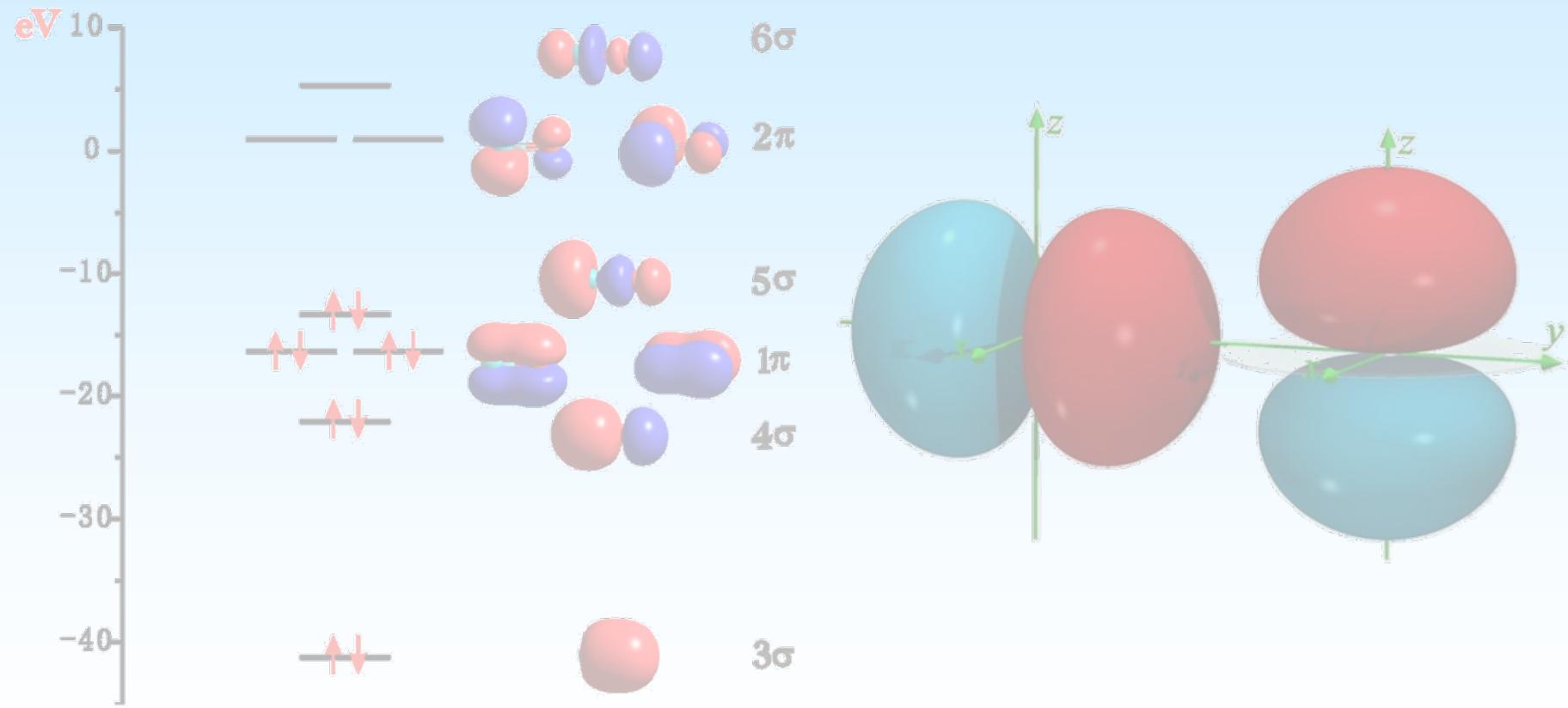


第一章 量子力学基础知识



十九世纪末的物理学

十九世纪末，**经典物理学**已经形成一个相当完善的体系，机械力学方面建立了牛顿三大定律，热力学方面有吉布斯理论，电磁学方面用麦克斯韦方程统一解释电、磁、光等现象，而统计方面有玻耳兹曼的统计力学。当时物理学家很自豪地说，物理学的问题基本解决了，一般的物理现象都可以从以上某一学说获得解释。唯独有几个物理实验还没找到解释的途径，而恰恰是这几个实验为我们打开了一扇通向微观世界的大门。

1.微观粒子的运动特征

电子、原子、分子和光子等微观粒子，具有波粒二象性的运动特征。这一特征体现在以下的现象中，而这些现象均不能用经典物理理论来解释，由此人们提出了量子力学理论，这一理论就是本课程的一个重要基础。

1.1.1 黑体辐射和能量量子化

黑体是一种能全部吸收照射到它上面的各种波长辐射的物体。带有一微孔的空心金属球，非常接近于黑体，进入金属球小孔的辐射，经过多次吸收、反射、使射入的辐射实际上全部被吸收。当空腔受热时，空腔壁会发出辐射，极小部分通过小孔逸出。黑体是理想的吸收体，也是理想的发射体。

一个吸收全部入射线的表面称为黑体表面。一个带小孔的空腔可视为黑体表面。它几乎完全吸收入射幅射。通过小孔进去的光线碰到内表面时部分吸收，部分漫反射，反射光线再次被部分吸收和部分漫反射.....，只有很小部分入射光有机会再从小孔中出来。**如图1 - 1所示**

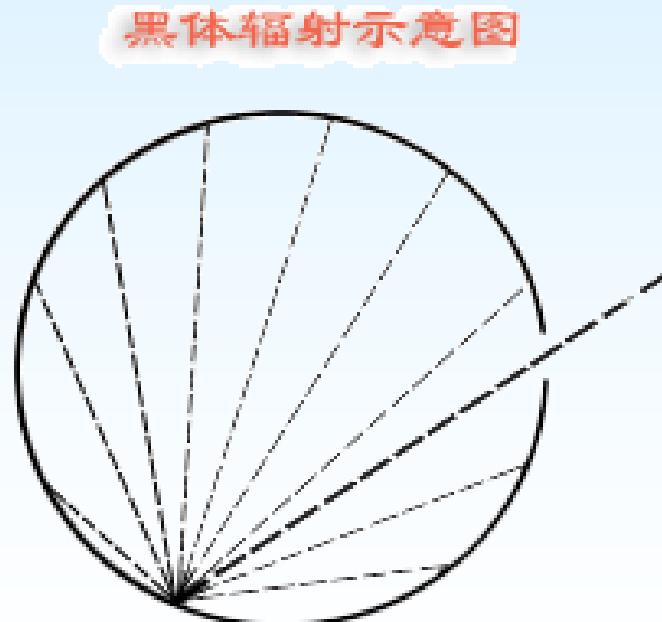
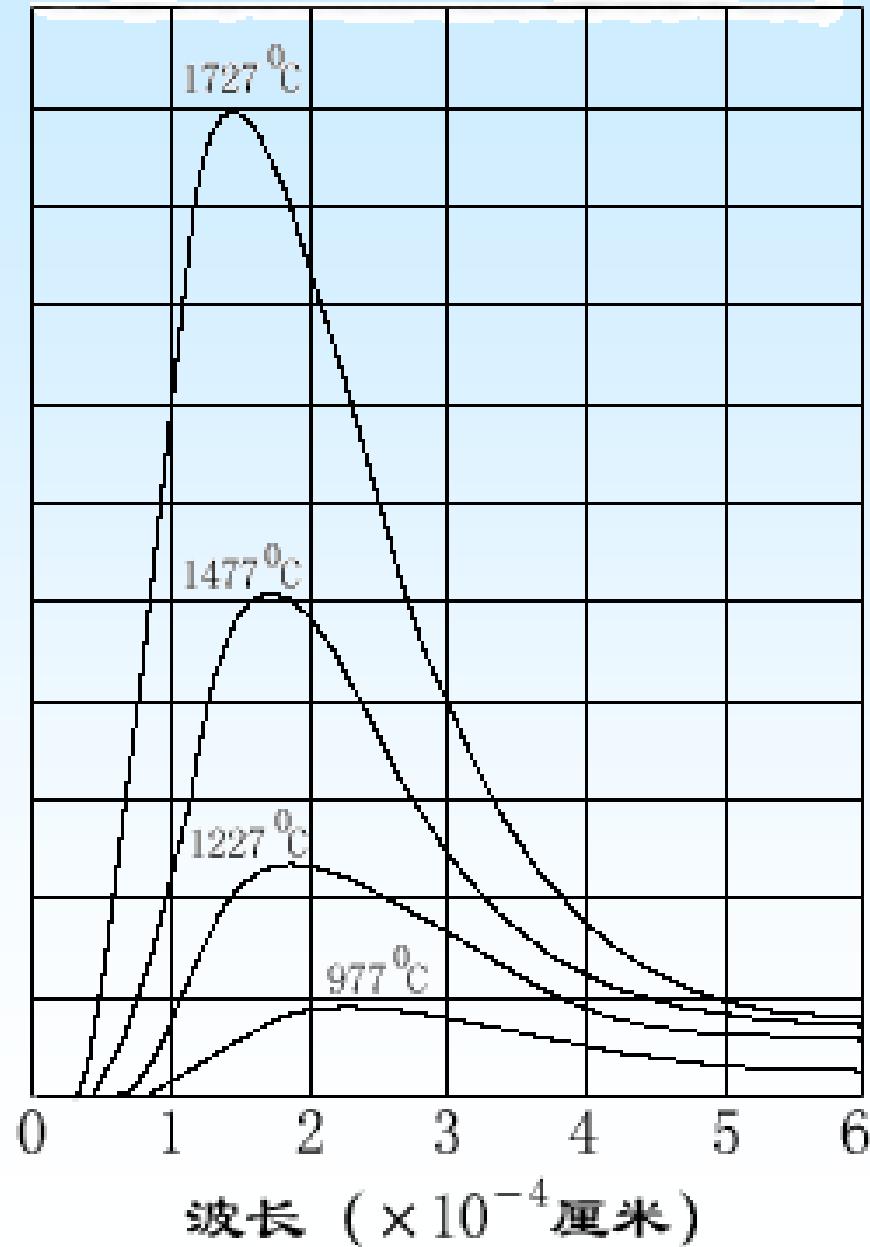
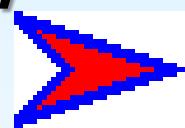


