

高等学校教材

结构与材料

曹 阳 编著

高等教育出版社

内容提要

本书是根据教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的精神,由理科化学教学指导委员会主持、南京大学等 8 所学校参加于“九五”期间研讨而制订的“面向 21 世纪的化学专业课程结构改革方案”的要求而编写的。全书主要分两部分:第一至四章介绍原子、分子、晶体结构理论及结构化学在现代化学中的作用;第五至十二章介绍了包括最新科技成果等各方面的有关材料。每章末附有习题和参考资料,书后有附录。

本书可做化学专业、材料专业本科生和研究生用教材。也可供相关专业和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

结构与材料/曹阳编著. —北京:高等教育出版社,
2003.6

ISBN 7 - 04 - 011974 - 9

.结... .曹... . 结构化学 - 高等学校 -
教材 工程材料 - 高等学校 - 教材 . 0641 TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 014561 号

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 100011
总 机 010 - 62028899

购书热线 010 - 64054588
免费咨询 800 - 810 - 0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
印 刷

开 本 787 × 1092 1/16
印 张 30
字 数 730 000
插 页 1

版 次 年 月第 版
印 次 年 月第 次印刷
定 价 31.40 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

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》。行为人将承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。社会各界人士如发现上述侵权行为,希望及时举报,本社将奖励举报有功人员。

现公布举报电话及通讯地址:

电 话:(010)84043279 13801081108

传 真:(010)64033424

E - mail: dd@hep .com .cn

地 址:北京市东城区沙滩后街 55 号

邮 编:100009

责任编辑	应丽贞
责任绘图	尹 莉
封面设计	刘晓翔
版式设计	史新薇
责任校对	朱惠芳
责任印制	

前 言

本书是根据教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的精神,由 8 所大学具有丰富教学经验的教授于 1996 年和 1997 年中先后 4 次开会研究讨论而制订的“面向 21 世纪的化学专业课程结构改革方案”中所列出的《结构与材料》这门课的要求而编写的教材。1999 年秋初稿完成后,作者曾在南京大学和南京理工大学等校的化学化工学院先后为化学系和材料系的本科生、硕士生和博士生讲授过三次。从教学中发现学生对学习本课程有很大兴趣,且积极性很高。(对本科生讲授时可删去目录中打星号部分的内容。)

材料是人类一切生产和生活水平提高的物质基础,而化学则是一门研究物质的性质、组成、结构、变化和应用的科学,作为一个现代高等学校化学系本科毕业生怎么能对人类社会进步所依赖的最重要的物质——各种新型材料茫然不知呢?为此我们认为,现代化学工作者必须掌握以现代化学理论为基础的对国民经济建设和国防建设起着重要作用的新型材料的知识。例如新型金属材料、新型半导体材料、高温超导材料、制作新型存储器的铁电材料、固体激光材料、有机非线性光学材料、光纤材料、一次写入光盘材料、可擦重写磁光光盘材料、静电复印中的有机光导电材料、制作不沾水的玻璃和不沾污的建筑材料、各种精细陶瓷材料、新型永磁材料、磁记录材料、航天航空用的复合材料、纯化水的高分子功能膜、制作芯片的光刻胶材料、各种新型的感光材料、纳米材料等。

本书的内容大致可以分为两大部分,前面部分包括原子结构、分子结构和晶体结构 3 章,在这部分的叙述中尽量减少了一些与化学原理可能有重复的内容,例如旧量子论、简单分子轨道理论等,同时在这部分还增加了一些在过去教材中很少出现的但又比较重要的内容,例如过渡元素原子电子结构的复杂性;运用轨道和重叠集居数的大小,从分子轨道能级图来判别键的相对强弱;杂化轨道的新进展等。本书第四章的内容既是对前面三章在现代化学中的作用加以介绍,又是为学生学习下面的章节和将来更好地掌握材料科学作准备,因此这一章具有承上启下的作用。为此在第四章中还简明扼要地介绍了从头计算和 DFT 理论,以及最新的一些量子化学和材料学科的计算程序。

从第五章开始到第十二章讨论了几乎包括最新科技成就各方面的材料。一般都是从该材料在生产技术上所起的作用及其原理、目前的生产和应用情况等几个方面进行介绍。凡是与化学有关的问题就着重阐述。从中可以充分体现出结构化学和化学反应的知识在材料科学及其应用中的重要性。也可以领会到只有在学好结构化学的基础上才能掌握材料科学。

