

Chapter 1

The Schrödinger Equation

Quantum Chemistry 1.1 量子化学

17世纪末，^{Isaac Newton}艾萨克·牛顿发现了经典力学，即宏观物体的运动定律。二十世纪初，物理学家发现，经典力学不能正确描述非常小的粒子的行为，如原子和分子的电子和原子核。这种粒子的行为由一套称为量子力学的定律来描述。

量子化学将量子力学应用于化学中的问题。量子化学的影响在化学的所有分支中都是显而易见的。物理化学家利用量子力学 (借助统计力学) 计算气体的热力学性质 (例如熵、热容); 解释分子光谱，从而能够通过实验确定分子性质 (例如分子几何形状、偶极矩、内旋转势垒、构象异构体之间的能量差); 从理论上计算分子性质; 计算化学反应中过渡态的性质，从而能够估计速率常数; 了解分子间作用力; 以及处理固体中的成键问题。

有机化学家使用量子力学来估计分子的相对稳定性，计算反应中间产物的性质，研究化学反应的机理，并分析和预测核磁共振光谱。

分析化学家广泛使用光谱方法。只有通过使用量子力学，才能正确地理解和解释光谱中谱线的频率和强度。

无机化学家使用配位场理论，一种近似的量子力学方法，来预测和解释过渡金属络合离子的性质。

尽管生物重要分子的大尺寸使得对它们进行量子力学计算变得极其困难，但生物化学家开始受益于对生物分子构象、酶与底物结合和生物分子溶剂化的量子力学研究。

量子力学决定了纳米材料 (至少一维在1到100纳米范围内的物体) 的性质，处理纳米材料的计算方法正在开发中。当一种材料的一个或多个尺寸低于100 nm (尤其是低于20 nm) 时，可能会发生光学、电子、化学和其他与块状材料不同的性质的巨大变化。一维在1到100纳米范围内的半导体或金属物体称为量子阱; 在此范围内具有二维的称为量子线; 在此范围内具有全部三维的称为量子点。这些名称中的量子一词表示

量子力学在决定此类材料的性质方面所发挥的关键作用。很多人猜测，纳米科学和纳米技术将带来“下一次工业革命”。

计算机速度的迅速提高和进行分子计算的新方法(如密度泛函理论-第16.4节)的发展使量子化学成为化学所有领域的实用工具。如今，有几家公司出售用于进行分子量子化学计算的量子化学软件。这些程序被设计成供所有类型的化学家使用，而不仅仅是量子化学家。由于量子化学及相关理论和计算方法的作用迅速扩大，美国化学学会于2005年开始出版新的期刊《化学理论与计算杂志》。

“量子力学.....几乎是所有现代科学技术的基础。它支配着晶体管和集成电路的行为.....现在也是.....现代化学和生物学的基础。”(史蒂芬·霍金，时间简史，1988，Bantam，第4章)。

1.2 *Historical Background of Quantum Mechanics* 量子力学的历史背景

量子力学的发展始于1900年普朗克对加热固体发出的光的研究，所以我们从讨论光的性质开始。

Thomas Young
1803年，托马斯·杨通过观察光通过两个相邻针孔时的衍射和干涉，为光的波动性质提供了令人信服的证据。(衍射是波绕过障碍物的弯曲。干涉是将两个相同频率的波组合在一起，产生一个波，该波在空间中的每个点上的干扰是每个干扰波在该点上产生的干扰的代数或矢量和。查看任意一年级的物理课本。)

James Clerk Maxwell *Maxwell's equations*
1864年，詹姆斯·克拉克·麦克斯韦发表了四个方程式，称为麦克斯韦方程式，统一了电定律和磁定律。麦克斯韦方程预言，加速的电荷将以电磁波的形式辐射能量，电磁波由振荡的电场和磁场组成。麦克斯韦方程对这些波的预测速度与实验测得的光速相同。麦克斯韦的结论是光是一种电磁波。

Heinrich Hertz
1888年，海因里希·赫兹探测到由加速电荷在火花中产生的无线电波，正如麦克斯韦方程所预测的那样。这使物理学家确信光确实是一种电磁波。

所有的电磁波在真空中以 $c = 2.998 \times 10^8 m/s$ 的速度传播。电磁波的频率 ν 和波长 λ 由下式关联：

$$\lambda \nu = c \quad (1.1)$$

根据电磁波的频率，将各种传统标签应用于电磁波。按频率递增的顺序是无线电波、微波、红外辐射、可见光、紫外线、X射线和伽马射线。我们将使用光这个术语来表示任何种类的电磁辐射。可见光和紫外线辐射的波长以前以埃为单位，现在以纳米 (nm) 为单位：

$$1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}, 1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m} = 0.1\text{nm}$$

在19世纪90年代，物理学家测量了被加热的黑体在固定温度下以不同频率发出的光的强度，并在几种温度下进行了这些测量。黑体是一种能吸收落在它上面的所有光线的物体。类似黑体的一个很好的例子是有一个小洞的空腔。1896年，物理学家^{Wien}维恩提出了黑体辐射与光频和黑体温度的关系公式：

$$I = \frac{a\nu^3}{e^{b\nu/T}} \quad (1.2a)$$

其中 a 和 b 是经验常数， $I d\nu$ 是黑体每单位时间和每单位表面积辐射的频率范围在 ν 到 $\nu + d\nu$ 之间的能量，其中 $d\nu$ 是无限小的频率范围。维恩的公式与1896年获得的黑体辐射数据很好地吻合，但他对该公式的理论论证被认为是不令人满意的。

