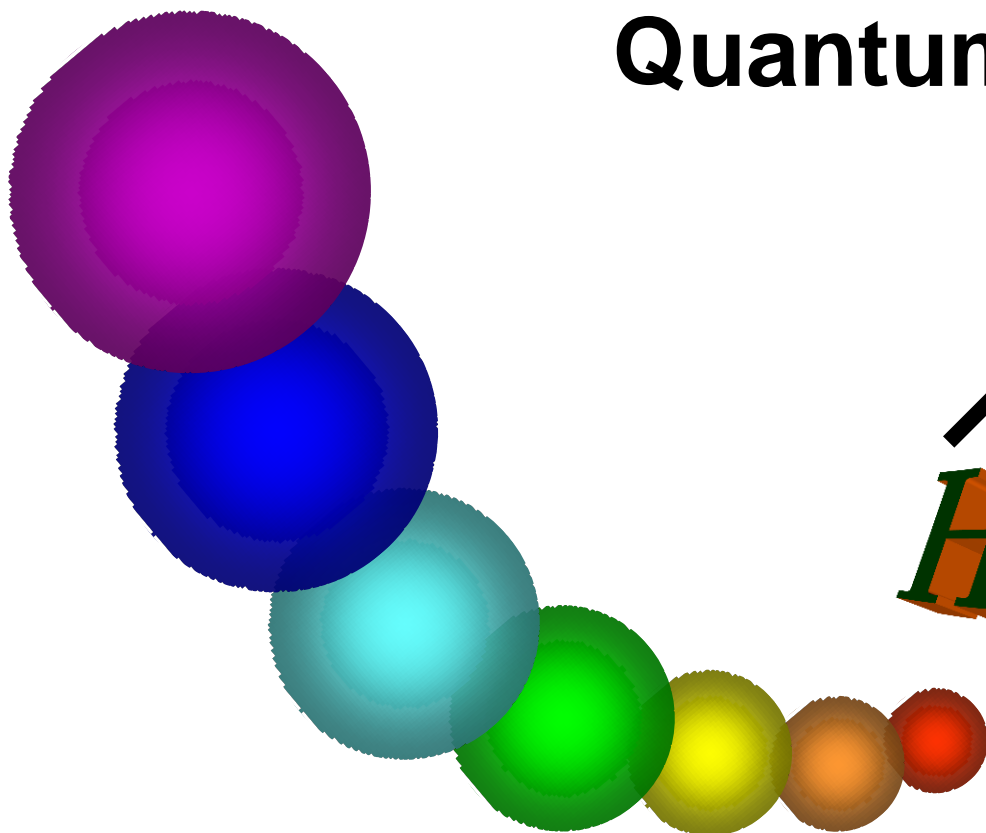




# 第一章 量子力学基础

## Chapter 1 Foundation of Quantum Mechanics



$$\hat{H}\psi = E\psi$$

### § 1.1 量子力学产生的背景

- 1.1.1 经典物理学的困难和旧量子论的诞生
- 1.1.2 实物微粒的波粒二象性
- 1.1.3 不确定关系

### § 1.2 量子力学基本原理

- 1.2.1 波函数与微观粒子的状态
- 1.2.2 力学量和算符
- 1.2.3 量子力学的基本方程
- 1.2.4 态叠加原理

### § 1.3 量子力学基本原理的简单应用

- 1.3.1 势箱中运动的自由粒子
- 1.3.3 量子力学处理微观体系的一般步骤与量子效应



## § 1.1 量子力学产生的背景

### 1.1.1 经典物理学的困难和旧量子论的诞生

**经典物理学：** 牛顿力学， Boltzman统计物理学，  
Maxwell电磁理论等.

**困难：**

(1) 高速运动 ← 相对论

(2) 小线度范围内的运动 ← 量子力学

**例：** 原子中电子：

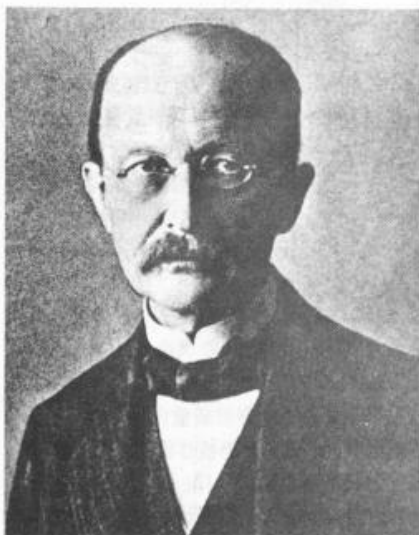
速度  $v = 10^6 \sim 10^7 \text{ m/s}$ ，运动范围在 Å 数量级。



## 三个著名实验导致“量子”概念的引入

### ◆ 黑体辐射

1900 普朗克  
(Planck)



普朗克 (M. Planck, 1858 — 1947) 德国物理学家

### ◆ 光电效应

1905 爱因斯坦  
(Einstein)



### ◆ 氢原子光谱

1913 玻尔  
(Bohr)

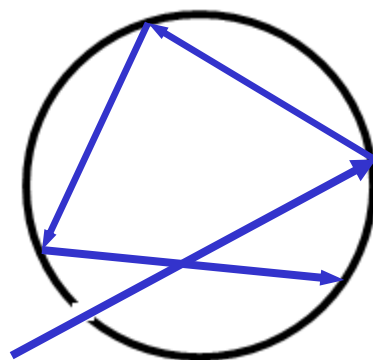




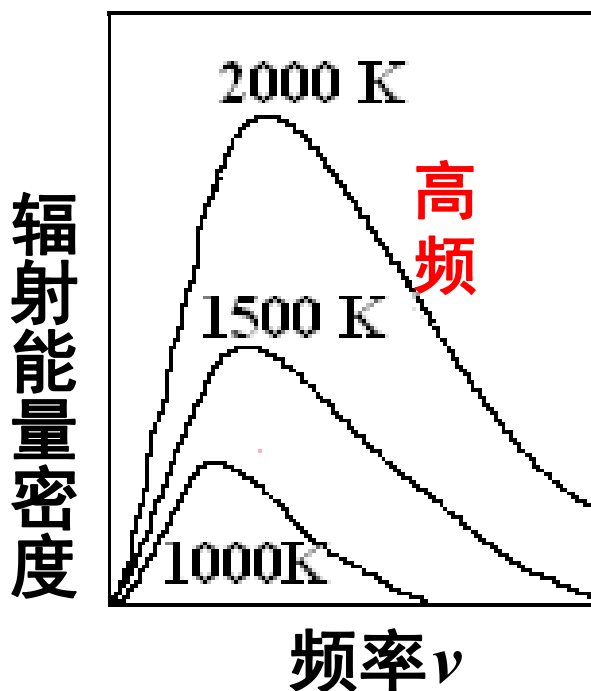
### 1.1.1.1 黑体辐射实验与普朗克的量子论

**黑体：**能全部吸收外来辐射的物质。

用带有小孔的空腔来模拟理想黑体。



**实验现象：**



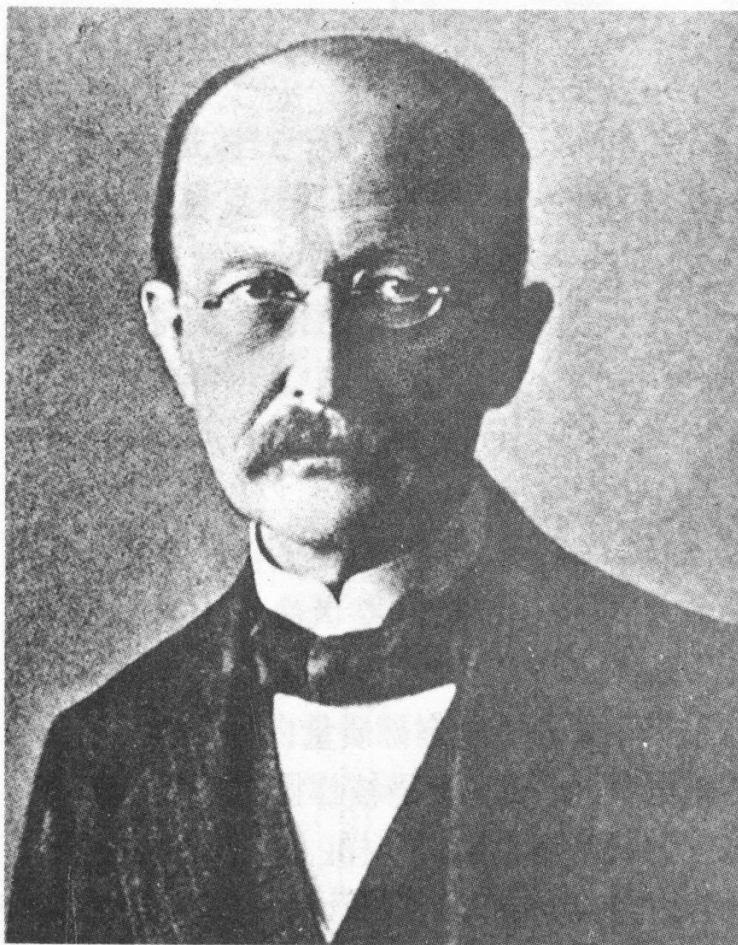
瑞礼与金斯基于经典力学：

$$E(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} d\nu$$

**经典物理学：**

只能解释低频区(曲线的左半部分),  
不能解释高频区(紫外区)

**—紫外灾难。**



普朗克 (M. Planck)  
1858-1947) 德国物理学家

1900年，普朗克为了解释黑体辐射现象，引入一个“**离经叛道**”的假设：黑体吸收或发射辐射的能量必须是不连续的。

这一重要事件后来被认为是**量子革命的开端**。

普朗克为此获1918年诺贝尔物理学奖。



## Planck提出:

①黑体是由谐振子构成的;

②一个谐振子的能量为

$$E = nh\nu \quad n = 1, 2, \dots$$

$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$   
(普朗克常数),

$\nu$  为谐振子的振动频率

③谐振子吸收或发射电磁波, 只能从一个特定的状态过渡到另一个特定的状态。

$$E_n \longleftrightarrow E_m$$

据此, Planck得到了黑体辐射平衡时,  
在频率范围  $\nu \rightarrow \nu + d\nu$  内,

图形

$$E(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \left\{ \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right\}$$