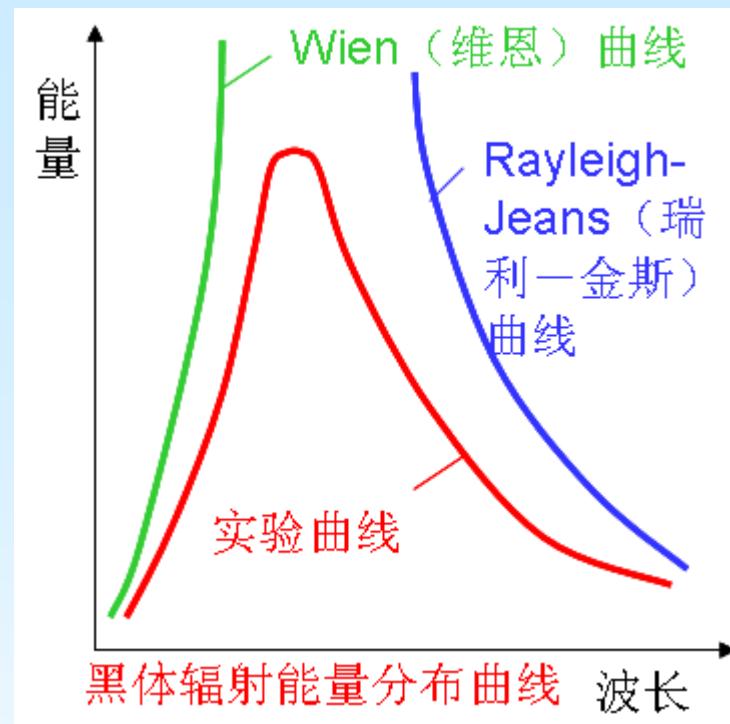
图1-1

图1 - 2表示在四种不同的温度下，黑体单位面积单位波长间隔上发射的功率曲线。十九世纪末，科学家们对黑体辐射实验进行了仔细测量，发现辐射强度对腔壁温度 T 的依赖关系。



★经典理论与实验事实间的矛盾：

经典电磁理论假定，黑体辐射是由黑体中带电粒子的振动发出的，按经典热力学和统计力学理论，计算所得的黑体辐射能量随波长变化的分布曲线，与实验所得曲线明显不符。



Rayleigh-Jeans把分子物理学中能量按自由度均分原则用到电磁辐射上，按其公式计算所得结果在长波处比较接近实验曲线。

Wien假定辐射波长的分布与Maxwell分子速度分布类似，计算结果在短波处与实验较接近。

经典理论无论如何也得不出这种有极大值的曲线。

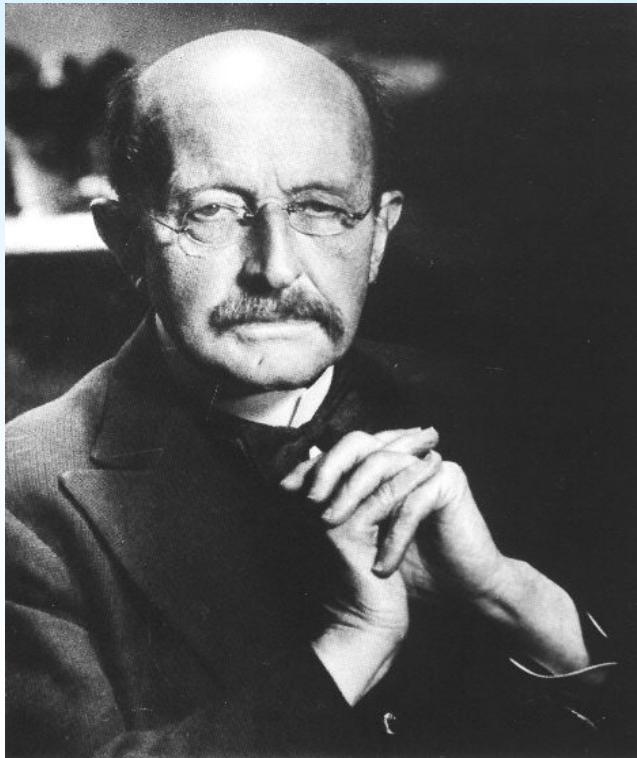
Planck能量量子化假设

- 1900年，Planck（普朗克）假定，黑体中原子或分子辐射能量时作简谐振动，只能发射或吸收频率为 ν 、能量为 $\varepsilon=h\nu$ 的整数倍的电磁能，即振动频率为 ν 的振子，发射的能量只能是 $0h\nu, 1h\nu, 2h\nu, \dots, nh\nu$ （n为整数）。
- h称为Planck常数， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
- 按Planck假定，算出的辐射能 E_ν 与实验观测到的黑体辐射能非常吻合：

$$E_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left(e^{h\nu/kt} - 1 \right)^{-1}$$

- 能量量子化：黑体只能辐射频率为 ν ，数值为 $h\nu$ 的整数倍的不连续的能量。

这一创造性的工作使他成为量子理论的奠基者，在物理学发展史上具有划时代的意义。他第一次提出辐射能量的不连续性，著名科学家爱因斯坦接受并补充了这一理论，以此发展自己的相对论，波尔也曾用这一理论解释原子结构。量子假说使普朗克获得1918年诺贝尔物理奖。



普朗克

The Nobel Prize in Physics
1918

**Max Karl Ernst Ludwig
Planck**

Germany
Berlin University
Berlin, Germany
1858 - 1947



1.1.2 光电效应和光子学说

光电效应是光照在金属表面上，金属发射出电子的现象。

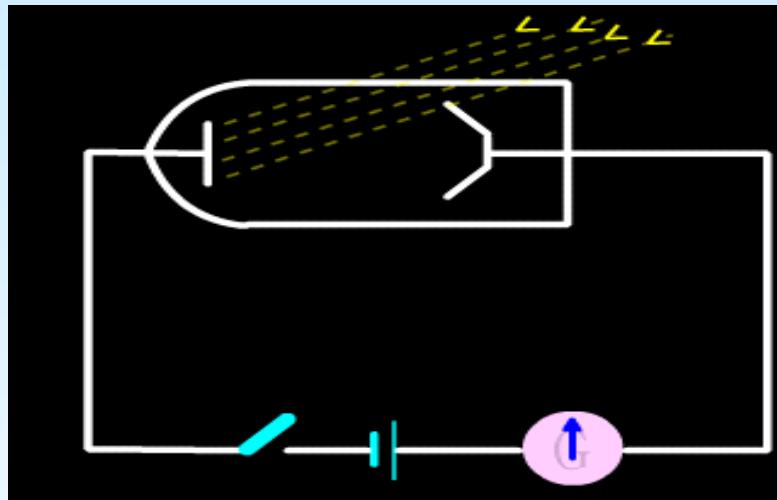
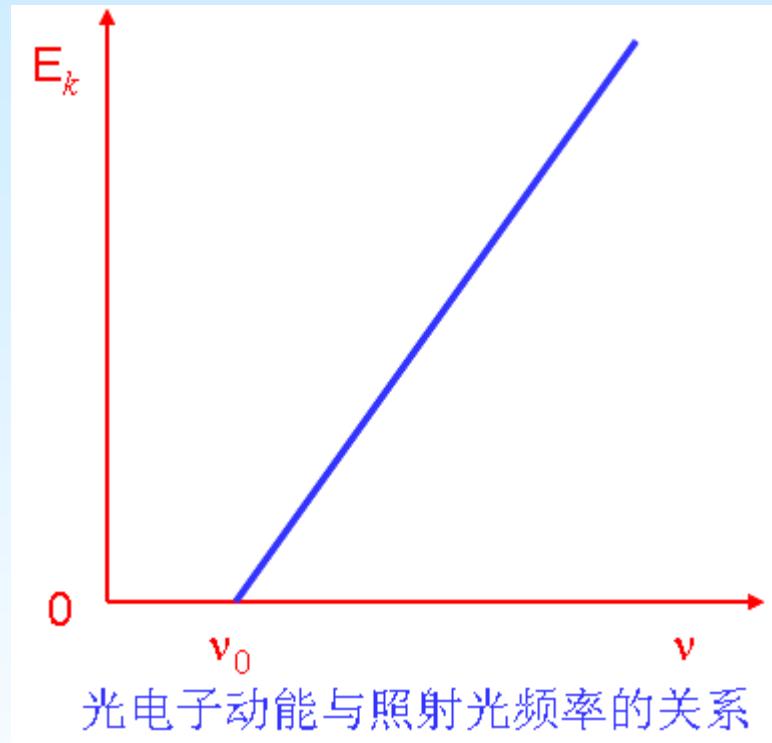


