

课件、参考资料都放在百度云盘中：

<https://pan.baidu.com/s/1i7iqoTZ>

↑
数字壹

评分标准： 期末考试成绩占80%， 作业占20%

联系方式： caijun@ecust.edu.cn

推荐几本参考书：

1. Atkins, Atkins' Physical Chemistry, 8th edition, Oxford University Press
2. 徐光宪、王祥云编，物质结构，第2版，科学出版社
3. 范康年主编，物理化学，第2版，高等教育出版社
4. 孙宏伟编著，结构化学，高等教育出版社；孙宏伟教学资源：<http://struchem.nankai.edu.cn/jghx.htm>

比较严谨的量子力学教材以及量子化学教材可以参考：

5. 张永德，量子力学，第2版，科学出版社
6. Levine, Quantum Chemistry, 5th edition, Prentice Hall
7. 徐光宪、黎乐民，量子化学，第2版，科学出版社

结构化学

结构化学是物理化学学科的一个分支，它的**理论基础是量子力学**，使用量子力学基本原理去研究分子以及分子中原子核和电子的运动规律，探索物质的微观结构，从理论上阐明化学键、分子热运动和分子间相互作用的本质，从而能够定量预测物质的各种特性。

第一章 量子力学基础知识

引言

物理学对世界的认识：还原和演生

物质世界包罗万象，层次繁多：小至基本粒子，大至宇宙，而一切自然现象都源于物质之间的相互作用，这些相互作用又可以归结为四种基本作用力：万有引力，电磁作用力，弱作用力，强作用力。

第一性原理：相互作用+运动方程——→预言未来

还原：将一切归结为最基本的组成部分和决定它们行为的最基本规律。**第一性原理是普适的**，原则上能够描述所有体系。比如：牛顿力学、量子力学。

还原的观点在物理化学中体现为用量子力学原理进行研究（**本课程**），通常使用量子化学软件包计算，但受限于软硬件条件，系统粒子数 N 不能很大。

例：如果用量子力学去研究 N 个粒子构成的体系，其实质相当于求解薛定谔方程得到波函数 ψ ：

$$\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \psi(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial t} = - \sum_{i=1}^N \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 \psi(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$\mathbf{r}_i = x_i \mathbf{i} + y_i \mathbf{j} + z_i \mathbf{k}; \quad \nabla_i = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y_i} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z_i}; \quad i = 1, \dots, N$$

$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$: 描述粒子间相互作用的势能函数

当体系含有大量粒子时，目前计算手段无法求解运动方程，但是这样的体系会呈现特殊规律，比如宏观体系具有温度这样的性质，又比如生命有一定的演化规律，这些规律至少目前还无法从量子力学原理演绎得到。