在1899-1900年间，黑体辐射的测量被扩展到比以前测量的更低的频率，低频数据显示出与维恩公式的显著偏差。这些偏差导致物理学家^{Max Planck}马克斯·普朗克在1900年10月提出了以下公式：

$$I = \frac{a\nu^3}{e^{b\nu/T} - 1} \quad (1.2b)$$

在所有频率下对数据都有很好的拟合。

在提出这个公式之后，普朗克为它寻找了一个理论上的理由。1900年12月，他向德国物理学会提交了他的方程式的理论推导。普朗克假设黑体中的辐射体和吸收体是与腔体中的电磁辐射相平衡的简谐振荡电荷（“谐振子”）。他假设那些频率为 ν 的谐振子的总能量由 N 个不可分割的“能量元素”组成，每个能量元素的量级为 $h\nu$ ，其中 N 是一个整数， h (普朗克常数) 是物理学中的一个新常量。普朗克在谐振子之间分配这些能量元素。实际上，这限制了每个谐振子的能量为 $h\nu$ 的整数倍(尽管普朗克没有明确说明这一点)。因此，每个谐振子的能量被量子化，这意味着只允许某些离散值用于谐振子能量。普朗克理论表明， $a = 2\pi h/c^2$ 和 $b = h/k$ ，其中 k 是玻尔兹曼常数。通过对实验黑体曲线的拟合，普朗克得到 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

普朗克的工作通常被认为标志着量子力学的开始。然而，物理史学家一直在争论，普朗克是在1900年将能量量子化视为对物理现实的描述，还是仅仅是一种数学近似，使他能够获得正确的黑体辐射公式。物理学历史学家克拉格指出：“如果物理学在

1900年12月发生了一场革命，似乎没有人注意到它。普朗克也不例外，他的工作的重要性在很大程度上是对历史的重建。”

能量量子化的概念与所有以前的物理学思想直接相矛盾。根据牛顿力学，物质的能量可以连续变化。然而，只有在量子化能量的假设下，才能得到正确的黑体辐射曲线。

能量量子化的第二个应用是光电效应。在光电效应中，光线照射在金属上会产生电子发射。波的能量与其强度成正比，而与其频率无关，因此光的电磁波图使人预计发射的光电子的动能会随着光强度的增加而增加，但不会随着光频率的变化而变化。相反，人们观察到是发射的电子的动能与光的强度无关，但随着光的频率增加而增加。

1905年，^{Einstein}爱因斯坦证明，这些观测可以用光是由类粒子实体(称为光子)组成的观点来解释，每个光子都有一个能量：

$$E_{\text{photon}} = h\nu \quad (1.3)$$

当金属中的电子吸收光子时，被吸收的光子能量的一部分被用来克服保持电子在金属中的力；其余的在电子离开金属后表现为电子的动能。能量守恒给出 $h\nu = \Phi + T$ ，其中 Φ 是电子逃离金属所需的最小能量 (金属的功函数)， T 是发射电子的最大动能。光的频率 ν 的增加增加了光子能量，从而增加了发射电子的动能。在固定频率上增加光强会增加光子撞击金属的速度，从而增加电子的发射速度，但不会改变每个发射电子的动能。(根据Kragh的说法，这“可以很好地证明，是爱因斯坦第一个认识到量子理论的本质。”)

光电效应表明，除了在衍射实验中表现出的波状行为外，光还可以表现出粒子状的行为。

1907年，爱因斯坦将能量量子化应用于固体元素中原子的振动，假设每个原子在每个方向(x, y, z)上的振动能量被限制为整数乘以 $h\nu_{\text{vib}}$ ，其中振动频率 ν_{vib} 是该元素的特征。利用统计力学，爱因斯坦推导出了固体的恒定体积热容 C_V 的表达式。爱因斯坦的方程式与已知的钻石的 C_V -温度数据非常吻合。

现在让我们来考虑一下物质的结构。

19世纪末，对放电管和自然放射性的研究表明，原子和分子是由带电粒子组成的。电子带负电荷。质子的正电荷的大小与电子的大小相同，但符号相反，是电子的1836倍。原子的第三种成分是中子(发现于1932年)，它不带电荷，比质子略重。

从1909年开始，^{Rutherford Geiger Marsden}卢瑟福、盖革和马斯登反复地让一束 α 粒子穿过一层薄的金属箔，并通过让粒子落在荧光屏上来观察粒子的偏转。 α 粒子是从自然放射性衰变中获得的带正电的氦原子核。大多数 α 粒子穿过薄片时基本上没有偏转，但令人惊讶的是，少数粒子发生了很大的偏转，一些粒子向后偏转。为了得到大的偏转，需要在两个电荷之间有一个非常接近的距离，这样库仑排斥力才会很大。根据经典静电学，如果正电荷在整个原子中扩散(正如汤姆森在1904年提出的那样)，一旦高能 α 粒子穿透原子，排斥力就会下降，原子中心的排斥力将变为零。因此，卢瑟福得出结论，只有当正电荷集中在一个微小而沉重的原子核中时，才会发生如此大的偏转。

一个原子包含一个微小的(10^{-13} 到 10^{-12} cm半径)重原子核，由中子和 Z 个质子组成，其中 Z 是原子序数。原子核外有 Z 电子。带电粒子按照库仑定律相互作用。(核子在原子核中通过强大的短程核力保持在一起，这与我们无关。)原子的半径约为1埃，例如气体运动论的结果就表明了这一点。分子有不只一个原子核。

原子和分子的化学性质是由它们的电子结构决定的，因此电子的运动和能量的性质就产生了问题。由于原子核的质量比电子大得多，我们预计原子核的运动比电子的运动要小得多。

1911年，卢瑟福提出了他的原子行星模型，在该模型中，电子在不同的轨道上围绕原子核旋转，就像行星围绕太阳旋转一样。然而，这种模式存在一个根本性的困难。根据经典电磁理论，加速的带电粒子以电磁波(光波)的形式辐射能量。以恒定速度绕原子核旋转的电子被加速，因为它的速度矢量的方向在不断地变化。因此，卢瑟福模型中的电子应该会因辐射而不断损失能量，因此会螺旋朝向原子核。因此，根据经典(19世纪)物理学，卢瑟福原子是不稳定的，会崩塌。