图1-3 光电效应示意图

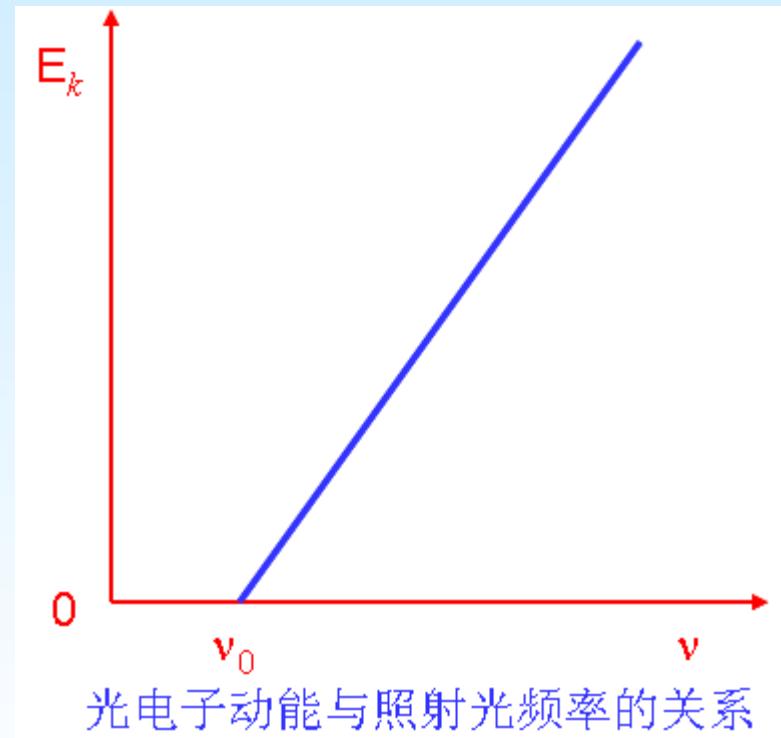
(光源打开后，电流表指针偏转)



- 只有当照射光的频率超过某个最小频率（即临阈频率）时，金属才能发射光电子，不同金属的临阈频率不同。
- 随着光强的增加，发射的电子数也增加，但不影响光电子的动能。
- 增加光的频率，光电子的动能也随之增加。

★经典理论与实验事实间的矛盾：

根据光波的经典图像，波的能量与它的强度成正比，而与频率无关，因此只要有足够的强度，任何频率的光都能产生光电效应，而电子的动能将随光强的增加而增加，与光的频率无关，这些经典物理学的推测与实验事实不符。



1905年，Einstein提出光子学说，圆满地解释了光电效应。光子学说的内容如下：

(1). 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，称为光子，光子的能量与光子的频率成正比，即

$$\varepsilon = h \nu$$

式中h为Planck常数， ν 为光子的频率。

(2). 光子不但有能量，还有质量(m)，但光子的静止质量为零。按相对论的质能联系定律， $\epsilon=mc^2$ ，光子的质量为

$$m = h\nu / c^2$$

所以不同频率的光子有不同的质量。

(3). 光子具有一定的动量(p)

$$P = mc = h\nu / c = h / \lambda$$

光子有动量在光压实验中得到了证实。

(4). 光的强度取决于单位体积内光子的数目，即光子密度。

将频率为 ν 的光照射到金属上，当金属中的一个电子受到一个光子撞击时，产生光电效应，光子消失，并把它的能量 $h\nu$ 转移给电子。电子吸收的能量，一部分用于克服金属对它的束缚力，其余部分则表现为光电子的动能。

$$E_k = h\nu - W$$

$$E_k = h\nu - W$$

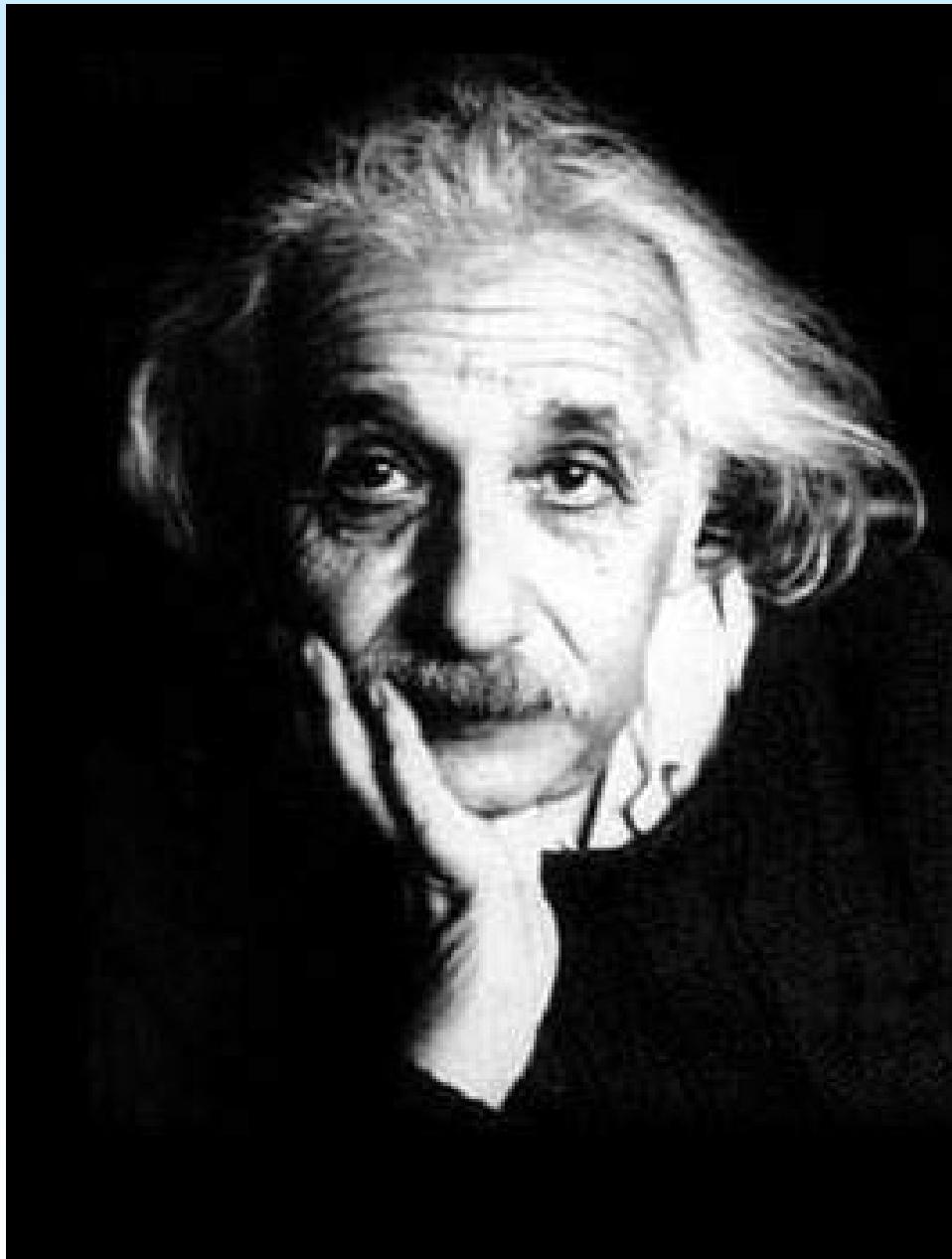
式中 W 是电子逸出金属所需要的最低能量，称为逸出功，它等于 $h\nu_0$ ； E_k 是光电子的动能，它等于 $mv^2 / 2$ ，上式能解释全部实验观测结果：

当 $h\nu < W$ 时，光子没有足够的能量使电子逸出金属，不发生光电效应。

当 $h\nu = W$ 时，这时的频率是产生光电效应的临界频率。

当 $h\nu > W$ 时，从金属中发射的电子具有一定的动能，它随 ν 的增加而增加，与光强无关。

“光子说”表明——光不仅有波动性，且有微粒性，这就是光的波粒二象性思想。

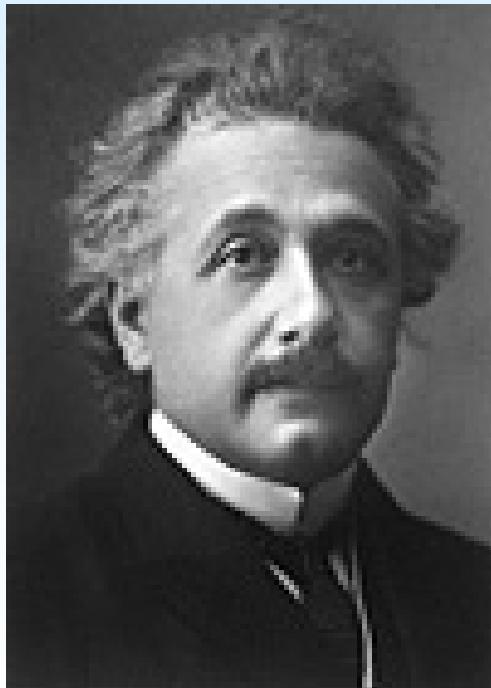


Einstein



The Nobel Prize in Physics 1921

"for their theories, developed independently, concerning the course of chemical reactions"