演生：量变引起质变，客观世界是分层次的，每个层次都有自己的基本规律，以客观现实为依据，找出每个层次的基本规律。比如：热力学和统计力学、生物学、社会学。

演生的观点在物理化学中体现为采用热力学统计力学方法以及宏观化学动力学方法研究。

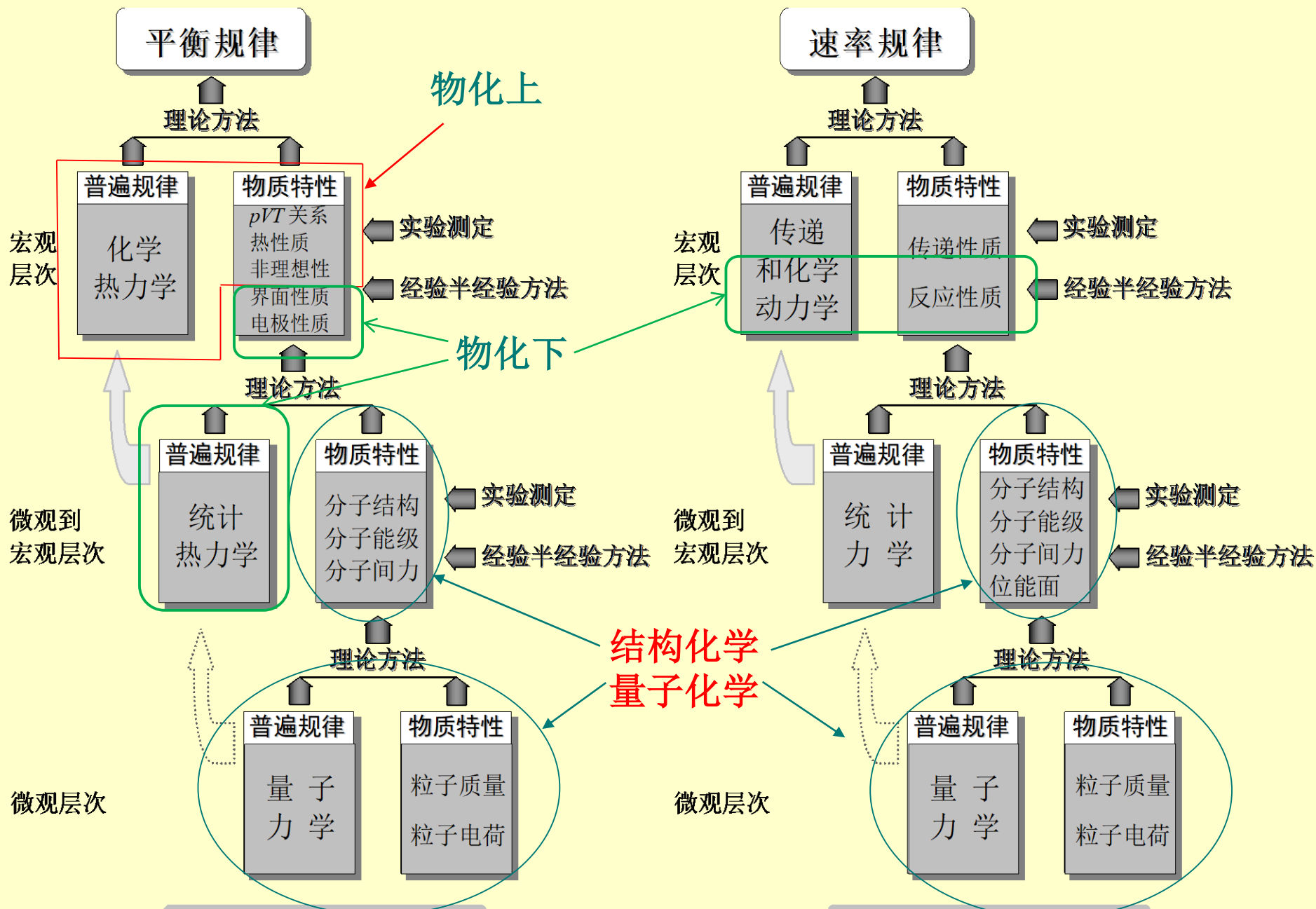


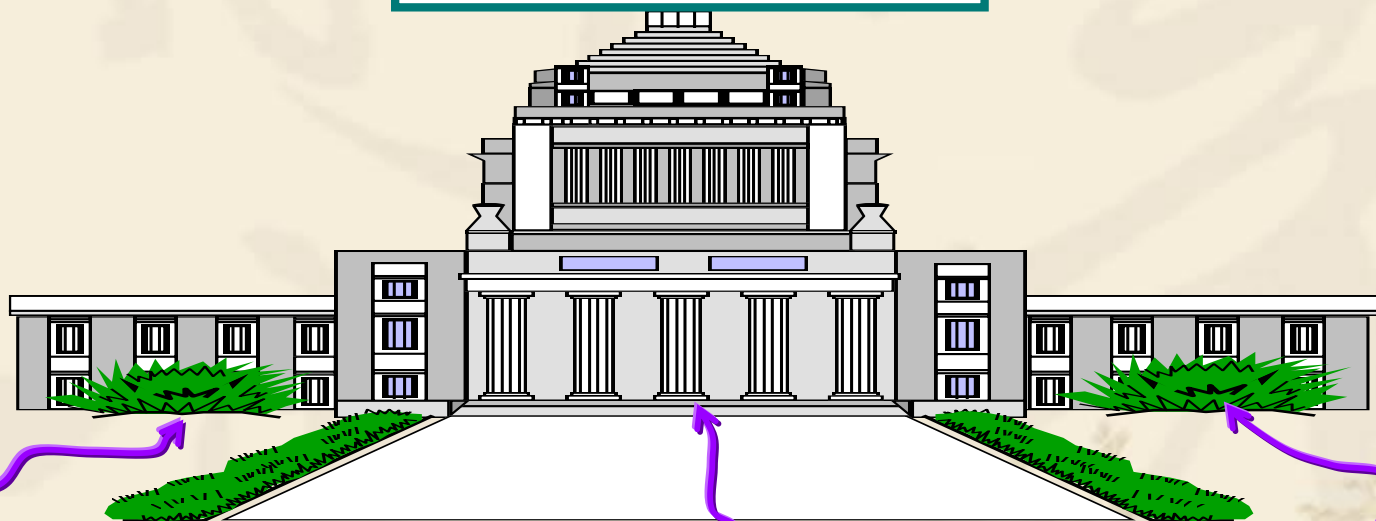
图 0-1 研究平衡规律的框架

图 0-2 研究速率规律的框架

量子力学的诞生：

19世纪末的物理学

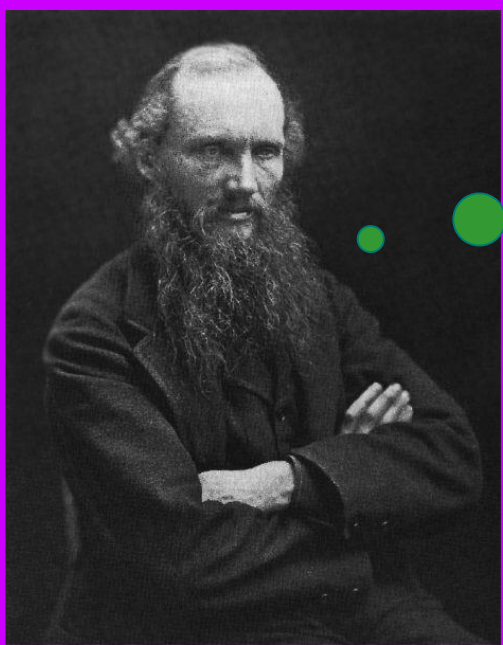
经典物理学



Maxwell
电磁理论

Newton力学

Gibbs-Boltzmann
统计力学



开尔文

物理学的大厦已经完成，今后物理学家的任务只是把实验做得更精确些。



自然界的一切现象是否全部可以凭借经典物理学来理解

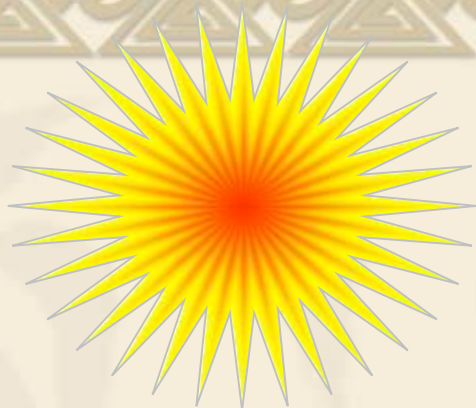
《十九世纪热和光的动力理论上空的乌云》

开尔文为什么要说物理学的大厦已经完成了呢？

任何物质总可以分解为许多个组成单元，如果每个组成单元之间的相互作用已知，那么任何物体的运动规律都可以用牛顿第二定律计算得到：

$$\left\{ \begin{array}{l} m_1 \frac{d^2 \mathbf{r}_1}{dt^2} = -\nabla_1 \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \\ \vdots \\ m_N \frac{d^2 \mathbf{r}_N}{dt^2} = -\nabla_N \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \end{array} \right. \quad \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \text{ 是分子间相互作用}$$

