

基础篇——结构化学基本理论与方法

人类对于自然的认识总是从各种个别特殊现象开始，通过综合分析，建立起各种自然学科的普遍规律。以量子力学为核心、以近代物理实验为手段的结构化学方法是研究物质微观运动规律的基本理论方法。量子力学是通过薛定谔方程得到原子及分子中电子运动、核运动以及它们的相互作用，从而可以预测分子的稳定性和反应活性。群论在量子力学中的广泛应用，可以通过分子的对称性，简化分子轨道的计算，了解分子的结构，知道分子光谱的发生“什么是可能的，什么是完全不可能的”。结构化学的实验方法是以近代实验技术为主，特别是各种物理方法去研究化合物的组成和结构，了解原子、分子、晶体等物质中的基本微粒如何相互作用（键型）以及它们在空间的几何排列和配置方式（构型）。

本篇作为结构化学教学的基本内容，在突出结构化学理论框架的同时，将建立结构与性能之间的联系作为重点，加强用结构观点研究化学问题的能力。

第 1 章 量子力学基本原理和简单应用

1.1 微观粒子的运动特征

经典物理学发展到 19 世纪末，在理论上已相当完善，对当时发现的各种物理现象都能加以理论上的说明。它们主要由牛顿（Newton I）的经典力学，麦克斯韦（Maxwell J C）的电、磁和光的电磁波理论，玻耳兹曼（Boltzmann）和吉布斯（Gibbs）等建立的统计物理学组成。但是，由于科学和实验技术的不断提高和发展，人们对物质的状态以及变化的研究发展到了微观水平上，发现微观体系中粒子的运动规律不能用经典物理学来加以描述，必须建立一种新的理论体系——量子力学。量子力学的诞生是 20 世纪初自然科学发展的集中体现，它给人们揭示出了微观体系的基本运动规律。

1.1.1 量子力学诞生的实验基础

19 世纪末，人们通过实验发现了一些新的现象，它们无法用经典物理学解释，这些具有代表性的实验有以下 3 个。

（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，又能最大程度地辐射出各种波长的电磁波。绝热的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，可使射入的辐射实际上全部被吸收，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，在单位面积上，每单位波长间隔内发射的辐射能，亦称辐射

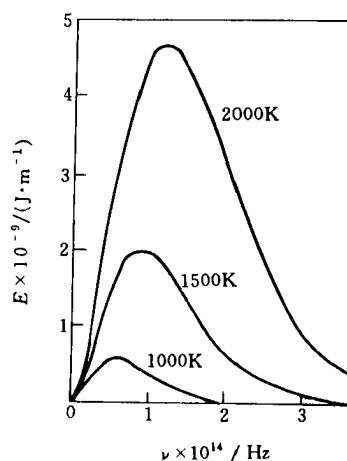


图 1-1 黑体在不同温度下辐射的能量分布曲线

强度)与波长的关系如图 1-1 所示。

许多物理学家试图用经典热力学和统计力学方法解释黑体辐射现象。瑞利 (Lord Rayleigh J W) 和金斯 (Jeans J H) 把分子物理学中能量按自由度均分的原理用于电磁辐射理论, 得到的辐射能量公式在长波处接近实验结果, 在短波处和实验明显不符。维恩 (Wien W) 假设辐射按波长分布类似于麦克斯韦的分子速度分布, 得到的公式在短波处和实验结果接近, 在长波处相差很大。1900 年普朗克 (Planck M) 在深入研究了实验数据, 并在经典力学计算的基础上首先提出了“能量量子化”的假设, 他认为黑体中原子或分子辐射能量时作简谐振动, 这种振子的能量只能采取某一最小能量单位 ϵ_0 (称为能量子) 的整数倍数值,

$$\epsilon = n\epsilon_0, n=1, 2, 3, \dots \quad (1-1)$$

n 称量子数。并且

$$\epsilon_0 = h\nu \quad (1-2)$$

其中 h 称为普朗克常数, 数值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。因此

$$\epsilon = nh\nu \quad (1-3)$$

由于量子数 n 取值的整数性, 辐射能量则具有跳跃式的不连续性。这种能量变化的不连续性就称为能量的量子化。在量子化假定基础上, 使振子的各本征振动的能量服从玻尔兹曼分布, 得到辐射强度与频率的关系

$$E_\nu d\nu = 8\pi h\nu^3 c^{-3} [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1} d\nu \quad (1-4)$$

式中, T 为绝对温度; c 是光速; k 是玻尔兹曼常数。

这个公式结果和实验结果完全一致, 很好地描述了黑体辐射问题。尽管普朗克的假定在当时依据还不足, 而且结果局限性又很大, 然而它的重要意义在于第一次打破了经典物理学的禁锢, 提出了微观体系运动的能量具有量子化这样一条基本规律, 标志着量子理论的诞生。

(2) 光电效应

光照射到金属表面上时, 金属表面上会发射出光电子的现象就是 19 世纪末赫兹发现的光电效应。实验中发现的规律主要有以下几点。

- 一定的金属有一个固定的频率 ν_0 , 称为临阈频率。只有当入射光频率 ν 大于 ν_0 时, 才会有光电流产生, 否则, 无论光强度多大都不会产生光电流。

- 产生的光电流强度和入射光强度成正比。

- 电子动能和入射光频率成线性增长关系, 和入射光强度无关。

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相矛盾。在光电效应中经典物理学又一次遇到新的实验事实而失效。

1905 年, 爱因斯坦 (Einstein A) 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。

- 光的能量只能是最小能量单位 ϵ_0 (称光量子) 的整数倍, $\epsilon = n\epsilon_0, n=1, 2, 3, \dots, n$ 称量子数, 并且光能量与光子频率 ν 成正比, $\epsilon = h\nu$ 。

- 光子不但有能量, 还有质量 m , 按质能关系

$$\epsilon = mc^2 \quad (1-5)$$

得

$$m = h\nu/c^2 \quad (1-6)$$

因此，不同频率的光子具有不同的质量。

需要说明的是，相对论导出的公式

$$m_0 = m[1 - (v/c)^2]^{1/2} \quad (1-7)$$

其中 m_0 为粒子的静止质量，对光子而言 $v=c$ ，所以光子的静止质量 $m_0=0$ ， $m_0 \neq 0$ 的粒子又称为实物粒子。

- 光子具有动量

$$P = mc = h\nu/c = h/\lambda_0 \quad (1-8)$$

- 光强度取决于单位体积内光子数，即光子密度

$$\rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} (\Delta N / \Delta\tau) = dN/d\tau \quad (1-9)$$

根据爱因斯坦的光子学说，正确地解释了光电效应。当光照射到金属表面上时，能量为 $h\nu$ 的光子被电子所吸收，电子将这部分能量中的一部分用来克服金属表面对它的吸引力，另一部分转变成逸出电子的动能

$$h\nu = W_0 + E_k = h\nu_0 + mv^2/2 \quad (1-10)$$

$W_0 = h\nu_0$ 为电子逸出功， ν_0 为金属的临阈频率，所以只有当 $\nu > \nu_0$ 时才能有电子逸出，产生光电流。从上式可见电子动能和入射光频率呈线性增长关系。入射光强度越大，光子密度越大，光子越多，产生的光电流就越大，因此，光电流强度和入射光强度成正比。

