《量子化学基础》

第1章 简单体系的薛定谔方程及其解

Chapter 1 Schrödinger Equations and Their Solutions of Some Systems

樊建芬

Contents

1.1 薛定谔（Schrödinger）方程

物质结构研究发展简史

19's 末, 经典物理学

三个著名实验

20's 初, 旧量子论

普朗克，爱因斯坦，玻尔 德布罗意，海森堡等

1926年薛定谔方程 → 现代量子时代

H_2 结构

量子化学

海特勒，伦敦，Pauling, Mulliken, Slater, 休克尔, Hund, 福井谦一，霍夫曼等

1.1.1 波函数

微观粒子具有波粒二象性，其状态要用波函数来描述。这是量子力学第1假定。

单粒子体系，含时状态波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 或 $\Psi(\vec{r}, t)$

定态波函数 $\boxed{\Psi(x, y, z) \text{ 或 } \Psi(\vec{r})}$

例：基态 H 原子1s轨道 $\boxed{\Psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}\, e^{\frac{-r}{a_0}}}$ 球形轨道

后

波函数：俗称轨道

~~宏观意义上的轨道~~

波粒二象性 → 微观粒子运动没有明确的轨迹

$\Psi(x, y, z)$ → 波函数

$|\Psi(x, y, z)|^2$ → 电子在(x,y,z)处出现的**几率密度**

单位体积内出现粒子的几率

几率密度
运动规律

确定

电子何时在何处出现的几率密度

电子云

氢原子基态1s电子

不确定 电子何时在何处

无轨迹可循

波粒二象性

几个重要的概念：

Ψ描述微观粒子的存在状态，体系的信息都包含在其中。

$|\Psi|^2$ ⟵ 粒子出现的几率密度

$|\Psi|^2 d\tau$ ⟵ 粒子在$d\tau$ 体积元内出现的几率

有时泛指整个三维空间

$\int_\tau |\Psi|^2 d\tau$ ⟵ 粒子在τ 空间内出现的几率

$\int_\tau |\Psi|^2 d\tau = 1$ ⟵ 粒子在整个空间内出现的几率为1

波函数的归一化

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 \, dx\,dy\,dz = 1$$

波函数的共轭及平方运算

基本运算： 若$\Psi(x)=f(x)+i\,g(x)$

则$\Psi^*=f(x)-ig(x)$

$|\Psi|^2=\Psi^*\Psi=[f(x)-ig(x)]\,[f(x)+ig(x)]=f^2(x)+g^2(x)$

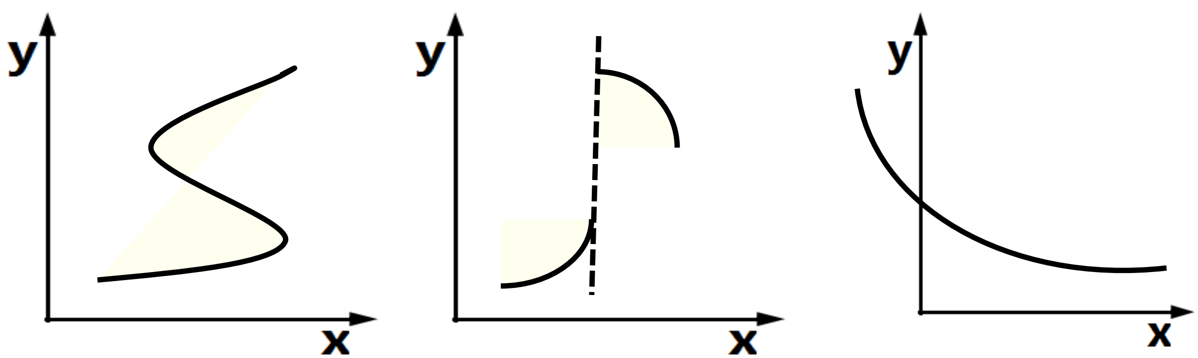
例：$\Psi(x)=e^{-ix}=\cos x-i\sin x$

则：$\Psi^*(x)=e^{ix}=\cos x+i\sin x$

$|\Psi(x)|^2=\Psi^*\Psi=\cos^2 x+\sin^2 x$

波函数的基本性质:

Ψ可以是实波函数或复波函数，
连续、单值、有限、平方可积。



非单值　　非连续　　非有限
也不满足无穷远处，波函数为零

上述三种情况，都不是合格的波函数。

Ψ的归一化（即在整个空间粒子出现的概率为1）

$$\boxed{\int_\tau |\Psi|^2 d\tau = 1}$$

Ψ为归一化波函数

$$\boxed{\int_\tau |\Psi|^2 d\tau = k}$$

$\pm\dfrac{\Psi}{\sqrt{k}}$为归一化波函数

$\Psi_{归}$

$$\boxed{\int_\tau |\Psi_{归}|^2 d\tau = 1}$$

例如：在 *0-l* 区间运动的自由粒子 $\Psi(x) = \sin\dfrac{\pi x}{l}$

非归一化

$$\int_0^l |\Psi(x)|^2 dx = \int_0^l \left|\sin\frac{\pi x}{l}\right|^2 dx = \frac{l}{2}$$

$$\Psi_{归}(x) = \pm\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{\pi x}{l}$$

归一化

描述相同状态

Ψ和cΨ 表示同一状态

跳转至11

三维空间中*n*-粒子体系的波函数

$\Psi(1,2,\ldots,i,\ldots n)$ 轨道波函数

3*n*个自由度

仅考虑轨道运动，

i 粒子坐标为（x_i, y_i, z_i）

$\Psi(1,2,\ldots,i,\ldots n)$ 完全波函数

4*n*个自由度

同时考虑轨道运动、自旋运动

i 粒子坐标为（x_i, y_i, z_i, ξ_i）

根据泡利原理，

多电子体系的完全波函数具有反对称性质，

用Slater行列式构建。

例：He原子 $1s^2$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$

$$\Psi(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1)\\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2)\end{vmatrix}$$

Ψ描述微观粒子的存在状态，体系的信息都包含在其中。

任何力学量无论是否有确定值，均需要借助于算符，由波函数求得。

设:Q为微观粒子的某个力学量, Ψ为其状态波函数，若

$$\hat{Q}\Psi \overset{?}{=} q\Psi$$

NO → Q无确定值

YES → Q有确定值 *q* ⟷ 本征值

$$\overline{Q} = \frac{\int_\tau \Psi^* \hat{Q} \Psi \, d\tau}{\int_\tau \Psi^* \Psi \, d\tau}$$

力学量平均值

1) 力学量Q无论是否有确定值，它的取值情况均需借助于算符来计算。

2)由波函数确定微观体系的性质.