1913年，当^{Niels Bohr}尼尔斯·玻尔将能量量子化的概念应用于氢原子时，他提出了一种解决这一困难的可能方法。玻尔假设，氢原子中电子的能量是量子化的，电子被限制在许多允许的圆中的一个上运动。当电子从一个玻尔轨道跃迁到另一个玻尔轨道时，频率 ν 满足的光的光子

$$E_{upper} - E_{lower} = h\nu \quad (1.4)$$

是被吸收或发射的，其中 E_{upper} 和 E_{lower} 是上态和下态的能量(能量守恒)。假设从自由(电离)态跃迁到束缚轨道之一的电子发射光子，光子的频率是束缚轨道中电子的经典旋转频率的一半的整数倍，玻尔用经典力学推导了氢原子能级的公式。利用Eq. (1.4)，他得到了与观测到的氢谱一致的结果。然而，用玻尔理论来拟合氢光谱的尝试失败了。此外，该理论不能解释分子中的化学键。

玻尔模型的失败源于使用经典力学来描述原子中的电子运动。显示离散频率的原子光谱的证据表明，只允许某些能量的运动；电子能量是量子化的。然而，经典力学允许能量的连续范围。量化确实发生在波动中——例如，小提琴弦的基音和泛音频率。因此，^{Hence Louis de Broglie} 路易斯·德布罗意 在1923年提出，电子的运动可能有一个波的方向；质量为 m ，速度为 v 的电子将有一个波长

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1.5)$$

与之相关，其中 p 是线性动量。德布罗意通过类比光子进行推理得到了Eq. (1.5)。根据爱因斯坦的狭义相对论，光子的能量可以表示为 $E = pc$ ，其中 c 是光速， p 是光子的动量。对于以 c 速度运动的光子，利用 $E_{\text{photon}} = h\nu$ ，我们得到了 $pc = h\nu = hc/\lambda$ 和 $\lambda = h/p$ 。Eq. (1.5)是对应于电子的方程。

^{Davisson Germer} 1927年，戴维森和 格默 通过反射金属中的电子并观察衍射效应，在实验上证实了德布罗意的假设。1932年，斯特恩在氦原子和氢分子上观察到了同样的效应，从而证实了波动性并不是电子所特有的，而是微观粒子的某种一般运动规律的结果。像 $C_{48}H_{26}F_{24}N_8O_8$ 这样大的分子通过衍射栅已经观察到了衍射和干涉。

因此，电子在某些方面像粒子，在其他方面像波。我们面临着物质和光表面上相互矛盾的“波-粒子二象性”。一个电子怎么可能既是粒子，又是非局域的波呢？答案是，电子既不是波，也不是粒子，而是其他东西。使用经典物理学的波或粒子概念不可能对电子的行为进行准确的图形描述。经典物理学的概念是从宏观世界的经验发展而来的，并不能恰当地描述微观世界。进化塑造了人类大脑，使其能够理解和有效处理宏观现象。人类的神经系统并不是为了处理原子和分子水平的现象而发展起来的，所以我们不能完全理解这些现象也就不足为奇了。

尽管光子和电子都表现出明显的二象性，但它们并不是同一类实体。光子在真空中以速度 c 传播并且静止质量为零；而电子始终具有 $v < c$ 和非零静止质量。光子必须始终以相对论的方式处理，但速度远小于 c 的电子可以以非相对论的方式处理。

1.3 The Uncertainty Principle 不确定性原理

让我们考虑一下波粒二象性对同时测量 x 坐标和微观粒子线性动量的 x 分量的尝试有什么影响。我们从一束动量为 p 的粒子开始，沿 y 方向行进，然后让它落在一条狭缝上。在这个狭缝的后面是一张照相底片，见图 1.1。

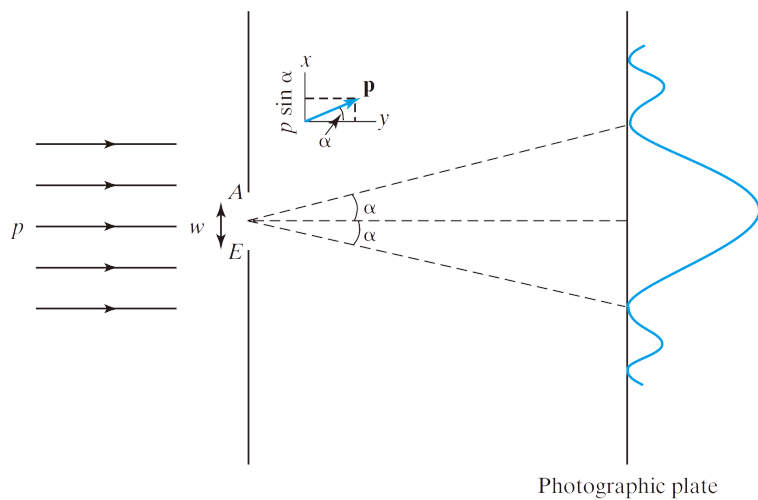
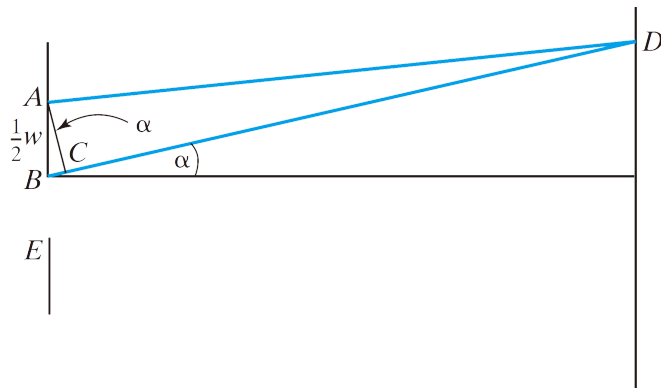


