

浅谈结构化学中量子力学公设的讲解

王丹*

兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000

摘要: 结构化学以量子力学为基础, 从微观领域揭示物质结构与性质之间关系。本文剖析了作为结构化学基础的量子力学公设教学过程中遇到的难题, 结合教学经验, 就量子力学公设的讲解进行探讨, 提出一种激发学生学习动力, 提高教学效果的方法。

关键词: 结构化学; 量子力学公设; 教学法

中图分类号: G64; O6

Brief Discussion about the Teaching of Quantum Mechanics Postulate in Structural Chemistry

Dan Wang *

Physical Science and Technology College, Lanzhou University, Lanzhou 730000, P. R. China.

Abstract: Based on quantum mechanics, structural chemistry reveals the relationship between the structure and the properties of the materials from the microscopic field. This paper analyzes the difficulty in the teaching of quantum mechanics postulates in structural chemistry and puts forward a method to stimulate the students' learning motivation and improve the teaching effect.

Key Words: Structural chemistry; Quantum mechanics postulate; Teaching methodology

结构化学是高等教育中化学和材料科学专业课程体系中一门重要的基础理论课, 该课程以量子力学为理论基础, 从微观水平阐明原子、分子和晶体的结构、性质及应用, 从而揭示微观物质结构与性质之间关系, 其原理和方法广泛应用于能源、材料、医药等领域^[1]。通过结构化学课程的学习, 学生可以从微观角度深刻理解化学键和化学反应的本质, 对于指导化学合成、理解材料化学性能具有重要意义。但该课程也是化学、材料科学专业课程体系中理论性较强, 学生学习起来感觉费劲、枯燥, 老师教授感觉吃力的一门基础课, 尤其是量子力学基础部分, 多数老师都会面临同样一个问题: “学生不理解、更不会应用量子力学的基本原理解决一些实际问题。” 追究其根本问题是因为化学和材料科学专业的学生仅学习基础物理, 而量子力学本身是一门非常抽象、深奥的课程, 但量子力学又恰恰是结构化学的基础部分, 那么, 如何让学生理解量子力学基础, 并提高学习的积极性呢?

1 教学的核心目标

在回答上面这个问题之前, 首先我们需要明确教学目标是什么? 在量子力学基础部分学生需要

收稿: 2019-09-18; 录用: 2020-01-08; 网络发表: 2020-02-05

*通讯作者, Email: wangdan@lzu.edu.cn

基金资助: 兰州大学 2019 年示范课程建设

掌握哪些知识点?毋庸置疑,量子力学的五大公设是重中之重,利用量子力学基础处理简单问题也是必须掌握的内容。下面就以上问题粗略的谈谈该如何展开教学。

2 量子力学与经典物理学的区别

使学生清楚地认识到量子力学与经典物理学的区别是非常重要的。大体说来,粒子(物体)都具有波粒二象性,波长可以用 $\lambda = h/p$ 求出,当粒子与物质相互作用时,如果粒子的波长与物质的尺寸在同一个量级,粒子将会表现出明显的衍射、折射等波的特性,此时,由粒子组成的微观体系的性质应该用量子力学描述,否则采用经典物理学描述。