由于现代科学的飞速发展,材料科学的内容日新月异。但是本书的篇幅有限,因此对某些方面的材料(例如生物医学材料、智能材料、梯度功能材料、超强吸水高分子材料等)就没有能够介绍。作者认为学生在具备了结构化学和一些重要的材料知识以后,如果一旦需要对上述那些未涉及的材料进行自学时当能迎刃而解。

前 言

本书的完成,首先要感谢南京大学化学化工学院忻新泉、姚天扬和王志林三位教授,在改革方案的确定、课程内容的安排、教学活动的实践以及教材初稿的付印等方面所给予的指导和帮助。感谢高等教育出版社的朱仁、岳延陆和应丽贞同志对本书的出版给予的督促和帮助。还要感谢南京理工大学化学化工学院院长陆路德教授对本书的教学实践的支持和帮助。在本书的写作和完稿过程中,我始终得到了许多同仁和学生们在图表的制作、资料的收集和稿件的打印等方面的帮助,特别要感谢丁建刚、张振江、周为群、谢超、施卫平、朱仁康、陈良莹以及我的妻子赵琼懿同志,事实上他们都是本书的作者。

由于材料科学的涉及面非常广泛,内容极为丰富,加上本人才疏学浅,书中难免有错误之处,恳请读者多加指正。

作者于苏州

2002/ 10/ 15

目 录

第一章 原子结构	1	§ 2.2 双原子分子的电子结构	61
§ 1.1 量子力学的基本假定	1	2.2.1 H_2^+ 的 Schrödinger 方程及其解	61
1.1.1 量子力学中应用到的一些基本概念 ...	1	2.2.2 变分法对 H_2^+ 的处理	64
1.1.2 量子力学的基本假定	5	2.2.3 双原子分子的分子轨道	68
§ 1.2 量子力学在简单体系中的应用	8	2.2.4 σ 键、 π 键和 δ 键	71
1.2.1 一维空间中的自由粒子	8	2.2.5 异核双原子分子的电子结构	73
1.2.2 在一维势箱中运动的粒子	9	§ 2.3 多原子分子的电子结构	77
1.2.3 在三维势箱中运动的粒子	11	2.3.1 H_2O 的分子轨道	77
* 1.2.4 一维谐振子(one - dimensional harmonic oscillator)	13	2.3.2 CO_2 的分子轨道	78
§ 1.3 单电子原子和离子	16	2.3.3 NH_3 的分子轨道	78
1.3.1 单电子原子的基态	17	2.3.4 CH_4 的分子轨道	79
1.3.2 单电子原子的一般解	20	2.3.5 简单有机分子的分子轨道	81
1.3.3 氢原子光谱和原子的光谱选律	28	* 2.3.6 含氧酸离子的分子轨道	83
§ 1.4 多电子原子	29	§ 2.4 价键理论	87
1.4.1 电子的自旋	29	2.4.1 Heitler - London 对 H_2 的处理	87
1.4.2 Pauli 原理	30	2.4.2 价键理论(Heitler - London 理论的 推广)	89
1.4.3 Slater 行列式	31	§ 2.5 共轭分子的电子结构	94
1.4.4 中心力场近似法(central field approximation)	32	2.5.1 Hückel 分子轨道(Hückel MO)法	94
* 1.4.5 Hartree - Fock 自洽场法(self - consistent field method)	36	2.5.2 电荷密度、偶极矩、键级、自由价和 分子图	98
1.4.6 电子组态和原子光谱项	38	* 2.5.3 群论在 Hückel 分子轨道求算中的 应用	101
1.4.7 原子核外电子排布	41	参考文献	105
参考文献	45	习题	106
习题	45	第三章 晶体结构	108
第二章 分子结构	48	§ 3.1 点阵与晶体	108
§ 2.1 分子的对称性和群论	48	3.1.1 晶体结构的周期性和点阵	108
2.1.1 对称元素和对称操作	48	3.1.2 点阵点、直线点阵和平面点阵的 指标	110
2.1.2 群论	50	3.1.3 晶胞和晶系	111
2.1.3 分子的点群	51	§ 3.2 晶体结构的对称性	113
2.1.4 分子点群的判别	56	3.2.1 晶体的对称元素和对称操作	113
2.1.5 群的表示	57	3.2.2 螺旋轴与滑移面	114
* 2.1.6 对称性和群论在化学中的应用	59		