1.1.2 含时薛定谔（Schrödinger）方程

人们对于物质结构系统、科学的研究始于十九世纪末，二十世纪初，普朗克、爱因斯坦及玻尔等人提出了一些量子化的假设，进而形成了旧量子论。

1926年,薛定谔首次建立了微观粒子的波动方程，标志着新量子时代到来，之后这一领域取得了辉煌的成就，并对其它化学学科激起了层层千浪。特别是随着计算机的高速发展，可以快速、简便地获得大量微观电子结构，从而能为化学研究提供丰富的信息。

Schrödinger方程作为一个基本方程，只是一个尝试性的形式方程。事实表明至今还没有发现其推论结果与实验事实有矛盾，现在人们承认Schrödinger 方程像牛顿方程一样，是一个正确的基本方程，至少在原子核和电子的运动层次上是如此。

薛定谔(E. Schrödinger)
奥地利物理学家

薛定谔,奥地利物理学家,最早运用微分方程建立了描述微观粒子运动状态的波动方程 ,著述包括：《波动力学论文集》、《关于波动力学的四次演讲》、《生命是什么——活细胞的物理学观》、《统计热力学》、《时空结构》、《膨胀的宇宙》等，工作几乎涉及当时所有的物理学前沿。薛定谔也是一位哲学家，爱好经典文学名著，发表过诗集。

1933年与狄拉克共获诺贝尔物理学奖。

薛定谔　诗

葡萄饱含着汁液鲜美而香甜，
在那山前，它现出目光深沉的容颜。
太阳在八月蔚蓝色的天空里，
发热、燃烧着，让冷飕飕的山风消散。
紫色的野果把红日引到身边：
请尝一尝串串的果儿馈赠的香甜。
汁液沿太阳的血管缓缓流动，
它蕴藏着给你和他人的欢乐无限。
啊！已临近岁暮，那成熟之年，
夜晚降临了，带来的是凛冽严寒。
云儿在高空飘浮，在那日出之前，
寒霜覆盖网一般的别致的藤蔓。

一维单粒子含时Schrödinger方程:

启发式导引（自习PPT，第16页）

$$\hat{H}\Psi(x,t) = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$$

如何推演？

（自习PPT，第17页）

定态：

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

$i\hbar$

式中 $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$，h为普朗克常数（6.626*10^{-34} J·s）

跳转至18

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = 1$$

在任何t时刻，波函数都是归一化的。

三维单粒子含时Schrödinger方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x,y,z,t)\right]\Psi(x,y,z,t) = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(x,y,z,t)}{\partial t}$$

注：薛定谔方程描述电子的轨道运动，解得的Ψ为轨道波函数

对含时的Schrodinger方程的启发式导引

德布罗意假设 $p=\dfrac{h}{\lambda}=\hbar k$ 角波数 (5)

复值平面波波函数: $\Psi(x,t)=Ae^{i(kx-\omega t)}$

对于位置的二次偏导数为 $\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi=-k^2\Psi$ (6)

两边各乘 $-\hbar^2$，代入(5): $-\hbar^2\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi=\hbar^2k^2\Psi=p^2\Psi$ (7)

经典力学中单独粒子的总能量为 $E=\dfrac{p^2}{2m}+V$ (8)

因此，势场$V(x)$中单独粒子的薛定谔方程为: $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V(x)\Psi=E\Psi$ (9)

由此得到广义形式的薛定谔方程: $\boxed{\hat{H}\Psi=i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\Psi}$ (或 $=-\dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial}{\partial t}\Psi$)

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi} \xrightarrow{\text{如何推演?}} \boxed{E\Psi}$$

光的波粒二象性： $$E = h\nu = \hbar\omega \quad \text{(1)}$$

角频率

假设波函数是个复值平面波 $$\Psi(x,t)=Ae^{i(kx-\omega t)} \quad \text{(2)}$$

则对时间的偏导数为 $$\frac{\partial}{\partial t}\Psi = -i\omega\Psi \quad \text{(3)}$$

两边各乘 $i\hbar$，代入(2): $$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hbar\omega\Psi = E\Psi \quad \text{(4)}$$

$$\left(\text{或} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi\right)$$

1.1.3 定态Schrödinger 方程

1)三维单粒子定态Schrodinger方程：

$$\boxed{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x,y,z)\right)\Psi(x,y,z)=E\Psi(x,y,z)}$$

其中 $\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$

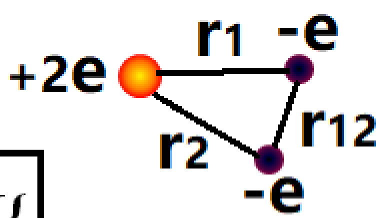
例1：自由粒子（设：势能=0） $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi=E\Psi$

例2：H原子中的电子， $(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r})\Psi=E\Psi$

2）*n*-粒子体系

多粒子体系：
总能量算符要考虑所有粒子的动能算符及整个体系的势能算符

例1：He原子中的电子，2个电子，1个核（Z=2）



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right)+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{2}{r_1}-\frac{2}{r_2}+\frac{1}{r_{12}}\right)\right]\Psi=E\Psi$$

例2：F⁻离子中电子，10个e，1个核（Z=9）

$$\left[\sum_{i=1}^{10}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right)-\sum_{i=1}^{10}\frac{9e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{Fi}}+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{10}\sum_{j\neq i}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}\right]\Psi=E\Psi$$

电子动能算符　　F核-电子势能算符　　电子-电子势能算符

原子单位制，其基本物理量有四个：

1原子单位长度= a_0 （玻尔半经= $\dfrac{\hbar^2}{m_e e^2}$，0.529Å)