3 量子力学公设的讲解

3.1 兴趣的激发

量子力学公设讲解中,激发学生兴趣,弱化对量子力学的心里恐惧是非常重要的。学生之所以恐惧量子力学,主要是因为其抽象、难以想象。在教学过程中,把微观问题具体化可以很好的激发学生的兴趣,如假设一个场景:“人骨折后,去医院拍片查看伤情,如果医院没有 X 射线辐射的防护措施,陪同人员应该离仪器多远才是一个安全距离呢?”这是一个常见的生活场景(在教学过程中要强调人体暴露于辐射中是非常危险的,这个例子仅仅是一个假想),学生很有兴趣与老师互动讨论这个问题。X 射线辐射来源于高能电子轰击金属后形成的加速带电粒子辐射出的电磁波,属于量子力学范畴是很容易被学生理解接受的。再提一些学生感兴趣话题,如:如何计算安全距离?首先需要知道辐射的状态,它可以用体系的状态函数 $\psi(q,t)$ 来表示,状态函数也被称为波函数, $\psi(q,t)$ 可以简写成 ψ , 对于任何一个微观体系,求解时都需要先求出体系的波函数 ψ 。如果医院没有 X 射线辐射的防护措施,人站在不同的位置受到的辐射伤害不同,意味着在不同的位置辐射出现的概率不一样,这是波函数的单值性。离拍片的仪器越近,人受到的辐射伤害越大,离仪器越远伤害越小,伤害的变化连续,为波函数的连续性。如果人离拍片的仪器足够远,几乎不会出现辐射损伤,意味着辐射不是无穷大,而是一个有限值,为波函数的平方可积性。微观体系的波函数均具有以上三个特点,即单值性、连续性、平方可积性,也称为波函数的品优性。

如果想估算医院内没有 X 射线辐射防护措施时人员的安全距离,需要计算体系的概率密度 $\psi^*\psi$ 与位置之间的关系,以及人体暴露在辐射中的时间,从而计算出人体所接受的辐射剂量,当剂量较小时,对人体的伤害是很小的。这里强调的是概率密度 $\psi^*\psi$, 假设 ψ 为定态波函数,概率密度 $\psi^*\psi$ 是一个与空间坐标 q 相关的量。对于波函数 ψ , 重要的是相对的概率分布,即波函数的比值,如在空间任意两点 q_1 和 q_2 处,粒子的相对概率分布为 $\psi(q_1) : \psi(q_2)$, 如果波函数乘以一个常数 C , 波函数 $\psi(q)$ 变成 $C\psi(q)$, 对于 $C\psi(q)$, 空间任意两点 q_1 和 q_2 处的概率比值为 $C\psi(q_1) : C\psi(q_2) = \psi(q_1) : \psi(q_2)$, $C\psi(q)$ 与 $\psi(q)$ 描述的相对概率完全相同,这也意味着 $\psi(q)$ 和 $C\psi(q)$ 描述的是同一个概率波。根据概率波的这个特点可以对波函数进行归一化,如: Φ 是未归一化但平方可积的波函数,我们可以采用下面的方法将它改造成归一化的波函数 ψ :

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = A, \quad \text{令 } \psi = \frac{1}{\sqrt{A}} \Phi$$

$$\int \psi^* \psi d\tau = \int \frac{1}{\sqrt{A}} \Phi^* \frac{1}{\sqrt{A}} \Phi d\tau = \frac{1}{A} \int \Phi^* \Phi d\tau = \frac{1}{A} \times A = 1$$

3.2 通过提问引导思考

量子力学公设 2: 微观体系的每个可测物理量都对应着一个线性厄米算符。

量子力学公设 3: 若 $\hat{A}\psi = a\psi$, 则 a 是 $\hat{A}$ 的本征值, ψ 是 $\hat{A}$ 的具有本征值 a 的本征函数, $\hat{A}\psi = a\psi$ 是本征方程。

以上是公设 2 和 3 的主要内容, 课堂讲解多数会趋于枯燥陈述, 为了提高教学效果, 可以采用提问的方法, 如: “在经典物理学中, 如何求物体的动能?”

这是学生比较熟悉的问题, 在经典物理中, 通过对距离(r)求时间(t)的偏导可得沿某一方向的速度(v)见公式(1), 再利用公式(2)求动能。

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} \quad (1)$$

$$T = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2)$$

再问: “如果是已知微观系统的波函数 ψ , 如何求系统的动能?”