绘出的图形  
与实验吻合

$k$ : 玻尔兹曼常数

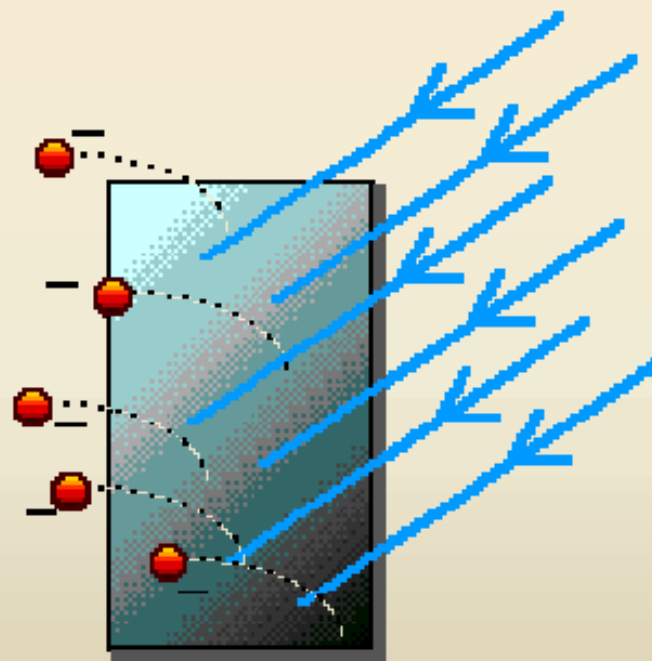


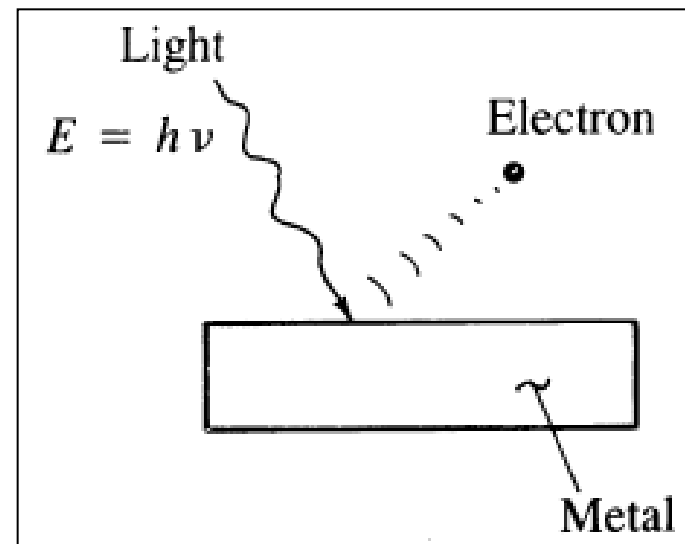
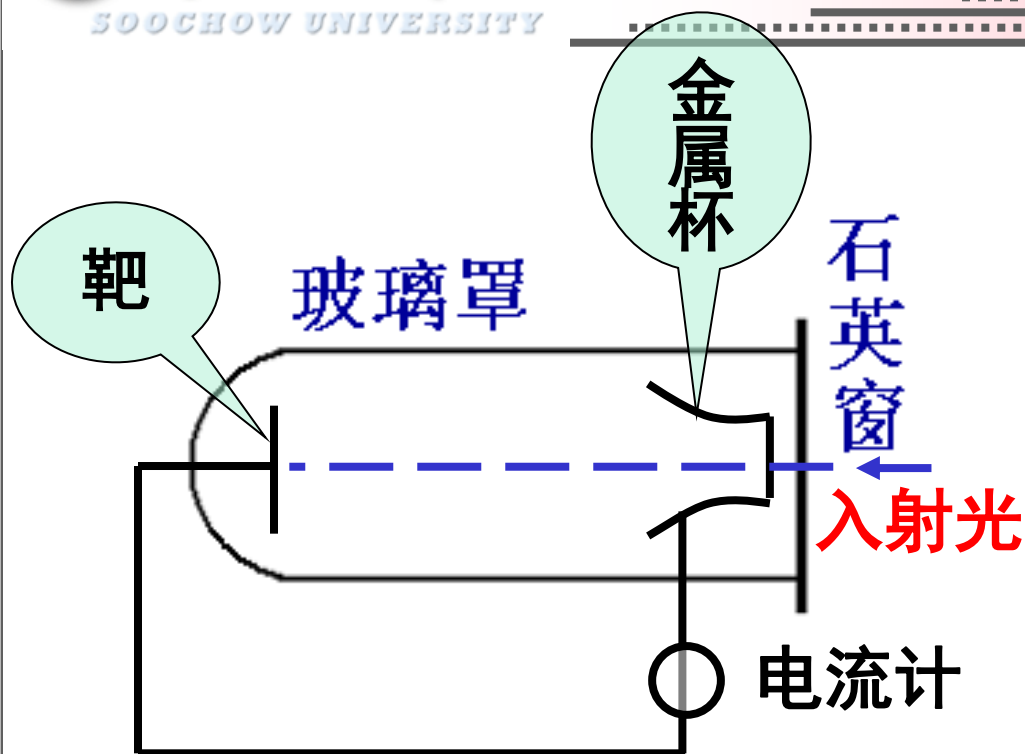
## 1.1.1.2 光电效应与爱因斯坦光子学说

“Photoelectron effect”

Observed by Hertz in 1887

Light causes electrons to come out of a metal, but only above a threshold frequency  $\nu$  (i.e., a threshold energy  $h\nu$ )





- 以某一波长的光照射在靶A上面，可以观察到**光电流**。

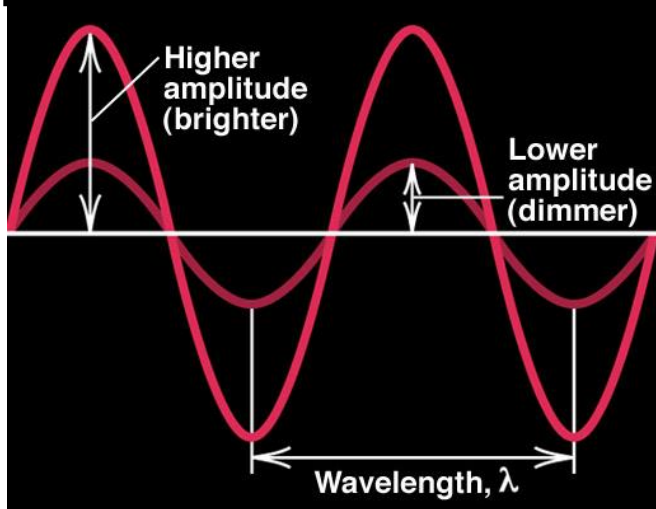


## 实验现象：

- ①入射光频率  $\nu > \nu_0$  (临阈频率), 才有光电流。
- ②光电子的最大动能正比于  $|\nu - \nu_0|$ ,  
与入射光的光强无关。

矛盾

**经典电磁理论：**光波传递的能量正比于光的强度，  
与频率无关。



Classical physics: The energy of light wave should be directly proportional to intensity and not be affected by frequency.



爱因斯坦(A. Einstein)

1879-1955

1905年，德国物理学家爱因斯坦为了解释光电效应，提出了光子学说，使得人们对光的认识上实现了质的飞跃。

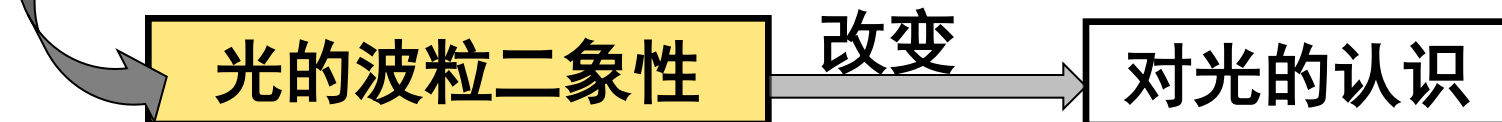
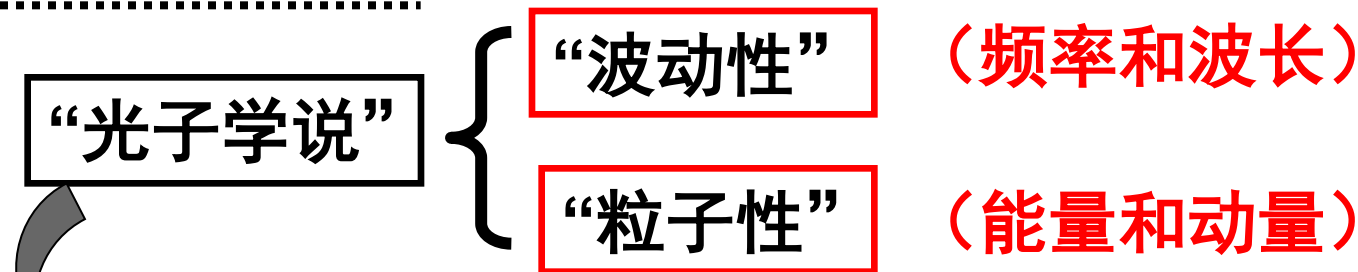


## 爱因斯坦“光子学说”

①光子的能量:  $E = h\nu$   $\nu$ 为光的频率

②光子的质量:  $E = mc^2$   $c$ 为光速

③光子的动量:  $P = mc = \frac{mc^2}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$   $\lambda$ 为波长



爱因斯坦是第一个提出波粒二象性的科学家。



## 光电效应实验现象的解释

根据能量  
守恒原理：

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + w_0$$

实验装置

光电子动能

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - w_0$$

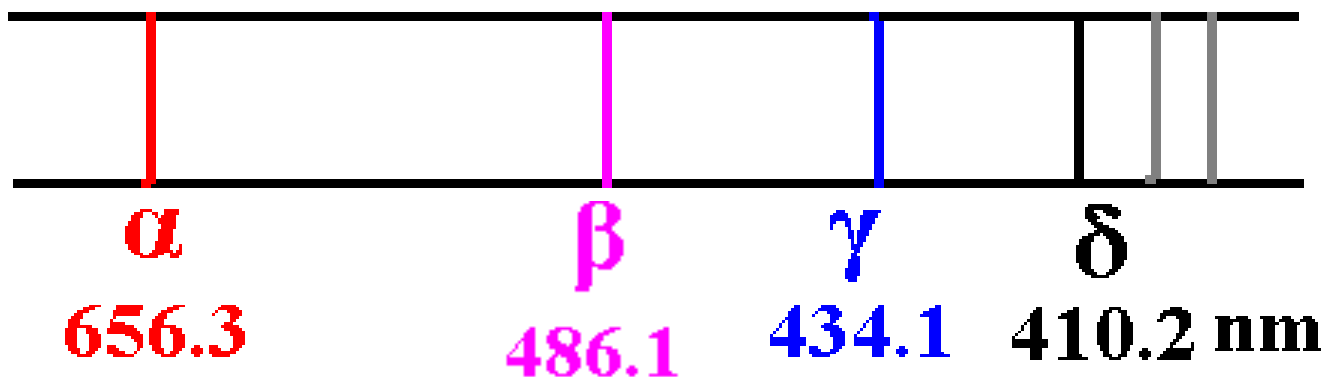
入射光的能量      逸出功

显然：

- ①只有当入射光的频率大于某个数值 $\nu_0$ 时，才有光电子。  
 $\nu_0$ 的大小与逸出功有关。
- ②光电子的动能与入射光的频率有关，而与光强无关。



## 1.1.1.3 氢原子光谱与玻尔的氢原子模型



谱线的经验公式

$$\bar{\nu} = \tilde{R}_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

 $n_2 \geq n_1 + 1$ ,  
两者均为自然数里德堡常数  $\tilde{R}_H = 1.096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 

实验现象：不连续谱线。

矛盾



经典物理学：只能解释连续谱。



玻尔(N. Bohr. 1885-1962)  
丹麦物理学家

1913年，丹麦青年物理学家 Bohr 在 Rutherford 核原子模型基础上，根据当时刚刚萌芽的 Planck 量子论和 Einstein 光子学说，提出了自己的**原子结构理论**，从理论上解释了氢原子光谱的规律。