1原子单位质量= m_e（电子的质量$9.1*10^{-31}$ Kg）

1原子单位电量= e（电子的电量$1.6*10^{-19}$ C）

1原子单位能量= 1个*hartree*能量

= 27.21165 *eV* = 2624.54 kJ/mol

在原子单位制中， m_e =1，e =1， a_0=1，$\hbar = 1$

原子单位制下，F⁻离子中电子的薛定谔方程：

$$\left[\sum_{i=1}^{10}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right)-\sum_{i=1}^{10}\frac{9}{r_{Fi}}+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{10}\sum_{j\neq i}\frac{1}{r_{ij}}\right]\Psi=E\Psi$$

电子动能算符　　F核-电子势能算符　　电子-电子势能算符

目录

国际单位制下，F⁻离子中电子的薛定谔方程：

$$\left[\sum_{i=1}^{10}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right)-\sum_{i=1}^{10}\frac{9e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{Fi}}+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{10}\sum_{j\neq i}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}\right]\Psi=E\Psi$$

电子动能算符　　F核-电子势能算符　　电子-电子势能算符

n-粒子体系 $\hat{H}\Psi=E\Psi$ **轨道运动方程**

$$\Psi=\Psi(x_1,y_1,z_1,\cdots,x_n,y_n,z_n)$$

其中 $$\hat{H}=-\sum_{i=1}^{n}\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2+V(x_1,y_1,z_1,\cdots,x_n,y_n,z_n)$$

$$\nabla_i^2=\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

例：F⁻： $$\left[\sum_{i=1}^{10}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right)-\sum_{i=1}^{10}\frac{9}{r_{Fi}}+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{10}\sum_{j\neq i}\frac{1}{r_{ij}}\right]\Psi=E\Psi$$

电子动能算符　F核-电子势能算符　电子-电子势能算符

n-粒子体系，体系波函数的归一化方程：

$$\int |\Psi|^2 d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x_1, y_1, z_1, \cdots, x_n, y_n, z_n)|^2 \underline{dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_n dy_n dz_n} = 1$$

这里略去了多个积分符号

例：F⁻：

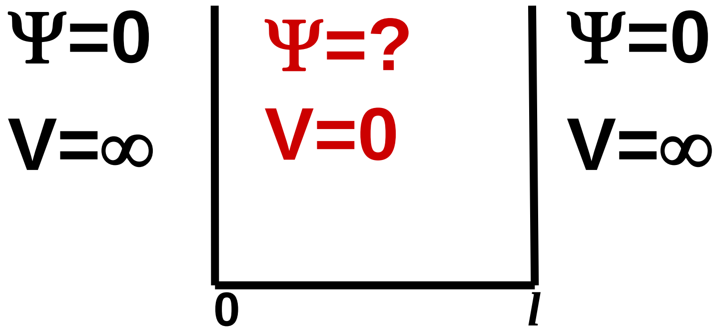
$$\left[\sum_{i=1}^{10}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) - \sum_{i=1}^{10}\frac{9}{r_{Fi}} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{10}\sum_{j\neq i}\frac{1}{r_{ij}}\right]\Psi = E\Psi$$

电子动能算符　F核-电子势能算符　电子-电子势能算符

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x_1, y_1, z_1, \cdots, x_{10}, y_{10}, z_{10})|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_{10} dy_{10} dz_{10} = 1}$$

1.2 箱中粒子

质量为*m*的自由粒子在[0,*l*]的范围内运动，位能为0。



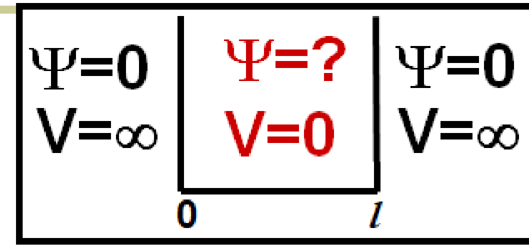
势箱内粒子的薛定谔方程为：

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2}=E\Psi}$$

二阶常系数齐次微分方程

后

1.2.1 势箱内粒子的薛定谔方程



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2}=E\Psi$$

二阶常系数齐次微分方程

边界条件及Ψ的归一化性

$$\Psi(0)=\Psi(l)=0$$

$$1=\int_0^l|\Psi|^2dx$$

解:

$$E_n=\frac{n^2h^2}{8ml^2}$$

$$\Psi(x)=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l}$$

状态量子数

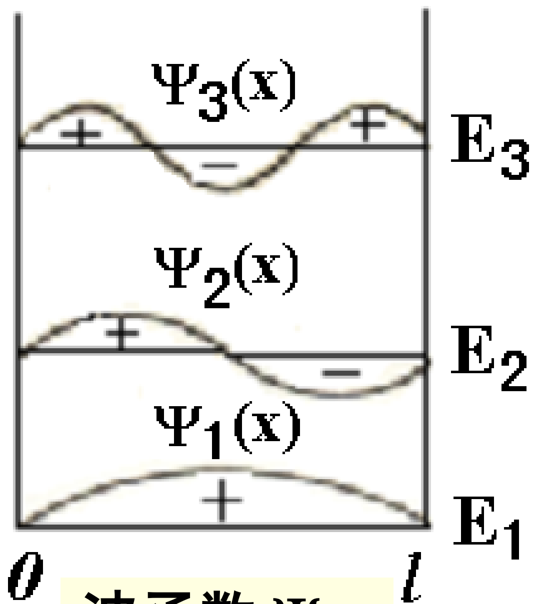
$n=1,2,3..$

能量及状态均具有量子化特征　　微观粒子的运动特点

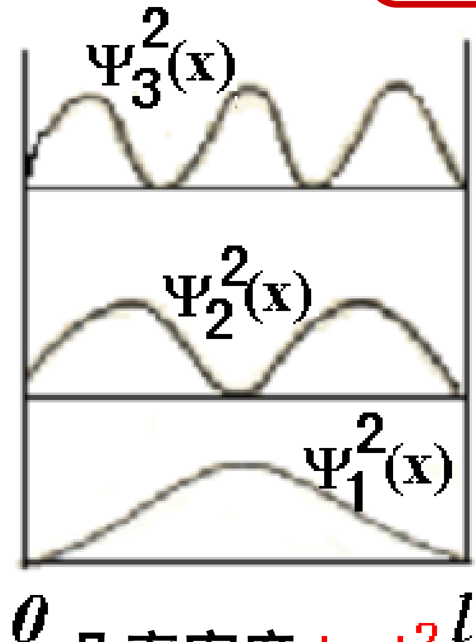
1.2.2 解的讨论

(1) 箱内粒子的德布罗意波形类似于驻波.