微观系统中, 一些可测物理量的计算需要借助一种新的数学工具——算符。如果要计算动能, 需先制造一个动能算符($\hat{T}$), 再借用平均值公式, 可得微观体系的动能的平均值 $\langle T \rangle$, 见公式(3)。

$$\langle T \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{T} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3)$$

由公式(3)可提出以下系列问题:

问题 1: 动能算符 $\hat{T}$ 的具体表达式是什么? 通过该问引出量子力学中算符的构造方法。对于有经典对应的力学量所相应的算符的构造, “造”算符首先要把物理量的经典力学表达式用坐标 q 和动量 p_q 表达, q 可以代表笛卡尔坐标、球极坐标或其他坐标, 坐标 q 和动量 p_q 具有特定的算符表达式: $\hat{q} = q, \hat{p}_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$ 。

$$\text{动能的经典力学表达式为: } T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

“造”动能算符 $\hat{T}$ 需要把其经典力学表达式中动量 p 换成算符形式, 注意: 平方在算符中为二阶偏导:

$$\hat{T} = \frac{(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q})^2}{2m} = \frac{1}{2m} \frac{\hbar^2}{i^2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2}$$

问题 2: 公式(3)是否可以简化? 能, 如果波函数归一化, 即满足 $\int \psi^* \psi d\tau = 1$, 动能表达式可以简化为 $\langle T \rangle = \int \psi^* \hat{T} \psi d\tau$ 。

问题 3: 是否可以换一种方式求动能? 可以, 如果 $\hat{T}\psi = a\psi$, a 是一个实数, 则 $\langle T \rangle = a$, 等式 $\hat{T}\psi = a\psi$ 为本征方程, 这也是公设 3 的主要内容。

问题 4: 是否任何一个可观测量都可以写成算符形式? 多数可测物理量可以写成算符形式, 因为“造”算符需借助经典力学中的坐标和动量的表达式, 多数的可测物理量(如动能, 势能等)可以用坐标和动量来表达。但是也有少数的可测物理量不存在对应的经典力学表达式, 如自旋, 只能以实验发现的物理量性质为依据去造算符; 时间也是一个很特殊的物理量, 没有算符表达式。

问题 5: 为什么微观体系的每个可测物理量所对应的算符都具有线性厄米性? 这是因为实验观测到的物理量均为实数, 结合量子力学公设 3 可以从数学角度进行证明。

通过一步一步的提问, 学生在不断思考的同时深刻了解公设 2 和 3, 同时也学会了应用量子力学公设处理简单问题的方法, 教学会达到意想不到的效果。

3.3 举实例加深理解

量子力学公设 4 是态叠加原理：若 ψ_1 、 ψ_2 、...、 ψ_n 都是微观体系的可能状态，则它们的线性组合也是该体系的可能状态。态叠加原理是与测量密切联系在一起的一个基本原理，该部分的讲解适合结合具体的实例。如一个光子通过偏振片的实验，当 $\alpha = 45^\circ$ 时，有时能观察到一个光子如图 1(a)，有时什么也观察不到如图 1(b)。实验结果是新奇的，是经典物理学无法解释的，引导学生理解光子的状态为：线偏振下的光子有一半几率通过偏振片，有一半几率光子被偏振片吸收。那么一个光子如何改变它的偏振状态？可以认为一个偏振方向与晶轴成 α 角的光子，部分的处于沿晶轴方向偏振的态 ψ_y ，部分的处于与晶轴垂直方向偏振的态 ψ_x ，即可看成两个态的线性叠加， $\psi_a = \cos \alpha \psi_y + \sin \alpha \psi_x$ ，即为态叠加原理^[3]。态叠加原理与经典波的叠加概念的物理含义有本质不同，态叠加原理由粒子运动的二重性决定，微观世界中的大多数微观体系所处状态都是多种状态的叠加，可写成： $\psi = \sum_i c_i \psi_i$ 。

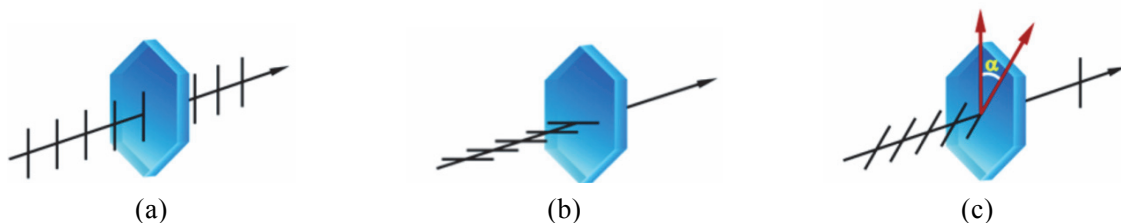


图 1 光子通过偏振片的三种情况

(a) 光子通过偏振片；(b) 光子被偏振片吸收；(c) 光子有几率通过偏振片。

图片源于文献^[2]