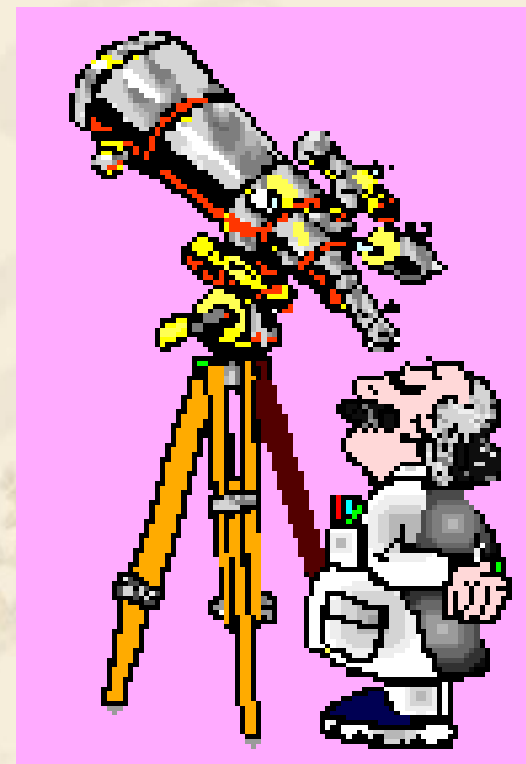
所以当时有人认为物理学的任务就是找出合适的手段求解上述方程。



十九世纪末，物理学实验中发现的现象基本都可以用经典物理学理论解释，但是.....



经典物理学无法解释的代表性实验有黑体辐射、光电效应和氢原子的线状光谱等



十九世纪末物理学遇到的挑战

物理学上空的两朵乌云：

- 1 **以太**：经典波的传播需要介质，比如声音在空气中传播；光也是波，它的假想的传播介质称为以太。寻找以太的实验导致了相对论的诞生。相对论并不能否定以太的存在，但是用相对论解释实验现象比以太理论更简单，爱因斯坦说我们不需要以太。
- 2 **黑体辐射**：按照经典物理学理论计算得到的黑体辐射的部分性质与实验结果不吻合，这导致了量子力学的诞生。

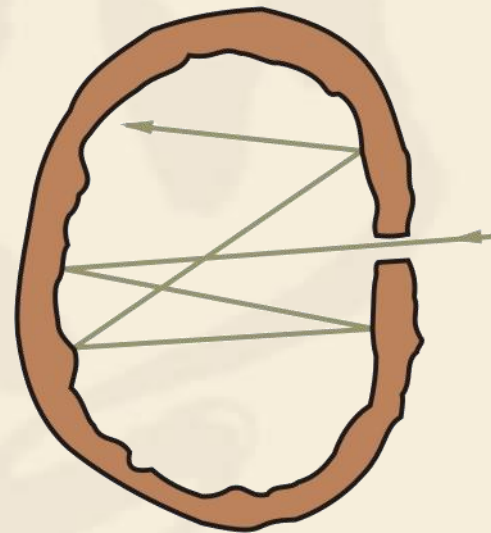
1.1 微观粒子的运动特征

1.1.1 黑体辐射和能量量子化

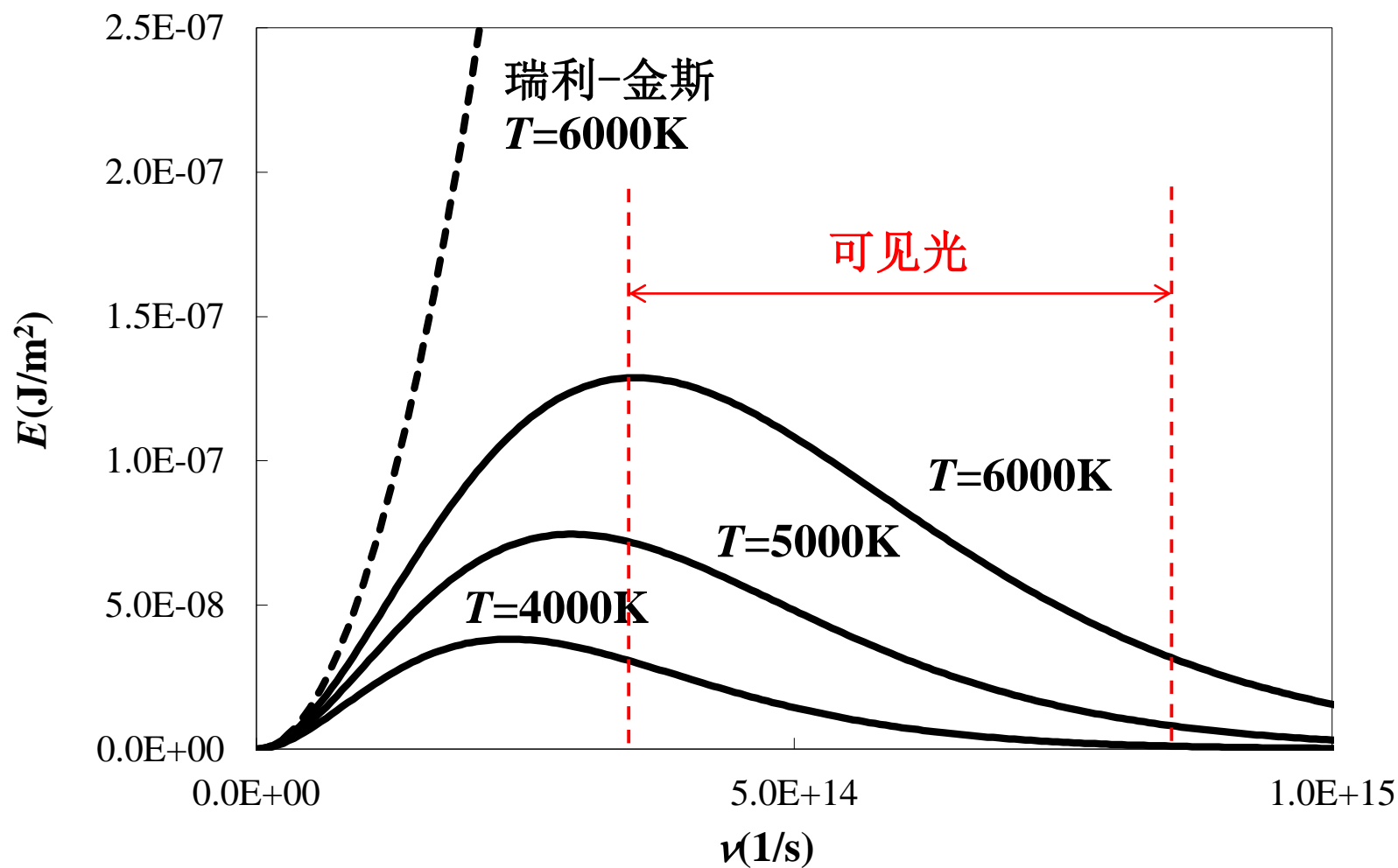
辐射 就是电磁波。只要温度不为0K，宏观物体总在产生辐射并吸收外来辐射。比如人体就在不停地向外发射红外线（夜视镜的工作原理），同时，空间中存在的电磁波照射在人体上也会被皮肤吸收或反射。