爱因斯坦的这一理论得出了光具有波粒二象性的重要结论，统一了牛顿的光的微粒学说和惠根斯 (Huygens C) 的光的波动学说的长期的争论。

(3) 氢原子光谱

由实验发现原子光谱是不连续的线状光谱如图 1-2 所示。这又是一个经典物理学不能解释的现象。1911 年卢瑟福 (Rutherford E) 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 (Bohr N) 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：

- 电子绕核在一定的轨道上运动，在一定的轨道上运动的电子具有一定的能量。在该轨道上运动不辐射能量，称为稳定态，简称定态。原子内可以有很多定态，能量最低的称为基态，其它的称第一、二、三……激发态。

- 原子可由某一定态跳跃到另一定态，称为跃迁，跃迁中放出或吸收辐射，其频率为 ν

$$h\nu = E_2 - E_1 = \Delta E \quad (1-11)$$

当 $E_2 > E_1$ 时吸收辐射，当 $E_2 < E_1$ 时放出辐射， ΔE 和放出或吸收的辐射频率成正比，在不同轨道间跃迁的电子，所放出或吸收辐射的频率不同，得到不连续的线状光谱。

- 原子各种可能存在的定态有一定限制，例如电子的轨道运动角动量 M 必须等于 $h/2\pi$ 的整数倍，

$$M = nh/2\pi, n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-12)$$

此式又称玻尔的量子化规律，其中 n 为量子数。

根据玻尔的假定可以计算出氢原子基态轨道的半径 r_0 为 52.9pm 基态能量为 -13.6eV，这一结果和实验结果十分相近。

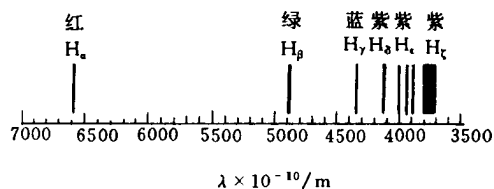


图 1-2 氢原子光谱的巴尔末系

从上面 3 个实验中可见，对于微观体系的运动，经典物理学已完全不能适用。以普朗克的量子论、爱因斯坦的光子学说和玻尔的原子模型方法为代表的旧量子论尽管解释了一些简单的现象，但是，对绝大多数较为复杂的情况，仍然不能解释。这显然是由于旧量子论并没有完全放弃经典物理学的方法，只是在其中加入了量子化的假定，然而量子化概念本身与经典物理学之间是不相容的。因此，旧量子论要作为一个完整的理论体系，其本身是不能自圆其说的。20 世纪 20 年代诞生的量子力学是科学技术发展的需要，是物理学的一个重要组成部分。

量子力学的诞生使人们打开了研究微观体系运动状态和变化规律的大门。薛定谔 (Schrodinger E) 用波动力学的方法以及海森堡 (Heisenberg W) 用矩阵力学的方法建立的量子力学理论，尽管方法有些不同，但结果同样正确。后来由狄拉克 (Dirac P A) 和纽曼 (Newman) 建立的量子力学则是更为一般化的理论方法。本书只限于讨论薛定谔的波动力学方法。

1.1.2 实物微粒的波粒二象性

1924 年德布罗依 (de Broglie L V) 受到爱因斯坦提出的光的波粒二象性理论的启发，提出电子等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：

$$E = h\nu \quad (1-13)$$

$$P = h/\lambda \quad (1-14)$$

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，所以是一个完全新的假定。式 (1-14) 又称为德布罗依关系式，满足这一关系式的实物粒子的波就称为物质波或德布罗依波。

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

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。根据布拉格 (Bragg W) 方程

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (1-15)$$

可以计算出电子波的波长 λ 值。其中 d 为晶体中晶面间距， θ 为衍射角，如电子衍射示意图 1-3 所示。

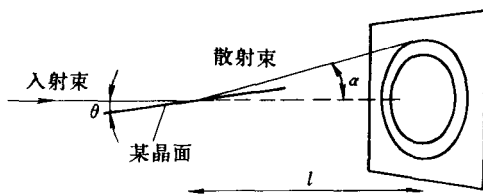


图 1-3 电子衍射示意图

在具有 V 伏电位降的电场中被加速的电子所具有的动能为

$$mv^2/2 = eV \quad (1-16)$$

这时电子的德布罗依波波长为

$$\lambda = h/mv = h/\sqrt{2meV} = 1.226 \times 10^{-9} V^{-1/2} \text{m} \quad (1-17)$$

若用 1000V 电场加速电子，则所得电子束的波长为 39pm，这一波长和布拉格方程计算结果完全一致，这就证实了德布罗依假设的正确性。后来用原子、分子等粒子流做类似实验，也得到同样结论，这就完全证实了实物粒子是具有波粒二象性的。

微观体系具有的波粒二象性是微观粒子运动的本质特性，式 (1-13) 和式 (1-14) 左边的 E 和 P 体现了微粒的粒子性，右边的 ν 和 λ 则代表微粒运动的波性，它们彼此联系，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，必须用量子力学的概念去理解。

1.1.3 测不准原理

微观粒子的运动没有确定的轨迹，也就是说它在任一时刻的坐标和动量是不能同时准确确定的，这就是测不准原理。这一性质是宏观体系所不具备的。可以用电子束通过一个单缝的衍射实验来说明测不准原理。如图 1-4 所示 具有动量 p 的电子束，通过宽度为 Δx 的狭缝，在 y 方向与狭缝距离为 l 处放一屏幕，可在屏幕上得到如图所示的衍射强度分布曲线。

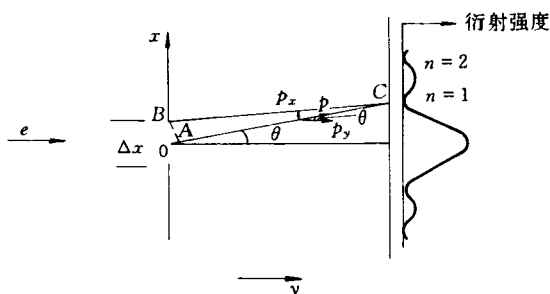


图 1-4 电子的单缝衍射示意图

经典粒子直线运动，通过狭缝后，在屏幕上显示宽度为 Δx 的条状图案。具有波动性的电子，通过狭缝边缘和中心的两束电子波相互叠加，在到达屏幕处，有的位置上两束电子波是加强的（峰），有的位置上（如 C 位置）是相互抵消的。根据光学原理，相消的条件是这两束光从狭缝到达屏幕的光程差 AO 为波长 λ 的半整数倍

$$\Delta x/2 \cdot \sin \theta \approx AO = n\lambda/2 \quad (1-18)$$

考虑一级衍射（ $n=1$ ）的情况

$$\sin \theta = \lambda/\Delta x \quad (1-19)$$

通过狭缝前电子在 x 方向动量 p_x 为零，通过狭缝后电子在 x 方向动量 $p_x = p \sin \theta$ 所以动量在 x 方向分量在通过狭缝前后的变化为

$$\Delta p_x = p \sin \theta = \sin \theta \cdot h/\lambda \quad (1-20)$$

结合式（1-19）和式（1-20）后可得

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h \quad (1-21)$$

如果将 x 方向的讨论改为 y 或 z 方向做类似讨论，显然可得

$$\Delta y \cdot \Delta p_y = h \quad (1-22)$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z = h \quad (1-23)$$