$$\lambda = \frac{2l}{n}$$



波函数 Ψ



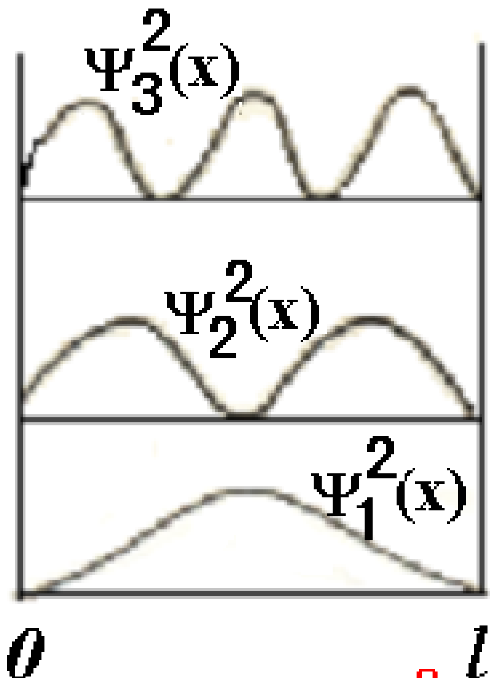
几率密度 $|\psi|^2$

波函数出现正负位相——微观粒子的波动性的体现。

There is no trajectory but only probability distribution

(2) 最可几位置 ⟵ 几率密度分布$|\Psi|^2$

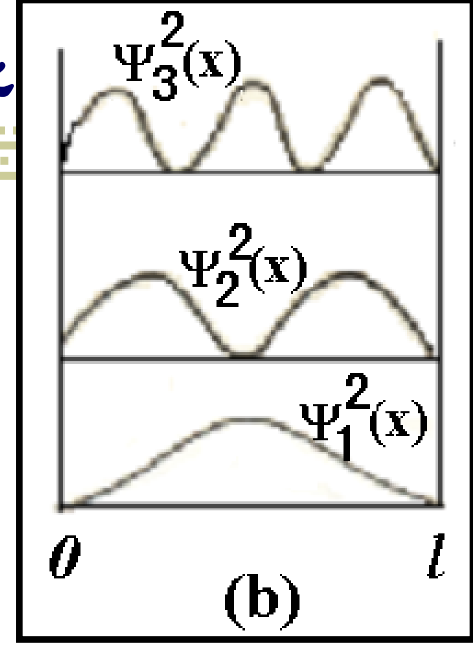
粒子在箱的两边出现，而在箱中央不出现，运动模式显然无法用宏观过程来描述。



几率密度 $|\psi|^2$

第一激发态 n =2, $\boxed{x = \frac{l}{4}, \frac{3l}{4}}$ 箱中央不出现

基态n=1, 箱中央



(3) 除箱两端外，Ψ=0 处为节点，

即粒子不出现的位置。

显然，n↑, 节点数↑。

(4) 箱内粒子的能量量子化

$$\boxed{E_1=\frac{h^2}{8ml^2}} \quad \boxed{E_2=\frac{4h^2}{8ml^2}} \quad \boxed{E_3=\frac{9h^2}{8ml^2}} \quad \cdots$$

体系最小的动能值（此处为最低能量值），称为零点能

表示微观粒子处于永不停息的运动中。

1.2.3 解的拓展

$$E_n=\frac{n^2h^2}{8ml^2}$$ 一维势箱

$$\Psi(x)=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l}$$

(1)二维势箱（边长*a, b*）

$$E=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}\right)$$

$$\Psi(x,y)=\sqrt{\frac{4}{ab}}\sin\frac{n_x\pi x}{a}\sin\frac{n_y\pi y}{b}$$

$n_x, n_y=1,2,3\ldots$

二个量子数

粒子的x、y坐标彼此独立，“能量相加、波函数相乘”。

后

在边长为a、b的二维势箱中运动的自由粒子，其薛定谔方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\Psi(x,y)=E_{x,y}\Psi(x,y)$$

x，y是彼此独立的变量

$$E=E_x+E_y$$
$$\Psi=\Psi(x)\Psi(y)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\Psi(x)\Psi(y)=(E_x+E_y)\Psi(x)\Psi(y)$$

变量分离

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x)=E_x\Psi(x)$$

$$E_x=\frac{n_x^2h^2}{8ma^2}, \quad \Psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_x\pi x}{a}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\Psi(y)=E_y\Psi(y)$$

$$E_y=\frac{n_y^2h^2}{8mb^2}, \quad \Psi(y)=\sqrt{\frac{2}{b}}\sin\frac{n_y\pi y}{b}$$

相加 相乘

$$E=E_x+E_y \qquad \Psi=\Psi(x)\Psi(y)$$

三维势箱（边长a, b, c ）

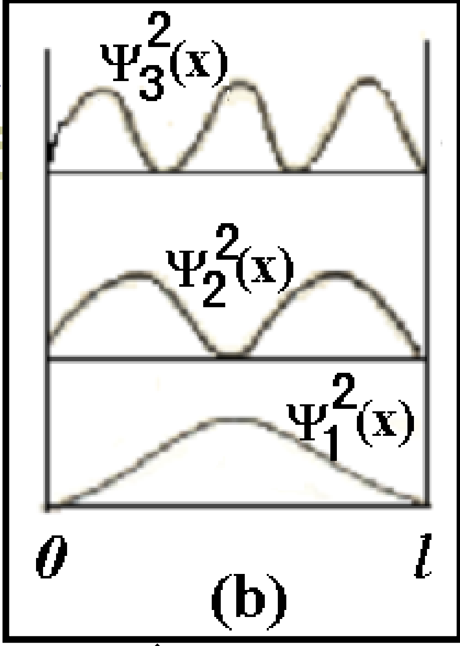
$$E = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