黑体 指一种理想的辐射体，它能完全吸收照射其上的任何波长的辐射，相应的其发射辐射的能力也比任何物质要大。

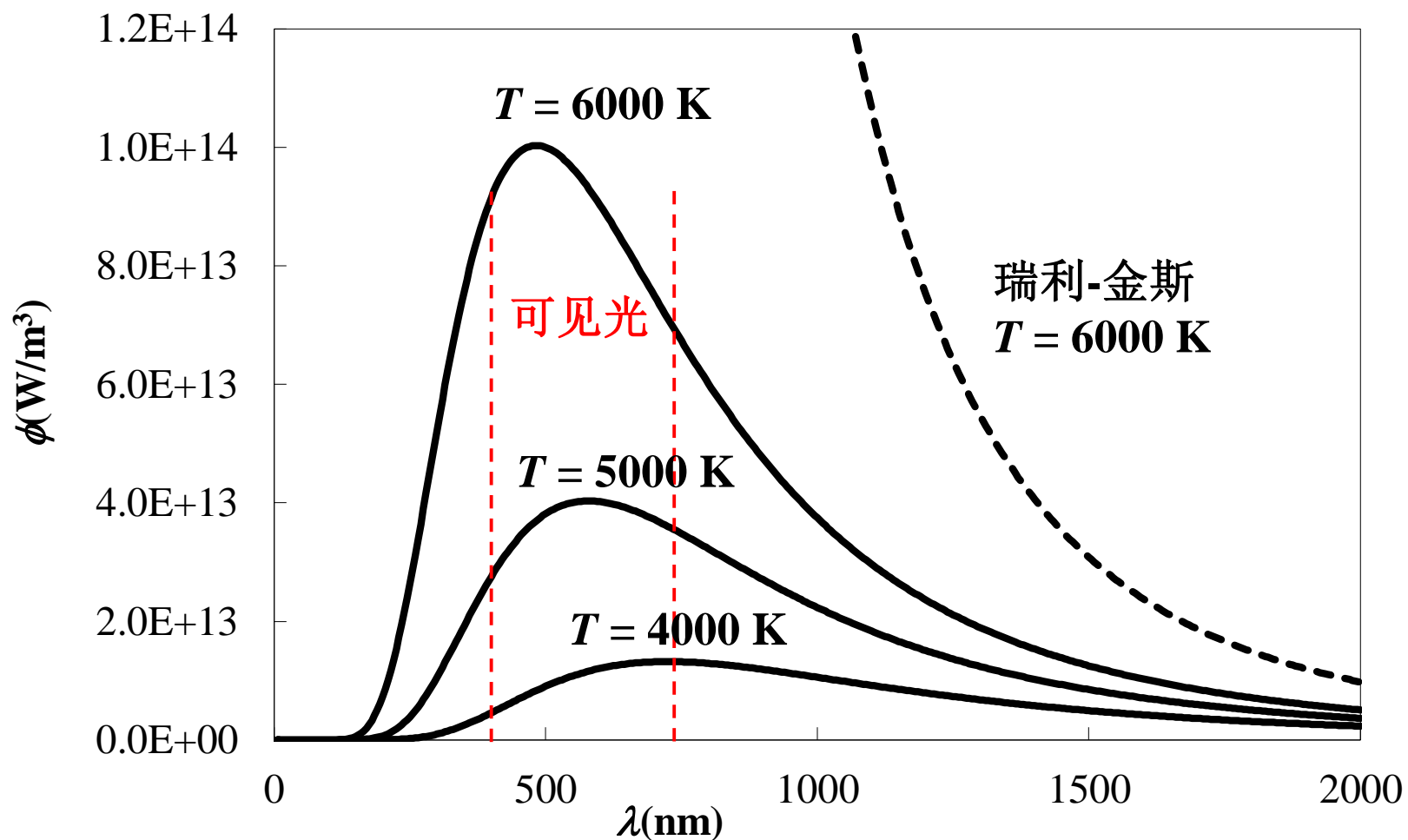
近似黑体 具有一个小孔的空腔，可近似地看作黑体。照射在小孔上的辐射进入空腔后，很少有机会被反射出来，这就相当于吸收了所有照射在小孔上的辐射，近似为黑体。