目 录

3.2.3 晶体的 32 个点群	115	5.3.1 总论	151
* 3.2.4 230 个空间点群	115	5.3.2 钢铁材料	161
§ 3.3 晶体的缺陷	117	5.3.3 有色金属材料	163
3.3.1 晶体的点缺陷	117	5.3.4 几种特殊的金属材料	165
3.3.2 晶体的线缺陷——位错	119	§ 5.4 半导体	174
* 3.3.3 晶体的面缺陷	120	5.4.1 本征半导体 (intrinsic semiconductor)	174
3.3.4 晶体的缺陷对晶体物理性质和化学性质的影响和作用	120	5.4.2 非本征半导体 (杂质半导体, extrinsic semiconductor)	176
§ 3.4 各种结晶材料的对称性分布	123	5.4.3 半导体与化学结构的关系	180
参考文献	123	* 5.4.4 Fermi 能级和载流子的统计分布	183
习题	124	5.4.5 p - n 结	188
第四章 结构化学在现代化学中的作用	125	5.4.6 半导体材料的进展和应用	192
§ 4.1 结构化学对现代化学发展所起的重要作用	125	参考文献	199
4.1.1 蛋白质的结构测定和分子设计	125	习题	200
4.1.2 结构化学在研究新型材料发展中的作用	126	第六章 超导材料	201
4.1.3 晶体学的发展加速了现代化学前进的步伐	128	§ 6.1 超导体的基本性质	201
4.1.4 固相化学反应	129	6.1.1 零电阻现象	201
§ 4.2 量子化学计算在现代化学中的应用 ...	131	6.1.2 临界磁场和 Matthias 规律	201
4.2.1 量子化学中的从头计算 (ab initio) 方法	131	6.1.3 Meissner 效应	203
4.2.2 半经验的量子化学计算方法	134	6.1.4 热力学性质	204
4.2.3 量子化学计算在化学研究中的作用	135	6.1.5 超导体的同位素效应	206
* § 4.3 结构化学的计算机软件包在现代化学中的应用	138	* 6.1.6 正常电子隧道效应和超导隧道效应	207
4.3.1 分子科学软件包 Cerius ² 在现代化学中的应用	138	§ 6.2 超导体的应用	209
4.3.2 材料模拟 (Materials Studio) 软件	140	6.2.1 超导磁体	209
参考文献	142	6.2.2 超导输电线	211
习题	142	* 6.2.3 超导隧道效应的应用	211
第五章 金属材料 and 半导体材料	143	§ 6.3 超导材料	212
§ 5.1 材料科学与材料的分类	143	§ 6.4 有机超导体	213
§ 5.2 金属、绝缘体和半导体	144	§ 6.5 高温超导材料	215
5.2.1 影响固体电导率的因素	144	6.5.1 超导材料的探索 and 高温超导材料的发现	215
5.2.2 固体理论发展过程中的重要里程碑	145	6.5.2 高温超导体的晶体结构	216
§ 5.3 金属材料	151	* 6.5.3 高温超导体的一些结晶化学特征 ...	218
		6.5.4 高温超导体的制备	221
		6.5.5 高温超导体研究的进展	223
		参考文献	224
		习题	225
		第七章 压电材料、热释电材料 and 铁电材料	226