式（1-21）、（1-22）和（1-23）称为测不准关系式。若考虑到 $n=2, 3, \dots$ ，等多级衍射时式

(1-21) 则为

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h \quad (1-24)$$

用广义坐标 q 和相应动量分量 p_q 表示, 测不准关系式为

$$\Delta q \cdot \Delta p_q \geq h \quad (1-25)$$

海森堡通过严格的推导, 得出了测不准关系式为

$$\Delta q \cdot \Delta p_q \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2} \quad (1-26)$$

用能量 E 和时间 t 作为表示粒子状态的基本变量时, 测不准关系则为

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1-27)$$

测不准关系式表示通过狭缝时电子的坐标的不确定度 Δq (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_q (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, 这就是测不准原理。然而, 宏观物体的运动则没有这一限制。

例如质量为 0.01kg 重的子弹, 其运动速度为 $1000\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。若速度的不确定度 (即允许的误差) 为速度的 1% , 则由测不准关系可知其位置的不确定度为

$$\Delta x = h / (m \cdot \Delta v_x) = 6.6 \times 10^{-34} / (0.01 \times 1000 \times 1\%) = 6.6 \times 10^{-33} \text{m}$$

对于线度约为 0.03m 的子弹来说, 如此小的坐标不确定度是完全可以忽略不计, 可以认为其动量和坐标是可以同时确定的。因此, 宏观粒子不受测不准关系限制, 它的坐标和动量可以同时确定。但是, 具有上述速度和速度不确定度的电子, 其坐标不确定度为

$$\Delta x = h / (m \cdot \Delta v_x) = 6.6 \times 10^{-34} / (9.1 \times 10^{-31} \times 1000 \times 1\%) = 7.3 \times 10^{-5} \text{m}$$

显然, 这一数值大大超过电子本身的大小, 也超过了电子在原子或分子中的运动范围, 此时的电子的坐标是不能确定的。因此, 微观体系受到测不准关系限制。由 $\Delta p_x = m \cdot \Delta v_x$, 可将测不准关系改写成

$$\Delta x \cdot \Delta v_x = h / m \quad (1-28)$$

由式 (1-28) 可见, 当质量 m 的数量级与 h 的数量级相近时, $\Delta x \cdot \Delta v_x$ 为常数, 服从测不准, 这体系就是微观体系。当质量 m 数量级大于 h 的数量级时, $\Delta x \cdot \Delta v_x$ 的值趋近于零, 则 Δx 和 Δv_x 可以同时趋近于零, 此时就是宏观体系, 它的坐标和动量是可以同时准确确定的, 测不准原理不起作用。由以上讨论可见测不准关系式限制了经典力学适用的范围。

1.2 量子力学基本假定及其推论

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了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。

1.2.1 假定 1 —— 微观粒子的状态和波函数

对于一个微观体系, 它的状态和有关情况可用波函数 $\psi(x, y, z, t)$ 来描述。 $\psi(x, y, z, t)$ 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。

例如对于两个粒子的体系，其波函数为 $\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$ ，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。单色平面光的波动方程的解 $\psi = A \exp[i2\pi(x/\lambda - \nu t)]$ 是描述光波的波函数，将波粒二象性关系 $E = h\nu$ ， $p = h/\lambda$ 代入，可得单粒子一维运动的波函数

$$\psi = A \exp[(i2\pi/h)(xp_x - Et)] \quad (1-29)$$

不含时间的光波的波函数描述的是驻波，不含时间的实物粒子波的波函数 $\psi(x, y, z)$ 描述微观体系的不随时间而变化的稳定态，称为定态波函数。

一般情况下波函数 ψ 是复数形式 $\psi = f + ig$ ， f 和 g 是坐标的实函数， ψ 的共轭复数 $\psi^* = f - ig$ 。由于

$$\psi^* \cdot \psi = f^2 + g^2 \quad (1-30)$$

因此， $\psi^* \cdot \psi$ 是实函数，且为正值。为书写方便 $\psi^* \cdot \psi$ 常表示为

$$\psi^* \cdot \psi = |\psi|^2 \quad (1-31)$$

由于波强度正比于粒子在空间某处的出现概率，而波强度可用振幅平方 $\psi^* \cdot \psi$ 表示，所以 $\psi^* \cdot \psi$ 正比于空间某点粒子出现的概率， $\psi^* \cdot \psi$ 亦即粒子的概率密度， $\psi^* \cdot \psi d\tau$ 为空间某点附近体积元 $d\tau$ 内粒子出现的概率。 ψ 是描述微观体系的稳定态的函数，它的物理意义不仅是由 $|\psi|^2$ 描述的概率密度体现出来，而且它将决定该状态的很多物理量（在以后会逐步讨论），以此来描述这个状态，这就是它的物理意义。

由于波函数描述的是概率波，所以 ψ 必须满足下列 3 个条件。

(1) ψ 必须是单值函数

在空间每一点 ψ 只能有一个值。这是因为概率 $\psi^* \cdot \psi$ 是单值函数。

(2) ψ 必须是连续函数

ψ 它对坐标及坐标的一阶偏微商必须是连续的。这是因为 ψ 所满足的是一个二阶偏微分方程（薛定谔方程），所以 ψ 对坐标及坐标的一阶偏微商必须连续。

(3) ψ 必须是平方可积的

$|\psi|^2$ 代表了概率，而概率是一个有限值，所以 ψ 必须平方可积。根据概率的物理意义可知，全空间内概率总和应等于 1，因此，要求

$$\int \psi^* \cdot \psi d\tau = 1 \quad (1-32)$$

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。

若波函数 ψ' 未归一化

$$\int |\psi'|^2 d\tau = K \quad (1-33)$$

K 是一个正的有限数值。该式也可写成

$$\int |\sqrt{1/K} \psi'|^2 d\tau = \int |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (1-34)$$