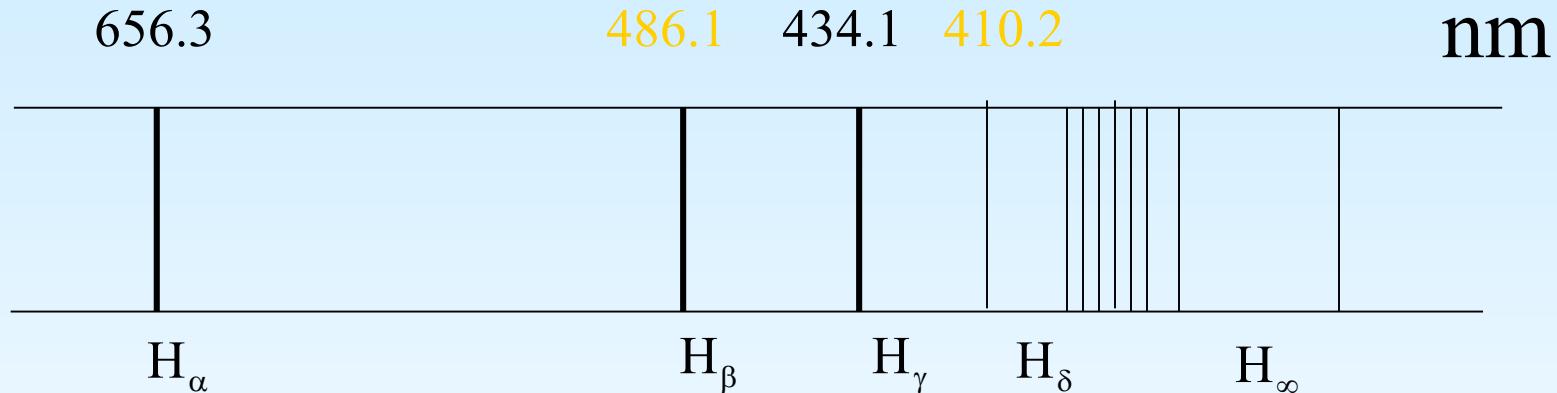


Albert Einstein
Germany and Switzerland
Kaiser-Wilhelm-Institut
(now Max-Planck-Institut)
für Physik
Berlin-Dahlem, Germany
1879 – 1955

爱因斯坦

氢原子光谱与Bohr理论

氢原子激发后会发出光来，测其波长，得到氢原子原子光谱。



巴耳麦公式可写为：

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$n_2 > n_1$ ， n_1 、 n_2 为正整数

为了解释以上结果，玻尔综合了普朗克的量子论，爱因斯坦的光子说以及卢瑟福的原子有核模型，提出著名的玻尔理论：

- (1) 原子中有一些确定能量的稳定态，原子处于定态不辐射能量。
- (2) 原子从一定态过渡到另一定态，才发射或吸收能量。

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

- (3) 各态能量一定，角动量也一定($M=n\hbar/2\pi$)并且是量子化的，大小为 $\hbar/2\pi$ 的整数倍。

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

库仑引力 离心力

$$M = \frac{nh}{2\pi} = mvr$$

角动量

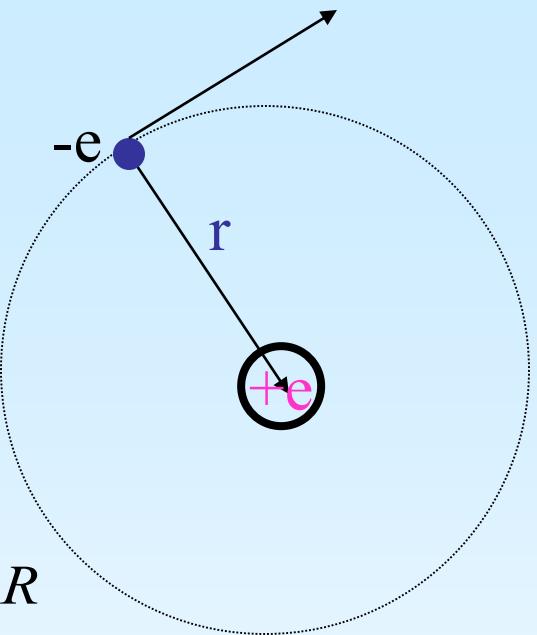
→ $r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot n^2 = 52.9 n^2 (\text{pm}) \quad n = 1, 2, 3 \dots$

$$E = \frac{1}{2} mv^2 + \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{1}{n^2} \cdot R$$

总能量

动能

势能



$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

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

玻尔

Bohr

他获得了
1922年的
诺贝尔物
理学奖。



Bohr模型对于单电子原子在多方面应用得很有成效，对碱金属原子也近似适用。但它竟不能解释He原子的光谱，更不必说较复杂的原子；也不能计算谱线强度。后来，Bohr模型又被Sommerfeld等人进一步改进，增加了椭圆轨道和轨道平面取向量子化(即空间量子化)。这些改进并没有从根本上解决问题，促使更多物理学家认识到，必须对物理学进行一场深刻变革。法国物理学家德布罗意(L.V.de Broglie)勇敢地迈出一大步。1924年，他提出了物质波可能存在的主要论点。

1.1.3 实物微粒的波粒二象性——德布罗意物质波

Einstein为了解释光电效应提出了光子说，即光子是具有波粒二象性的微粒，这一观点在科学界引起很大震动。1924年，年轻的法国物理学家德布罗意 (de Broglie) 从这种思想出发，提出了实物微粒也有波性，他认为：“在光学上，比起波动的研究方法，是过于忽略了粒子的研究方法；在实物微粒上，是否发生了相反的错误？是不是把粒子的图像想得太多，而过于忽略了波的图像？”

他提出实物微粒也有波性，即德布罗意波。

$$E = h \nu, p = h / \lambda$$

1927年，戴维逊（Davisson）与革末（Germer）利用单晶体电子衍射实验，汤姆逊（Thomson）利用多晶体电子衍射实验证实了德布罗意的假设。

光（各种波长的电磁辐射）和微观实物粒子（静止质量不为0的电子、原子和分子等）都有波动性（波性）和微粒性（粒性）的两重性质，称为波粒二象性。

戴维逊（Davisson）等估算了电子的运动速度，若将电子加压到1000V，电子波长应为几十个pm，这样波长一般光栅无法检验出它的波动性。他们联想到这一尺寸恰是晶体中原子间距，所以选择了金属的单晶为衍射光栅。

将电子束加速到一定速度去撞击金属Ni的单晶，观察到完全类似X射线的衍射图象，证实了电子确实具有波动性。图1-5为电子射线通过CsI薄膜时的衍射图象，一系列的同心圆称为衍射环纹。该实验首次证实了德布罗意物质波的存在。后来采用中子、质子、氢原子等各种粒子流，都观察到了衍射现象。证明了不仅光子具有波粒二象性，微观世界里的所有微粒都有具有波粒二象性，波粒二象性是微观粒子的一种基本属性。

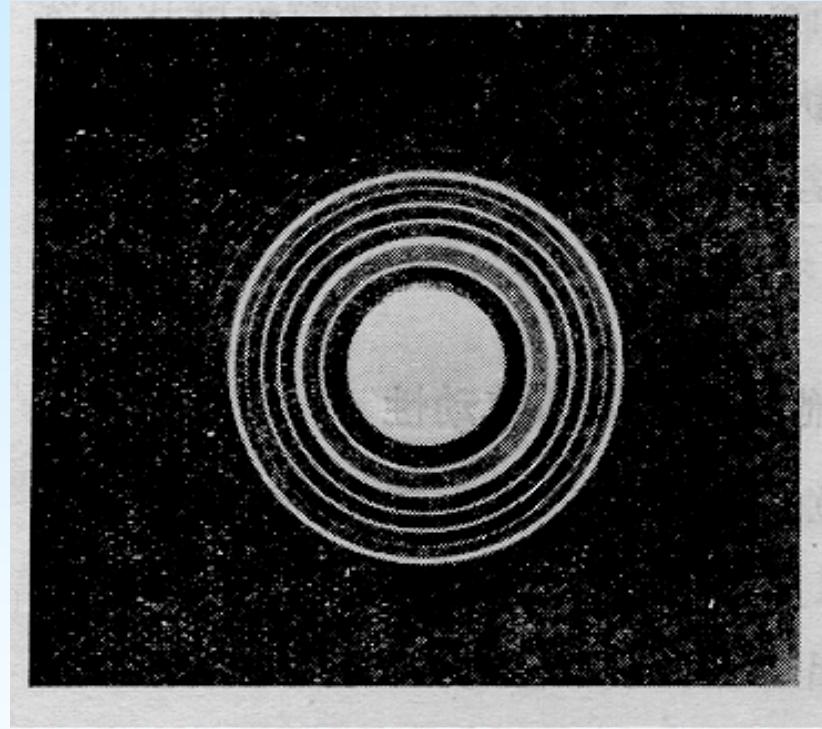


图1-5 CsI的电子衍射图样

微观粒子因为没有明确的外形和确定的轨道，我们得不到一个粒子一个粒子的衍射图象，我们只能用大量的微粒流做衍射实验。实验开始时，只能观察到照象底片上一个个点，未形成衍射图象，待到足够长时间，通过粒子数目足够多时，照片才能显出行射图象，显示出波动性来。可见微观粒子的波动性是一种统计行为。微粒的物质波与宏观的机械波（水波，声波）不同，机械波是介质质点的振动产生的；与电磁波也不同，电磁波是电场与磁场的振动在空间的传播。微粒物质波，能反映微粒出现几率，故也称为几率波。