目 录

§ 7.1 张量基础知识	226	§ 8.2 非线性光学晶体材料	270
7.1.1 张量的概念	226	8.2.1 非线性光学发展简史和非线性光学 材料概况	270
7.1.2 三阶张量和四阶张量	228	8.2.2 非线性光学晶体的理论基础	272
7.1.3 张量的变换	228	* 8.2.3 晶体的相位匹配	276
* § 7.2 晶体的对称性对其物理性质的影响 ...	232	8.2.4 二阶和三阶非线性极化系数的实验 测定	278
7.2.1 表示晶体物理性质的张量的独立 分量的减少	232	8.2.5 有机非线性光学晶体材料的进展 ...	280
7.2.2 晶体存在对称中心对物理性质的 影响	232	§ 8.3 光纤材料	282
§ 7.3 晶体物理性质间的相互关系	233	8.3.1 光纤发展概况和基本特性	282
7.3.1 主效应	234	8.3.2 光纤的应用	283
7.3.2 各效应之间的相互联系	235	8.3.3 光纤材料的制备	285
§ 7.4 晶体的介电性质	236	§ 8.4 光存储材料	289
7.4.1 晶体的电极化	236	8.4.1 发展概况	289
7.4.2 晶体的介质极化率和介电常数	237	8.4.2 只读存储光盘材料	290
§ 7.5 压电性晶体材料	237	8.4.3 一次写入光盘材料	291
7.5.1 产生压电性的原因	239	8.4.4 可擦重写磁光光盘材料	291
7.5.2 压电系数	239	8.4.5 可擦重写相变光盘材料	291
7.5.3 压电单晶体	241	* 8.4.6 可擦光盘中有有机光化学材料的应用	292
7.5.4 压电陶瓷、压电聚合物和压电复合 材料	243	§ 8.5 具有特殊功能的光催化剂——TiO ₂ ...	293
7.5.5 压电材料的应用	244	8.5.1 绪论	293
§ 7.6 热释电效应和热释电材料	245	8.5.2 TiO ₂ 在光照射下的抗菌效应	293
7.6.1 热释电效应	245	8.5.3 能自洁(self - cleaning)的建筑材料	294
7.6.2 晶体按介电性质的分类	245	8.5.4 具有自洁和抗雾作用的玻璃	295
7.6.3 热释电材料及其应用	246	8.5.5 用光催化可净化空气——去臭效应	296
§ 7.7 铁电晶体和铁电材料	248	8.5.6 水的处理和纯化	297
7.7.1 电滞回线	248	8.5.7 TiO ₂ 在光照射下可使水分解	297
7.7.2 Curie 温度(铁电相变温度)	249	§ 8.6 有机光电导材料(organic photoconductive material)	298
* 7.7.3 铁电晶体的应用	250	8.6.1 光电导材料的特征和 OPC 材料的 优点	298
参考文献	256	8.6.2 静电复印的基本过程	299
习题	256	8.6.3 光电导材料的发展简史和有机光 电导材料的兴起	299
第八章 光学材料	258	* 8.6.4 电荷产生材料	300
§ 8.1 常用光学材料	258	* 8.6.5 电荷传输材料	303
8.1.1 晶体中的双折射现象	258	参考文献	304
* 8.1.2 折射率面及其性质	259	习题	305
8.1.3 晶体折射率的色散	261	第九章 磁性材料	306
8.1.4 折射率与分子结构的关系	261		
8.1.5 常用的光学晶体材料	262		
8.1.6 窗口材料	263		
8.1.7 固体激光器的材料和激光器的应用	264		