1922年，Bohr 获诺贝尔物理学奖。



## 玻尔理论：

- ①处于**定态**的原子不能吸收或发射能量；
- ②原子从一个定态向另一个定态**跃迁**时，才能吸收或发射能量。

$$h\nu = |E_2 - E_1|$$

- ③某一定态的原子中，**电子的轨道角动量**：

$$M = n\hbar = nh/2\pi$$

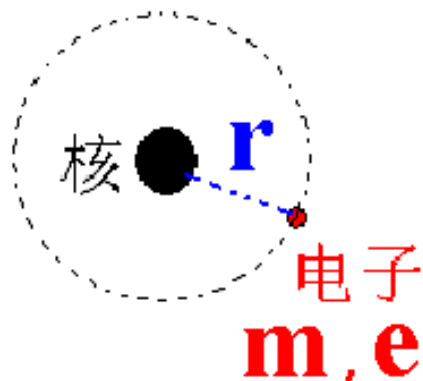
轨道运动  
——电子绕核运动

**$n$**  自然数



## 氢原子光谱解释:

假设H原子核外电子  
绕核作**匀速圆周运动**



向心力=离心力

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

$$mvr = M = n \frac{h}{2\pi}$$

玻尔理论

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot n^2 = 52.9 n^2 \text{ (pm)}$$

$n$  自然数  
轨道半径量子化

基态 H 原子中 **1S** 电子最可几位置为:  
 $r = 52.9 \text{ pm}$  (玻尔半径,  $a_0$ )。

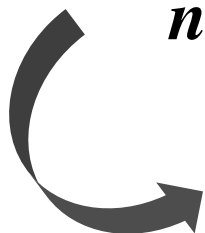


## 体系总能量



$$E_n = T + V = -13.6 \cdot \frac{1}{n^2} (eV) = -2.18 \times 10^{-18} \cdot \frac{1}{n^2} (J)$$

$n$  自然数      能量量子化



- ◆ 定态能量不变, 可稳定存在。
- ◆ 基态 H 原子中1S 电子的能量为:  $-13.6 \text{ eV} (n=1)$

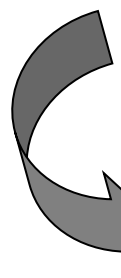


由  $n_1 \rightarrow n_2$  状态跃迁时:

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = -13.6 \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$



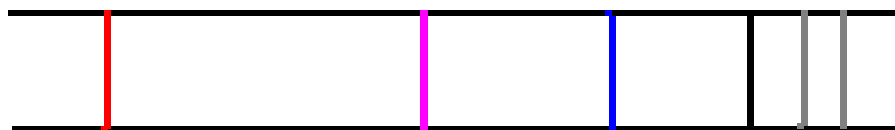
$$\bar{\nu} = \frac{13.6}{hc} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = \tilde{R} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$



$n_1$  和  $n_2$   
取自然数

$\bar{\nu}$  不连续

线状光谱





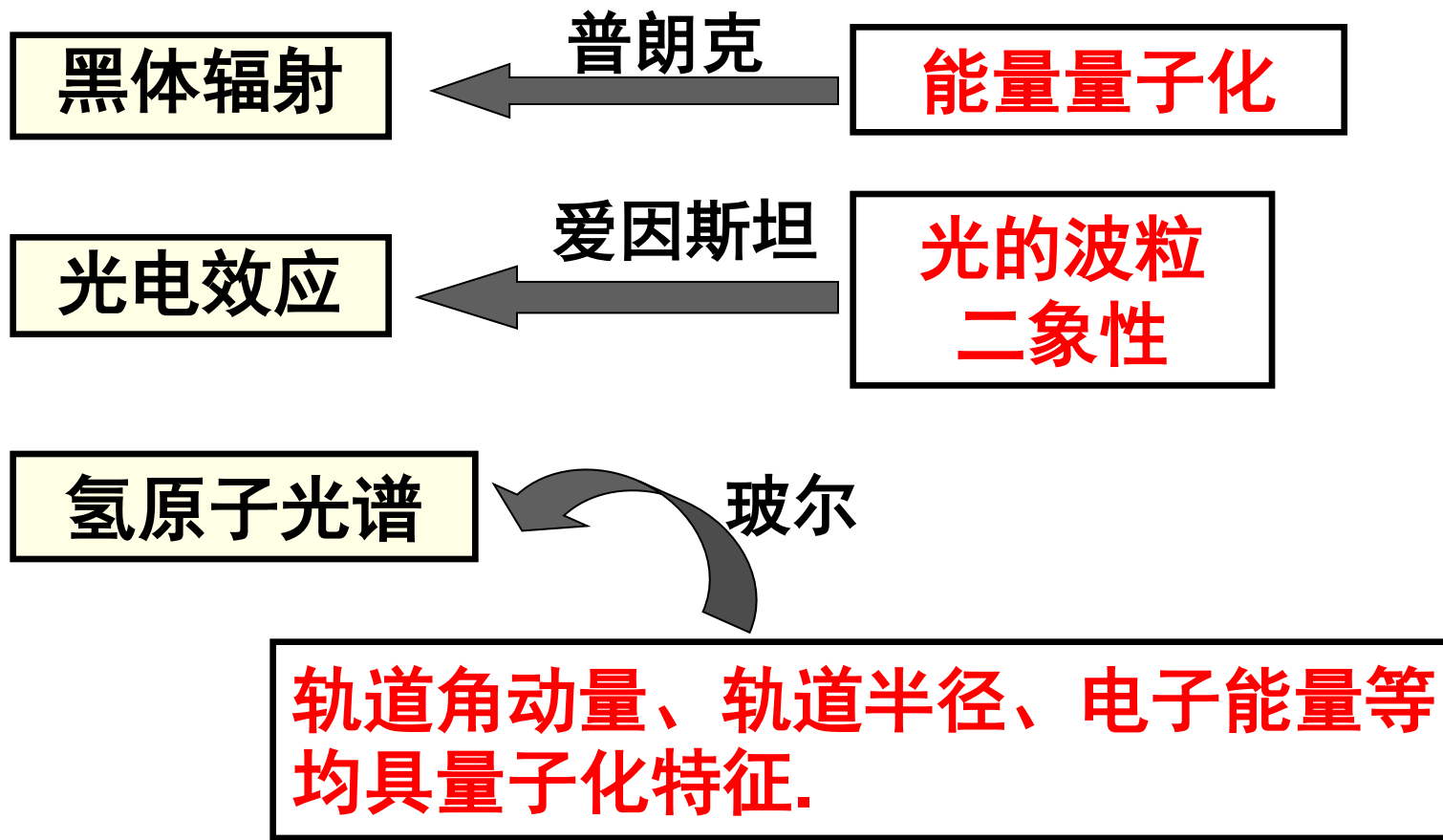
**Problem:** Find the energy change when an electron changes from the  $n=4$  level to the  $n=2$  level in the hydrogen atom? What is the wavelength of this photon?

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{photon}} &= -2.18 \times 10^{-18} \left( \frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1} \right) \\ &= -2.18 \times 10^{-18} \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{2} \right) \\ &= 5.45 \times 10^{-19} (J)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8}{5.45 \times 10^{-19}} \\ &= 3.65 \times 10^{-7} (m) = 365 (nm)\end{aligned}$$



## 三个著名实验的总结:





旧量子论冲破了经典物理学能量连续变化的框框，对于黑体辐射、光电效应、氢原子光谱等实验现象的解释取得了成功。

但是，旧量子论是一个以连续为特征的经典力学加上以分立为特征的量子化条件的自相矛盾的体系。例如：只能解释氢原子及一些单电子离子(或称类氢离子，如 $\text{He}^+$ 、 $\text{Li}^{2+}$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 等)的光谱，而对于这些光谱的精细结构根本无能为力；对于多电子原子，哪怕只有两个电子的 $\text{He}$ 原子，其光谱的计算值与实验结果也有很大出入。

出路在于彻底抛弃经典理论的体系，建立新的理论——量子力学。



经典物理学：“粒子” 服从牛顿方程，  
“波” 服从麦克斯韦波动方程。

爱因斯坦的“光子学说”：光既是粒子，也是波。

目录



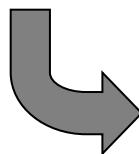
## 1.1.2 实物微粒的波粒二象性

### 1.1.2.1 德布罗意假设

德布罗意将

“光的波粒二象性”

推广



一切实物粒子



L.V.de Broglie  
(法国科学家德布罗意)

曾获法国索尔本学院历史学学士学位。后受哥哥**莫里斯**影响进入巴黎大学改学理论物理学，1913年取得学士学位。一战后回巴黎大学拜著名物理学家**郎之万**为师，研究光的波粒二象性问题。导师郎之万的评价是“**思想很荒唐，但表述十分优美和精巧**”，并将论文寄给爱因斯坦，受到高度肯定。

**1929年, 37岁的德布罗意获诺贝尔物理学奖。**

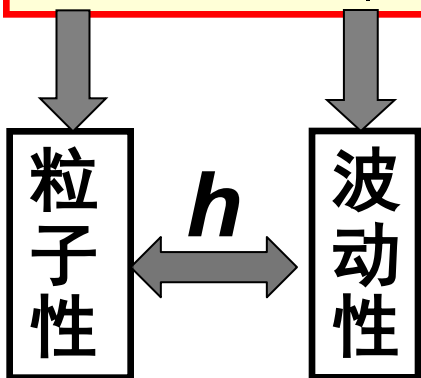


德布罗意假设电子具有波动性，  
借用Einstein 的“光子学说”的公式：

$$E = h\nu$$

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

德布罗意公式  
(一切实物粒子)



$$\lambda = \frac{h}{p} = \begin{cases} \frac{h}{mv} \\ \frac{h}{\sqrt{2mE_T}} & \text{已知动能 } E_T \\ \frac{h}{\sqrt{2mqV}} & \text{在电场 } V \text{ 中加速的带电 } q \text{ 的粒子} \end{cases}$$



例1：运动速度为 $10^6 \text{ m/s}$  的电子

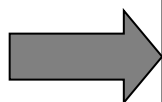
$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \\ &= \frac{6.626 * 10^{-34} \text{ J.s}}{9.1 * 10^{-31} \text{ Kg} * 10^6 \text{ ms}^{-1}} \\ &= 7.28 * 10^{-10} \text{ m} = 7.28 (\text{\AA})\end{aligned}$$

**电子的德布罗意波长 $\lambda$ 与其本身的线度( $\text{\AA}$ )可比拟，呈现波动性。**



例2：以  $1 \text{ m.s}^{-1}$  速度运动的小球。

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$



$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{0.3 \times 1} \\ = 2.209 \times 10^{-33} (\text{m})$$

小球



宏观物体



$\lambda$  很小 ( $10^{-34} \text{m}$ ),  
波动性没有实际意义。



物体粒子	质量 $m/\text{kg}$	速度 $v/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	波长 $\lambda/\text{pm}$
1 V电子	$9.1 \times 10^{-31}$	$5.9 \times 10^5$	1200
100 V电子	$9.1 \times 10^{-31}$	$5.9 \times 10^6$	120
1000 V电子	$9.1 \times 10^{-31}$	$1.9 \times 10^7$	37
10000 V电子	$9.1 \times 10^{-31}$	$5.9 \times 10^7$	12
He 原子 (300K)	$6.6 \times 10^{-27}$	$1.4 \times 10^3$	72
Xe 原子 (300K)	$2.3 \times 10^{-25}$	$2.4 \times 10^2$	12
垒球	$2.0 \times 10^{-1}$	30	$1.1 \times 10^{-22}$
枪弹	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^3$	$6.6 \times 10^{-23}$

须指出，deBroglie的实物粒子波不同于电磁波，而是一种物质波。电磁波具有方向性，呈各向异性；而实物粒子波是各向同性的，不会由于观察角度不同而看到不同的东西。