其中 ψ' 为未归一化波函数， $\sqrt{1/K}$ 为归一化常数， ψ 为归一化波函数。

符合这三个条件的波函数称为合格波函数或品优波函数。

1.2.2 假定 II —— 力学量和算符

对于一个微观体系的每个可观测力学量都对应着一个线性自轭算符。

对某一函数（也可以是其它研究对象，如坐标系或对称图形等）进行一定的运算操作，规

定该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作 $\hat{A}$ 。当 $\hat{A}$ 满足

$$\hat{A}(\psi_1 \pm \psi_2) = \hat{A}\psi_1 \pm \hat{A}\psi_2 \quad (1-35)$$

称 $\hat{A}$ 为线性算符。当 $\hat{A}$ 满足

$$\int \psi^* \hat{A}\psi d\tau = \int \psi(\hat{A}\psi)^* d\tau \quad (1-36)$$

或

$$\int \psi_1^* \hat{A}\psi_2 d\tau = \int \psi_2(\hat{A}\psi_1)^* d\tau \quad (1-37)$$

称 $\hat{A}$ 为自轭算符。量子力学中每个可测力学量对应的算符都是线性自轭算符。

将假定 I 中波函数式 (1-29) 对 x 微分后得

$$\begin{aligned} \partial\psi/\partial x &= A \exp[(i2\pi/h)(xp_x - Et)] \partial/\partial x [(i2\pi/h)(xp_x - Et)] \\ &= (i2\pi/h)p_x\psi \end{aligned}$$

$$p_x\psi = (-ih/2\pi)\frac{\partial}{\partial x}\psi$$

由此可见 p_x 对应于 $(-ih/2\pi)\partial/\partial x$ ， $(-ih/2\pi)\partial/\partial x$ 这一微分算符就是力学量 p_x 对应的算符，称为动量在 x 方向分量算符，表示为

$$\hat{p}_x = (-ih/2\pi)\partial/\partial x = -i\hbar\partial/\partial x \quad (1-38)$$

其中 $\hbar = h/2\pi$ 。同理可得

$$\hat{p}_y = -i\hbar\partial/\partial y \quad (1-39)$$

$$\hat{p}_z = -i\hbar\partial/\partial z \quad (1-40)$$

有了这三个基本力学量算符，就可得到其它力学量算符了。

经典力学中的一般力学量 A 都可表示成坐标和动量的函数 $A = A(q, p_q)$ 其中 q 为广义坐标，可以是 x 、 y 或 z ， p_q 为广义动量在 q 方向的分量。但是测不准原理已指出微观体系的坐标和动量是不能同时准确确定的，经典力学量不能表达微观体系的性质。因此，要表达微观体系这个力学量时，只能用坐标，或者只能用动量表示。用坐标表示称为坐标表象，或称 q 表象；用动量表示称动量表象，或称 p 表象。除此以外还有能量表象等。在本书中只讨论坐标表象，即 q 表象。将经典力学量中动量变量变换成坐标变量时，力学量就被变换成力学量算符。

首先可将经典力学量中的动量按式 (1-38)、式 (1-39) 和式 (1-40) 变换，得到相应的力学量算符 $\hat{A} = A(q - i\hbar\partial/\partial q)$ ，进而用该力学量算符对波函数 ψ 进行运算，就可以得到描述微观体系的相应力学量，这些力学量将都只是坐标的函数。常见的经典力学量和对应的算符如表 1-1 所示。

表 1-1 各种力学量及对应的算符

力学量名称	$F = F(q, p)$	算符 $\hat{F}$
坐标	x, y, z	$\hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z$
坐标平方	x^2, y^2, z^2	$\hat{x}^2 = x^2, \hat{y}^2 = y^2, \hat{z}^2 = z^2$
动量	p_x, p_y, p_z	$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \dots$
	p	$\hat{p} = -i\hbar\left(\hat{i}\frac{\partial}{\partial x} + \hat{j}\frac{\partial}{\partial y} + \hat{k}\frac{\partial}{\partial z}\right)$
动量平方	p_x^2, p_y^2, p_z^2	$\hat{p}_x^2 = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \dots$

续表

力学量名称	$F=F(q, p)$	算符 F
角动量	$M_x = y p_z - z p_y$ $M_y = z p_x - x p_z$ $M_z = x p_y - y p_x$	$\hat{M}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$ $\hat{M}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$ $\hat{M}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
角动量平方	M_x^2, M_y^2, M_z^2	$\hat{M}_x^2 = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2$
动能	$T = p^2/2m$	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$
位能	$V(x, y, z)$	$\hat{V} = V(x, y, z)$
总能量	$R = T + V$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$

算符中势能 V 只是坐标的函数, 所以势能算符 V 的形式和势能 V 相同。其中 $\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$ 称为拉普拉斯 (Laplace) 算符。能量算符称哈密顿 (Hamilton) 算符, 用 H 表示。

1.2.3 假定Ⅲ——本征函数、本征值和本征方程

微观体系的某一力学量算符 $\hat{A}$ 作用于该体系某一状态的波函数 ψ 后, 若等于一个常数 a 乘以 ψ , 即

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad (1-41)$$

那么这个微观体系的力学量对于 ψ 描述的状态就有确定的数值 a , a 称为算符 $\hat{A}$ 的本征值 ψ 称为算符 $\hat{A}$ 的属于本征值 a 的本征函数 (或简单地称为 $\hat{A}$ 的本征函数), ψ 所描述的状态称为 $\hat{A}$ 的本征态, 式 (1-41) 称为 $\hat{A}$ 的本征方程。

这一假定把量子力学数学表达的计算值和实验测量值联系起来。当 ψ 是 $\hat{A}$ 的本征函数时, 该力学量的实验测量值就对应了 $\hat{A}$ 的本征值 a 。若要求某状态 ψ 的力学量 A 时, 只需将力学量算符 $\hat{A}$ 作用于本征函数 ψ 上, 就能得到 ψ 状态下的算符 $\hat{A}$ 的本征值 a , 它与实验测定得到的该状态下力学量 A 的数值是一致的。例如已知氢原子 $1s$ 轨道的波函数为 ψ_{1s} , 用能量算符 H 作用在 ψ_{1s} 上, 就能得到氢原子 $1s$ 轨道上电子的能量 -13.6eV , 这一数值和实验测量值是一致的。

一个保守体系中的能量 E 在经典力学中用哈密顿函数 H 表达

$$H = T + V = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + V(x, y, z) \quad (1-42)$$

能量算符就是哈密顿算符 H , 将式 (1-38)、式 (1-39) 和式 (1-40) 代入式 (1-42) 中, 可得

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \\ &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \end{aligned} \quad (1-43)$$

哈密顿算符的本征方程就是薛定谔方程, 本征值就是能量 E 。

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-44)$$

这是量子力学中一个基本的方程, 称为定态薛定谔方程。 ψ 是定态波函数, ψ 描述的是体系的稳定态 (不随时间而变的状态), 本征态和本征值不随时间而变。

解方程可以得到一组本征值 $a_1, a_2, \dots, a_n$, 在各本征值下又可存在一个或多个不同的本征函数

$$\begin{array}{ll}
 a_1 & \psi_1^1, \psi_1^2, \dots, \psi_1^{m_1} \\
 a_2 & \psi_2^1, \psi_2^2, \dots, \psi_2^{m_2} \\
 \vdots & \dots \\
 a_n & \psi_n^1, \psi_n^2, \dots, \psi_n^{m_n}
 \end{array}$$