黑体辐射 黑体在吸收辐射后将能量以辐射形式再发射。当黑体与外界达到热平衡时，其发射的辐射的性质只由温度决定，而与构成黑体的材料无关，这时的辐射称为黑体辐射。黑体辐射的特征由其频谱体现，见下图。



单位黑体表面辐射功率谱 $E(\nu)$



单位黑体表面辐射功率谱 $\phi(\lambda)$

黑体辐射基本规律

正确的，由热力学和电动力学严格推导得到的定律：

斯蒂芬-玻耳兹曼定律： 单位黑体表面辐射功率与黑体温度的四次方成正比

$$E = \int_0^{\infty} \phi(\lambda) d\lambda = \int_0^{\infty} E(\nu) d\nu = \sigma T^4; \quad \sigma = 5.67 \times 10^{-8} (\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4})$$

维恩位移定律： 使 $\phi(\lambda)$ 取最大值的波长 λ_{max} 与黑体温度成反比

$$\lambda_{\text{max}} = C / T; \quad C = 0.00288 (\text{m} \cdot \text{K})$$

在Planck建立量子概念前，比例常数 σ 和 C 只能通过实验测定，现在这些常数可以由Planck常数、Boltzmann常数以及光速计算得到。

空腔中的电磁场可看作是由无穷多个简谐振子构成的**宏观体系**，由经典电动力学和统计力学的严格推导得到正确的单位黑体表面辐射功率谱：

$$E(\nu) = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \bar{\varepsilon}(\nu), \quad \text{总功率 } E = \int_0^\infty E(\nu) d\nu$$

其中 $\bar{\varepsilon}(\nu)$ 是频率为 ν 的振子的平均能量。

若按**经典物理学理论计算** $\bar{\varepsilon}(\nu)$ ，可以推得振子的平均能量 $\bar{\varepsilon}(\nu) = kT$ ，得到错误的**瑞利-金斯公式**：

$$E(\nu) = \frac{2\pi kT\nu^2}{c^2}, \quad \text{总功率 } E = \int_0^\infty E(\nu) d\nu = +\infty$$

当波长趋于零，即频率趋于无穷时，功率谱趋于无穷大，导致总功率是无穷大，称为**紫外灾难**。

普朗克的革命性假设：在黑体辐射中，具有某个确定频率 ν 的简谐振子的能量不可以是任意的，只能取 $h\nu$ 的整数倍，即 $\varepsilon_n(\nu) = nh\nu; n = 0, 1, 2, \dots$ ，其中 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ 称为普朗克常数。



Planck

各简谐振子是独立定域子，可由子配分函数计算振子平均能量：

$$q(\nu) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

$$\bar{\varepsilon}(\nu) = kT^2 \frac{\partial \ln q}{\partial T} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$$E(\nu) = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \bar{\varepsilon}(\nu) = \frac{2\pi}{c^2} \cdot \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