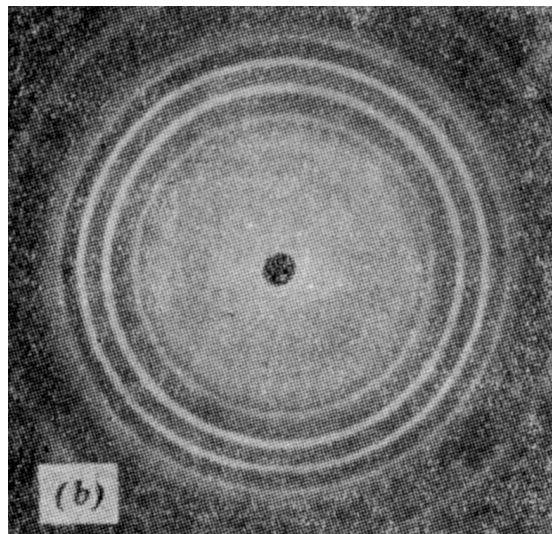


## 1.1.2.2 电子运动波动性的实验证明

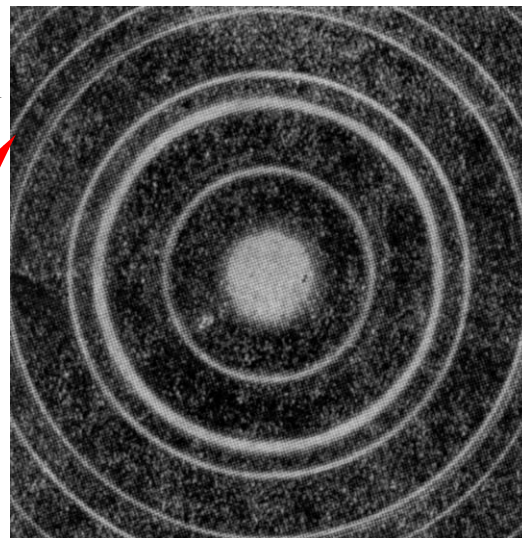
(美)戴维逊—革末的电子束在镍单晶上**反射实验**

(英)G. P. 汤姆逊**电子衍射实验**

氧化锆晶体的X射线衍射图



金晶体的电子衍射图



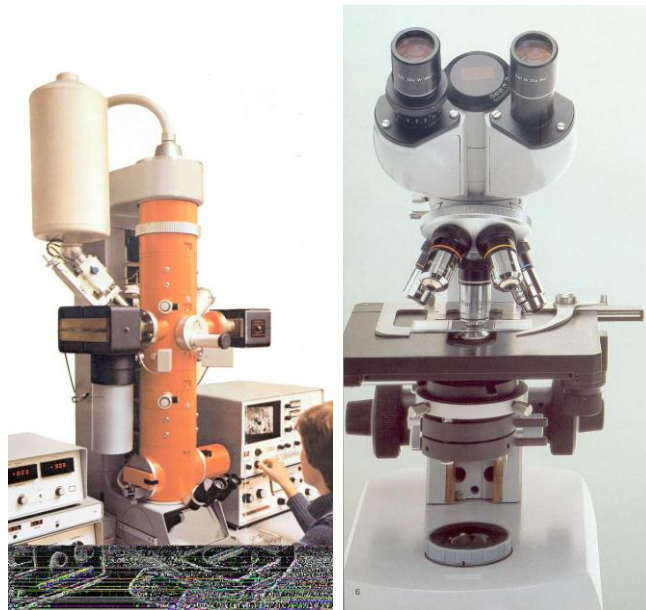
类似

由此计算得到的  
电子射线波长与  
de Broglie预期的  
波长完全一致。



de Broglie波不仅对建立量子力学和原子、分子结构理论有重要意义，而且在技术上有重要应用。

使用de Broglie波的电子显微镜分辨率达到光学显微镜的千倍，为我们打开了微观世界的大门。



三个著名实验

↓  
旧量子论

量子化思想

波粒二象性

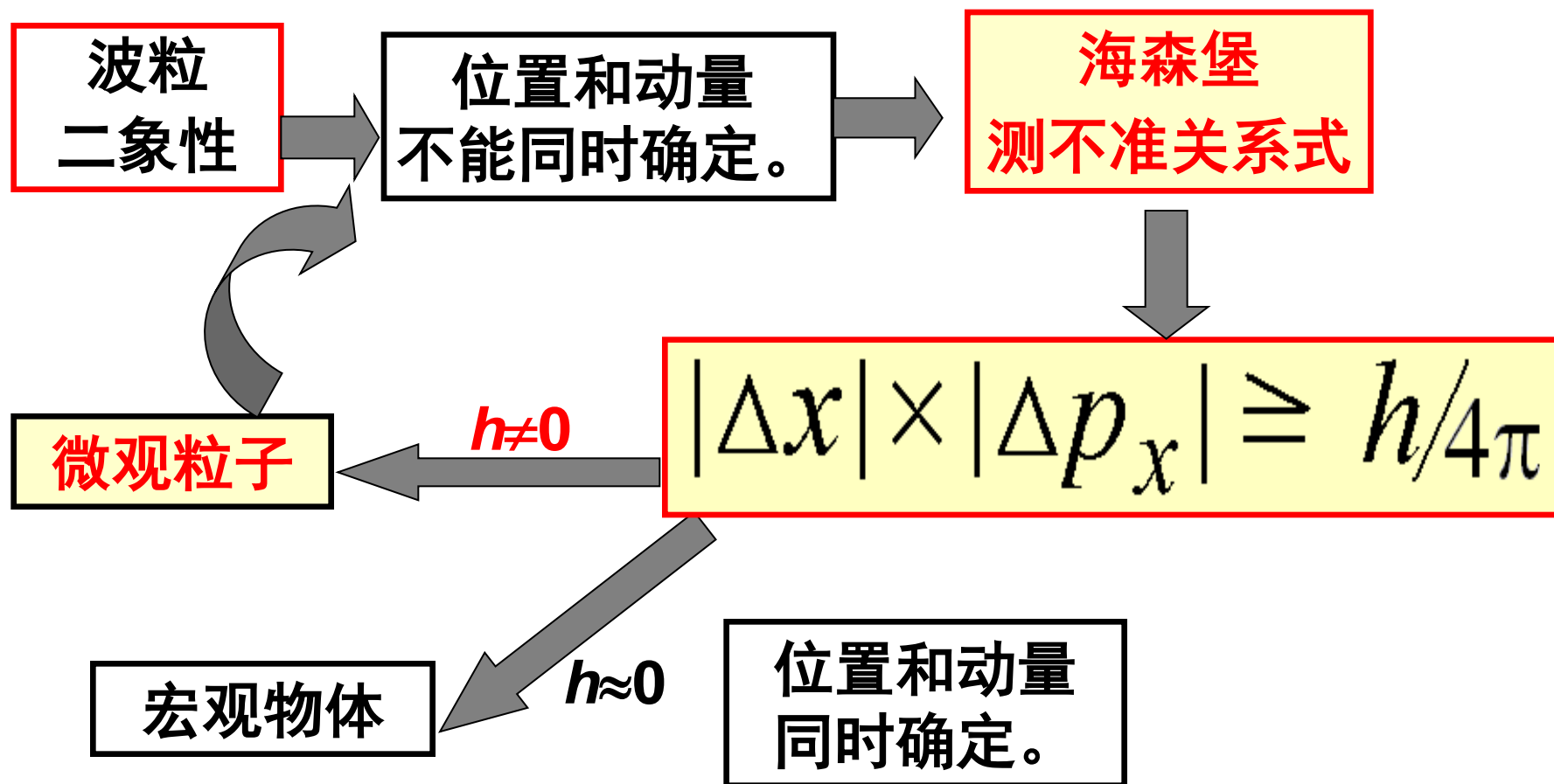
“粒子性”

“波动性”

↓  
位置和速度不能同时确定。



## 1.1.3 不确定关系





# Measurement

◆ **Classical:** the error in the measurement depends on the precision of the apparatus, could be arbitrarily small.

◆ **Quantum:** it is physically impossible to measure simultaneously the exact position and the exact velocity of a particle.

$$|\Delta x| \times |\Delta p_x| \geq h/4\pi$$

微观粒子不能同时有确定的位置和动量。

位置越精确( $\Delta x \downarrow$ ),  
动量越不精确( $\Delta p_x \uparrow$ )。

或

动量越精确( $\Delta p_x \downarrow$ ),  
位置越不精确( $\Delta x \uparrow$ )。



海森堡  
(W. K. Heisenberg)  
(1901—1976)

德国物理学家，**因创立矩阵力学(31岁)获1932年诺贝尔物理学奖。**

**13岁掌握微积分，最初志向数学，遭数学教授林德曼打击而改学理论物理学。堪称“量子工程师”索末菲、“量子数学家”波恩和“量子哲学家”波尔的共同得意门生。1925年提出矩阵形式的量子理论，1927年发现测不准关系。**

二战期间领导德国原子能利用计划，战后被俘前往美国。**1946年返回德国，任普朗克物理研究所所长兼哥廷根大学教授。**



例1. 设电子运动速度  $v=10^6 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  
 $\Delta x=1\text{\AA}$ , 求其速度的不确定程度。

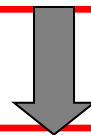
解：由海森堡  
不确定关系式：

$$|\Delta x| \times |\Delta p_x| \geq h/4\pi$$

得：

$$\Delta V \geq \frac{h/4\pi}{\Delta x \cdot m}$$
$$\geq \frac{6.626 \times 10^{-34} / 4 \times 3.14}{1 \times 10^{-10} \times 9.1 \times 10^{-31}}$$
$$\geq 5.8 \times 10^5 (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$$

微观粒子具有波动性



速度的不确定程度不能忽视。



例2. **子弹**  $m=0.05 \text{ Kg}$ ,  $V=300 \text{ m.s}^{-1}$ ,  
若  $|\Delta v|=0.01v$ , 求位置的不确定程度。

解：由海森堡

不确定关系式：

$$|\Delta x| \times |\Delta p_x| \geq h/4\pi$$

$$\text{得：} |\Delta x| \geq \frac{h/4\pi}{|\Delta p_x|} = \frac{h/4\pi}{m |\Delta v|}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} / 4 \times 3.14}{0.05 \times 0.01 \times 300} = 3.5 \times 10^{-34} (\text{m})$$

对宏观物体，海森堡测不准关系式没有意义。

↑  
神枪手



黑体辐射，光电效应，氢原子光谱

量子化概念

轨道角动量  
轨道半径  
电子能量.....  
均具量子化特征.