目 录

§ 9.1 物质的磁性	306	10.5.1 硬度和键强之间的关系	356
9.1.1 物质的宏观磁性	306	10.5.2 人造金刚石的合成	357
9.1.2 磁性物质的温度效应	308	§ 10.6 复合材料概述	358
§ 9.2 物质磁性的来源	309	10.6.1 复合材料的分类	359
9.2.1 分子磁矩及其计算	309	10.6.2 纤维增强体在复合材料中的增强 作用	360
9.2.2 晶体磁性的来源	312	* 10.6.3 几种重要的高性能增强体	363
§ 9.3 磁性材料及其应用	316	§ 10.7 聚合物基复合材料	367
9.3.1 铁氧体磁性材料	316	10.7.1 热固性聚合物基复合材料	367
9.3.2 磁记录材料和磁性存储材料	319	10.7.2 热塑性聚合物基复合材料	368
* 9.3.3 磁光材料	322	§ 10.8 金属基复合材料	369
* § 9.4 磁性功能材料的进展	324	10.8.1 颗粒增强铝基复合材料	369
9.4.1 高记录密度和高容量磁记录材料 ...	324	10.8.2 晶须增强铝基复合材料	370
9.4.2 巨 Hall 效应磁性材料	324	* 10.8.3 纤维增强钛合金及其金属间化合物 基复合材料	370
9.4.3 巨磁光旋转效应材料	324	§ 10.9 无机非金属复合材料	371
9.4.4 低磁场庞磁电阻材料	325	10.9.1 陶瓷基复合材料	371
* § 9.5 金属有机(高分子)磁性材料	325	10.9.2 碳基复合材料	371
9.5.1 理论基础	325	* § 10.10 功能复合材料的进展和复合材料的 应用前景	372
9.5.2 几种金属有机(高分子)铁磁性材料	326	10.10.1 功能复合材料的进展	372
参考文献	328	10.10.2 复合材料的应用前景	373
习题	329	参考文献	373
第十章 精细陶瓷材料和复合材料	330	习题	374
§ 10.1 陶瓷材料的进展——从传统陶瓷到精 细陶瓷	330	第十一章 功能高分子材料	376
§ 10.2 精细陶瓷的特点和功能陶瓷的应用	331	§ 11.1 概述	376
10.2.1 精细陶瓷在原料、成分、制备工艺和 用途方面的特点	331	§ 11.2 高分子功能膜材料	376
10.2.2 精细陶瓷在结构上的特点	331	11.2.1 膜科学的发展简史	376
10.2.3 精细陶瓷在性能上的特点	331	11.2.2 高分子功能膜的结构和分类	378
10.2.4 功能陶瓷的分类和应用	331	11.2.3 高分子膜材料及其改性	379
§ 10.3 重要的功能陶瓷	333	11.2.4 微孔过滤	380
10.3.1 导电陶瓷和半导体陶瓷	333	11.2.5 反渗透(超细滤膜)	383
10.3.2 光电陶瓷	342	11.2.6 超过滤	385
10.3.3 电介质陶瓷	346	* 11.2.7 气体分离膜	387
§ 10.4 高温结构陶瓷	352	11.2.8 膜分离方法的应用	391
10.4.1 氧化铍陶瓷	352	11.2.9 Langmuir - Blodgett(LB)膜	392
10.4.2 透明氧化铝陶瓷	352	§ 11.3 光敏高分子材料	393
* 10.4.3 其他透明陶瓷及其应用	353	11.3.1 与日常生活关系密切的光敏高分子 材料	393
* 10.4.4 氮化硅陶瓷	354	11.3.2 光敏高分子材料的分类	393
* 10.4.5 Sialon 陶瓷材料	355	11.3.3 光固化涂料	394
§ 10.5 超硬材料——人造金刚石	356	11.3.4 高分子感光材料	397

目 录

11.3.5 微电子技术中光敏高分子的应用—— 光刻与光刻胶	402	§ 12.5 纳米微粒的制备	438
* 11.3.6 光致变色高分子材料	406	12.5.1 气相法制备纳米微粒	438
§ 11.4 高分子液晶	410	12.5.2 液相法制备纳米微粒	440
11.4.1 概述	410	§ 12.6 纳米材料的应用	442
11.4.2 液晶的分类	410	12.6.1 磁性材料	442
11.4.3 高分子液晶的分子结构	411	12.6.2 超微粒传感器	442
11.4.4 高分子液晶的应用	414	12.6.3 纳米微粒在生物和医学上的应用	443
§ 11.5 导电高分子材料	416	12.6.4 纳米微粒在催化方面的应用	444
11.5.1 概述	416	12.6.5 光学方面的应用	444
11.5.2 聚合物载流子的迁移率	417	§ 12.7 富勒烯	445
11.5.3 聚合物的掺杂	419	12.7.1 概论	445
11.5.4 量子化学理论在导电高分子中的 应用	420	12.7.2 C ₆₀ 的制备和结构	447
11.5.5 高分子导电聚合物的应用	423	12.7.3 C ₆₀ 的化学性质	449
参考文献	424	12.7.4 C ₆₀ 的高分子化合物	451
习题	425	* 12.7.5 两类重要的 C ₆₀ 化合物	452
第十二章 纳米材料	426	* 12.7.6 富勒烯的应用前景	452
§ 12.1 绪论	426	§ 12.8 纳米碳管	453
§ 12.2 纳米材料的基本特性	427	12.8.1 纳米碳管的发现及其应用前景	453
12.2.1 纳米材料的结构与形貌	427	* 12.8.2 纳米碳管的制备	454
12.2.2 纳米微粒的特性	428	参考文献	454
* § 12.3 纳米材料的物理特性	431	习题	455
12.3.1 热学性能	431	附录	456
12.3.2 磁学性能	432	附录 1 常用的物理常数	456
12.3.3 光学性能	433	附录 2 国际单位制(SI)	456
12.3.4 纳米微粒的其他性质	434	附录 3 常用的换算因数	457
§ 12.4 纳米微粒的化学性质	435	附录 4 SI 词头	457
12.4.1 纳米微粒的吸附	435	附录 5 化学中重要的点群的特征标表	458
12.4.2 纳米微粒的分散与团聚(凝聚)	436	附录 6 230 个空间群的记号	464

