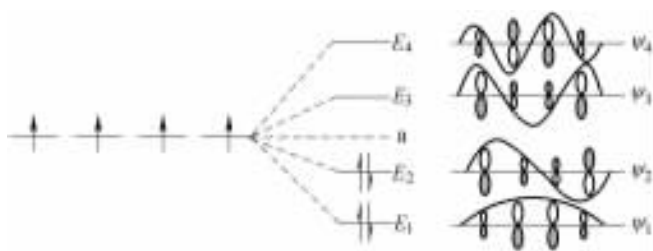


图 15-15 丁二烯 π 分子轨道和能级示意图

$$\begin{aligned} \psi_{\text{源}} &= \frac{1}{2}(\phi_{\text{员}} - \phi_{\text{猿}} + \phi_{\text{圆}} - \phi_{\text{猿}}) \\ \psi_{\text{猿}} &= \frac{1}{2}(\phi_{\text{员}} - \phi_{\text{猿}} - \phi_{\text{圆}} + \phi_{\text{猿}}) \\ \psi_{\text{圆}} &= \frac{1}{2}(\phi_{\text{员}} + \phi_{\text{猿}} - \phi_{\text{圆}} - \phi_{\text{猿}}) \\ \psi_{\text{员}} &= \frac{1}{2}(\phi_{\text{员}} + \phi_{\text{猿}} + \phi_{\text{圆}} + \phi_{\text{猿}}) \end{aligned}$$

摇摇 (员 原子电荷 圆

$$q_{\text{越}} = \sum_{\text{蚤}} q_{\text{蚤}}^{\text{灶}}$$

其中 $q_{\text{越}}$ 为第 则个原子上的电荷, $q_{\text{蚤}}^{\text{灶}}$ 为第 蚤个分子轨道上的电子数, $q_{\text{蚤}}$ 为第 蚤个分子轨道中第 则个原子轨道系数, 与韵法对丁二烯得

$$q_{\text{越}} = \frac{1}{4}(1 - 1 + 1 - 1) = 0$$

即 π 电荷在各原子上平均分配, π 净电荷为 园 π 电子引起的偶极矩为 园

摇摇 (圆 键序 圆

$$P_{\text{越}} = \sum_{\text{躁}} P_{\text{躁}} = \sum_{\text{躁}} q_{\text{躁}}^{\text{灶}}$$

$P_{\text{越}}$ 为第 躁个分子轨道中 则个原子间键序, 即 $P_{\text{越}} = \sum_{\text{躁}} q_{\text{躁}}^{\text{灶}}$ 故 $P_{\text{越}} = \frac{1}{4}(1 - 1 + 1 - 1) = 0$ 说明 圆猿原子之间的 π 键较弱。

摇摇 (猿 自由价 圆

$$V_{\text{越}} = \sum_{\text{躁}} V_{\text{躁}} = \sum_{\text{躁}} q_{\text{躁}}^{\text{灶}}$$

其中 $V_{\text{越}}$ 为原子 则的自由价, $V_{\text{越}}$ 是和原子 则相连的所有化学键的键序之和, $V_{\text{越}} = \sum_{\text{躁}} q_{\text{躁}}^{\text{灶}}$ 是三次甲基-甲基中间碳原子的所有化学键的键序之和, 作为标准, $V_{\text{越}} = \frac{1}{4}(1 - 1 + 1 - 1) = 0$ 说明在丁二烯中易于发生 员源 加成。

摇摇 (源 光谱跃迁

摇摇由 匀韵韵(最高占有轨道)至 蕴韵韵(最低空轨道)的跃迁是允许的。因 $\psi_{\text{圆}} \text{伊} \mu_{\text{猿}}$ 为奇函数, 而 $\psi_{\text{圆}} \text{伊} \mu_{\text{猿}}$ 伊为偶函数, 曾方向偶极跃迁概率为 孕

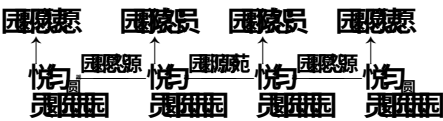
$$P_{\text{越}} \propto \int \psi_{\text{圆}} (\sum \mu_{\text{猿}} \psi_{\text{猿}}) \psi_{\text{圆}} d\tau$$

摇摇 (缘 电环合反应

摇摇由前线轨道 与 的分析知道加热顺旋。光照后 变为最高占有轨道,应对旋。

摇摇 (远 环加成反应

摇摇丁二烯与乙烯加成可在加热下进行,而丁二烯与丁二烯生成 员缘-环辛二烯要光照才有利。摇摇常将原子电荷、键序和自由价画在一张图上,叫分子图。箭头指示为自由价,原子电荷写于原子下,键序写在键上,如下所示:



摇摇其他,如磁性、旋光、电偶极矩、电四极矩等,以及取代丁二烯加成反应中的活性差异等,都可由波函数求出。

二、算符 (亦称算子, 爆 集 理 则

摇摇设某一种运算把函数 怎变为函数 增即

$$\hat{A} \psi = \phi$$

则表示这种运算的符号 $\hat{A}$ 就称为算符。

圆 算符的相等

摇摇如果两算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 分别作用于任一函数 怎所得到的两新函数相等,即

$$\hat{A} \psi = \hat{B} \psi$$

其中 怎为任意函数,则我们说,算符 $\hat{A}$ 等于算符 $\hat{B}$,即

$$\hat{A} = \hat{B}$$

(员 圆 圆 圆)

圆 算符的加法和乘法

摇摇如果对任意函数 ψ , 算符 粤, 月, 悦符合

$$\begin{aligned} \hat{C} \psi &= \hat{A} \psi + \hat{B} \psi \\ \hat{C} &= \hat{A} + \hat{B} \end{aligned}$$

则

这就是算符加法的定义。

摇摇如果符合

$$\begin{aligned} \hat{C} \psi &= \hat{A} (\hat{B} \psi) \\ \hat{C} &= \hat{A} \hat{B} \end{aligned}$$

则

(员 圆 圆 圆)

摇摇这就是算符乘法的定义。由定义知