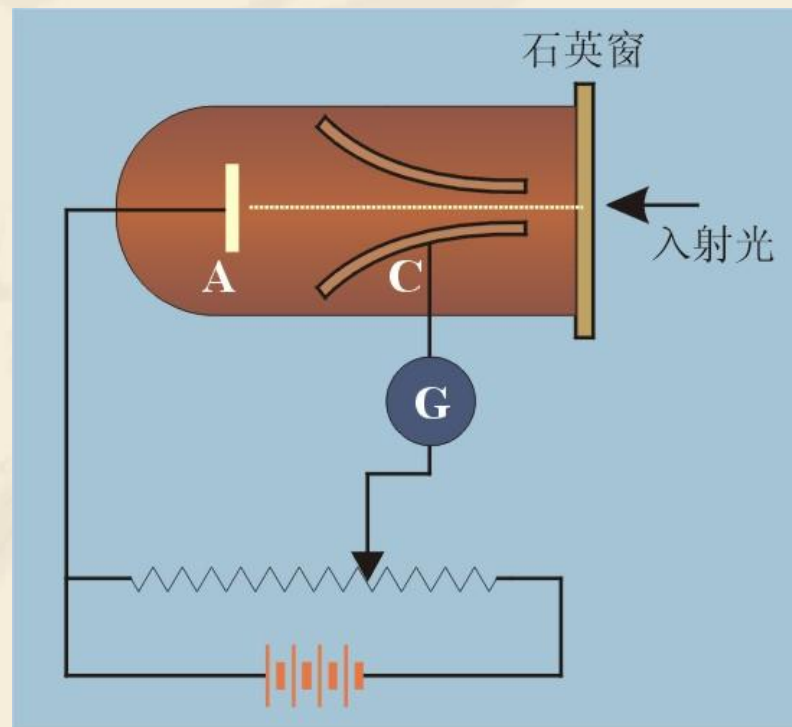
1.1.2 光电效应和光子学说

经典理论认为：波的能量由振幅决定，而与频率无关，波的能量可以连续变化，这样的理论无法解释下述实验现象：

(1) 只有当照射光的频率超过某个最小频率 ν_0 (又称临阈频率) 时，金属才能发射光电子，不同金属的 ν_0 不同，大多数金属的 ν_0 位于紫外区。

(2) 随着光强的增加，发射的电子数目增加，但不影响光电子的动能。

(3) 增加光的频率，光电子的动能也随之增加。





Einstein

爱因斯坦光子学说

光是一束光子流，每一种频率的光的能量都有一个最小单位，称为光的量子或光子，光子也有质量，光强与单位体积光子数有关，光子的能量与动量由下面公式计算：

$$E = h\nu = mc^2 \quad \text{光子的静质量为零}$$

$$p = mc = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

光的新特性：粒子性

上面公式必须记住，会用

光的量子论对光电效应的解释

(1) 只有当照射光的频率超过某个最小频率 ν_0 (又称临阈频率) 时, 金属才能发射光电子, 不同金属的 ν_0 不同, 大多数金属的 ν_0 位于紫外区。

一个电子只能吸收一个光子, 只有当光子的能量大于电子的束缚能时, 金属才能发射电子, 最小频率的光子具有的能量相当于电子的束缚能。

(2) 随着光强的增加, 发射的电子数目增加, 但不影响光电子的动能。

光强增大表示光子数增多, 但每个光子能量不变, 因此每个电子吸收的光子能量不变。

(3) 增加光的频率, 光电子的动能也随之增加。

光频增大表示光子能量增大, 每个电子吸收的能量增大。

波粒二象性

光既具有粒子性，又具有波动性；在一些条件下表现出粒子性（光电效应），在另一些条件下又表现出波动性（衍射、干涉）。这一特征称为波粒二象性。

1.1.3 实物微粒的波粒二象性

德布罗意物质波假设

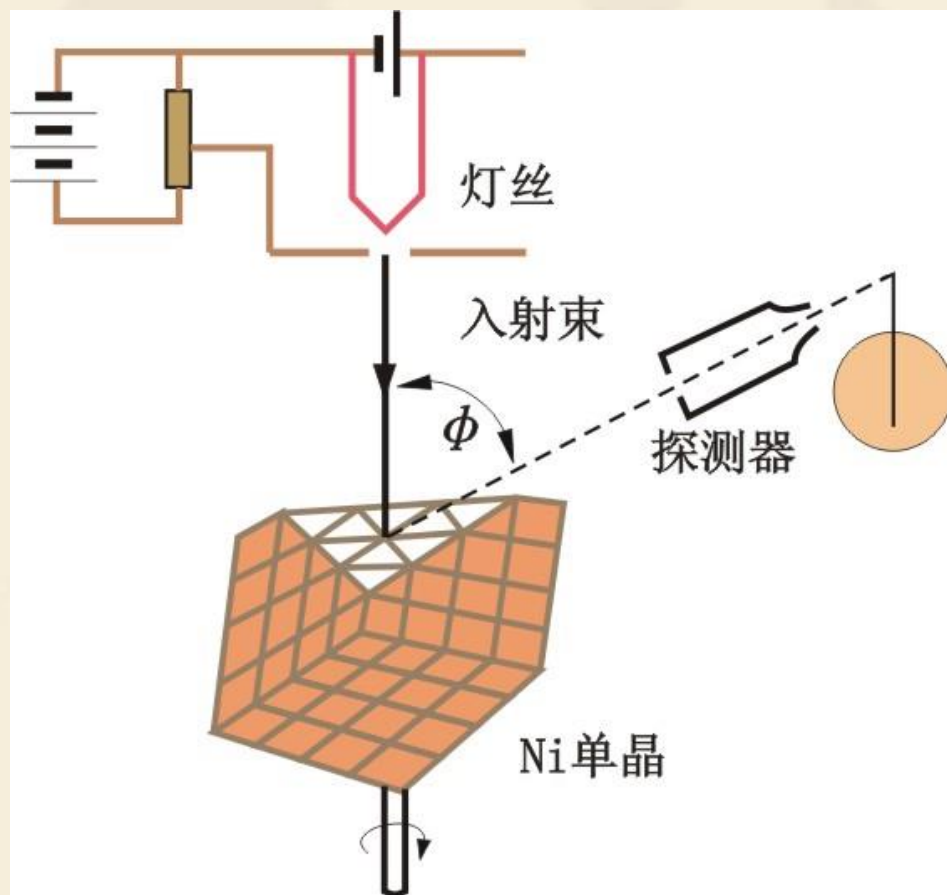
所有微观粒子，都不仅具有粒子性，而且具有波动性，即：

波粒二象性

$$E = h\nu (= mv^2 / 2)$$

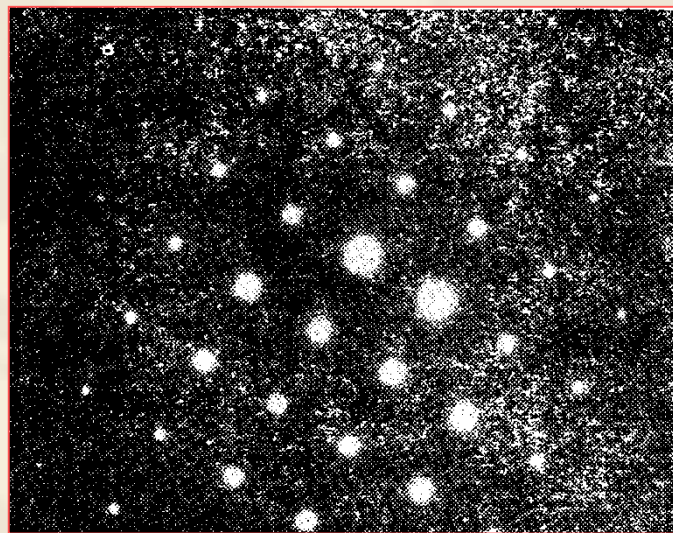
$$p = h / \lambda (= mv)$$

上述公式必须记住，并记住与光子说的差别



电子在Ni单晶表面上衍射示意

戴维逊单晶电子衍射实验



电子在单晶金上的衍射

试验结果与X射线衍射试验类似，对Dovissn和Germer单晶电子衍射实验，计算出衍射电子的波长 λ ，和德布罗意关系式计算结果非常吻合，说明电子也具有波动性。