空间任意一点处微粒物质波的强度与粒子出现在此处的几率成正比，此即物质波的统计解释。

德布罗意 (Louis Victor de Broglie, 1892-1987) 法国物理学家。德布罗意提出的物质波假设。为人类研究微观领域内物体运动的基本规律指明了方向。为了表彰德布罗意，他被授予1929年诺贝尔物理学奖。

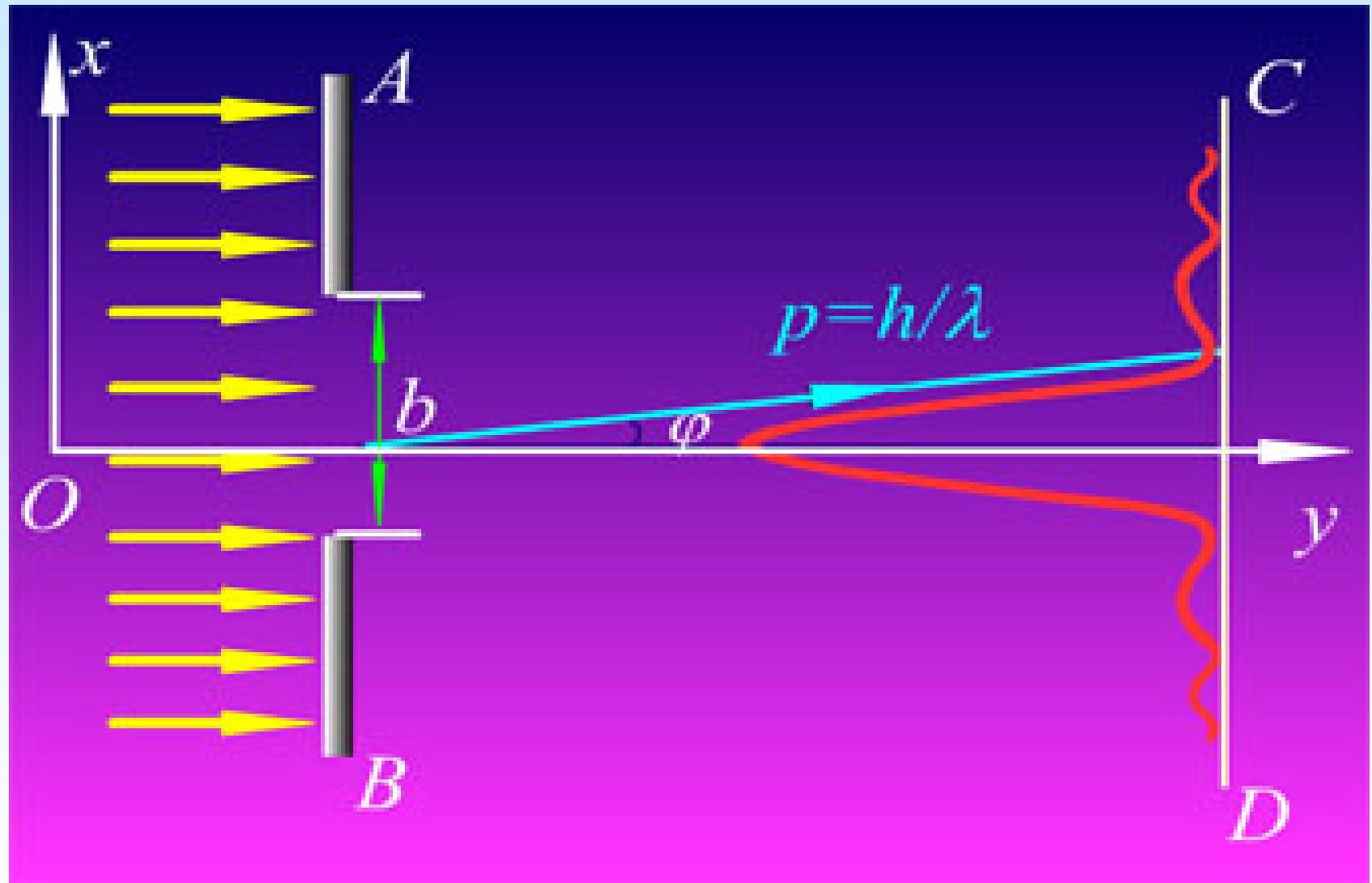


1.1.4 不确定度关系---测不准原 理

具有波动性的粒子不能同时有精确坐标和动量。当粒子的某个坐标被确定得愈精确，则其相应的动量则愈不精确；反之亦然。但是，其位置偏差(Δx)和动量偏差(Δp)的积恒定。即有以下关系：

$$\Delta x * \Delta p = h$$

通过电子的单缝衍射可以说明这种“不确定”的确存在。



$$\Delta x = b$$

在同一瞬时，由于衍射的缘故，电子动量的大小虽未变化，但动量的方向有了改变。由图可以看到，如果只考虑一级（即 $k = 1$ ）衍射图样，则电子绝大多数落在一级衍射角范围内，电子动量沿 Ox 轴方向分量的不确定范围为

$$\Delta p_x = p \sin \varphi$$

由德布罗意公式和单缝衍射公式

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{和} \quad \sin \varphi = \frac{\lambda}{b}$$

上式可写为

$$\Delta p_x = \frac{h}{b}$$

又因为 $\Delta x = b$ ，因此

$$\Delta x * \Delta p = h$$

宏观世界与微观世界的力学量之间有很大区别，前者在取值上没有限制，变化是连续的，而微观世界的力学量变化是量子化的，变化是不连续的，在不同状态去测定微观粒子，可能得到不同的结果，对于能得到确定值的状态称为“本征态”，而有些状态只能测到一些不同的值（称为平均值），称为“非本征态”。例如，当电子处在坐标的本征态时，测定坐标有确定值，而测定其它一些物理量如动量，就得不到确定值，相反若电子处在动量的本征态时，动量可以测到准确值，坐标就测不到确定值，而是平均值。海森伯（Heisenberg）称两个物理量的这种关系为“测不准”关系。

海森伯



海森伯(W. K. Heisenberg, 1901-1976)德国理论物理学家，他于1925年为量子力学的创立作出了最早的贡献，而于26岁时提出的不确定关系则与物质波的概率解释一起，奠定了量子力学的基础，为此，他于1932年获诺贝尔物理学奖。

例1. 一颗质量为10g 的子弹，具有 $200\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速率，若其动量的不确定范围为动量的0.01%（这在宏观范围已十分精确），则该子弹位置的不确定量范围为多大？

解：子弹的动量

$$p = mv = 0.01 \times 200\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1} = 2.0\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

动量的不确定范围

$$\Delta p = 0.01\% \times p = 1.0 \times 10^{-4} \times 2\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1} = 2.0 \times 10^{-4}\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

由不确定关系式，得子弹位置的不确定范围

$$\Delta x = \frac{h}{\Delta p} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{2 \times 10^{-4}} \text{m} = 3.3 \times 10^{-30} \text{m}$$

所以，子弹位置的不确定范围是微不足道的。可见子弹的动量和位置都能精确地确定，不确定关系对宏观物体来说没有实际意义。

例2 . 一电子具有200 m/s的速率，动量的不确定范围为动量的0.01%（这已经足够精确了），则该电子的位置不确定范围有多大？

解：电子的动量为

$$p = mv = 9.1 \times 10^{-31} \times 200 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.8 \times 10^{-28} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

动量的不确定范围

$$\begin{aligned}\Delta p &= 0.01\% \times p = 1.0 \times 10^{-4} \times 1.8 \times 10^{-28} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 1.8 \times 10^{-32} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

由不确定关系式，得电子位置的不确定范围

$$\Delta x = \frac{h}{\Delta p} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{1.8 \times 10^{-32}} \text{ m} = 3.7 \times 10^{-2} \text{ m}$$

我们知道原子大小的数量级为 10^{-10}m ，电子则更小。在这种情况下，电子位置的不确定范围比原子的大小还要大几亿倍，可见企图精确地确定电子的位置和动量已没有实际意义。

微观粒子和宏观物体的特性对比

宏观物体	微观粒子
具有确定的坐标和动量 可用牛顿力学描述。	没有确定的坐标和动量 需用量子力学描述。
有连续可测的运动轨道，可追踪各个物体的运动轨迹。	有概率分布特性，不可能分辨出各个粒子的轨迹。
体系能量可以为任意的、连续变化的数值。	能量量子化。
不确定度关系无实际意义	遵循不确定度关系

2.量子力学基本假设

量子力学的基本假设，象几何学中的公理一样，是不能被证明的。公元前三百年欧几里德按照公理方法写出《几何原本》一书，奠定了几何学的基础。二十世纪二十年代，狄拉克，海森伯，薛定锷等在量子力学假设的基础上构建了这个量子力学大厦。假设虽然不能直接证明，但也不是凭科学家主观想象出来的，它来源于实验，并不断被实验所证实。

量子力学是描述微观体系运动规律的科学.