Figure 1.1 电子通过狭缝的衍射。

穿过宽度为 w 的狭缝的粒子在穿过狭缝时在 x 坐标上有一个不确定度 w 。我们把这个 x 值的延伸称为 Δx ，我们得到 $\Delta x = w$ 。

Figure 1.2 第一衍射最小值的计算。



由于微观粒子具有波的性质，它们被狭缝衍射，从而在平板上产生衍射图案(就像光束一样)。图1.1中图形的高度是达到给定点的粒子数量的量度。衍射图表明，当粒子被狭缝衍射时，它们的运动方向发生了变化，部分动量转移到了 x 方向。动量 p_x 的 x 分量等于动量向量 p 在 x 方向上的投影。向上偏转 α 角的粒子有 $p_x = p \sin \alpha$ 。向下偏转 α 的粒子有 $p_x = -p \sin \alpha$ 。由于大多数粒子在 $-\alpha$ 到 α 的范围内发生偏转，其中 α 是衍射图中第一个最小值的角度，我们将取中心衍射峰中动量值扩散的一半作为动量 x 分量的不确定性 p_x 的量度： $\Delta p_x = p \sin \alpha$ 。

因此，在进行测量的狭缝处，

$$\Delta x \Delta p_x = p w \sin \alpha \quad (1.6)$$

第一个衍射值出现的角度 α 很容易计算出来。第一个最小值的条件是，粒子通过上边缘狭缝的距离与通过狭缝中心的粒子的距离之差应等于 $1/2 \lambda$ ，其中 λ 是相关波的波长。然后，从狭缝顶部发出的波与从狭缝中心发出的波完全不同相，它们相互抵消。从狭缝中点以下距离 d 处发出的波与在狭缝顶部以下距离 d 处发出的波相互抵消。在图1.2中画出 AC ，使得 $AD = CD$ ，在路径长度上的差为 BC 。与狭缝宽度相比，狭缝到屏幕的距离较大。因此， AD 和 BD 几乎是平行的。这使得角 ACB 基本上是直角，所以角 $BAC = \alpha$ ，那么路径差 BC 是 $1/2 w \sin \alpha$ ，当 BC 等于 $1/2 \lambda$ 时，我们有 $w \sin \alpha = \lambda$ ，和Eq. (1.6)变成 $\Delta x \Delta p_x = p \lambda$ 。波长 λ 由德布罗意关系 $\lambda = h/p$ 给出，因此 $\Delta x \Delta p_x = h$ 。由于不确定度没有被精确定义，等号并不是真正合理的。相反，我们写道

$$\Delta x \Delta p_x \approx h \quad (1.7)$$

这表明 x 和 p_x 中的不确定度的乘积是普朗克常数的数量级。

虽然我们只对一个实验装置证明了Eq. (1.7)，但它的有效性是普遍的。无论做什么尝试，微观“粒子”的波粒二象性都限制了我们同时测量这些粒子的位置和动量的能力。我们越准确地确定位置，我们对动量的确定就越不准确。(在图1.1中， $\sin \alpha = \lambda/w$ ，因此缩小狭缝增加了衍射图的扩展。)。这种局限性就是1927年由

Werner Heisenberg

维尔纳·海森堡发现的测不准原理。

由于波粒二象性，测量行为在被测系统中引入了不可控的扰动。我们从具有精确值 $p_x(0)$ 的粒子开始。通过施加狭缝，我们测量了粒子的 x 坐标，精度为 w ，但这种测量引入了粒子的 p_x 值的不确定度。测量更改了系统的状态。

1.4 *The Time-Dependent Schrödinger Equation* 含时薛定谔方程

经典力学只适用于宏观粒子。对于微观的“粒子”，我们需要一种新的力学形式，称为量子力学。现在让我们看看经典力学和量子力学之间的一些区别。为简单起见，我们将讨论单一粒子、一维系统。

在经典力学中，粒子的运动受牛顿第二定律支配：

$$F = ma = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (1.8)$$

式中, F 是作用在粒子上的力, m 是它的质量, t 是时间, a 是加速度, 由 $a = dv/dt = (d/dt)(dx/dt) = d^2x/dt^2$ 得到。Eq. (1.8) 包含坐标 x 对时间的二阶导数。要解决这个问题, 我们必须进行两个整合。这会在解中引入两个任意常量 c_1 和 c_2 , 并且

$$x = g(t, c_1, c_2) \quad (1.9)$$

其中 g 是时间的某个函数。我们现在的的问题是: 在给定的时间内, 我们必须拥有什么信息才能预测粒子的未来运动? 如果我们知道在 t_0 , 粒子在点 x_0 , 我们得到

$$x_0 = g(t_0, c_1, c_2) \quad (1.10)$$

因为我们有二个常量要确定, 所以需要更多信息。对(1.9)微分, 我们得到

$$\frac{dx}{dt} = v = \frac{d}{dt}g(t, c_1, c_2) \quad (1.10.5)$$

如果我们也知道在时间 t_0 , 粒子的速度为 v_0 , 那么我们就有了附加关系式

$$v_0 = \left. \frac{d}{dt}g(t, c_1, c_2) \right|_{t=t_0} \quad (1.11)$$

然后我们可以用 (1.10) 和 (1.11) 根据 x_0 和 v_0 求解 c_1 和 c_2 。知道 c_1 和 c_2 后, 我们可以用公式 (1.9) 预测粒子未来的准确运动。

作为Eq. (1.8)至(1.11)的例子, 考虑一个粒子在地球引力场中的垂直运动。让 x 轴指向上方。作用在粒子上的力是向下的, $F = -mg$, 其中 g 是重力加速度常数。牛顿第二定律 (1.8) 是 $-mg = md^2x/dt^2$, 所以 $d^2x/dt^2 = -g$ 。单次积分给出 $dx/dt = -gt + c_1$ 。如果我们知道粒子在时间 t_0 的速度为 v_0 , 则可以找到常数 c_1 。由于 $v = dx/dt$, 我们有 $v_0 = -gt_0 + c_1$ 和 $c_1 = v_0 + gt_0$ 。因此, $dx/dt = -gt + gt_0 + v_0$ 。第二次积分, 我们引入了另一个任意常数 c_2 , 如果我们知道粒子在时间 t_0 的位置为 x_0 , 则可以计算该常数。我们得到 (Prob. 1.7) $x = x_0 - 1/2gt_1(t - t_0)^2 + v_0(t - t_0)$ 。知道时间 t_0 时的 x_0 和 v_0 , 我们可以预测粒子的未来位置。