$n_x, n_y, n_z = 1,2,3...$

三个量子数

$$\Psi(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\frac{n_x \pi x}{a} \sin\frac{n_y \pi y}{b} \sin\frac{n_z \pi z}{c}$$

$\left.\begin{array}{l}\text{零点能}\\ \text{节面}\\ \text{最可几位置}\end{array}\right\}$ 二维或三维势箱 ？



以二维势箱（边长*a*, *b*)为例：

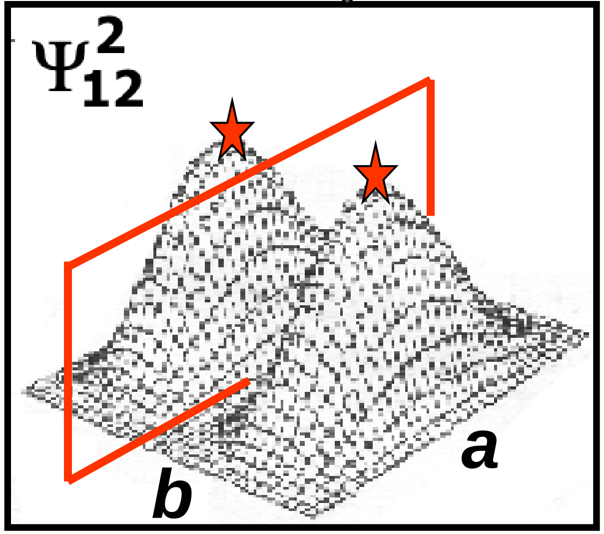
(1) 零点能

$$E_{1,1}=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{1}{a^2}+\frac{1}{b^2}\right) \Leftarrow E=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}\right)$$

(2) 粒子最可几位置:

以Ψ_{12}为例:

(*a*/2,*b*/4) 和 (*a*/2,3*b*/4)



(3) 节面: *y*=*b*/2平面

能量相同的状态 → **能量简并态**

通常，不特别指明的话，简并态就是指能量简并态。

简并态的数目 → **简并度**

例1：边长为a 的立方势箱的自由粒子，求能量为$\frac{6h^2}{8ma^2}$的简并态及简并度。

解:
$$E_{n_x,n_y,n_z}=\frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)=\frac{6h^2}{8ma^2}$$

简并态：Ψ_{112}、Ψ_{121}、Ψ_{211}，　　简并度为 3。

例2：边长为a的正方形势场中，推求10个电子体系的多重度。

2S+1

解： 二维正方势阱中粒子能级 $\boxed{E=\frac{h^2}{8ma^2}[n_x^2+n_y^2]}$

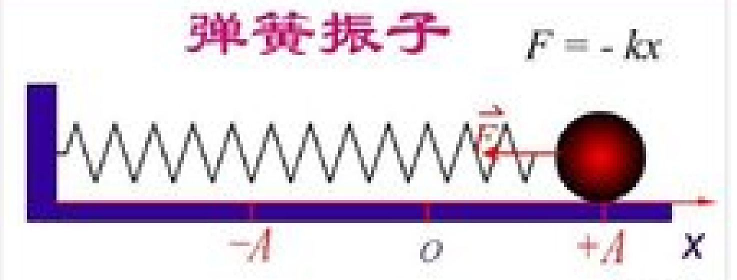
n_x	n_y	$[n_x^2+n_y^2]$	能级分布及电子填充
1	1	2	↑↓
2	1	5	↑↓ ↑↓
1	2	5	
2	2	8	↑↓
1	3	10	↑ ↑
3	1	10	

体系的多重度
2S+1=3

体系总的
自旋量子数S=1

1.3 谐振子

1.3.1 谐振子遵循Hooke定律



物体沿一直线运动时，如果离开其平衡位置的位移随时间的变化遵循正弦或余弦函数规律时，这种运动称为谐振动。

$$x(t) = A\cos(2\pi t / T)$$ ， A为振幅， T为振动周期，

Hooke定律： $F = -kx$

k 为力常数，是指弹簧伸长一个单位长度所受的力，*k* 越大，弹簧的弹性越强。

Hooke定律

力F 与势能V 的关系

$$-kx = F = -\frac{dV}{dx}$$

例：H原子中电子受核作用

力为：$F = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$

其势能为：$V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

→ 谐振子的势能为 $V = \frac{1}{2}kx^2$

1.3.2 一维谐振子的Schrödinger方程及其解

质量为m的谐振子的Schrödinger方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right]\Psi = E\Psi$$

二阶线性微分方程 ← 多项式求解法

一般步骤：

通解

边界条件

归一化条件

特解

多项式求解法

前提：$\{1,\ x,\ x^2,\ x^3,\ \cdots\}$是一个完备集合

- Power series

$$y(x)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n x^n = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \cdots$$

任意函数

$$y'(x)=\sum_{n=1}^{\infty}n\cdot a_n x^{n-1} = a_1 + 2a_2 x^1 + 3a_3 x^2 + \cdots$$

$$y''(x)=\sum_{n=2}^{\infty}n(n-1)\cdot a_n x^{n-2} = 2a_2 + 3\cdot 2 a_3 x^1 + \cdots$$

$$y'''(x)=\sum_{n=3}^{\infty}n(n-1)(n-2)\cdot a_n x^{n-3} = 3\cdot 2\, a_3 + \cdots$$

后

$$
\boxed{\begin{aligned}
y(0) &= a_0 \\
y'(0) &= a_1 \\
y''(0) &= 2\cdot 1\cdot a_2 \\
y'''(0) &= 3\cdot 2\cdot 1\cdot a_3
\end{aligned}}
\qquad
\boxed{\begin{aligned}
a_0 &= y(0) \\
a_1 &= y'(0) \\
a_2 &= \frac{1}{2\cdot 1} y''(0) \\
a_3 &= \frac{1}{3\cdot 2\cdot 1} y'''(0)
\end{aligned}}
$$

$$y(x) = y(0) + \frac{y'(0)}{1!}x + \frac{y''(0)}{2!}x^2 + \frac{y'''(0)}{3!}x^3 + \cdots$$

任意函数

$$y(x)=y(0)+\frac{y'(0)}{1!}x+\frac{y''(0)}{2!}x^2+\frac{y'''(0)}{3!}x^3+\cdots$$