- 主要特点是能量量子化和运动的波性。是自然界的基本规律之一。主要贡献者有：
Schrödinger, Heisenberg, Born & Dirac
- 量子力学由以下5个假设组成，据此可推导出一些重要结论，用以解释和预测许多实验事实。半个多世纪的实践证明，这些基本假设是正确的。

在经典物理学中，常用一个函数形式来描述波的运动状态，而实物微粒的波虽然和经典的波不同，但凭其相干性可以产生衍射现象这个通性，以及波所代表的几率密度，有必要采用波函数的概念来代替“轨道”，以表示微粒的运动状态。

1.2.1 波函数 ψ 和微观粒子的状态

假设I：对于一个微观体系，它的状态和有关情况可以用波函数 $\psi(x, y, z, t)$ 来表示。 ψ 是体系的状态函数，是体系中所有粒子的坐标函数，也是时间函数。

例如：对一个两粒子体系，

$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$ ，其中 x_1, y_1, z_1 为粒子1的坐标； x_2, y_2, z_2 为粒子2的坐标； t 是时间。

德布罗意提出实物微粒也有波性: $E = h\nu$, $p = h/\lambda$

ψ 的形式可由光波推演而得, 根据平面单色光的波动方程:

$$\Psi = A \exp[i2\pi(x/\lambda - vt)]$$

将波粒二象性关系 $E=h\nu$, $p=h/\lambda$ 代入, 得单粒子一维运动的波函数:

$$\Psi = A \exp[-(i2\pi/h)(x p_x - Et)]$$

ψ 一般是复数形式: $\psi = f + ig$, f 和 g 是坐标的实函数,
 ψ 的共轭复数为 ψ^* , 其定义为 $\psi^* = f - ig$ 。为了求 ψ^* ,
只需在 ψ 中出现*i*的地方都用 $-i$ 代替即可。由于

$$\psi^* \psi = (f - ig)(f + ig) = f^2 + g^2$$

因此 $\psi^* \psi$ 是实数, 而且是正值。为了书写方便, 有时也用 ψ^2 代替 $\psi^* \psi$ 。

在原子、分子等体系中，将 ψ 称为原子轨道或分子轨道；将 $\psi^*\psi$ 称为概率密度，它就是通常所说的电子云； $\psi^*\psi d\tau$ 为空间某点附近体积元 $d\tau (\equiv dx dy dz)$ 中电子出现的概率。

- 用量子力学处理微观体系，就是要设法求出 ψ 的具体形式。虽然不能把 ψ 看成物理波，但 ψ 是状态的一种数学表达，能给出关于体系状态和该状态各种物理量的取值及其变化的信息，对了解体系的各种性质极为重要。
- 波函数 $\psi(x, y, z)$ 在空间某点取值的正负反映微粒的波性；波函数的奇偶性涉及微粒从一个状态跃迁至另一个状态的几率性质（选率）。

合格波函数的条件

由于波函数描述的波是几率波，所以波函数 ψ 必须满足下列三个条件：

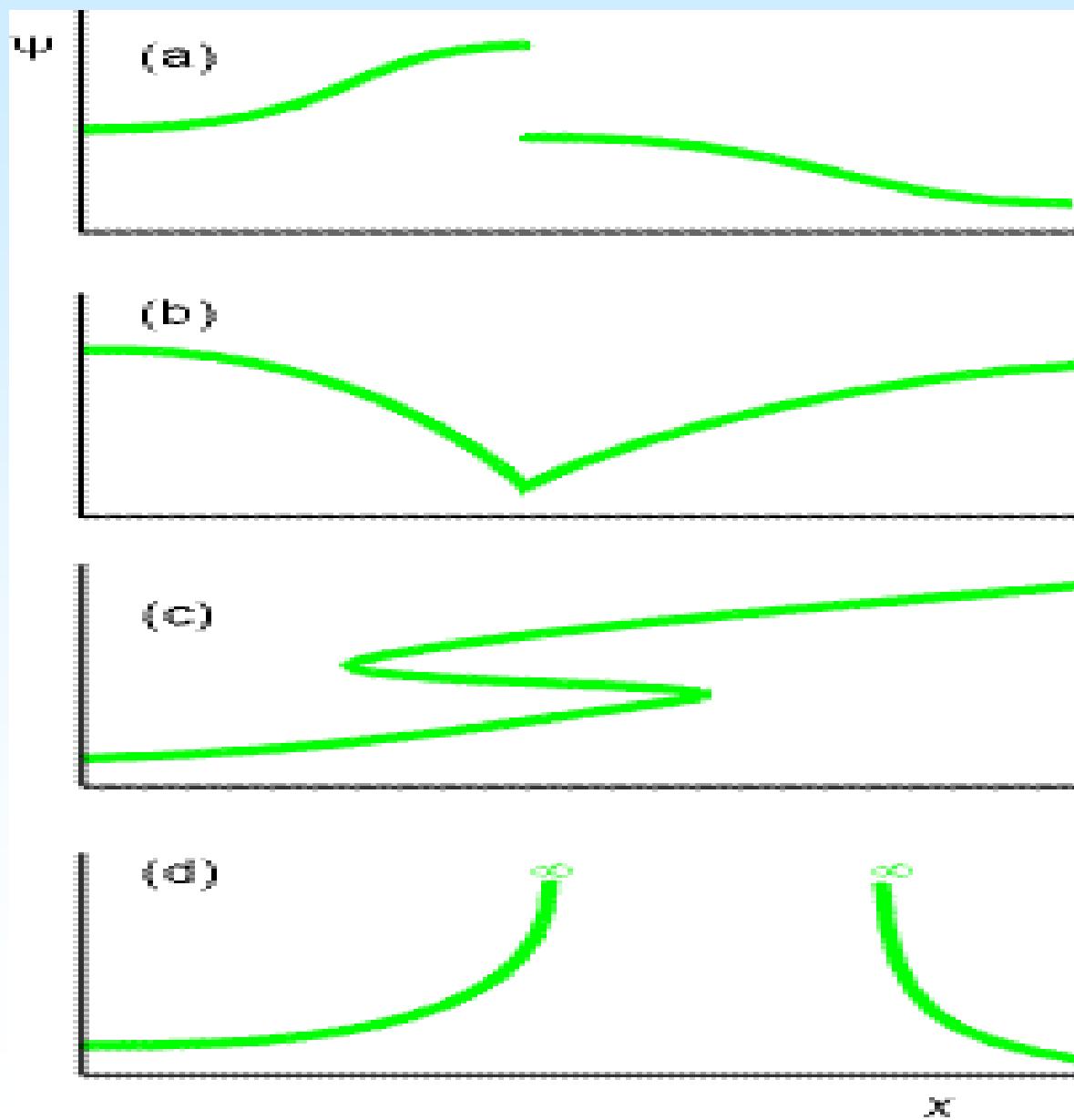
单值：即在空间每一点 ψ 只能有一个值；

连续：即 ψ 的值不会出现突跃，而且 ψ 对 x, y, z 的一级微商也是连续函数；

平方可积：即 ψ 在整个空间的积分 $\int \psi^* \psi d\tau$ 应为一有限数，通常要求波函数归一化，即 $\int \psi^* \psi d\tau = 1$ 。

符合这三个条件的波函数称为合格波函数或品优波函数。

波函数



合格波函数是有限或平方可积的，故都可归一化，但一般所给的波函数不一定归一化（数学结果）。当用波函数的绝对值的平方描述体系状态时，必须将波函数归一化（物理意义）。即：

$$\int_{\tau} |\psi|^2 d\tau = k \quad k \ll \infty$$

设 $\psi' = \frac{1}{\sqrt{k}} \psi$ 则 $\int_{\tau} |\psi'|^2 d\tau = 1$

令 $c = \frac{1}{\sqrt{k}}$

故 $\psi'_{\text{归一化}} = c\psi_{\text{未归一化}}$

推论： $c\psi$ 和 ψ 描写同一状态（ c 为常数），虽然 $c^2|\psi|^2$ 给出的几率比 $|\psi|^2$ 大了 c^2 倍，但其在空间各点的比值并没有变化。

例1. 已知一个在一维势箱中运动的粒子，其波函数为：

$$\psi = A \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (0 < x < l)$$

求此波函数的归一化常数A。

解：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 d\tau = A^2 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx = 1$$

$$\Rightarrow A^2 \int_0^l \frac{1 - \cos \frac{2n\pi x}{l}}{2} dx = 1$$

$$\Rightarrow A^2 \left(\frac{1}{2}l - \frac{1}{2} \times \frac{l}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{l} \Big|_0^1 \right) = 1$$

$$\Rightarrow A^2 \cdot \frac{l}{2} = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{l}}$$

定态波函数

不含时间的波函数 $\psi(x,y,z)$ 称为定态波函数。意味着原子、分子体系内部的电子在空间某处单位体积内出现的几率将不随时间而变化。

定态是指体系能量有确定值的状态，体系处于定态有如下几个特点：

- A. 体系能量不随时间而改变；
- B. 几率密度分布不随时间而改变；
- C. 所有力学量的平均值不随时间而改变。

本课程只讨论定态波函数。

1.2.2 物理量和算符

假设II：对一个微观体系的每个可观测的物理量，都对应着一个线性自轭算符。

算符：对某一函数进行运算操作，规定运算操作性质的符号。
如： \sin , \log 等。

• **线性算符：** $\hat{A}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{A}\psi_1 + \hat{A}\psi_2$

• **自轭算符：** $\int \psi_1^* \hat{A} \psi_1 d\tau = \int \psi_1 (\hat{A} \psi_1)^* d\tau$