波粒二象性

德布罗意波  
测不准关系式

微观粒子的运动 ← 量子力学



## § 1-2 量子力学基本原理

量子力学是一个公理体系，其中包含若干假设。

### 1.2.1 波函数与微观粒子的状态(假设1)

$$\Psi(x, y, z) \text{ 或 } \Psi(\vec{r})$$

波函数：俗称轨道

例：基态 H 原子1s  
电子

$$\Psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

 宏观意义上的轨道

微观粒子运动  
没有明确的轨迹

波粒二象性

✓ 波函数表示微观粒子的运动状态，德布罗意波的波形。



苏州大学

SOOCHOW UNIVERSITY

# 《结构化学》第一章

樊建芬

$$\Psi(x, y, z)$$

波函数

$$|\Psi(x, y, z)|^2$$

电子在(x,y,z)处出现的**几率密度**

**几率密度  
运动规律**

确定

电子何时在何处  
出现的几率密度

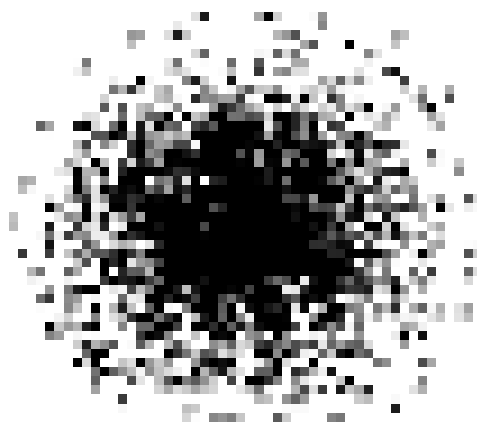
不确定



电子何时在何处

无轨迹可循

波粒二象性



氢原子基态1s电子



## 几个重要的概念

$|\Psi|^2 \longleftarrow$  粒子出现的**几率密度**

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

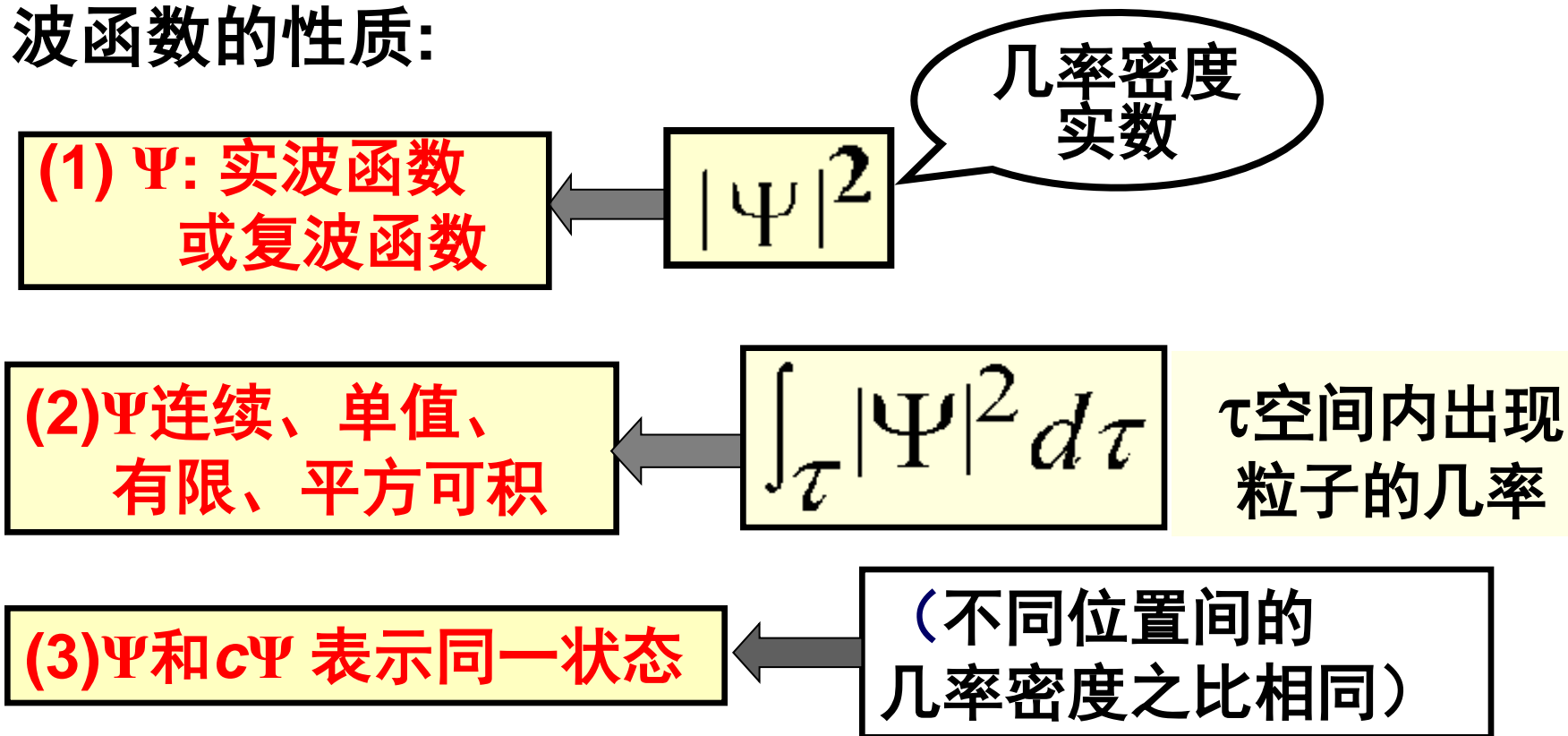
$\int_{\tau} |\Psi|^2 d\tau \longleftarrow$  粒子在 **$\tau$  空间内出现的几率**

$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1 \longleftarrow$  粒子在**整个空间内出现的几率为1**  
**波函数的归一化**

**$\Psi$ 描述微观粒子的存在状态，体系的信息都包含在其中。**



## 波函数的性质:



A和B两处出现粒子的几率密度比

$\Psi$  状态

$$\frac{|\Psi(A)|^2}{|\Psi(B)|^2}$$

$c\Psi$  状态

$$\frac{|c\Psi(A)|^2}{|c\Psi(B)|^2}$$



#### (4) $\Psi$ 归一化

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

$\Psi$ 为归一化波函数

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

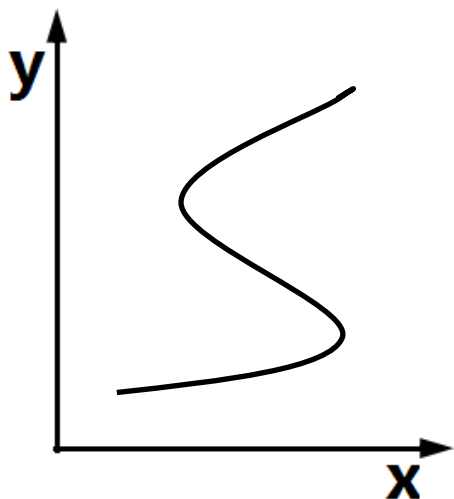
$\frac{\Psi}{\sqrt{k}}$  为归一化波函数

#### 合格波函数 $\Psi$ 的条件:

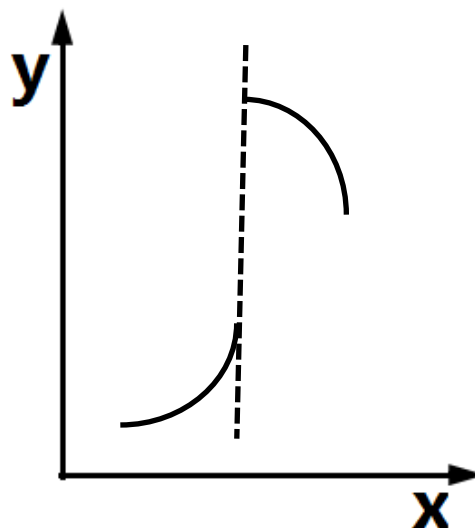
- (1) $\Psi$ 必须是**单值**函数，因为空间某点出现的几率密度是确定的。
- (2) $\Psi$ 对坐标的**一阶导数必须连续**，且两阶导数存在。
- (3) $\Psi$ 必须**平方可积**，因为粒子在空间出现的总几率是确定的，即100%。确定的。



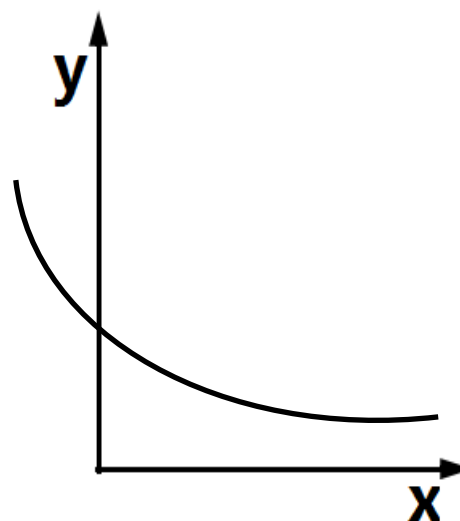
判断下列波函数是否符合品优波函数？



非单值



非连续



平方不可积

上述三种情况，都不是合格的波函数。



## 1.2.2 力学量和算符

力学量：位置、速度、动量、角动量、能量、自旋等。

算符：是一种数学运算符号，它使一个函数  $u$  变成另一个函数  $v$ ，即： $\hat{A}u = v$ ，如下表所示。

表1.1 几个简单算符及其运算

$\hat{A}$	$d/dx$	$d^2/dx^2$	$\sqrt{\quad}$	$x$	$+c$
$u$		$x^2$			
$v$	$2x$	$2$	$ x $	$x^3$	$x^2+c$



若  $\hat{A}[au + bv] = a\hat{A}u + b\hat{A}v$  ( $a, b$  为任意常数),  
则  $\hat{A}$  为 **线性算符**

例:  $\checkmark \frac{d}{dx}$  、  $\frac{d^2}{dx^2}$  、 乘实函数 、 积分运算 等  
 $\times \sqrt{\quad}, +c$

注: 若  $\hat{Q}_1$  和  $\hat{Q}_2$  为线性算符,  
则  $c_1\hat{Q}_1 + c_2\hat{Q}_2$  ( $c_1$  和  $c_2$  为常数) 为线性算符。



本征方程:

$$\hat{A}u = au, \text{ 且 } a \text{ 为常数}$$

本征函数

Eigenfunction

本征值

Eigenvalue

例:  $\frac{d^2}{dx^2}(\sin x) = -\sin x$  ✓

本征值=-1

例:  $\frac{d^2}{dx^2}(e^{2x}) = 4e^{2x}$  ✓

本征值=4

本征函数



一个算符的本征函数可以不止一个。

$$\hat{A} f(x) = a f(x), \quad a \text{ 为常数}$$

本征函数的集合

本征函数集

全体本征值

本征值谱

例  $d^2/dx^2$  算符: 本征函数集  $\{e^x, e^{2x}, e^{3x}, \dots\}$ ,

本征值谱  $\{1, 4, 9, \dots\}$

量子力学第二假定: 任一力学量都有对应的线性厄米算符。

如何书写量子力学中各力学量的算符?



## 力学量算符书写规则：

①规定时空坐标的算符就是它们本身。

$$\hat{x}=x, \quad \hat{y}=y, \quad \hat{z}=z, \quad \hat{t}=t$$

②动量算符定义：

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

③将物理量写成坐标、时间、动量的函数，由此获得其算符形式。

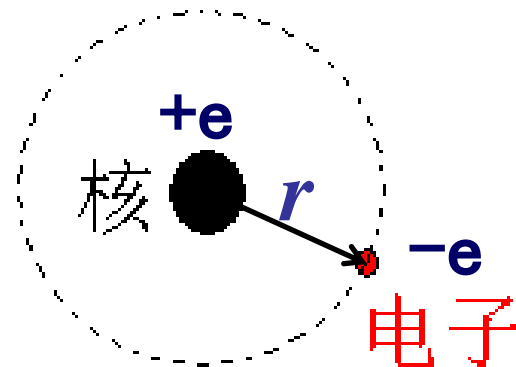


# 例1：氢原子中核与电子间吸引作用能的算符

$$E_v = \frac{(+e)(-e)}{4\pi\epsilon_0 r^2} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\hat{E}_v = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (\hat{r})} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\begin{aligned}\hat{r} &= \sqrt{\hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2} = \sqrt{(\hat{x})^2 + (\hat{y})^2 + (\hat{z})^2} \\ &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = r\end{aligned}$$



时空坐标、势能的算符就是其本身。



## 例2：动能算符

$$E_K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$$\hat{E}_K = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)$$

$$\hat{A}^2 = (\hat{A})^2$$

$$\hat{E}_K = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

$$\hat{E}_K = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

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

Laplace  
算符

$x$  方向动能算符

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



## Some Mechanical quantities and their Operators

**Mechanical quantities**

**Mathematical Operator**

**Position  $x$**

$$\hat{x} = x$$

**Momentum (x)  $p_x$**

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

**Angular Momentum (z)**

$$M_z = xp_y - yp_x$$

$$\hat{M}_z = \hat{x} \hat{p}_y - \hat{y} \hat{p}_x = -i\hbar x \frac{\partial}{\partial y} + i\hbar y \frac{\partial}{\partial x}$$

**Kinetic Energy  $T = p^2/2m$**

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

**Potential Energy  $V$**

$$\hat{V} = V$$

**Total Energy  $E = T + V$**

$$\hat{E} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$$



## 算符研究的量子力学意义：

力学量算符



力学量的取值

设:Q为微观粒子的某个力学量,  $\Psi$ 为其状态波函数, 若

NO

$$\hat{Q}\Psi \neq q\Psi$$

YES

Q无确定值

Q有确定值  $q$   
本征值

力学量平均值

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

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。



例1:(一维,  $x$ 方向) 微观粒子处于状态  $\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}$

考察该微观粒子的动能的取值情况?