任意函数

言外之意：我们要求的波函数也可以这样展开

Examples:

$$e^x=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{x^n}{n!}=1+x+\frac{x^2}{2!}+\frac{x^3}{3!}+\cdots$$

$$\sin x=\frac{x}{1!}-\frac{x^3}{3!}+\frac{x^5}{5!}-\frac{x^7}{7!}+\ldots=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{(2n+1)!}x^{2n+1}$$

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2u}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right]\Psi=E\Psi}$$

$$\boxed{y(x)\sim\Psi}$$

$$y''(x)+c^2y(x)=0$$

Power series approach

$$y(x)=\sum_{n=0}^{\infty}a_nx^n=a_0+a_1x+a_2x^2+a_3x^3+\cdots$$

then

$$y''(x)=\sum_{n=2}^{\infty}n(n-1)\cdot a_nx^{n-2}=2a_2+3\cdot 2a_3x^1+\cdots$$

then

$$\boxed{\sum_{n=2}^{\infty}n(n-1)\cdot a_nx^{n-2}+\sum_{n=0}^{\infty}c^2\cdot a_nx^n=0}$$

$$\boxed{\sum_{n=0}^{\infty}(n+2)(n+1)\cdot a_{n+2}x^{n}}$$

$$\boxed{\sum_{n=2}^{\infty}n(n-1)\cdot a_n x^{n-2}}+\sum_{n=0}^{\infty}c^2\cdot a_n x^n=0$$

The equation becomes

$$\sum_{n=0}^{\infty}(n+2)(n+1)\cdot a_{n+2}x^{n}+\sum_{n=0}^{\infty}c^2\cdot a_n x^n=0$$

Thus $$\sum_{n=0}^{\infty}\left[(n+2)(n+1)\cdot a_{n+2}+c^2\cdot a_n\right]x^n=0$$

It must have $$(n+2)(n+1)\cdot a_{n+2}+c^2\cdot a_n=0$$

Thus $$\boxed{a_{n+2}=-\frac{c^2}{(n+2)(n+1)}a_n}$$

$$\boxed{a_{n+2} = -\frac{c^2}{(n+2)(n+1)} a_n}$$

Recursion relation: $a_2 = -\frac{c^2}{2\cdot 1} a_0$

偶数项

$$a_4 = -\frac{c^2}{4\cdot 3} a_2 = +\frac{c^4}{4\cdot 3\cdot 2\cdot 1} a_0$$

$$a_6 = -\frac{c^2}{6\cdot 5} a_4 = -\frac{c^6}{6\cdot 5\cdot 4\cdot 3\cdot 2\cdot 1} a_0$$

$$\boxed{a_{2n} = (-1)^n \frac{c^{2n}}{(2n)!} a_0}$$

$$\boxed{a_{n+2} = -\frac{c^2}{(n+2)(n+1)} a_n}$$

Recursion relation:

奇数项

$$a_3 = -\frac{c^2}{3\cdot 2} a_1$$

$$a_5 = -\frac{c^2}{5\cdot 4} a_3 = +\frac{c^4}{5\cdot 4\cdot 3\cdot 2} a_1$$

$$a_7 = -\frac{c^2}{7\cdot 6} a_5 = -\frac{c^6}{7\cdot 6\cdot 5\cdot 4\cdot 3\cdot 2} a_1$$

$$\boxed{a_{2n+1} = (-1)^n \frac{c^{2n}}{(2n+1)!} a_1}$$

$$y(x)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n x^n = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \cdots$$

$$\boxed{a_{2n}=(-1)^n \frac{c^{2n}}{(2n)!}a_0} \qquad \boxed{a_{2n+1}=(-1)^n \frac{c^{2n}}{(2n+1)!}a_1}$$

$$y(x)=a_0\cdot\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n c^{2n} x^{2n}}{(2n)!}+a_1\cdot\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n c^{2n} x^{2n+1}}{(2n+1)!}$$

Ψ 通解　这里，a_0 及 a_1 是待求量。

结合边界条件：$\Psi(\infty)=\Psi(-\infty)=0$

以及归一化条件：$\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi|^2dx=1$，得到薛定谔方程的解。

一维谐振子的能级、波函数的量子化特征

$$\begin{cases} E_n=(n+\frac{1}{2})h\nu_0 \\ \Psi_n(x)=(\frac{\nu_0}{\pi})^{\frac{1}{4}}(2^n n!)^{-\frac{1}{2}}H_n(\xi)\exp(-\frac{\xi^2}{2}) \end{cases}$$

n = 0,1,2,…, 状态量子数

$$\nu_0=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

——为谐振子的固有振动频率,

$$\xi=2\pi\sqrt{\frac{m\nu_0}{h}}x$$

$H_n(\xi)$—厄尔米特多项式，具有奇偶性 $\begin{cases} \text{奇函数} \quad n=1,3,5\ldots \\ \text{偶函数} \quad n=0,2,4\ldots \end{cases}$

后

$$H_0(\xi)=1$$

$$H_2(\xi)=4\xi^2-2$$

$$H_4(\xi)=16\xi^4-48\xi^2+12$$

偶函数

$$H_1(\xi)=2\xi$$

$$H_3(\xi)=8\xi^3-12\xi$$

$$H_5(\xi)=32\xi^5-160\xi^3+120\xi$$

奇函数

1.3.3 解的讨论

(1)振动能量量子化，$\boxed{n+\frac{1}{2}}$称为振动量子数（半整数）。

振动量子数1/2、3/2、…分别对应振动基态、第一、…激发态。

(2)谐振子的零点能$\boxed{E_0=\frac{1}{2}h\nu_0}$，指在0 K温度下体系的能量（振动零点能, Zero Point Energy，等同于最低能量）。

(3)鉴于厄尔米特多项式的奇偶性，谐振子的德布罗意波波形具有奇偶性, 如下图所示。其奇偶性与状态量子数 n 相关。

(4)随着 n 的增大，能量增大，同时节点数也在增多。$n=0$ 时，没有节点， $n=1$ 时，有一个节点, …，节点数为 n .