或 $\int \psi_1^* \hat{A} \psi_2 d\tau = \int \psi_2 (\hat{A} \psi_1)^* d\tau$

例如， $\hat{A} = id/dx$, $\psi_1 = \exp[ix]$, $\psi_1^* = \exp[-ix]$,

则， $\int \exp[-ix](id/dx)\exp[ix]dx$

$$= \int \exp[-ix](-\exp[ix])dx = -x.$$

$$\int \exp[ix]\{(id/dx)\exp[ix]\}^*dx$$

$$= \int \exp[ix](-\exp[ix])^*dx = -x.$$

量子力学需用**线性自轭算符**，目的是使算符对应的本征值为**实数**。

力学量与算符的对应关系如下表：

力学量	算符	力学量	算符
位置 x	$\hat{x} = x$	势能 V	$\hat{V} = V$
动量的x轴分量 p_x	$\hat{p}_x = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$	动能 $T = p^2/2m$	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2$
角动量的z轴分量 $M_z = x p_y - y p_x$	$\hat{M}_z = -\frac{i\hbar}{2\pi} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$	总能量 $E = T + V$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + \hat{V}$

1.2.3 本征态、本征值和Schrödinger方程

- 假设III：若某一力学量A的算符 \hat{A} 作用于某一状态函数 ψ 后，等于某一常数a乘以 ψ ，即 $\hat{A}\psi=a\psi$ ，那么对 ψ 所描述的这个微观体系的状态，其力学量A具有确定的数值a，a称为力学量算符 \hat{A} 的本征值， ψ 称为 \hat{A} 的本征态或本征函数， $\hat{A}\psi=a\psi$ 称为 \hat{A} 的本征方程。

- 自轭算符的本征值一定为实数(第一重要性质):

$\hat{A}\psi = a\psi$, 两边取复共轭, 得, $\hat{A}^*\psi^* = a^*\psi^*$, 由此二式可得:

$$\int \psi^*(\hat{A}\psi) d\tau = a \int \psi^* \psi d\tau, \quad \int \psi(\hat{A}^*\psi^*) d\tau = a^* \int \psi \psi^* d\tau$$

由自轭算符的定义式知, $\int \psi^* \hat{A}\psi d\tau = \int \psi (\hat{A}^*\psi^*) d\tau$

故, $a \int \psi^* \psi d\tau = a^* \int \psi \psi^* d\tau$, 即 $a = a^*$, 所以, a 为实数。

- * 一个保守体系 (势能只与坐标有关) 的总能量 E 在经典力学中用 **Hamilton 函数 H** 表示, 即,

$$H = T + V = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V$$

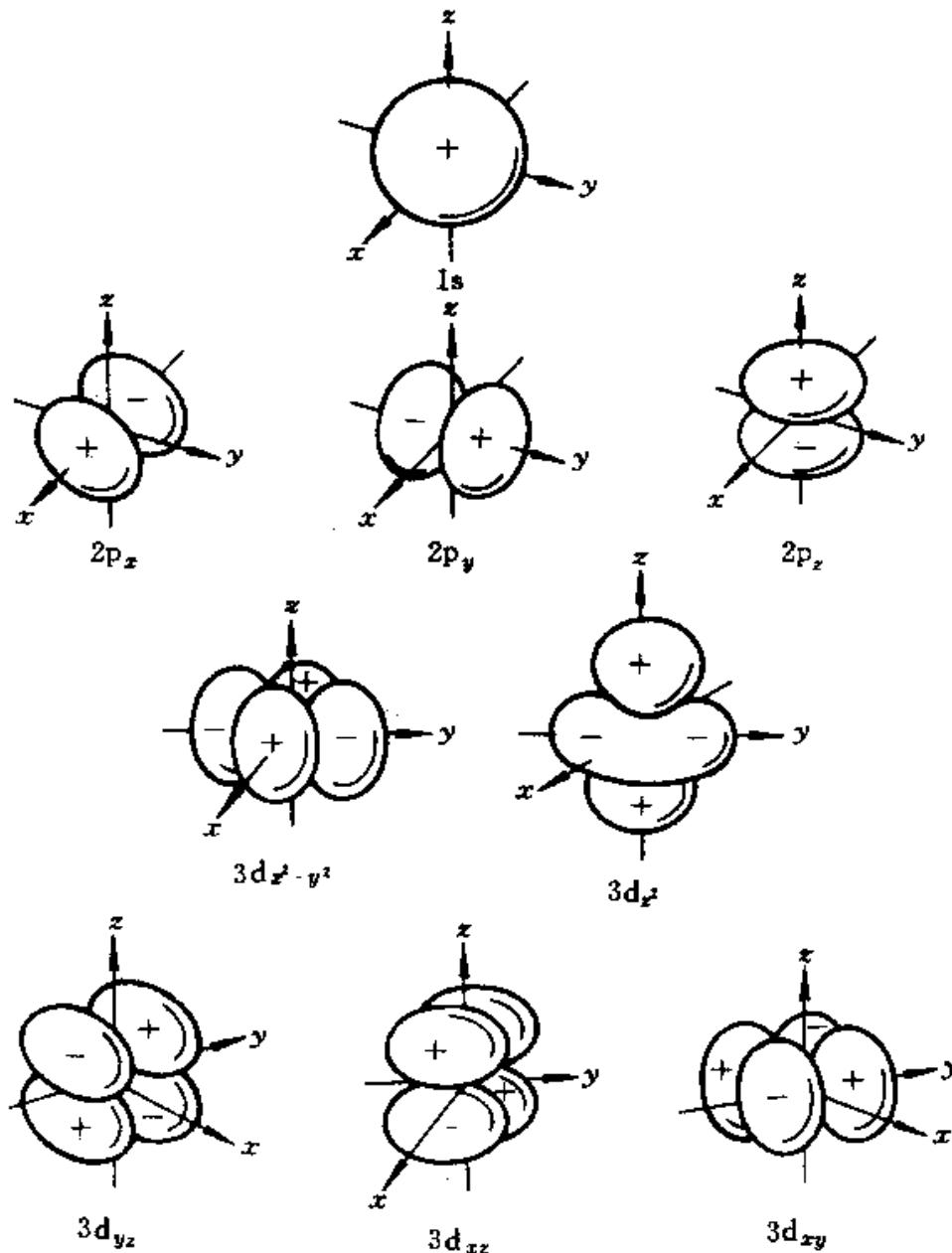
对应的 **Hamilton 算符** 为:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + \hat{V}$$

- Schrödinger方程——能量算符的本征方程，是决定体系能量算符的本征值（体系中某状态的能量E）和本征函数（定态波函数 ψ ，本征态给出的几率密度不随时间而改变）的方程，是量子力学中一个基本方程。具体形式为：

$$\hat{H}\psi = E\psi, \text{ 即 } \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + \hat{V} \right) \psi = E\psi$$

- 对于一个微观体系，由一组 $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3\dots$ 形成（二重要性质）。
- 归一性：粒子在整个空间的分布概率之和为1。
 $\int \Psi_i^* \Psi_i d\tau = 1$
- 正交性： $\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = 0$ 。一定，例如，同一原子的电子运动规律的波函数（H原子的1s和2p_x轨道重叠）。



原子轨道轮廓图(各类轨道标度不同)

- 正交性可证明如下：

设有 $\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i$; $\hat{A}\psi_j = a_j\psi_j$; 而 $a_i \neq a_j$,
当前式取复共轭时，得：

$$(\hat{A}\psi_i)^* = a_i^*\psi_i^* = a_i\psi_i^*, \quad (\text{实数要求 } a_i = a_i^*)$$

由于 $\int \psi_i^* \hat{A}\psi_j d\tau = a_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau$,

$$\text{而 } \int (\hat{A}\psi_i)^* \psi_j d\tau = a_i \int \psi_i^* \psi_j d\tau$$

上两式左边满足自轭算符定义，故，

$$(a_i - a_j) \int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0, \quad \text{而 } a_i \neq a_j$$

$$\text{故} \quad \int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0$$

1.2.4 态叠加原理

- **假设IV：**若 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 为某一微观体系的可能状态，由它们线性组合所得的 ψ 也是该体系可能的状态。

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n = \sum_i c_i\psi_i, \quad c_1, c_2, \dots, c_n \text{ 为任意常数。}$$

- 组合系数 c_i 的大小反映 ψ_i 贡献的多少。为适应原子周围势场的变化，原子轨道通过线性组合，所得的杂化轨道（ sp, sp^2, sp^3 等）也是该原子中电子可能存在的状态。

可由 c_i 值求出和力学量 A 对应的平均值 $\langle a \rangle$

□ 本征态的力学量的平均值

设与 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 对应的本征值分别为 a_1, a_2, \dots, a_n ，当体系处于状态 ψ 并且 ψ 已归一化时，可由下式计算力学量的平均值 $\langle a \rangle$ （对应于力学量 A 的实验测定值）：

$$\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int \left(\sum_i c_i^* \psi_i^* \right) \hat{A} \left(\sum_i c_i \psi_i \right) d\tau = \sum_i |c_i|^2 a_i$$

□非本征态的力学量的平均值

若状态函数 ψ 不是物理量A的算符 \hat{A} 的本征态，当体系处于这个状态时， $\hat{A}\psi \neq a\psi$ ，但这时可用积分计算物理量的平均值： $\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau$

例如，氢原子基态波函数为 ψ_{1s} ，其半径和势能等均无确定值，但可由上式求平均半径和平均势能。

1.2.5 Pauli原理

- 假设V：在同一原子轨道或分子轨道上，至多只能容纳两个自旋相反的电子。或者说，两个自旋相同的电子不能占据相同的轨道。
- Pauli原理的另一种表述：描述多电子体系轨道运动和自旋运动的全波函数，交换任两个电子的全部坐标（空间坐标和自旋坐标），必然得出反对称的波函数。