第一章

原子结构

从 19 世纪末到 20 世纪初,人们通过许多实验证实原子是由带负电荷的电子和带正电荷的体积极小的原子核(半径为 $10^{-13} \sim 10^{-12}$ cm)所构成,而原子核则由 Z 个带正电荷的质子(其电荷与电子相反但大小相同,其质量则为电子的 1 836 倍)与中子(1932 年发现)所组成。在核外的电子数也是 Z (Z 为该原子的原子序数)。在原子中,带电荷的质点之间是根据库仑定律相互作用的,而核子(包括质子和中子)间的相互作用则是一种强的短程作用力(通常在化学中不讨论这种作用力)。由于发生一般的化学反应时原子核不发生变化,且原子核的质量比电子大很多,所以其运动速度也慢了很多。因此原子和分子的化学性质都是由它们的电子结构,即电子的运动和能量所决定。

自从 20 世纪发现原子是由电子和原子核构成以来,许多科学家都企图用经典力学或旧量子论来解释原子结构,但是他们都遇到了问题。例如 Rutherford 在 1911 年提出的天体模型,1913 年的基于氢原子光谱的 Bohr 理论,以及 1916 年量子化条件等。由于这些理论都不能解释许多实验事实而逐渐遭到淘汰。我们现在已经知道,其原因就是过去人们对微粒的认识只限于它的粒子性的一面,而忽略了它的波动性的一面。1923 年 de Broglie 提出了电子的运动具有波动性的概念,他的卓越思想在 1927 年由 Davisson 和 Germer 的电子衍射实验所证实。就在 de Broglie 提出电子具有波动性后不久,Schrödinger 在 1926 年建立了量子力学的基本方程——Schrödinger 方程。

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。电子和其他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。

§ 1.1 量子力学的基本假定

1.1.1 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,例如自旋以及全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 $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots; x_n, y_n, z_n$ 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 $i = 1, 2, \dots, n$ (Ψ 可以是复函数, 它将包含有 -1)。上述波函数的绝对值的平方, 即

$$|\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)|^2 dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \dots dx_n \quad (1-1)$$

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, 式 (1-1) 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; 其他粒子情况也是如此。显然各种可能组态的概率总和将为

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

式 (1-2) 最早是由 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, 因此式 (1-2) 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 3 个条件的波函数称为品优波函数 (well behaved function)。

3. 算符(operators)

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 $(x^2 + a)^{\frac{1}{2}}$ 。表 1-1 列出了一些算符作用在函数 $x^2 + a$ 的结果。

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	$(\quad)^2$	$x^4 + 2ax^2 + a^2$
对 x 求导数	$\frac{d}{dx}$	$2x$
对 x 求积分	$\int (\quad) dx$	$x^3/3 + ax + c$
加上 x	$x +$	$x^2 + x + a$

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

$$\frac{d}{dx}[u(x)] = \frac{du}{dx}$$

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 $\hat{\alpha}$ 和 $\hat{\beta}$ 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:

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

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

如果算符作用在任何两个函数上的和相等于是各单独作用的和,则此算符称为线性算符,即

$$\hat{\alpha}(f + g) = \hat{\alpha} f + \hat{\alpha} g$$

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 $\hat{\alpha}$ 和 $\hat{\beta}$ 作用在函数 $f(x)$ 上, 即