属于同一本征值的不同本征函数所描述的状态称为简并态，简并态的数目称为简并度。例如，原子中同一电子层的 3 个不同 p 轨道具有相同的能量，它们就是一组简并态，简并度为 3；5 个不同 d 轨道也具有相同的能量，也是一组简并态，简并度为 5。

量子力学的力学量算符都是自轭算符，自轭算符有两条重要的性质。

(1) 自轭算符的本征值为实数

证明：

若 A 为自轭算符，则存在

$$\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int \psi (\hat{A} \psi)^* d\tau = \int \psi (a \psi)^* d\tau = a^* \int \psi^* \psi d\tau$$

同时存在

$$\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int \psi^* (\hat{A} \psi) d\tau = \int \psi^* (a \psi) d\tau = a \int \psi^* \psi d\tau$$

所以

$$a^* = a$$

因此 a 必为实数。这一结果和本征值是实验测量值的物理意义是一致的，因为实验的可测力学量一定为实数。

(2) 自轭算符的全体本征函数是相互正交的

本征方程的解是一组本征函数，本征函数的相互正交是指

$$\int \psi_i^* \cdot \psi_j d\tau = 0, (i \neq j) \quad (1-45)$$

式 (1-45) 表示不同本征函数的乘积在全空间内的积分为零。

证明：

若自轭算符 A 的本征函数为 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_i, \dots, \psi_j, \dots$ ，由于 $A\psi_i = a_i\psi_i$, $A\psi_j = a_j\psi_j$ ，则有

$$\int \psi_i^* \hat{A} \psi_j d\tau = \int \psi_i^* a_j \psi_j d\tau = a_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau$$

同时存在

$$\int \psi_i^* \hat{A} \psi_j d\tau = \int \psi_j (\hat{A} \psi_i)^* d\tau = a_i \int \psi_i^* \psi_j d\tau$$

所以得到

$$(a_i - a_j) \int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (1-46)$$

当 $a_i \neq a_j$ 时 (ψ_i 和 ψ_j 属于不同的本征值)

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (1-47)$$

当 $a_i = a_j$ (简并态) 时，通过正交化方法也可证明 $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0$ 。

上述结果再结合波函数的归一化性可得出，一个微观体系的自轭算符的全体本征函数可构成一个完备的正交归一化集合，可表示为

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \begin{cases} 1 (i = j) \\ 0 (i \neq j) \end{cases} \quad (1-48)$$

1.2.4 假定 IV —— 态的叠加原理

若、 ψ_1 、 ψ_2 、 $\cdots$ 、 ψ_n 为某一微观体系的可能状态，则由它们的线性组合所得 ψ 也是该体系的可能状态

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots c_n\psi_n = \sum_i c_i\psi_i, i = 1, 2, 3, \cdots, n \quad (1-49)$$

式中 c_i 为任意常数。

例如原子中的电子可能以 s 轨道状态存在，也可能以 p 轨道状态存在，将 s 和 p 轨道的波函数线性组合，可以得到的各种 s - p 杂化轨道，它们也是该电子可能存在的状态。当原子周围的势场发生变化时，这种 s 轨道和 p 轨道的杂化生成新的 s - p 杂化轨道的过程就可能发生。

组合系数 c_i 的大小 决定了 ψ 的性质中 ψ_i 的贡献大小。 $|c_i|$ 越大 ψ_i 在 ψ 中的贡献就越大。

电子在 $d\tau$ 内的概率为 $\psi^* \psi d\tau$ ，则分布在 $d\tau$ 内的电子对力学量 A 的平均值 $\langle a \rangle$ 的贡献为 $\psi^* A \psi d\tau$ ，因此，整个空间内力学量 A 的平均值 $\langle a \rangle$ 为

$$\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \quad (1-50)$$

若 ψ 尚未归一化，则

$$\langle a \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (1-51)$$

力学量平均值分两种情况讨论。

(1) 本征态的力学量平均值

若 ϕ_1 、 ϕ_2 、 $\cdots$ 、 ϕ_n 是 $\hat{A}$ 的本征态，它们的本征值为 a_1 、 a_2 、 $\cdots$ 、 a_n ，体系处于状态 $\psi = \sum c_i \phi_i$ 时，且 ϕ_i 和 ψ 都已归一化，则

$$\begin{aligned} \langle a \rangle &= \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int \left(\sum_i c_i^* \phi_i^* \right) \hat{A} \left(\sum_j c_j \phi_j \right) d\tau \\ &= \int \left(\sum_i c_i^* \phi_i^* \right) \left(\sum_j c_j \phi_j \right) a_i d\tau = \sum_i [c_i]^2 a_i \end{aligned} \quad (1-52)$$

可见 $|c_i|^2$ 代表了力学量的平均值取各可能值 a_i 的概率。换言之， $|c_i|^2$ 代表了 a_i 对 $\langle a \rangle$ 的贡献大小。

(2) 非本征态的力学量平均值

若状态 ψ 不是 $\hat{A}$ 的本征态时， $A\psi \neq a\psi$ 这时可用式 (1-50) 或式 (1-51) 积分计算平均值。

1.2.5 假定 V —— 保里 (Pauli) 原理

在同一原子轨道或分子轨道上，至多只能容纳两个自旋状态不同的电子。

这一假定在量子力学中表达为：对自旋量子数为半整数的多粒子体系，它的完全波函数中交换任意两粒子的全部坐标时，其完全波函数必须是反对称的。这一说法又称为反对称原理。满足这一原理的粒子称为费米子，服从费米 (Fermi E) - 狄拉克统计。电子的自旋量子数为 $1/2$ ，所以满足反对称原理。

许多实验现象都证实了电子除了空间坐标变化的轨道运动以外，还存在着一种空间坐标 x 、 y 、 z 不变的本征运动。1925 年乌伦贝克 (Uhlenbeck G) 和哥希密特 (Goudsmit S) 提出了电子自旋的假设，认为这种不依赖空间坐标的运动为自旋运动，可以用自旋坐标 ω 来表示。

对一个有 n 个粒子的体系来说，其完全波函数为

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \omega_1, \dots, x_n, y_n, z_n, \omega_n) = \psi(q_1, \dots, q_n) \quad (1-53)$$

其中 q_i 代表第 i 个粒子的三个空间坐标和一个自旋坐标 $(x_i, y_i, z_i, \omega_i)$ 。

由于电子的不可区分性，当交换体系中第 i 个和第 j 个粒子的全部坐标时，交换前后的状态的概率应该是相同的，即

$$|\psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n)|^2 = |\psi(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n)|^2$$

由此可得

$$\psi(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots) = \pm \psi(\dots, q_j, \dots, q_i, \dots) \quad (1-54)$$

反对称原理要求电子体系波函数为反对称的，即

$$\psi(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots) = -\psi(\dots, q_j, \dots, q_i, \dots) \quad (1-55)$$