一维运动的粒子的经典力学势能 V 定义为满足

$$\frac{\partial V(x, t)}{\partial x} = -F(x, t) \quad (1.12)$$

例如，对于一个在地球引力场中运动的粒子， $\partial V(x, t)/\partial x = -F = mg$ ，积分得到 $V = mgx + c$ ，其中 c 是任意常数。我们可以随心所欲地将势能设定为零。令 $c = 0$ ，我们有 $V = mgx$ 作为势能函数。

经典力学中的状态一词意味着系统中每个粒子在某个时刻的位置和速度的规范，以及作用在粒子上的力的规范。根据牛顿第二定律，给定一个系统在任何时刻的状态，它的未来状态和未来运动是精确确定的，如Eq. (1.9) - (1.11) 所示。牛顿定律在解释行星运动方面取得的巨大成功使许多哲学家将牛顿定律用作哲学决定论的论据。数学家和天文学家拉普拉斯 (1749-1827) 假设宇宙仅由服从牛顿定律的粒子组成。因此，给定某一时刻宇宙的状态，宇宙万物未来的运动就完全确定了。一个能够随时了解宇宙状态的超级存在原则上可以计算所有未来的运动。

给出一个经典力学系统准确的当前状态，我们就可以预测它的未来状态。然而，海森堡不确定性原理表明，我们无法同时确定微观粒子的确切位置和速度，因此无法获得经典力学所需的预测系统未来运动所需的知识。我们必须满足于量子力学中对未来确切运动的不完全预测。

我们处理量子力学的方法将是假设基本原理，然后使用这些假设来推断实验可测试的结果，例如原子的能级。为了在量子力学中描述系统的^{State}状态，我们假设存在一个粒子坐标的函数 Ψ ，称为^{State Function}状态函数 或 ^{Wave Function}波函数^{wavefunction}（通常写为 波函数）。一般来说，状态会随着时间而改变，也是时间的函数。对于单粒子、一维系统，我们有 $\Psi = \Psi(x, t)$ 。波函数包含有关系统的所有可能信息，因此我们不说“由波函数描述的状态”，而是简单地说“状态”。牛顿第二定律告诉我们如何从对经典力学系统当前状态的了解中找到它的未来状态。为了从当前状态的知识中找到量子力学系统的未来状态，我们需要一个方程来告诉我们波函数如何随时间变化。对于单粒子、一维系统，该方程假设为

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\Psi(x, t) \quad (1.13)$$

其中，常数 \hbar (h-bar) 定义为

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \quad (1.14)$$

1926年，奥地利物理学家^{Erwin Schrödinger} 欧文·薛定谔 (1887-1961) 发现了波函数的概念及其随时间变化的方程。在这个被称为^{The Time - Dependent Schrödinger Equation}含时薛定谔方程 (或

Schrödinger Wave Equation

薛定谔波动方程)的方程中, $i = \sqrt{-1}$, m 是粒子的质量, $V(x, t)$ 是系统的势能函数。

含时薛定谔方程包含波函数对时间的一阶导数, 并允许我们计算未来任何时间的波函数(状态), 如果我们知道时间 t_0 的波函数的话。

波函数包含了我们可能知道的关于它所描述的系统的所有信息。关于粒子 x 坐标的测量结果, 我们得到了什么信息? 我们不能期望像经典力学系统的状态那样涉及明确的位置说明。在薛定谔发现薛定谔方程后不久, ^{Max Born} 马克斯·玻恩给出了这个问题的正确答案。玻恩假设, 对于一个单粒子、一维系统,

$$|\Psi(x, t)|^2 dx \quad (1.15)$$

给出在时间 t 找到位于 x 和 $x + dx$ 之间的 x 轴区域中的粒子的概率。在 (1.15) 中, 条形表示绝对值, dx 表示 x 轴上的无穷小长度。函数 $|\Psi(x, t)|^2$ 是在 x 轴上不同位置找到粒子的 ^{Probability Density} **概率密度** (概率将在第 1.6 节中进行回顾)。例如, 假设粒子在某个特定时间 t_0 处于由波函数 ae^{-bx^2} 表征的状态, 其中 a 和 b 是实常数。如果我们测量粒子在时间 t_0 的位置, 我们可能会得到任何 x 的值, 因为概率密度 $a^2 e^{-2bx^2}$ 到处都是非零的。与其他值相比, 在 $x = 0$ 附近的区域中更有可能找到 x 值, 因为在这种情况下, $|\Psi|^2$ 在原点处取最大值。

为了将 $|\Psi|^2$ 与实验测量联系起来, 我们将采用许多相同的非相互作用系统, 每个系统都处于相同的状态 Ψ 。然后测量粒子在每个系统中的位置。如果我们有 n 个系统, 进行了 n 次测量, 如果 dn_x 表示我们找到 x 和 $x + dx$ 之间的粒子的测量次数, 那么 dn_x/n 就是找到 x 和 $x + dx$ 之间的粒子的概率。因此,

$$\frac{dn_x}{n} = |\Psi|^2 dx$$

$(1/n)dn_x/dx$ 关于 x 作出的图像给出了概率密度 $|\Psi|^2$ 作为 x 的函数。你可能会认为, 我们可以通过取一个处于状态 Ψ 的系统并重复测量粒子的位置来找到概率密度函数。这个过程是错误的, 因为测量过程通常会改变系统的状态。我们在讨论测不准原理 (1.3 节) 时看到了一个这样的例子。

量子力学本质上是统计性质的。了解状态后, 我们无法确定地预测位置测量的结果; 我们只能预测各种可能结果的概率。玻尔氢原子理论指定了电子的精确路径, 因此不是正确的量子力学图景。