3.4 能力提升

公设 5：微观体系的完全波函数在任意两粒子交换全部坐标时，对于玻色子体系是对称的，而对于费米子体系是反对称的。

如何区分玻色子和费米子，为什么交换粒子坐标时，玻色子体系表现出对称性，费米子为反对称性是学生理解的难点。通常的教学中会指出哪些粒子是玻色子，哪些是费米子。细讲微观世界中粒子的全同性，以及玻色子和费米子名称由来会达到更好的教学效果，如下：

微观世界中存在多种粒子，同类粒子组成了全同粒子系。所谓全同，指该体系内粒子具有全同的粒子属性，如静质量、电荷、自旋、磁矩、寿命等。这种由全同粒子组成的多粒子体系的基本特征是什么？任何可观测量对于任何两个粒子交换是不变的，这个特点可以用公式(4)表示。

$$\hat{P}_{ij} \psi = C \psi \quad (4)$$

$\hat{P}_{ij}$ 为交换算符，其中 $i \neq j = 1, 2, 3, \dots, N$ ， ψ 为体系的波函数， C 为常数，公式(4)表示两个粒子交换坐标后的状态。对于全同粒子，两个粒子交换坐标后，不会改变体系的量子态， ψ 和 $\hat{P}_{ij} \psi$ 描述的是同一个量子态，它们可以相差一个常数因子 C 。

如果两个粒子再次交换坐标，得：

$$\hat{P}_{ij} (\hat{P}_{ij} \psi) = \hat{P}_{ij} (C \psi) = C (\hat{P}_{ij} \psi) = C \cdot C \psi = C^2 \psi$$

再次交换后，体系回到初态，意味着 $C^2 = 1$ ，因而 $C = \pm 1$ 。把 C 带入公式(4)，可以看出 $\hat{P}_{ij}$ 有且只有两个本征值，这就使全同粒子的波函数必须满足公式(5)中的关系之一，即粒子交换坐标后，波函数表现为对称，或者为反对称。

$$\begin{aligned}\hat{P}_{ij}\psi &= +\psi \\ \hat{P}_{ij}\psi &= -\psi\end{aligned}\tag{5}$$

研究发现有些种类的粒子在两个粒子交换坐标后,波函数会变号,表现为反对称,但有些粒子交换坐标后,波函数不变号,表现为对称,是否发生变号与粒子的自旋有确定的关系。如果粒子的自旋为 $\hbar$ 的整数倍($s = 0, 1, 2\cdots$),波函数在两个粒子交换位置后,表现为对称性,如光子($s = 1$),这些粒子遵循 Bose 统计,所以称为玻色子。如果粒子的自旋为 $\hbar$ 的半奇数倍($s = 1/2, 3/2, \cdots$),波函数对于两个粒子交换后为反对称,如电子,这些粒子遵循 Fermi 统计,称为费米子^[3]。

4 结语

结构化学是一门包含了量子力学和化学的交叉学科,学好该门课程对学生深刻认识物质世界具有重要意义,但理解、应用量子力学基础处理简单物理问题是学生面临的最大难题,如何让学生通过第一章量子力学基础部分的学习喜欢上这门课,听懂量子力学的基础部分,并对它产生浓厚的兴趣是关键,这需要我们不断地探索、总结、改善现有的教学方法。

参 考 文 献

- [1] 周公度,段连运. 结构化学基础. 第4版. 北京:北京大学出版社,2008.
- [2] 李炳瑞. 结构化学. 多媒体版. 第2版. 北京:高等教育出版社,2011.
- [3] 曾谨言. 量子力学卷1. 第5版. 北京:科学出版社,2019.