$x$  方向动能算符  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \Psi(x)$$

本征方程成立, 则意味着:

在 $\Psi$ 状态下, 该粒子在  $x$  方向的动能有确定值为  $\frac{n^2 h^2}{8ml^2}$



例2：基态氢原子, 1S电子  
考察其离核的距离？

$$\Psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\hat{r} \Psi_{1s} = r \Psi_{1s}$$

不是本征方程，表明粒子的位置没有确定值。

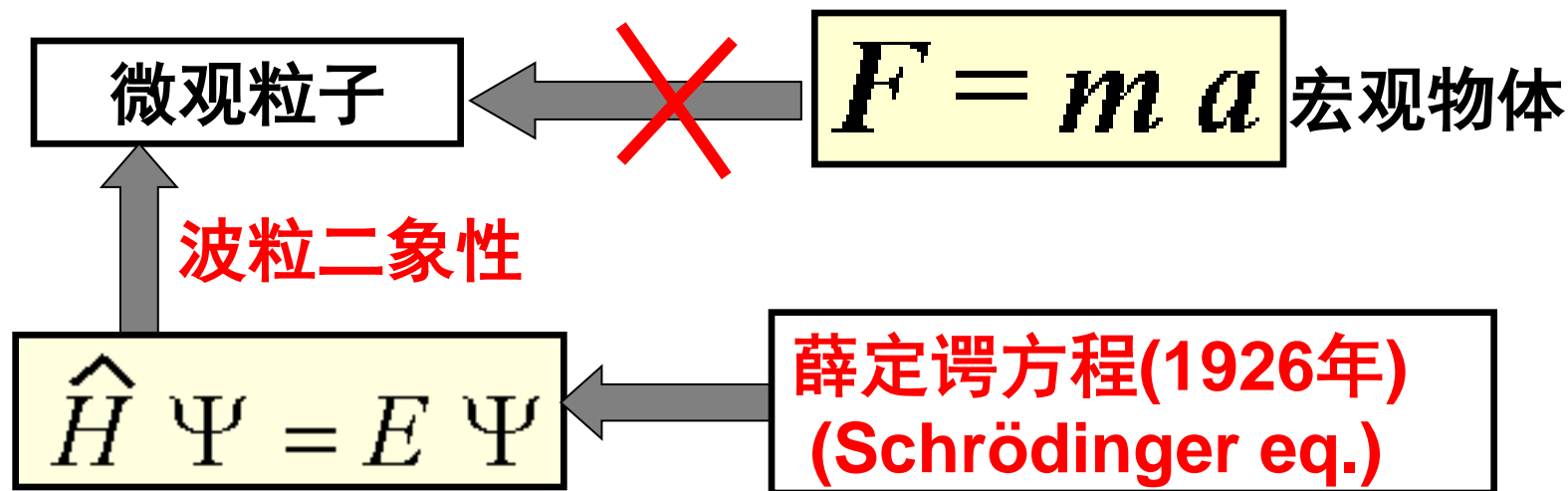
力学量平均值的计算

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

$$\begin{aligned} \overline{r} &= \frac{\int_{\tau} \Psi^* \hat{r} \Psi d\tau}{\int_{\tau} \Psi^* \Psi d\tau} \\ &= \int_{\tau} \Psi^* \hat{r} \Psi d\tau = \frac{3}{2} a_0 \end{aligned}$$



### 1.2.3 量子力学的基本方程



$\hat{H}$  —— *Hamilton* (总能量) 算符

$\Psi$  —— 体系的状态波函数

$E$  —— 体系的能量

总能量算符  
本征方程



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。



**例1：自由粒子**（势能=常数，设：势能=0）

能量算符为：

$$\hat{H} = \hat{E}_K = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Schrödinger方程为：

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

**例2：H原子中的电子**， Schrödinger方程为：

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = E \Psi$$



## 多粒子体系:

总能量要考虑所有粒子的动能, 及整个体系的势能。

Schrödinger方程为 :

$$\Sigma (\hat{E}_{\text{动}} + \hat{V}_{\text{势}}) \Psi = E \Psi$$

### 例3: He原子中的电子

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \right] \Psi = E \Psi$$





## 1.2.4. 态叠加原理

$\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3 \dots$   
微观粒子的可能状态

?

$\Psi$  状态下,  
力学量 $Q$ 如何取值

态叠加

也描述该体系  
的某个状态

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots = \sum_{i=1}^n c_i \Psi_i$$

$\frac{c_i^2}{\sum_i c_i^2}$  代表  $\Psi_i$  状态在叠加态  $\Psi$  中所占的比例。

例:  $\Psi(x) = \sqrt{2}\Psi_{1s} - \sqrt{3}\Psi_{2p_z}$   
是氢原子中电子的一种可能状态。

该状态中,  $\Psi_{1s}$  和  $\Psi_{2p_z}$   
各占40%和60%。



## 态叠加原理推论：

迭加态

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots$$

假设：Q在  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3 \dots$  状态下，  
取值分别为  $q_1, q_2, q_3, \dots$

Q在 $\Psi$ 状态下可能值为：  $q_1, q_2, q_3 \dots$

假如：

$$q_1 = q_2 = \dots$$

概率分别为：  $\frac{c_1^2}{\sum c_i^2}, \frac{c_2^2}{\sum c_i^2}, \frac{c_3^2}{\sum c_i^2} \dots$

Q平均值为：  $\frac{c_1^2 q_1}{\sum c_i^2} + \frac{c_2^2 q_2}{\sum c_i^2} + \frac{c_3^2 q_3}{\sum c_i^2} \dots$



例: H原子, 电子能量

$$E_n = -13.6 \cdot \frac{1}{n^2} (eV)$$

(1)

$$\Psi = \sqrt{2}\Psi_{2s} - \sqrt{3}\Psi_{2p_z}$$

能量简并态的叠加

-3.4 eV

简并态迭加后的 $\Psi$ 状态下, 电子能量有确定值: -3.4 eV

(2)

$$\Psi = \sqrt{2}\Psi_{1s} - \sqrt{3}\Psi_{2p_z}$$

能量非简并态的叠加

-13.6 eV

-3.4 eV

能量可能值为: -13.6 eV, -3.4 eV, 概率分别为: 2/5, 3/5

能量平均值为:  $-13.6 \cdot 2/5 - 3.4 \cdot 3/5 = -7.48$  eV

非简并态迭加后的 $\Psi$ 状态下, 电子能量无确定值。



## 量子力学假定：

**Postulate 1.** The state of a system is described by a **wave function** of the coordinates and the time.

对于定态体系： $\Psi(x, y, z)$  或  $\Psi(\vec{r})$     波函数的含义

**Postulate 2.** For every observable mechanical quantity of a microscopic system, there is a corresponding **linear Hermitian operator** associated with it.

$$\hat{p}_x = -\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{E}_K = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

算符的写法



**Postulate 3**: The wave-function of a system evolves in time according to the time-dependent **Schrödinger equation**.

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

对于定态体系:  $\hat{H} \Psi = E \Psi$  **总能量算符的本征方程**

**Postulate 4**: If  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$  are the possible states of a microscopic system (a complete set), then **the linear combination** of these states is also a possible state of the system.

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots = \sum_{i=1}^n c_i \Psi_i$$





## § 1-3 量子力学基本原理的简单应用

单粒子体系定态薛定谔方程

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

动能算符

势能算符

粒子的能量  $E$

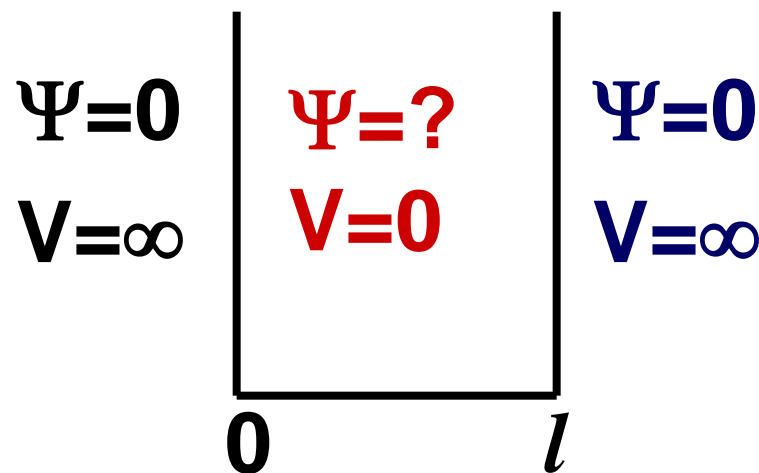
粒子的运动状态  $\Psi$

微观粒子的运动特点？



## 1.3.1 势箱中运动的自由粒子

质量为  $m$  的自由粒子在  $0-l$  的范围内运动，位能为 0，势阱之外位能无穷大，即势箱之外粒子不出现， $\Psi = 0$ 。



势箱内粒子的运动状态？



边界条件



几率密度



势箱内粒子的薛定谔方程为：

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

求  $E$  及  $\Psi$

通解

边界条件及  $\Psi$  的归一化性

特解

$$\Psi(x) = A \cos\left[\sqrt{2mE} \frac{x}{\hbar}\right] + B \sin\left[\sqrt{2mE} \frac{x}{\hbar}\right]$$

$A, B$  不能同时为零

$A, B, E$ ?