量子力学并没有说电子像波一样分布在大片空间区域。相反，它是用来描述电子运动的概率模式（波函数），它表现得像波并满足波动方程。

波函数如何为我们提供位置以外的其他属性信息，将在后面的章节中讨论。

热力学假设（热力学第一、第二和第三定律）是根据宏观经验表述的，因此很容易理解。量子力学的假设是用微观世界来表述的，显得相当抽象。你不应该期望在第一次阅读时就完全理解量子力学的假设。随着我们处理不同的例子，对假设的理解将会增加。

读者可能会感到困扰，因为我们写下薛定谔方程时并未尝试证明其合理性。通过几何光学和经典力学的类比，以及波动光学和量子力学的类比，可以展示薛定谔方程的合理性。几何光学是波动光学的近似，当光的波长比仪器的大小小得多时，几何光学是有效的（回忆一下它在处理透镜和镜子时的用途）。同样，经典力学是波动力学的近似值，当粒子的波长远小于仪器的尺寸时，经典力学是有效的。人们可以根据几何光学方程和波动光学方程之间的已知关系，对如何从经典力学中获得正确的量子力学方程做出合理的猜测。由于许多化学家对光学不是特别熟悉，这些论点被省略了。无论如何，这样的类比只能使薛定谔方程看起来可信。它们不能用来推导或证明这个方程式。薛定谔方程是该理论的一个假设，需要通过其预测与实验的一致性来检验。

量子力学为微观粒子提供了运动定律。在实验上，宏观物体服从经典力学。因此，要使量子力学成为一个有效的理论，当我们从微观粒子过渡到宏观粒子时，它应该还原为经典力学。量子效应与德布罗意波长 $\lambda = h/mv$ 有关。由于 h 很小，宏观物体的德布罗意波长基本上为零。因此，在 $\lambda \rightarrow 0$ 的极限下，我们期望含时薛定谔方程归结为牛顿第二定律。我们可以证明这是真的（见问题 7.59）。

在狭义相对论和经典力学之间的关系中也存在类似的情况。在极限 $v/c \rightarrow 0$ 时（其中 c 是光速），狭义相对论退化为经典力学。我们将发展的量子力学的形式将是非相对论的。相对论和量子力学的完全整合还尚未实现。

从历史上看，量子力学首先由海森堡、玻恩和 ^{Jordan} 乔丹于 1925 年使用矩阵公式化，比薛定谔 1926 年使用微分方程公式化的时间早几个月。薛定谔证明了海森堡公式（称为 ^{Matrix Mechanics} **矩阵力学**）与薛定谔公式（称为 ^{Wave Mechanics} **波动力学**）是等价的。1926 年，^{Dirac} 狄拉克和乔丹独立工作，将量子力学表述为抽象版本，称为 ^{Transformation Theory} **表象变换理论**，是矩阵力学和波动力学的推广。1948 年，费曼提出了量子力学的路径积分公式。

1.5 *The Time-Independent Schrödinger Equation* 定态薛定谔方程

含时薛定谔方程 (1.13) 看起来很可怕。幸运的是，量子力学在化学中的许多应用都不使用这个方程式。相反，采用了更简单的与时间无关的薛定谔方程。现在，我们从含时薛定谔方程出发，推导出了单粒子、一维情况下的与时间无关的解。

我们首先将自己限制在特殊情况下，其中势能 V 不是时间的函数，而仅取决于 x 。如果系统没有经历依赖于时间的外力，这将是正确的。含时薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (1.16)$$

我们现在只寻找 (1.16) 的解，这些解可以写成时间的函数和 x 的函数的乘积：

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x) \quad (1.17)$$

大写 Ψ 用于随时间变化的波函数，小写 ψ 用于仅取决于坐标 x 。对应于形式 (1.17) 的波函数的状态具有某些特性（将在稍后讨论），这使得它们非常有趣。[并非 (1.16) 的所有解都具有 (1.17) 的形式；见 Prob. 3.51。] 对 (1.17) 求偏导数，我们得到

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \frac{df(t)}{dt} \psi(x), \quad \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = f(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2}$$

代入 (1.16) 得到

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{df(t)}{dt} \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} f(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) f(t) \psi(x)$$

两边除以 $f(t)\psi(x)$ 得到

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \quad (1.18)$$

一般来说，我们期望 (1.18) 的每一边都等于的量是 x 和 t 的某个函数。然而，(1.18) 的右边不含有 t ，所以 (1.18) 每一边的函数一定与 t 无关。(1.18) 的左边与 x 无关，所以这个函数也一定与 x 无关。因为函数与 x 和 t 两个变量无关，所以它一定是一个常量。我们称这个常数为 E 。

将 (1.18) 的左侧等同于 E ，我们得到

$$\frac{df(t)}{f(t)} = -\frac{iE}{\hbar} dt$$

关于 t 对方程两边进行积分，得到

$$\ln f(t) = -\frac{iEt}{\hbar} + C$$

式中， C 是任意积分常数。因此

$$f(t) = e^C e^{-iEt/\hbar} = A e^{-iEt/\hbar}$$

由于 A 可以作为函数 $\psi(x)$ 的一个因子包含在与 $f(t)$ 相乘的函数中 (见 1.17)，因此可以从 $f(t)$ 中省略 A 。因此，

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

将 (1.18) 的右侧等同于 E ，我们得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.19)$$

方程 (1.19) 即质量为 m 的单个粒子在一维中运动的

The Time – Independent Schrödinger Equation

定态薛定谔方程。

常数 E 的意义是什么？由于 E 在 (1.19) 中以 $[E - V(x)]$ 的形式出现，所以 E 具有与 V 相同的量纲，即 E 具有能量量纲。事实上，我们假设 E 是系统的能量。(这是一个更一般的假设的特例，将在后面的章节中讨论。) 因此，对于势能仅是 x 的函数的情况，存在以下形式的波函数