经典观念：光是波，电子是粒子

新的实验：有时候，光象粒子，电子象波

经典的波：能量传递的一种方式，会产生衍射和干涉等现象，必须依赖传播媒介传递，比如声音在空气中传播。

经典的粒子：具有确定的动量和位置。粒子的其它力学性质都可以表示为动量和位置的函数。

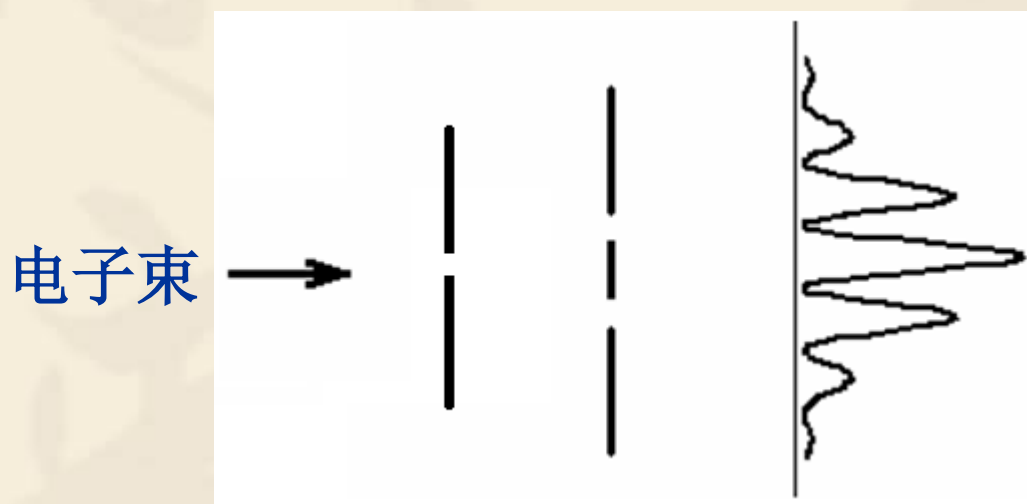
经典波是大量经典粒子（媒介）作特殊运动时的体现。

微观粒子既不是经典波也不是经典粒子！波粒二象性本身只是当我们用经典的概念类比量子现象时得到的图像。

了解一下：电子的双缝干涉实验

电子的波动性

将一束电子射向两个紧靠的狭缝，在缝后放上一个屏幕，这时会在屏幕上出现干涉条纹，表明电子具有某种波动性。



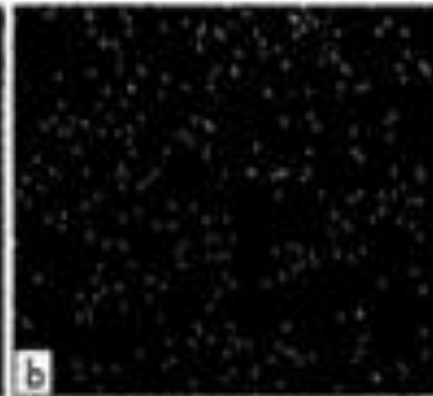
双缝全开

让电子一个一个发射，而且前后两个电子的时间间隔足够长，每个电子都是独立的，但是仍旧出现干涉花纹，说明单个电子也有波动性。

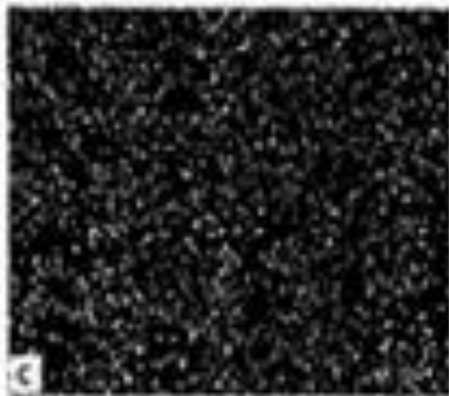
8个电子



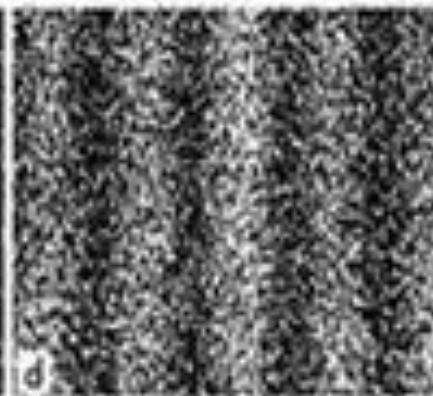
270个电子



2000个电子



60000个电子



来自

<http://www.wanfangdata.com.cn>

例：某电子被1000伏电场加速，问电子的波长为多少？可以用什么物质来观察其波动性？

解：电场所做功转化为电子动能

$$\frac{mv^2}{2} = eU = 1.602 \times 10^{-19} \times 1000 = 1.602 \times 10^{-16} (\text{J})$$

$$v = 1.875 \times 10^7 (\text{m/s}) \quad p = mv = 1.708 \times 10^{-23}$$

$$\lambda = h / p = 3.88 \times 10^{-11} (\text{m})$$

电子的波长类似于晶体中一个晶格的尺寸，可以用晶体来观察由其波动性产生的衍射效应。

实物粒子

$$\begin{array}{ccc}
 \lambda & \xrightarrow{p = \frac{h}{\lambda}} & p = mv \\
 \lambda = \frac{u}{\nu} & & E = \frac{p^2}{2m} \\
 & & \neq p\nu \\
 \nu & \xrightarrow{E = h\nu} & E
 \end{array}$$

光子

$$\begin{array}{ccc}
 \lambda & \xrightarrow{p = \frac{h}{\lambda}} & p = mc \\
 \lambda = \frac{c}{\nu} & & E = pc \\
 & & \neq \frac{p^2}{2m} \\
 \nu & \xrightarrow{E = h\nu} & E
 \end{array}$$

$$\nu = 2u \quad u = \lambda \nu = \lambda \frac{E}{h} = \frac{p^2 / 2m}{p} = \frac{p}{2m} = \frac{mv}{2m} = \frac{v}{2}$$