①边界条件:

左

$$x = 0, \Psi = 0$$

$$0 = A \cos 0 + B \sin 0$$

$$A = 0$$

$$\Psi(x) = B \sin \left[ \sqrt{2mE} \frac{x}{\hbar} \right]$$

通解

右

$$x = l, \Psi = 0$$

图形

$$0 = B \sin \left[ \sqrt{2mE} \frac{l}{\hbar} \right]$$

$$\sqrt{2mE} \frac{l}{\hbar} = n\pi$$

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

$n$ 为整数

②  $\Psi$  归一化性:

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

$$= B^2 \int_0^l \left[ \sin \left( \sqrt{2m \frac{n^2 h^2}{8ml^2}} \frac{2\pi x}{h} \right) \right]^2 dx$$

$$= B^2 \int_0^l \left[ \sin \frac{n\pi x}{l} \right]^2 dx$$

$$= B^2 \frac{l}{2}$$

$\Psi$  和  $C\Psi$  状态相同



$$B = \sqrt{\frac{2}{l}}$$



一维势箱的解为：

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

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

$\Psi \neq 0, n \neq 0$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

状态量子数

能量及状态均具有量子化特征

微观粒子的运动特点

经典波是简谐波，连续变化的： $\Psi = A \cos 2\pi(x/\lambda - vt)$

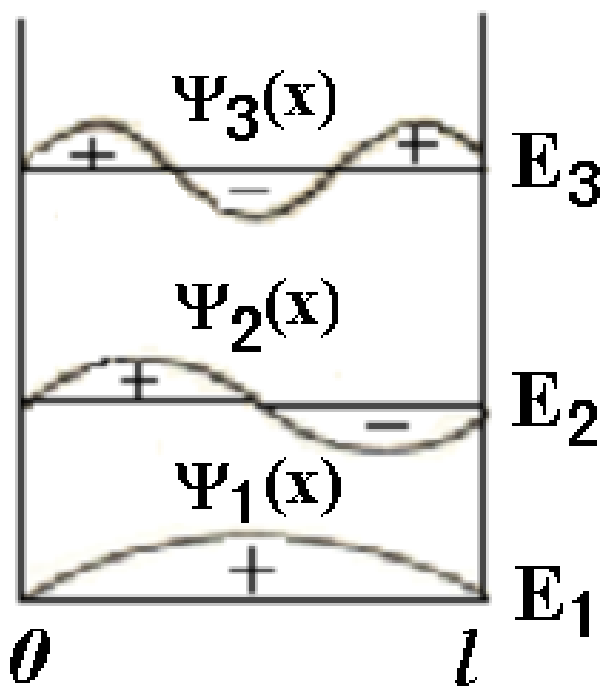
但物质波是量子化的： $\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}$  状态量子数  $n$



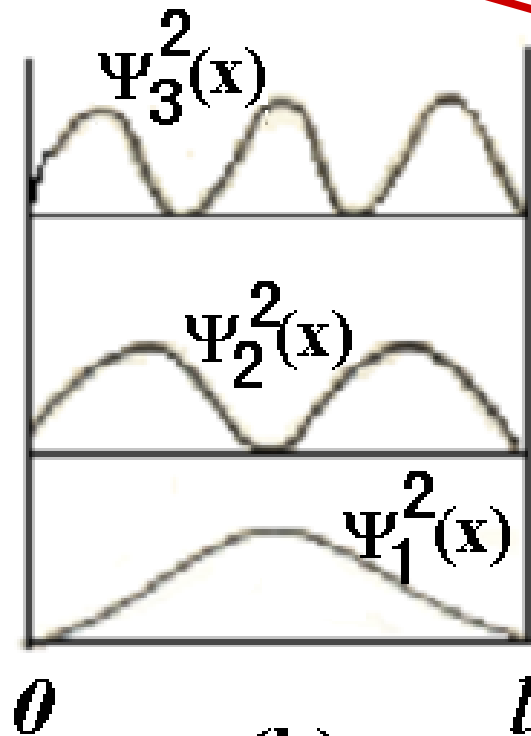
解的讨论：

(1) 箱内粒子的德布罗意波形类似于驻波。

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



(a)  
波函数  $\Psi$



(b)  
几率密度  $|\Psi|^2$

可几位置

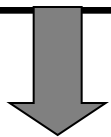
节点

There is no trajectory but only probability distribution



(2) 最可几位置 ← 几率密度分布  $|\Psi|^2$

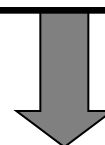
基态  $n=1$



$$x = \frac{l}{2}$$

箱中央

第一激发态  $n=2$



$$x = \frac{l}{4}, \frac{3l}{4}$$

箱中央不出现

波形 

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。



(3) 除箱两端外,  $\Psi=0$  处为节点,  
即粒子不出现的位置。

显然,  $n \uparrow$ , 节点数  $\uparrow$ 。

波形

(4) 箱内粒子的能量量子化

$$E_1 = \frac{h^2}{8ml^2}$$

$$E_2 = \frac{4h^2}{8ml^2}$$

$$E_3 = \frac{9h^2}{8ml^2} \dots$$

最低能量值称为零点能

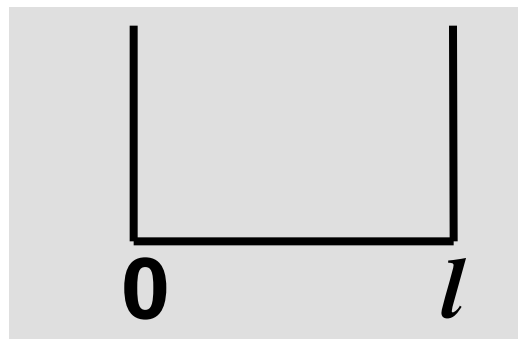


(5)波函数的正交归一化特性:

物理意义?

$$\int_0^1 \Psi_n(x)^* \Psi_m(x) dx = \delta_{nm} = \begin{cases} 1 & n = m \\ 0 & n \neq m \end{cases}$$

波函数自身归一



(6)粒子运动遵循测不准关系式

$$\Delta x \Delta p_x = \sqrt{0.0833 - \frac{1}{2n^2\pi^2}} l \cdot \frac{nh}{2l} = \frac{nh}{2} \sqrt{0.0833 - \frac{1}{2n^2\pi^2}}$$

When  $n=1$  (ground state),

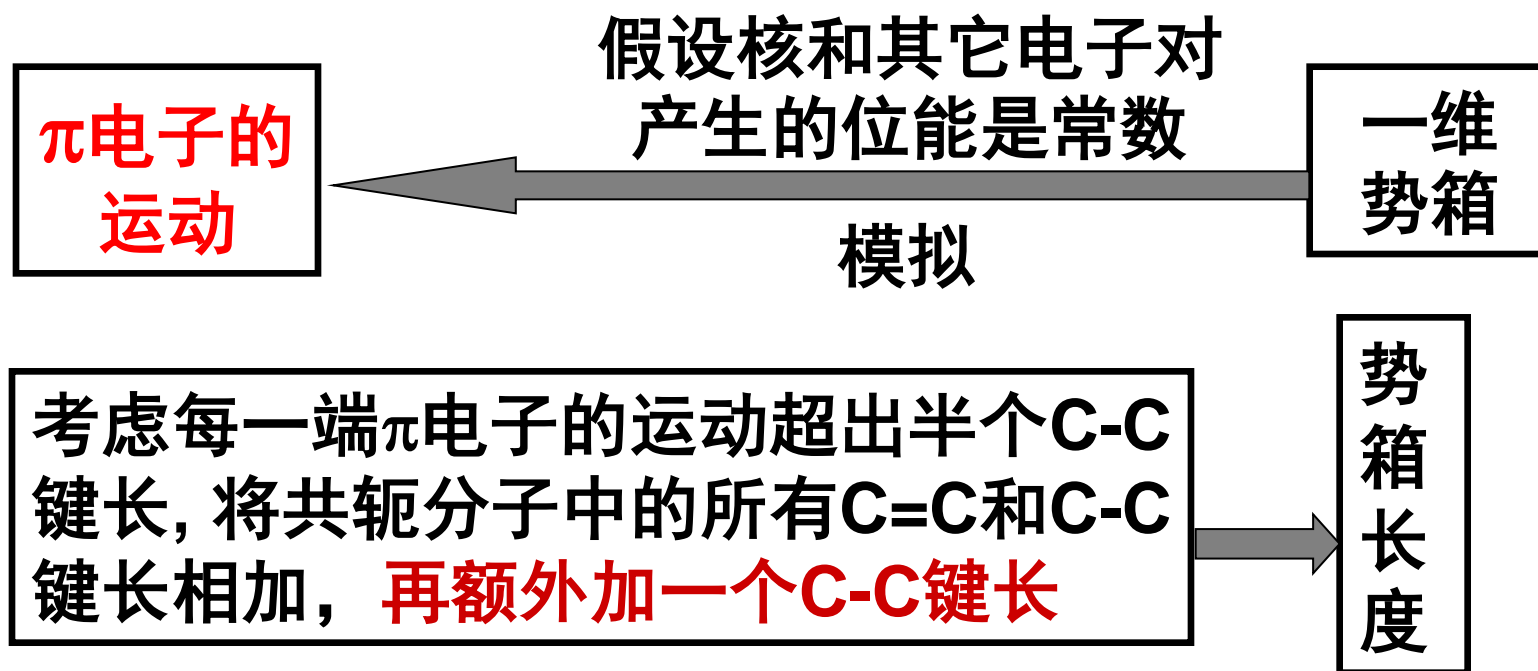
$$\Delta x \Delta p_x = \frac{h}{2} \sqrt{0.0833 - \frac{1}{2\pi^2}} = 0.0903h > 0.0796h = \frac{h}{4\pi}$$

遵循测不准关系式





## 应用——共轲分子的光谱解释

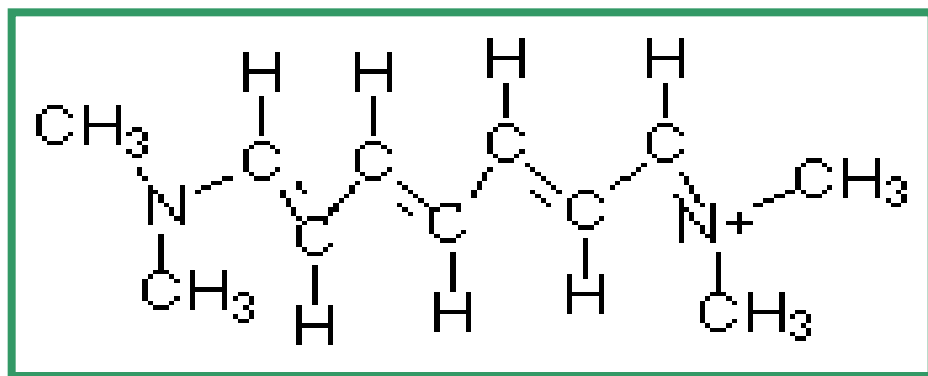


注意:

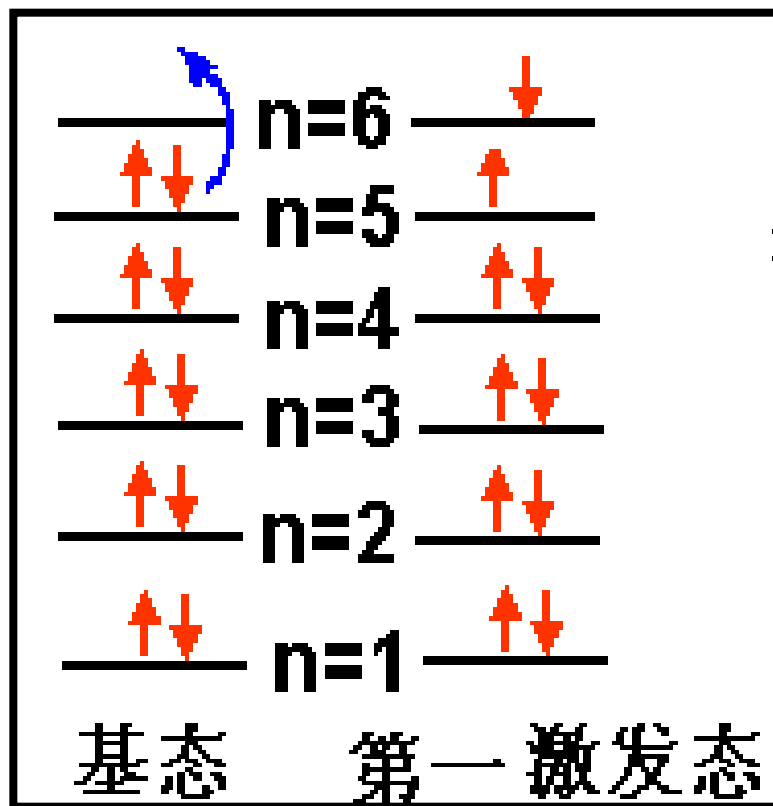
- (1) 共轲体系中的 $\pi$ 电子的数目及其组态;
- (2) 吸收光谱对应的跃迁过程。