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x) \quad (1.20)$$

这些波函数对应于恒定能量 E 的状态，在接下来的几章中，我们的大部分注意力将致力于寻找各种系统的 (1.19) 的解。

(1.20) 中的波函数是复数，但实验上可观察到的量是概率密度 $|\Psi(x, t)|^2$ 。复数的绝对值的平方是这个量与它的复共轭的乘积，复共轭是通过将 i 替换为 $-i$ 而形成的 (参见第 1.7 节)。因此

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi \quad (1.21)$$

其中星号表示复共轭。对于波函数 (1.20),

$$\begin{aligned}
 |\Psi(x, t)|^2 &= [e^{-iEt/\hbar}\psi(x)]^* e^{-iEt/\hbar}\psi(x) \\
 &= e^{-iEt/\hbar}\psi^*(x) e^{-iEt/\hbar}\psi(x) \\
 &= e^0\psi^*(x)\psi(x) = \psi^*(x)\psi(x) \\
 |\Psi(x, t)|^2 &= |\psi(x)|^2
 \end{aligned} \tag{1.22}$$

在推导 (1.22) 时, 我们假设 E 是实数, 因此 $E = E^*$ 。这一事实将在第 7.2 节中得到证明。

因此, 对于形式为(1.20)的状态, 概率密度由 $|\Psi(x)|^2$ 给出, 并且不随时间改变。这种状态被称为 ^{Stationary States} **定态**。由于物理上有意义的量是 $|\Psi(x, t)|^2$, 并且由于对于定态 $|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$, 函数 $\psi(x)$ 通常被称为 ^{Wave Function} **波函数**, 尽管定态的完整波函数是通过 $\psi(x)$ 乘以 $e^{-iEt/\hbar}$ 来获得的, 但术语定态不应误导读者认为处于定态的粒子是 ^{At Rest} 静止的。 ^{Stationary} 静止的是概率密度 $|\Psi|^2$, 而不是粒子本身。

我们将主要关注恒定能量的态 (定态), 因此通常会处理与时间无关的 ^{定态薛定谔方程} 薛定谔方程 (1.19)。为简单起见, 我们将此方程称为“薛定谔方程”。请注意, 薛定谔方程包含两个未知数: 允许的能量 E 和允许的波函数 ψ 。为了求解两个未知数, 除了要求 ψ 满足 (1.19) 之外, 我们还需要对 ψ 施加附加条件 (称为边界条件)。边界条件决定了允许的能量, 因为事实证明只有特定的 E 值允许 ψ 满足边界条件。当我们在后面的章节中讨论具体的例子时, 这一点会变得更加清楚。

Probability

1.6 概率

概率在量子力学中扮演着重要的角色。本节回顾概率数学。

关于概率的正确定义一直存在很大争议。一个定义如下: 如果一个实验有 n 个等概率结果, 其中 m 个有利于某一事件 A 的发生, 则 A 发生的概率为 m/n 。请注意, 这个定义是循环的, 因为当我们试图定义概率时, 它指定了同样可能的结果。只是假设我们可以识别出同样可能的结果。另一种定义是基于多次实际执行实验。假设我们进行了 N 次实验, 并且在 M 次试验中事件 A 发生了。 A 发生的概率定义为

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{M}{N}$$

因此, 如果我们反复掷硬币, 随着我们增加掷硬币的次数, 掷到人头比例的将接近 $1/2$ 。

例如，假设我们从挂科39门的零的成绩单中的全部52门成绩中随机选择一门课时抽出及格的概率。有52门成绩，因此有52种同样可能的结果。有13及格的科目，因此有13个符合的结果。因此， $m/n=13/52=1/4$ ，零及格的概率是1/4。

.....

定理：两个事件 A 和 B 同时发生的概率是 A 发生的概率乘以 B 随后发生的条件概率，该概率是在 A 发生的假设下计算得出的。

.....

在量子力学中，我们必须处理涉及连续变量的概率，例如 x 坐标。谈论在特定点（例如 $x = 0.5000...$ ）发现粒子的概率没有多大意义，因为 x 轴上有无限多个点，并且对于我们进行的任何有限数量的测量，精确到 $0.5000...$ 的概率微乎其微。相反，我们谈论的是在 x 和 $x + dx$ 之间的 x 轴的微小间隔中找到粒子的概率， dx 是长度的无穷小元素。这个概率自然会与区间的长度 dx 成正比，并且会随着 x 轴的不同区域而变化。因此，在 x 和 $x + dx$ 之间找到粒子的概率等于 $g(x)dx$ ，其中 $g(x)$ 是某个函数，它告诉我们概率是如何在 x 轴上变化的。函数 $g(x)$ 称为概率密度，因为它是单位长度的概率。因为概率是非负实数，所以 $g(x)$ 一定是处处非负数的实函数。波函数 Ψ 可以取负值和复值，它不是概率密度，量子力学假定概率密度为 $|\Psi|^2$ [Eq. (1.15)]。

粒子位于空间 $a \leq x \leq b$ 的某个有限区域中的概率是多少？为了找到这个概率，我们将位于 a 和 b 之间的所有无穷小区域中找到粒子的概率 $|\Psi|^2 dx$ 求和。这只是积分的定义

$$\int_a^b |\Psi|^2 dx = Pr(a \leq x \leq b) \quad (1.23)$$

其中 Pr 表示概率。概率为 1 表示确定性。由于确定粒子在 x 轴上的某处，我们有要求

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1 \quad (1.24)$$

当 Ψ 满足 (1.24) 时，称其为 ^{Normalized} 归一化的。对于定态，满足 $|\Psi|^2 = |\psi|^2$ 和 $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1$ 。

EXAMPLE

单粒子一维系统在 $t = 0$ 时具有 $\Psi = a^{-1/2}e^{-|x|/a}$ ，其中 $a = 1.0000nm$ 。在 $t = 0$ 时，测量粒子的位置。(a) 找出测量值位于 $x = 1.5000$ 和 $x = 1.5001nm$ 之间的概率。(b) 找出测量值在 $x = 0$ 和 $x = 2nm$ 之间的概率。(c) 验证 Ψ 是否归一化。