(5)几率密度分布如上图 (b)所示，可以看出随着n的增大，粒子的最可几位置在外移，表明粒子的运动范围在扩大。

$$V = \frac{1}{2}kx^2$$

E_v

$\frac{9}{2}h\nu_0$ — n=4 (k=9/2)

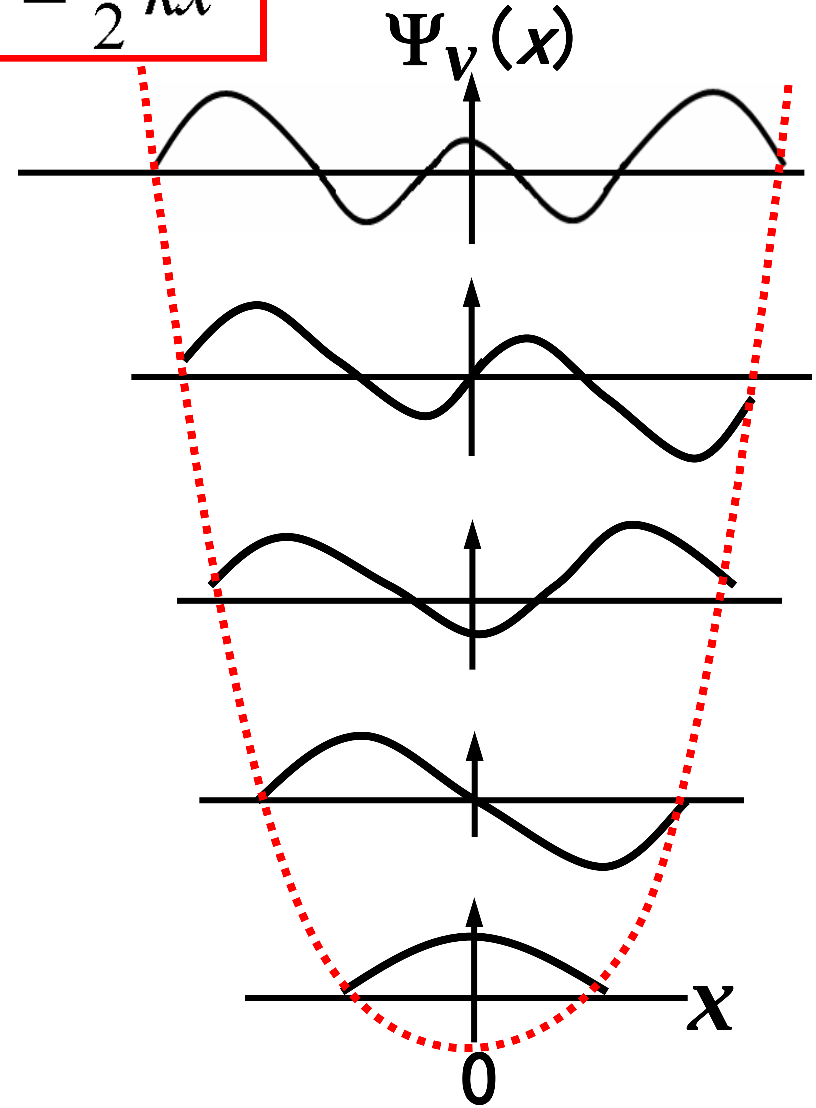
$\frac{7}{2}h\nu_0$ — n=3 (k=7/2)