若体系中有两个电子 (i 和 j) 的四个坐标完全相同 $q_i = q_j$ ，即这两个电子同处一个轨道，且具有相同的自旋状态时，则有

$$\psi(\dots, q_i, \dots, q_i, \dots) = -\psi(\dots, q_i, \dots, q_i, \dots)$$

移项并除 2，可得

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_i, \dots, q_n) = 0$$

说明该体系在空间出现的概率密度为零。从这一结论可得出保里不相容原理——两自旋相同的电子不能同占一轨道，以及保里排斥原理——多电子体系中自旋相同的电子尽可能远离，分占不同的轨道。

对于光子、 π 介子以及一些原子核，它们的自旋量子数为整数，这些粒子遵循对称原理：完全波函数中交换任意两个粒子的全部坐标后，其完全波函数是对称的。这就意味着式 (1-54) 中取“+”号的结果。这些粒子称为玻色子，服从玻色 (Bose S N) - 爱因斯坦统计。

量子力学的这些基本假设以及由这些假设引出的推论，已经过大量实验的检验，证明它是完全正确的，实际上它是大量实验结果总结归纳得出的。这些基本原理和方法将作为解决微观体系实际问题的手段。

1.3 量子力学简单体系及其应用

为了理解上述基本假定，掌握量子力学处理问题的方法，了解量子力学的基本概念，首先讨论一些简单体系的处理方法，并用简单模型来近似地解释一些实际问题。

1.3.1 一维势箱中的自由粒子运动

一个具有质量为 m 的粒子，在一个长度为 l 的一维势箱中运动，在箱内粒子的势能为零 (即自由粒子) 由于粒子不可能越出势箱，所以势箱外粒子的势能为无限大，这就是一维势箱中自由粒子的模型，如图 1-5 所示。

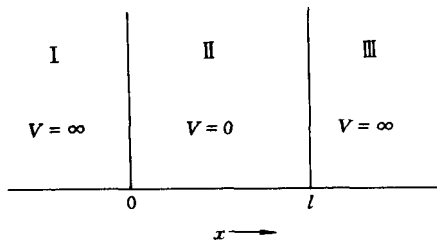


图 1-5 一维势箱中自由粒子的模型

$$V = \begin{cases} 0, & 0 < x < l \\ \infty, & l \leq x \leq 0 \end{cases}$$

由假定 I 可知，要描述这个一维运动的微观粒子的运动状态，可用 $\psi(x)$ 表示。已知该体系的哈密顿函数为 $H = T + V = T = p_x^2 / 2m$ 。这是由于粒子只出现在箱内，而箱内 $V = 0$ 。

根据假定 II , 可以写出哈密顿算符 $H = (-\hbar^2/2m)d^2/dx^2$ 再根据假定 III 的方法建立薛定谔方程: $H\psi(x) = E\psi(x)$, 经整理得:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi + \frac{8\pi^2mE}{h^2}\psi = 0 \quad (1-56)$$

然后再通过解方程求得波函数 $\psi(x)$ 和能量 E , 并进一步分析该粒子的运动行为。方程式 (1-56) 是一个二阶线性齐次的常微分方程, 其实数通解为

$$\psi(x) = c_1 \cos(8\pi^2mE/h^2)^{1/2}x + c_2 \sin(8\pi^2mE/h^2)^{1/2}x \quad (1-57)$$

由于波函数具有连续和单值的性质。因此, 当 $x=0$ 和 l 时, ψ 应为 0。当 $x=0$ 时, $\psi(0) = c_1 \cos(0) + c_2 \sin(0) = 0$ 所以 $c_1 = 0$ 当 $x=l$ 时, $\psi(l) = c_2 \sin(8\pi^2mE/h^2)^{1/2}l = 0$ 其中 c_2 不能再为 0 否则 $\psi(x) = 0$ 所以只有 $\sin(8\pi^2mE/h^2)^{1/2}l = 0$, 可以得到 $(8\pi^2mE/h^2)^{1/2}l = n\pi$ 整理后得

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (1-58)$$

其中 n 为量子数, E_n 下标的含意是指能量由量子数 n 决定。此时波函数为

$$\psi(x) = c_2 \sin(n\pi x/l) \quad (1-59)$$

其中 c_2 值可由归一化条件 $\int |\psi|^2 d\tau = 1$ 求得。由于该粒子只出现在 $0 \sim l$ 之间 所以归一化条件为

$$\int_0^l |\psi|^2 d\tau = c_2^2 \int_0^l \sin^2(n\pi x/l) dx = c_2^2 \cdot l/2 = 1$$

得到

$$c_2 = (2/l)^{1/2}$$

波函数为

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (1-60)$$

上面通过解方程得到箱中粒子运动的一系列可能态, 以及各状态所对应的能量值。下面通过解方程结果的讨论, 来进一步了解量子力学的一些基本概念。

(1) 具有多种运动状态

箱中粒子的运动具有多种运动状态, 它们的波函数和相应的能量分别为

$$\psi_1 = (2/l)^{1/2} \sin(\pi x/l), E_1 = h^2/8ml^2$$

$$\psi_2 = (2/l)^{1/2} \sin(2\pi x/l), E_2 = 4h^2/8ml^2$$

$$\psi_3 = (2/l)^{1/2} \sin(3\pi x/l), E_3 = 9h^2/8ml^2$$

.....

各状态具有不同的概率密度分布情况, 如图 1-6 所示, (a) 为势箱中粒子不同状态的波函数示意图; (b) 为对应各状态粒子的概率分布情况。能量最低的状态称为基态, 然后是第一、二 激发态。

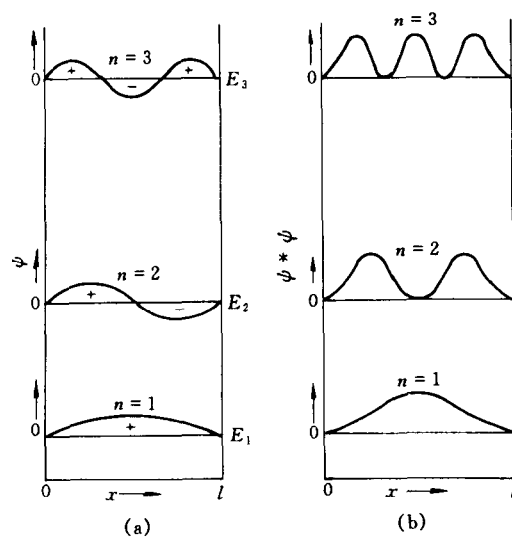


图 1-6 一维势箱中粒子的能级 E_n ,
波函数 ψ 及概率密度 $\psi^*\psi$

(2) 能量量子化

由于式 (1-58) 中量子数 n 取值的整数性, 决定了体系能量的不连续性, 这就是能量的量子化。粒子的势能为零, 动能是非负值的, 所以能量是大于零的。

(3) 存在零点能

箱中粒子能量不为零, 至少为 $h^2/8ml^2$, 这个基态能量称为零点能。这说明即使体系达到绝对零度, 这个能量仍然存在。这是经典力学无法解释的又一个特征, 也是测不准关系的必然结果。