(a)

$$dx = 0.0001 \text{ nm}$$

$$Pr(a \leq x \leq b) = |\Psi|^2 dx = 4.979 \times 10^{-6}$$

(b)

$$Pr(a \leq x \leq b) = \int_0^{2nm} |\Psi|^2 dx = a^{-1} \int_0^{2nm} e^{-2x/a} dx = 0.4908$$

(c)

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = a^{-1} \int_{-\infty}^0 e^{2x/a} dx + a^{-1} \int_0^{\infty} e^{-2x/a} dx = 1$$

Complex Number

1.7 复数

我们已经看到波函数可以是复数，所以我们现在回顾一下复数的一些性质。

复数 z 是以下形式的数字

$$z = x + iy, \text{ where } i \equiv \sqrt{-1} \quad (1.25)$$

其中 x 和 y 是实数（不涉及负数平方根的数字）。如果在 (1.25) 中 $y = 0$ ，则 z 是实数。如果 $y \neq 0$ ，则 z 为 ^{Imaginary Number} **虚数**。如果 $x = 0$ 且 $y \neq 0$ ，则 z 是 ^{Pure Imaginary Number} **纯虚数**。实数和纯虚数是复数的特例。在 (1.25) 中， x 和 y 分别称为 z 的实部和虚部： $x = Re(z)$ ； $y = Im(z)$ 。

复数 z 可以表示为复平面中的一个点，其中 z 的实部绘制在水平轴上，虚部绘制在垂直轴上。该图定义两个表征复数 z 的量：点 z 到原点的距离 r 称为 z 的绝对值或 ^{Modulus} **模**，用 $|z|$ 表示；到点 z 的半径矢量与正水平轴所成的角度 θ 称为 z 的 ^{Phase} **相位角** 或 ^{Argument} **辐角**。我们有

$$\begin{aligned} |z| = r &= \sqrt{x^2 + y^2}, \tan \theta = y/x \\ x &= r \cos \theta, y = r \sin \theta \end{aligned} \quad (1.26)$$

所以我们可以将 $z = x + iy$ 写做

$$z = r \cos \theta + ir \sin \theta = re^{i\theta} \quad (1.27)$$

即 (Prob. 4.3)

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta \quad (1.28)$$

这些方程式中的角度 θ 以弧度为单位。

如果 $z = x + iy$, 则复数 z 的复共轭 z^* 定义为

$$z^* \equiv x - iy = re^{-i\theta} \quad (1.29)$$

如果 z 是实数, 则其虚部为零。因此当且仅当 $z = z^*$ 时 z 是实数。取复共轭两次, 我们又得到 $(z^*)^* = z$ 。考虑 z 及其复共轭的乘积, 我们得到

$$zz^* = x^2 + y^2 = r^2 = |z|^2 \quad (1.30)$$

利用Eq. (1.28), 很容易得到

$$(z_1 z_2)^* = z_1^* z_2^* \quad (1.32)$$

$$(z_1/z_2)^* = z_1^*/z_2^*, (z_1 + z_2)^* = z_1^* + z_2^*, (z_1 - z_2)^* = z_1^* - z_2^* \quad (1.33)$$

$$|z_1 z_2| = |z_1| |z_2|, \left| \frac{z_1}{z_2} \right| = \frac{|z_1|}{|z_2|} \quad (1.34)$$

因此，如果 ψ 是复波函数，我们有

$$|\psi^2| = |\psi|^2 = \psi^* \psi \quad (1.35)$$

我们现在得到一个计算数字 1 的 n 次方根的公式。我们可以把数字 1 的相位取为 0 或 2π 或 4π ，以此类推。因此 $1 = e^{i2\pi k}$ ，其中 k 是任意实数。现在考虑数字 ω ，其中 $\omega = e^{i2\pi k/n}$ ， n 是正整数。我们易得 $\omega^n = e^{i2\pi k} = 1$ 。因此 ω 是单位 1 的 n 次根。有 n 个不同的复数 n 次单位根，取整数 k 的 n 个连续值可以得到所有这些值：

$$\omega = e^{i2\pi k/n}, k = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (1.36)$$

除 (1.36) 中的值外， k 的任何其他值都给出一个数，其相位与 (1.36) 中的一个数相差 2π 的整数倍，因此不是不同的根。对于 (1.36) 中的 $n = 2$ ，我们得到 1 的两个平方根；对于 $n = 3$ ，我们得到 1 的三个立方根；依此类推。

Units 1.8 单位

本书使用 SI 单位。在国际单位制 (SI) 中，长度、质量和时间的单位是米 (m)、千克 (kg) 和秒 (s)。力以牛顿 (N) 为单位，能量以焦耳 (J) 为单位。真空中相隔距离 r 的两个电荷 Q_1 和 Q_2 之间的力大小的库仑定律以 SI 单位表示为

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1.37)$$

其中电荷 Q_1 和 Q_2 以库仑 (C) 为单位， ϵ_0 是常数（称为 ^{Permittivity of Vacuum} 真空介电常数 或电常数），其值为 $8.854 \times 10^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}$ （准确值见附录的物理常数）。

Calculus 1.9 微积分

自己找公式捏。

Summary

量子力学系统的状态由状态函数或波函数 Ψ 描述，它是系统粒子坐标和时间的函数。状态函数的含时薛定谔方程随时间变化，对于单粒子，一维系统满足Eq. (1.13)。对于这样的系统，物理量 $|\Psi(x, t)|^2 dx$ 给出了粒子在时间 t 里于 x 和 $x + dx$ 之间被找到的概率。状态函数通过 $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1$ 归一化。如果系统的势能函数不依赖于 t ，则系统可以存在于固定能量的多个定态之一。对于单粒子一维系统的定态， $\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x)$ ，其中与时间无关的波函数 $\psi(x)$ 是定态薛定谔方程 (1.19) 的解。