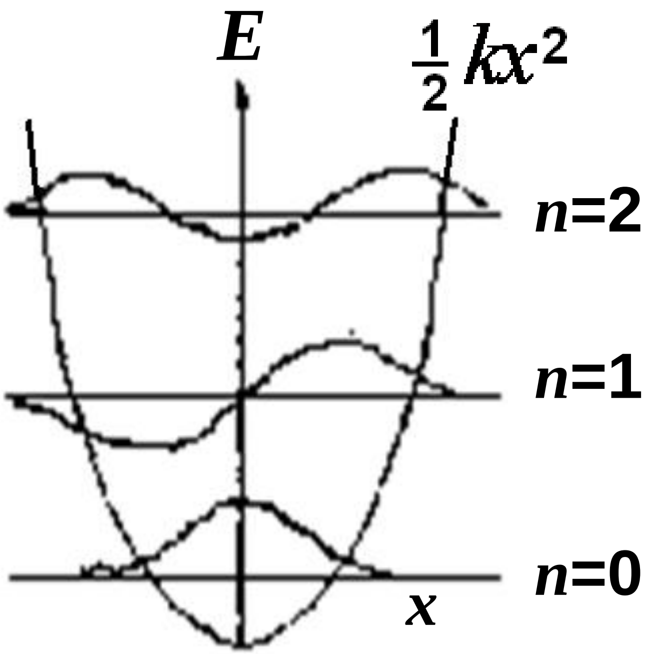
$\frac{5}{2}h\nu_0$ — n=2 (k=5/2) 第二激发态

$\frac{3}{2}h\nu_0$ — n=1 (k=3/2) 第一激发态

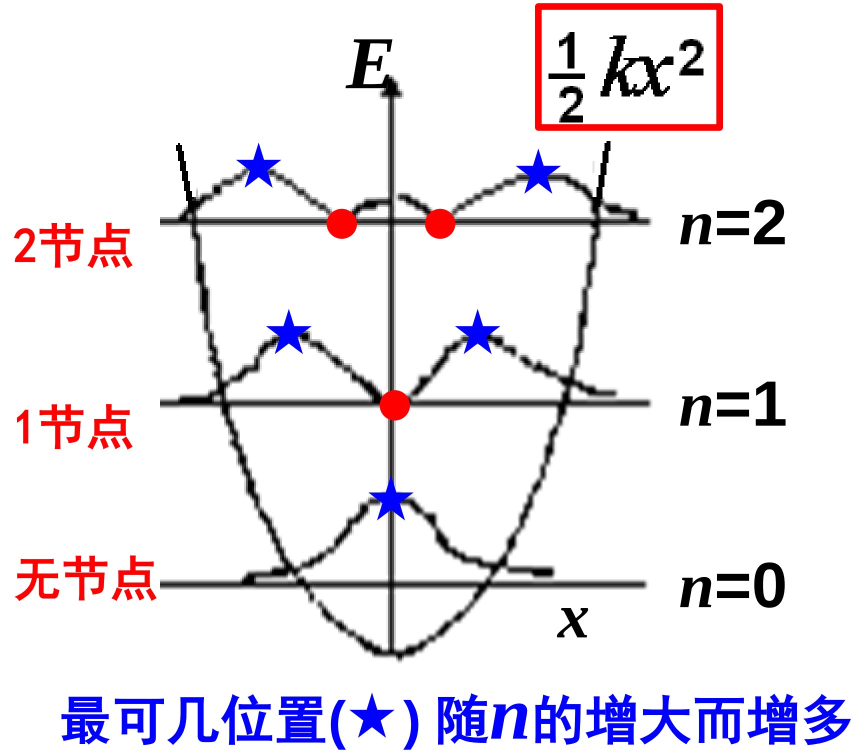
$\frac{1}{2}h\nu_0$ — n=0 (k=1/2) 基态

零点能





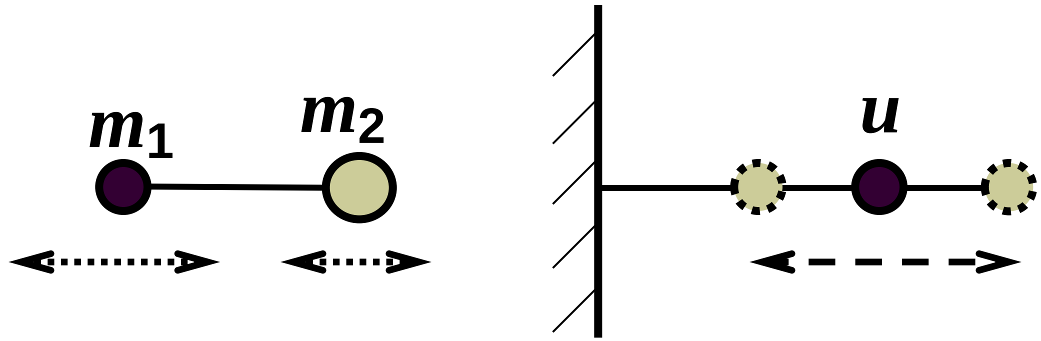
(a)波函数Ψ



(b)几率密度$|\Psi|^2$

一维谐振子的德布罗意波波形及几率密度分布图

1.3.4 谐振子解释双原子分子的红外光谱



双原子分子振动时，位移大约达到原子间平衡距离的百分之一，这种振动可以近似看作质量为u的质点的谐振动。

u为折合质量，$u = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

例：C-H双原子间的伸缩振动可以看成折合质量为12/13的单个质点的振动。

单个质点一维谐振运动能级：

$$\boxed{E_n = h\nu(n+\frac{1}{2}) = \hbar\sqrt{\frac{k}{u}}(n+\frac{1}{2}) \quad n=0,1,2,\cdots}$$

谐振子模型只允许相邻两个能级的跃迁，$\Delta n=\pm 1$

对于振动吸收光谱，$\Delta n=+1$

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\sqrt{\frac{k}{u}}$$

*k*与化学键强度相关！

观测到的辐射吸收频率为 $\boxed{\nu_{ads} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{u}}}$

对于双原子分子，力常数*k*与双原子分子键的强度相关，

通常具有10^2 N·m^{-1}数量级，所以，上述吸收位于红外区域。

$$\nu_{ads} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{u}}$$

双原子分子辐射吸收频率除了*k*，还与和折合质量*u*有关。

例如：C-H，折合质量 $u = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12\times1}{12+1} = \frac{12}{13}$

C-C，折合质量 $u = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12\times12}{12+12} = 6$

C-H折合质量远小于C-C的,

故C-H伸缩振动吸收频率相对较大，常在3000 cm^{-1}附近，

而C-C伸缩振动吸收频率则常在1300 cm^{-1}左右。

1.3.5 二维、三维谐振子运动

$$\Psi(x,y)=\varphi(x)\varphi(y)$$
$$E_{n_x,n_y}=E_{n_x}+E_{n_y}$$

一维谐振子的薛定谔方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right]\Psi(x)=E_{n_x}\Psi(x)$$

二维谐振子的薛定谔方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)+\frac{1}{2}k\left(x^2+y^2\right)\right]\Psi(x,y)=E_{n_x,n_y}\Psi(x,y)$$

类似演绎

三维谐振子的薛定谔方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+\frac{1}{2}k\left(x^2+y^2+z^2\right)\right]\Psi(x,y,z)=E_{n_x,n_y,n_z}\Psi(x,y,z)$$

粒子的x、y和 z 坐标彼此独立，
因此，遵循“能量相加、波函数相乘”的规则。

例：某质量为m的粒子被限制在xy平面上作二维谐振运动，

(a)写出该粒子的薛定谔方程，并作x、y变量分离，分为两个方程。

(b)列出前3个能级及其简并度。

解: (a)该粒子的薛定谔方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)+\frac{1}{2}k\left(x^2+y^2\right)\right]\Psi=E\Psi$$

分离变量 x 和 y。

$$\boxed{\begin{aligned}&\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}kx^2\right]\varphi(x)=E_{n_x}\varphi(x)\\&\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{1}{2}ky^2\right]\varphi(y)=E_{n_y}\varphi(y)\end{aligned}}$$

$$\Longrightarrow$$

$$\boxed{\begin{aligned}&\Psi(x,y)=\varphi(x)\varphi(y)\\&E_{n_x,n_y}=E_{n_x}+E_{n_y}\end{aligned}}$$

(b) $E_{n_x}=(n_x+1/2)h\nu_0$; $E_{n_y}=(n_y+1/2)h\nu_0$

二维谐振子的能量: $\boxed{E_{n_x,n_y}=E_{n_x}+E_{n_y}=(n_x+n_y+1)h\nu_0}$

$$\Psi(x,y)=\varphi(x)\varphi(y)$$

$$E_{n_x,n_y}=E_{n_x}+E_{n_y}$$

前3个能级及其简并度如下:

No.	E	n_x	n_y	能级简并度	波函数奇偶性
1	$h\nu_0$	0	0	1	偶
2	$2h\nu_0$	0 1	1 0	2	奇
3	$3h\nu_0$	1 2 0	1 0 2	3	偶

推广到三维谐振子体系?

Thank you for your attentation!

目录