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

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

$$\hat{\beta} f(x) = f'(x)$$

然后再将 $\hat{\alpha}$ 作用在 $f'(x)$ 上得到另一个新的函数 $f''(x)$, 即

$$\hat{\alpha} f'(x) = f''(x)$$

如果是同样的算符作用在 $f(x)$ 上, 则可写成幂数的形式, 即

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

在算符中有一类在量子力学中经常要涉及的算符, 即自轭算符, 也可称为厄米 (Hermitian) 算符。若 u_1 和 u_2 都是变量 $x_1, \dots, x_n$ 的函数, 则算符 $\hat{A}$ 若满足下列条件就称为自轭算符:

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	$\hat{p}_x = -i \frac{\partial}{\partial x}; \hat{p}_y = -i \frac{\partial}{\partial y}; \hat{p}_z = -i \frac{\partial}{\partial z}$
动能	$T = (p^2 / 2m)$ $= [(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / (2m)]$	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta^2$
角动量	$L_x = yp_z - zp_y$ $L_y = zp_x - xp_z$ $L_z = xp_y - yp_x$	$\hat{L}_x = -i \hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$ $\hat{L}_y = -i \hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$ $\hat{L}_z = -i \hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
总角动量	$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$	$L^2 = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2$

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

在式(1-8)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。

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

$$\psi = A \exp[i2\pi(x/\lambda - \nu t)] \quad (1-9)$$

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

$$\psi = A \exp[(i2\pi/h)(xp_x - Et)] \quad (1-10)$$

将式(1-10)微分得

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = A \exp \frac{i2\pi}{h}(xp_x - Et) \frac{d}{dx} \frac{i2\pi}{h}(xp_x - Et) = \frac{i2\pi}{h} p_x \psi \quad (1-11)$$

$$\hat{p}_x \psi = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (1-12)$$

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_1^* \left(-\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \right) u_2 dx = \left(-\frac{i\hbar}{2\pi} \right) \int_{-\infty}^{\infty} u_1^* \frac{\partial u_2}{\partial x} dx = \left(-\frac{i\hbar}{2\pi} \right) \left[u_1^* u_2 \right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} u_2 \frac{\partial u_1^*}{\partial x} dx$$

上式是用分部积分法得到的。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

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_1^* \left(-\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \right) u_2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{i\hbar}{2\pi} \right) \frac{\partial u_1^*}{\partial x} u_2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} u_2 \left(-\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \right) u_1^* dx \quad (1-13)$$

式(1-13)的结果符合式(1-8)自轭算符的定义,因此 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 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

$$L_z = xp_y - yp_x$$

将式(1-12)代入即得

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (1-14)$$

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:

$$E = T + V \quad (1-15)$$

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 Hamilton 算符:

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

当然 Hamilton 算符也是线性和自轭的算符。如果体系具有若干个粒子, 则

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_i^2}{m_i} + V \quad (1-18)$$

其中 m_i 是第 i 个粒子的质量, Δ_i^2 是包含着第 i 个粒子坐标的 Laplace 算符。

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

若以某算符 $\hat{A}$ 作用在一个函数 $f(x)$ 上后得到如下关系:

$$\hat{A} f(x) = a f(x) \quad (1-19)$$

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。

1.1.2 量子力学的基本假定

1. 假定

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, 根据式(1-2), 如果

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

则可以在 Ψ 上乘以适当的常数 N 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

若 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 是某一微观体系的状态函数(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(态的叠加原理)。

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

对于一个微观体系的每个可观测的力学量都对应着一个线性自轭算符,从这些算符可以计算力学量的平均值。

(1) Schrödinger 方程

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

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

这与我们所熟悉的 Schrödinger 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。如果我们将式(1 - 10)对 t 求微分,则得

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

由于
因此

$$\hat{H} \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (1 - 23)$$

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

此即与时间有关的 Schrödinger 方程。事实上式(1 - 24)和式(1 - 21)是密切相关的。如果我们设式(1 - 24)的解为

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

将式(1 - 25)代入式(1 - 24)即得式(1 - 21),因此式(1 - 21)是式(1 - 24)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式(1 - 21),人们常称它为第一 Schrödinger 方程。

(2) 力学量的平均值

如果力学量所对应的算符是 $\hat{A}$,则依据式(1 - 19)有

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

将上式两边乘以 ψ^* 再对两边加以积分即

$$\begin{aligned} \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau &= a \int \psi^* \psi d\tau \\ a &= \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau \end{aligned}$$

通常在波函数已经归一化的情况下,力学量平均值表示为