(4) 具有波性

箱中粒子运动没有确定的轨迹, 具有波性, 粒子在箱中各处的概率密度是不均匀的, 不同状态的概率密度分布也是不同的。这就说明粒子的运动具有波的性质。

(5) 存在节点

由于波性的存在, ψ 可以为正值, 可以为负值, 也可以为零, 参见图 1-6 (a)。 $\psi=0$ 的点称为节点, 节点数为 $n-1$, 各状态随着能量的增加, 节点数增加。

通过上述讨论, 得到这五点特性, 是经典物理学所不能解释的现象, 统称为量子效应。量子效应是所有微观粒子受一定势能场束缚时的共同特征。当质量 m 不断增大, 粒子受束缚范围不断增大时, 量子效应也会消失, 体系变为宏观体系。

得到体系的波函数 ψ 后, 由于 ψ 为状态函数, 那么 ψ 所描述的状态便被可以确定。根据假定 III 和 IV 中的讨论, 可以进一步确定各态的各种物理量。

箱中粒子的位置

已知 $x=x$, 而 $x\psi_n \neq c\psi_n$, 因此, x 无本征值, 只能求坐标的平均值

$$\langle x \rangle = \int_0^l \psi_n^* x \psi_n dx = (2/l) \int_0^l x \sin^2(n\pi x/l) dx = l/2$$

说明粒子平均位置在势箱中间。

粒子的动量 p_x

动量算符 $\hat{p}_x = -i\hbar d/dx$ 且 $\hat{p}_x\psi_n \neq c\psi_n$ 因此 ψ_n 不是 $\hat{p}_x$ 的本征函数, $\hat{p}_x$ 无本征值, 只能求其平均值

$$\langle p_x \rangle = \int_0^l \psi_n^* \hat{p}_x \psi_n dx = - (2/l) \int_0^l \sin(n\pi x/l) i\hbar d/dx [\sin(n\pi x/l)] dx = 0$$

说明箱中粒子正、逆向运动相等, 其平均动量为零。

粒子的动量平方 p_x^2

$p_x^2 = -\hbar^2 d^2/dx^2$, 它是具有本征值的算符。

$$\hat{p}_x^2 \psi_n = -\hbar^2 d^2/dx^2 [(2/l) \sin(n\pi x/l)] = (n^2 \hbar^2 / 4l^2) \psi_n$$

所以 $p_x^2 = n^2 \hbar^2 / 4l^2$ 。因为箱中粒子能量为动能

$$E_n = p_x^2 / 2m = n^2 \hbar^2 / 8ml^2$$

这和式 (1-58) 的结果是一致的。

1.3.2 三维势箱中的自由粒子运动

这是一个在边长为 a (x 方向) b (y 方向) 和 c (z 方向) 的方箱中运动的自由粒子。讨论方法与一维势箱讨论类似。体系的哈密顿算符为 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$, 波函数 $\psi = \psi(x, y, z)$, 薛定谔方程为

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi + \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\psi = 0 \quad (1-61)$$

这是一个含 3 个变量的偏微分方程，可以用分离变量法求解。令：

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) \quad (1-62)$$

代入方程后，方程两边同时乘 $1/[\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)]$ 再将含 x 部分移至方程的左边，其它的在右边，可得

$$-\frac{1}{\psi_x(x)}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_x(x) = \frac{1}{\psi_y(y)}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\psi_y(y) + \frac{1}{\psi_z(z)}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\psi_z(z) + \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (1-63)$$

式(1-63)等号两边的变量不同，要使等式成立，必须使等式两边同时等于一个同样的常数，并令这个常数为 $2mE_x/\hbar^2$ ，得到

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi_x(x) + \frac{2mE_x\psi_x(x)}{\hbar^2} = 0 \quad (1-64)$$

$$\frac{1}{\psi_y(y)}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\psi_y(y) + \frac{1}{\psi_z(z)}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\psi_z(z) + \frac{2m(E-E_x)}{\hbar^2} = 0 \quad (1-65)$$

同上方法 将式(1-65)中只含 y 部分移至等号另一边，此时，方程一边与 y 有关，方程另一边只与 z 有关，要使等号成立，必须两边同为一常数，并令这个常数为 $2mE_y/\hbar^2$ 得

$$\frac{d^2}{dy^2}\psi_y(y) + \frac{2mE_y\psi_y(y)}{\hbar^2} = 0 \quad (1-66)$$

$$\frac{d^2}{dz^2}\psi_z(z) + \frac{2m(E-E_x-E_y)\psi_z(z)}{\hbar^2} = 0 \quad (1-67)$$

其中

$$E - E_x - E_y = E_z \quad (1-68)$$

方程式(1-64)、式(1-66)和式(1-67)与一维势箱模型的方程式(1-56)形式一样，解的结果也类似。所得方程的解为

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left[\left(\frac{n_x}{a}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{b}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{c}\right)^2 \right] \quad (1-69)$$

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \quad (1-70)$$

式中 n_x 、 n_y 、 n_z 分别可取值为 1, 2, 3, ..., 都是量子数。

对一个 $a=b=c$ 的正方形势箱来说，其中的自由粒子运动便出现简并态的情况，式(1-69)变为

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1-71)$$

1.3.3 一维简谐振子模型

由一个无质量弹簧连接的两质点，质量分别为 m_1 和 m_2 ，两质点间距为 r 质点 1 距中心的距离为 r_1 质点 2 距质量中心的距离为 r_2 这就构成如图 1-7 所示的一维简谐振子模型。因此存在

$$r_1 + r_2 = r, \quad r_1 m_1 = r_2 m_2$$

由此可得

$$r_1 = [m_2/(m_1 + m_2)]r, \quad r_2 = [m_1/(m_1 + m_2)]r$$

$$dr_1/dt = [m_2/(m_1 + m_2)]dr/dt, \quad dr_2/dt = [m_1/(m_1 + m_2)]dr/dt$$

令 r_e 为两质点间平衡间距， x 为偏离平衡间距的位移，则有 $r = r_e + x$ 。因此，上两式为

$$dr_1/dt = [m_2/(m_1 + m_2)]dx/dt$$

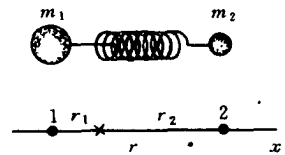


图 1-7 一维谐振子模型

$$dr_2/dt = [m_1/(m_1+m_2)]dx/dt$$

该振子在振动时的动能: T 为两质点动能之和

$$\begin{aligned} T &= T_1 + T_2 = \frac{1}{2}m_1(dr_1/dt)^2 + \frac{1}{2}m_2(dr_2/dt)^2 \\ &= \frac{1}{2}[m_1m_2/(m_1+m_2)](dx/dt)^2 \end{aligned}$$