其中 u 是相速度，不是粒子的运动速度！
 v 才是实物粒子运动速度， ν 是频率。

1.1.4 不确定度关系

宏观世界与微观世界的区别

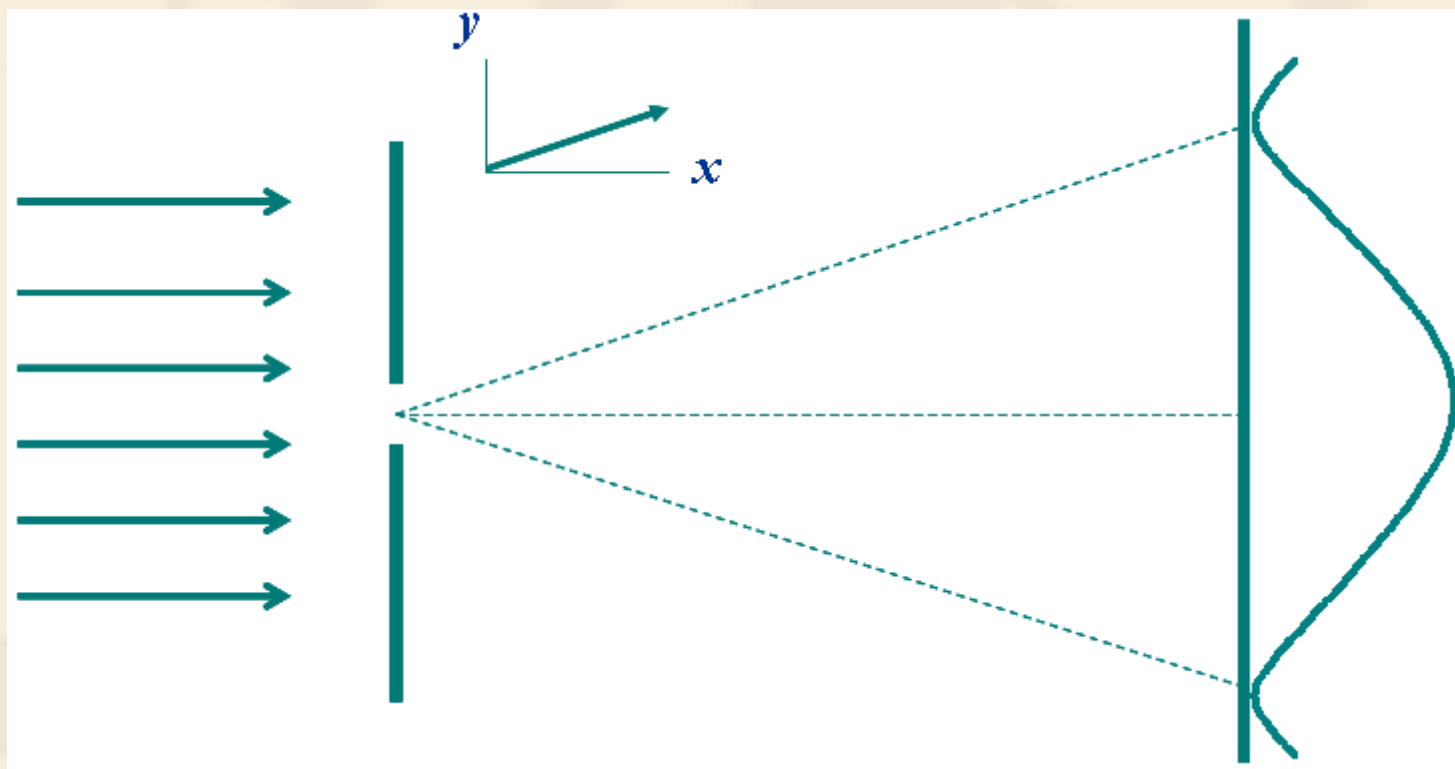
在宏观世界中，可以用经典力学方法描述物质运动，物质状态由所有组成物质的粒子的位置和动量决定，通过准确测量粒子位置和动量可以了解物质的运动状态，从而确定所有力学性质。

在微观世界中，物质具有波粒二象性，经典力学方法不适用，运动状态用波函数描述，这种描述方式决定了粒子不可能同时具有确定的位置和确定的动量，我们不可能象经典力学那样完全确定物质的所有力学性质。

正因为宏观物体的动量和坐标可以同时具有确定值，所以宏观物体具有运动轨迹，也因此，即使完全相同的两个宏观物体，也可以通过跟踪两者的运动轨迹来区分它们。

微观物体的动量和坐标不能同时确定，所以微观物体没有运动轨迹，处于相同环境中的两个同种微观粒子没有办法加以区分。

波粒二象性导致不能同时准确测定粒子的位置和动量。



y 方向位置不限，可为任意值， y 方向动量为确定值—— $p_y = 0$

狭缝限制了 y 方向位置， y 方向动量不再是确定值

1927年由海森堡提出的测不准关系

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta p_y \Delta y \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta p_z \Delta z \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Δx 表示 x 轴方向位置的不确定度，余类推。同方向上的动量和位置的不确定度乘起来不能等于零，即它们不能同时被准确测定。

了解一下：严格描述不确定度的量——方差

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = (\Delta x)^2; \quad \sigma_{px}^2 = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2 = (\Delta p_x)^2$$

例：在原子中，质量为 $9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$ ，以 10^6m/s 运动的电子，其速度测量的相对不确定度如果是10%，那么动量测量的不确定度为：

$$\Delta p_x = 10\% p_x = 0.1 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 10^6 = 9.1 \times 10^{-26}$$

由测不准关系，位置不确定度为：

$$\Delta x \geq h/(4\pi\Delta p_x) = 5.8 \times 10^{-10} \text{m}$$

相对于原子的大小来说，这个“误差”太大了。

如果是一个重0.1微克的尘埃，速度不确定度如果是 0.01m/s ，那么位置不确定度的下限为 $5.3 \times 10^{-23} \text{m}$ ，相对于尘埃的大小和我们的测量手段来说，这个源于量子世界的不确定性没有实际意义。