例1. 图示共轭体系 $\pi$ 电子运动用长度约为 1.30 nm 的一维势箱模拟，估算 $\pi$ 电子跃迁时所吸收的波长，并与实验值510 nm比较。



共有10个 $\pi$ 电子





解: 
$$h \frac{c}{\lambda} = \Delta E = E_6 - E_5 = \frac{6^2 h^2}{8 m l^2} - \frac{5^2 h^2}{8 m l^2} = \frac{11 h^2}{8 m l^2}$$

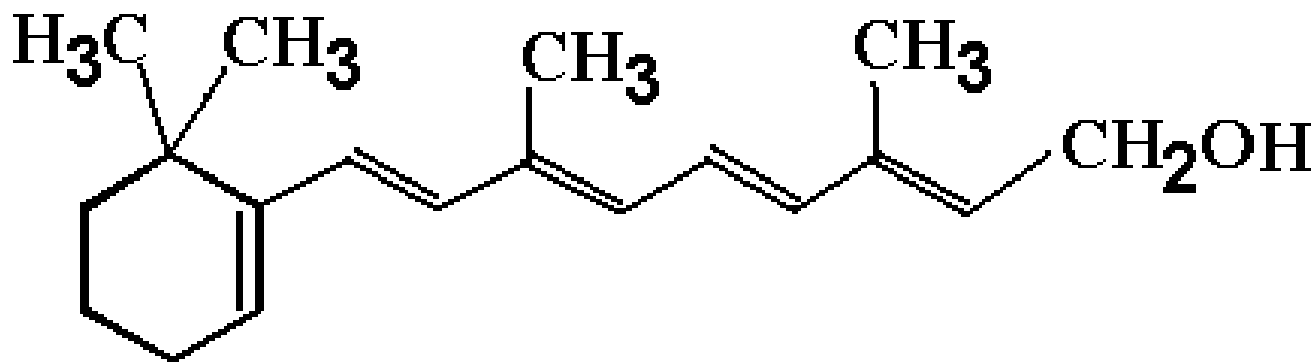
$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{8 m l^2 c}{11 h} = \frac{8 \times 9.1 \times 10^{-31} \times (1.3 \times 10^{-9})^2 \times 3.0 \times 10^8}{11 \times 6.626 \times 10^{-34}} \\ &= 506.05 \times 10^{-9} (m) \\ &= 506.05 (nm) \end{aligned}$$

估算的吸收光的波长 506.05 nm 与实验值 510 nm 相接近。



例2. 维生素A的结构如下所示：

它在  $332\text{ nm}$  处有一强吸收峰，也是长波方向第一个峰，用一维势箱中的自由电子模拟维生素A中的 $\pi$ 电子运动，试估算一维势箱的长度 $l$ 。





解：一维势箱中的自由电子的  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$

体系中有10个 $\pi$ 电子，基态 $\rightarrow$ 第一激发态：

上例

$$\Delta E = E_6 - E_5 = \frac{11h^2}{8ml^2} = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

$$l = \sqrt{\frac{11h\lambda}{8mc}} = \sqrt{\frac{11 \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 332 \cdot 10^{-9}}{8 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 3 \cdot 10^8}}$$

$$= 1.05 \cdot 10^{-9} \text{ (m)}$$

$$= 1.05 \text{ (nm)}$$



例3. 函数  $\Psi(x) = 2\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l} - 3\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{2\pi x}{l}$

是不是一维势箱中的自由粒子的一种可能状态？如果是，其能量有没有确定值？若有，其值是多少？若无，给出其平均值？

答: (1)该函数是一维势箱中粒子的一种可能状态。

因为  $\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l}$  和  $\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{2\pi x}{l}$  是一维势箱自由粒子Schrödinger方程的解，其任意线性组合也是体系可能存在的状态。



(2)其能量没有确定值，因该状态函数是两个非简并态的迭加，它不是能量算符的本征函数。

(3)状态  $\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l}$  和  $\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{2\pi x}{l}$  的能量分别为  $\frac{h^2}{8ml^2}$  和  $\frac{4h^2}{8ml^2}$

则 $\Psi(x)$ 状态下，能量平均值为：

$$\overline{E} = \frac{2^2}{2^2 + 3^2} \left( \frac{h^2}{8ml^2} \right) + \frac{3^2}{2^2 + 3^2} \left( \frac{4h^2}{8ml^2} \right) = \frac{5h^2}{13ml^2}$$



## 一维势箱中自由粒子

解: 
$$\begin{cases} E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \\ \Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \end{cases} \quad n=1,2,3,\dots$$

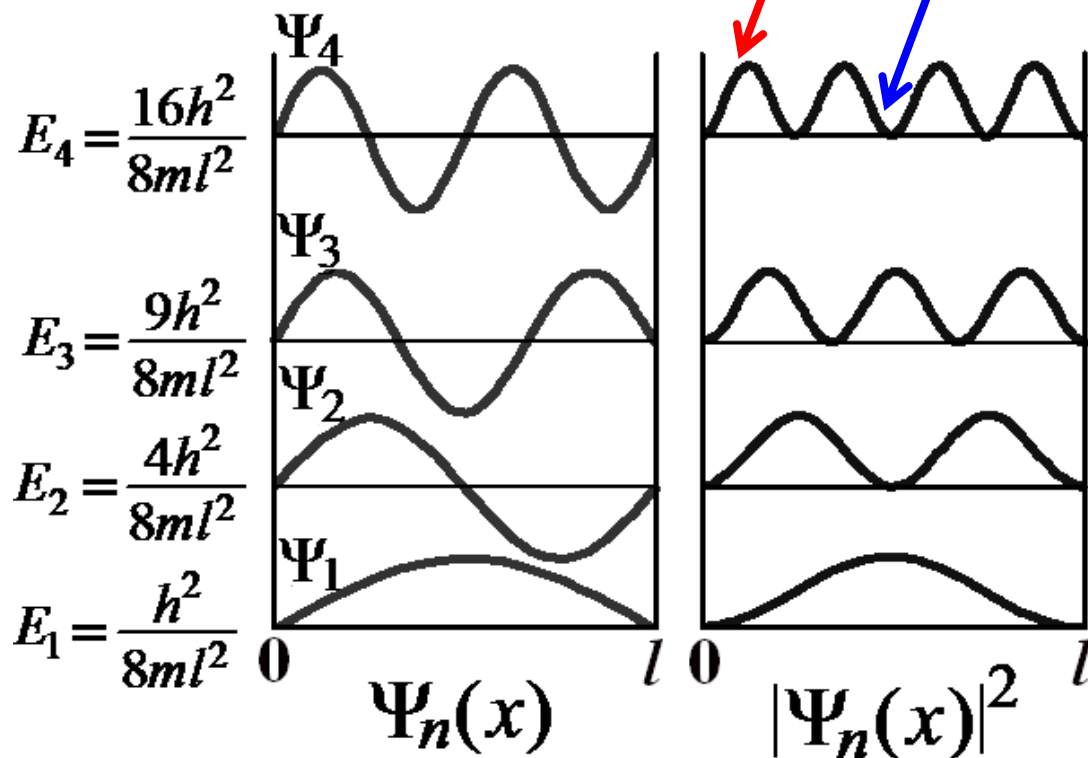
$$\begin{array}{ccc} \Psi=0 & & \Psi=0 \\ V=\infty & \boxed{V=0} & V=\infty \\ 0 & & l \end{array}$$

波形  $\lambda = \frac{2l}{n}$

最可几位置

节点  $n-1$

零点能  $\longrightarrow$





解的推广



$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad \text{一维势箱}$$
$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}$$

(1) 二维势箱 (边长  $a, b$ )

$$E = \frac{h^2}{8m} \left[ \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right] \quad n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots$$

二个量子数

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

三维势箱 (边长  $a, b, c$ )

$$E = \frac{h^2}{8m} \left[ \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right] \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

三个量子数

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

零点能

节面

最可几位置

} 二维或三维势箱 ?



以二维势箱（边长 $a, b$ ）为例：

①零点的能

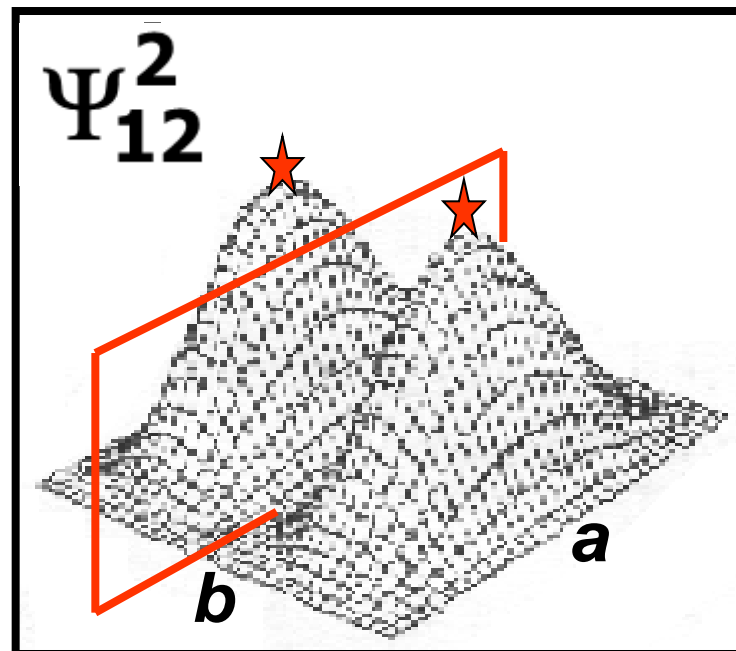
$$E_{1,1} = \frac{h^2}{8m} \left[ \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} \right] \leftarrow E = \frac{h^2}{8m} \left[ \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right]$$

②粒子最可几位置：

以 $\Psi_{12}$ 为例：

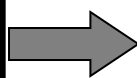
$(a/2, b/4)$  和  $(a/2, 3b/4)$

③节面： $y=b/2$ 平面





能量相同的状态



简并态

某种能量下简并态的数目



简并度

例：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：

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

简并态： $\Psi_{1,1,2}$ 、 $\Psi_{1,2,1}$ 、 $\Psi_{2,1,1}$ ，简并度为3。



### 1.3.3 量子力学处理微观体系的一般步骤 与量子效应

一般步骤：

(1) 势能函数  $V$   $\longrightarrow$  薛定谔方程

(2) 写出通解  $\xrightarrow{\text{边界条件、归一化条件}}$  特解  $(E, \Psi)$

(3) 绘制能级图、 $\Psi$ 、 $|\Psi|^2$ 等图形，分布特点。

(4) 求 $\Psi$ 状态下，各力学量的取值或平均值。  
预测与解释实际问题。



## 量子效应:

- (1) 微观粒子的运动状态用  $\Psi_1$ 、 $\Psi_2 \dots \Psi_n$  描述。
- (2) 波函数存在节点，节点数越多，能量越高。
- (3) 能量量子化，存在零点能。
- (4) 由波函数  $\Psi$  可求出各力学量的取值或平均值。

Q 无确定值

NO

$$\hat{Q} \Psi \neq q \Psi$$

YES

平均值

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

Q 有确定值  $q$