令

$$\mu = m_1m_2/(m_1+m_2) \quad (1-72)$$

μ 称为折合质量。振动动能为

$$T = \frac{1}{2}\mu(dx/dt)^2 = \frac{1}{2\mu}p_x^2 \quad (1-73)$$

由此可见, 引入折合质量后振子相当于一个质量为 μ 的质点对距离为 r 的一个固定点做振动。这种振动的势能由虎克定律决定

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \quad (1-74)$$

其中 k 为弹簧的力常数, 可以表达为

$$k = 4\pi^2\mu\nu_e^2, \quad \nu_e = \frac{1}{2\pi}\sqrt{k/\mu} \quad (1-75)$$

其中 ν_e 称为基本振动频率。一维简谐振子的经典振动能为

$$E = T + V = p_x^2/2\mu + 2\pi^2\mu\nu_e^2x^2 \quad (1-76)$$

由量子力学假定 I 可得哈密顿算符为

$$H = -(\hbar^2/2\mu)d^2/dx^2 + 2\pi^2\mu\nu_e^2x^2 \quad (1-77)$$

由量子力学假定 I 可知 $\psi_v(x)$ 为振动波函数。由假定 III 可得一维简谐振子的薛定谔方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + 2\pi^2\mu\nu_e^2x^2\right)\psi_v = E_v\psi_v \quad (1-78)$$

方程的解为

$$\psi_v = \left(\frac{4\pi\mu\nu_e}{h}\right)^{1/4} \left(\frac{1}{2^v v!}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{2\pi^2\mu\nu_e x^2}{h}\right) H_v \quad (1-79)$$

其中 H_v 称为厄米特多项式。

$$H_v = (-1)^v \exp(x^2) \frac{d^v}{dx^v} \exp(-x^2) \quad (1-80)$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e, v = 0, 1, 2, \dots \quad (1-81)$$

v 称为振动量子数。由式 (1-81) 可见, 振动能量是量化的。零点能为 $\frac{1}{2}h\nu_e$ 。不同的振动能量有不同的振动状态。用图 1-8 表示一维简谐振子各能量时的 ψ_v 与 r 的关系, 以及概率密度 ψ_v^2 随 r 的变化。

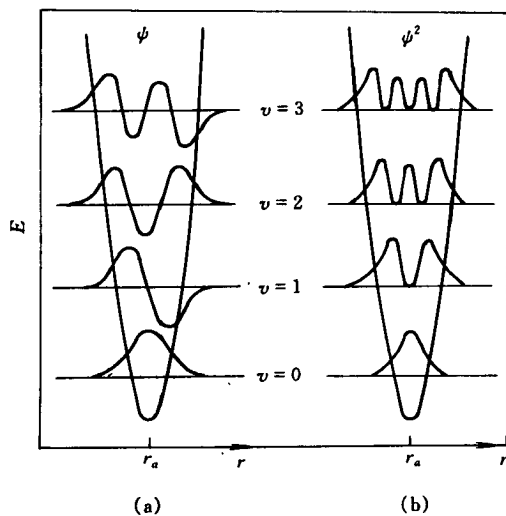


图 1-8 一维简谐振子的 ψ_v-r 图(a)和 ψ_v^2-r 图(b)

由一维简谐振子解的结果, 经过分析可见, 同样存在量子效应, 这是证实量子效应是一切微观体系的共同特征的又一个实例。

1.3.4 简单模型的近似应用

在许多实际的问题中, 讨论物质的结构和性能, 常常可以近似地应用一些量子力学的简

单模型，所得结果完全可以定性地甚至半定量地说明一些问题。

例 1-1 丁二烯分子中 π 电子的离域效应

丁二烯分子中 4 个碳原子上共有 4 个 π 电子，其分子结构式有两种可能，如图 1-9 所示。图 (a) 表示两个电子在第 1、第 2 个碳原子间运动，另两个电子在第 3、第 4 个碳原子之间运动，称为定域分子轨道；图 (b) 表示四个电子同时运动于 4 个碳原子之间，称为离域分子轨道，形成 Π_4^4 离域 π 键。

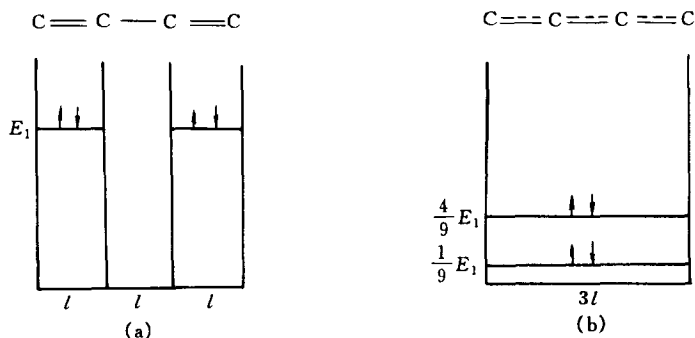


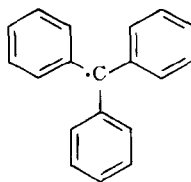
图 1-9 丁二烯分子中 π 电子的能级

设相邻碳原子间距为 l ，体系近似采用一维势箱模型处理，处理中要考虑保里原理，每个轨道可排两个电子，计算如下

$$(a) E_{(a)} = 2 \times 2 \times h^2 / 8ml^2 = 4E_1$$

$$(b) E_{(b)} = 2h^2 / 8m(3l)^2 + 2 \times 2^2 \times h^2 / 8m(3l)^2 = (10/9)E_1$$

由计算可见定域结构 (a) 的四个电子的总能量是离域结构 (b) 的总能量的 3.6 倍。显然，离域结构能量低，更趋于稳定。这一例子可以推广得出一般结论：电子运动范围越大，体系能量越低，分子越稳定，所以一般离域范围越大的分子稳定性也越大。如下分子是游离基分子，但是，由于 Π_{19}^9 大 π 键的生成，使之完全失去了游离基的活性，分子十分稳定。



例 1-2 花菁染料的吸收光谱

花菁染料分子是一价正离子 $R_2N^+-(CH=CH-)_nCH=NR_2$ 分子中共有 $2n+4$ 个 π 电子，生成一维直链大 π 键。基态时，每两个电子占据一个轨道，共占据能量低的 $n+2$ 个轨道。当分子吸收了一定波长的光时，占据电子的能量最高的第 $n+2$ 个轨道上的一个电子跃迁到上一个轨道上，即第 $n+3$ 个轨道上，这一跃迁所吸收的能量为 ΔE ，对应的光频率为 $\nu = \Delta E/h$ ，波长为 $\lambda = c/\nu = hc/\Delta E$ 。

若此时电子能量采用一维势箱中自由粒子的模型，则

$$\lambda = \frac{8ml^2hc}{h^2[(n+3)^2 - (n+2)^2]} = \frac{8ml^2c}{h(2n+5)} \quad (1-82)$$