- 电子具有不依赖轨道运动的自旋运动，具有固有的角动量和相应的磁矩，光谱的Zeeman效应(光谱线在磁场中发生分裂)、精细结构都是证据。
- 微观粒子具有波性，相同微粒是不可分辨的。 $\psi(q_1, q_2) = \pm \psi(q_2, q_1)$
- 费米子：自旋量子数为半整数的粒子。如，电子、质子、中子等。

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = -\psi(q_2, q_1, \dots, q_n)$$

- 倘若 $q_1 = q_2$, 即 $\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) = -\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n)$ 则,
 $\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) = 0$, 处在三维空间同一坐标位置上, 两个自旋相同的电子, 其存在的几率为零。据此可引申出以下两个常用规则:
 - ① Pauli不相容原理: 多电子体系中, 两自旋相同的电子不能占据同一轨道, 即, 同一原子中, 两电子的量子数不能完全相同;
 - ② Pauli排斥原理: 多电子体系中, 自旋相同的电子尽可能分开、远离。
- 玻色子: 自旋量子数为整数的粒子。如, 光子、 π 介子、氘、 α 粒子等。

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \psi(q_2, q_1, \dots, q_n)$$

泡利 Pauli 获
1945年诺贝尔物理学奖。



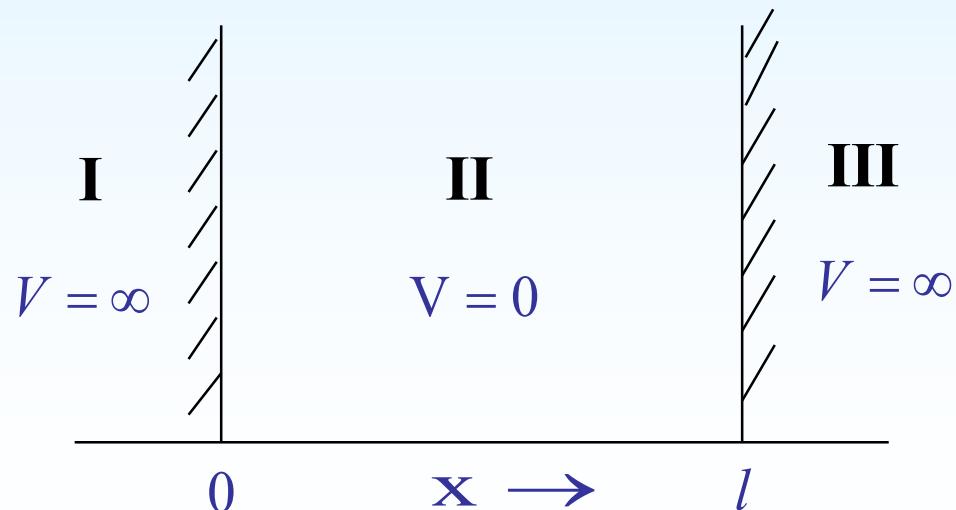
第三节 箱中粒子的Schrödinger方程及其解

以一维势箱中粒子为例，说明如何运用量子力学的基本假设来处理微观体系的一般步骤和方法。

一维势箱中粒子是指一个质量为 m 的微观粒子，在一维 x 方向上运动，它受到如图所示的势能限制：

步骤1：建立Schrödinger方程

$$\begin{array}{ll} V=0 & 0 < x < l \\ V=\infty & x \leq 0, x \geq l \end{array}$$



故粒子在箱壁及箱外出现的几率为0，即：

$$\psi(0) = 0$$

$$\psi(l) = 0$$

而在箱内， $V=0$ 。其Hamilton算符为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2$$

Schrödinger方程为：

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

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

或： $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m E}{\hbar^2} \psi = 0$

联想简谐振动方程： $\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x = 0$

步骤2：解Schrödinger方程，得出 ψ 和E的表示形式。

上式为二阶线性齐次常微分方程，其通解为：

$$\psi(x) = c_1 \cos\left(\frac{8\pi^2 m E}{h}\right)^{1/2} x + c_2 \sin\left(\frac{8\pi^2 m E}{h}\right)^{1/2} x$$

利用边界条件确定 c_1, c_2 ：

$$\psi(0) = c_1 \cos(0) + c_2 \sin(0) = 0$$

$$\Rightarrow c_1 = 0$$

而 $\psi(l) = c_2 \sin\left(\frac{8\pi^2 m E}{h}\right)^{1/2} l = 0$

c_2 不能为0，否则 $\psi=0$ ，这样粒子就不存在，是一个空箱子，与事实不符，故只能是：

$$\sin\left(\frac{8\pi^2 m E}{h}\right)^{1/2} l = 0$$

由此得：
$$\left(\frac{8\pi^2 m E}{h}\right)^{1/2} l = n \pi (n = 1, 2, \dots)$$

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

注意：这里 $n \neq 0$ ，因为若 $n=0$ ，

则
$$\left(\frac{8\pi^2 m E}{h}\right)^{1/2} l = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{8\pi^2 m E}{h}\right)^{1/2} = 0 \Rightarrow \psi = 0$$

同样失去意义。

另外，若 n 取负整数时，变成 $\psi(x) = -\psi(x)$ ，两者描写的是体系的同一状态，为保证 $\psi(x)$ 是单值的，通常取 $\psi(x)$ 就可以了。

将 $c_1 = 0$ $E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$ 代入通式得: $\psi(x) = c_2 \sin \frac{n\pi x}{l}$

式中的 c_2 可由归一化条件求出:

$$c_2^2 \int_0^l \sin^2 \left(\frac{n\pi x}{l} \right) dx = c_2^2 \frac{l}{2} = 1$$

$$\Rightarrow c_2 = \pm \sqrt{\frac{2}{l}}$$

取

$$c_2 = +\sqrt{\frac{2}{l}}$$

对一维势箱中的粒子:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \quad (0 < x < l)$$

波函数

$$\psi_n(x) = 0 \quad (x \leq 0, x \geq l)$$

能级

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

步骤3：讨论

由上面结果可得出一维势箱中粒子可以存在各种能级的能量值及相应的波函数。

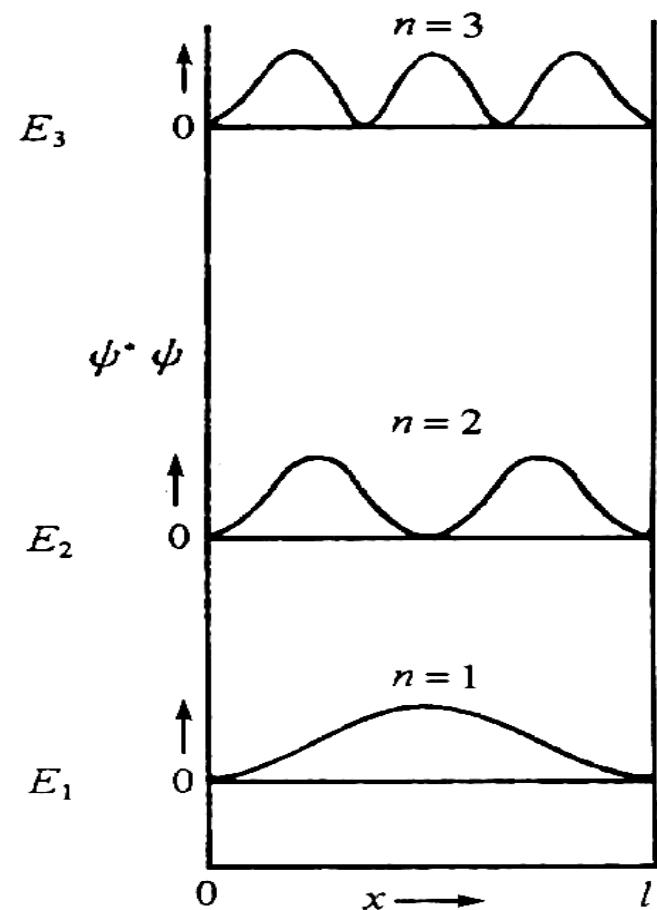
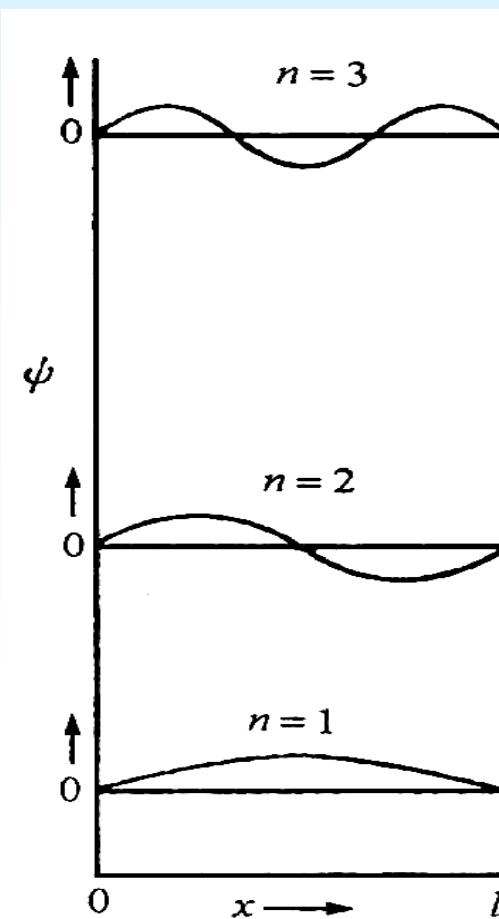
$$E_1 = \frac{h^2}{8ml^2} \quad \psi_1 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l}$$

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

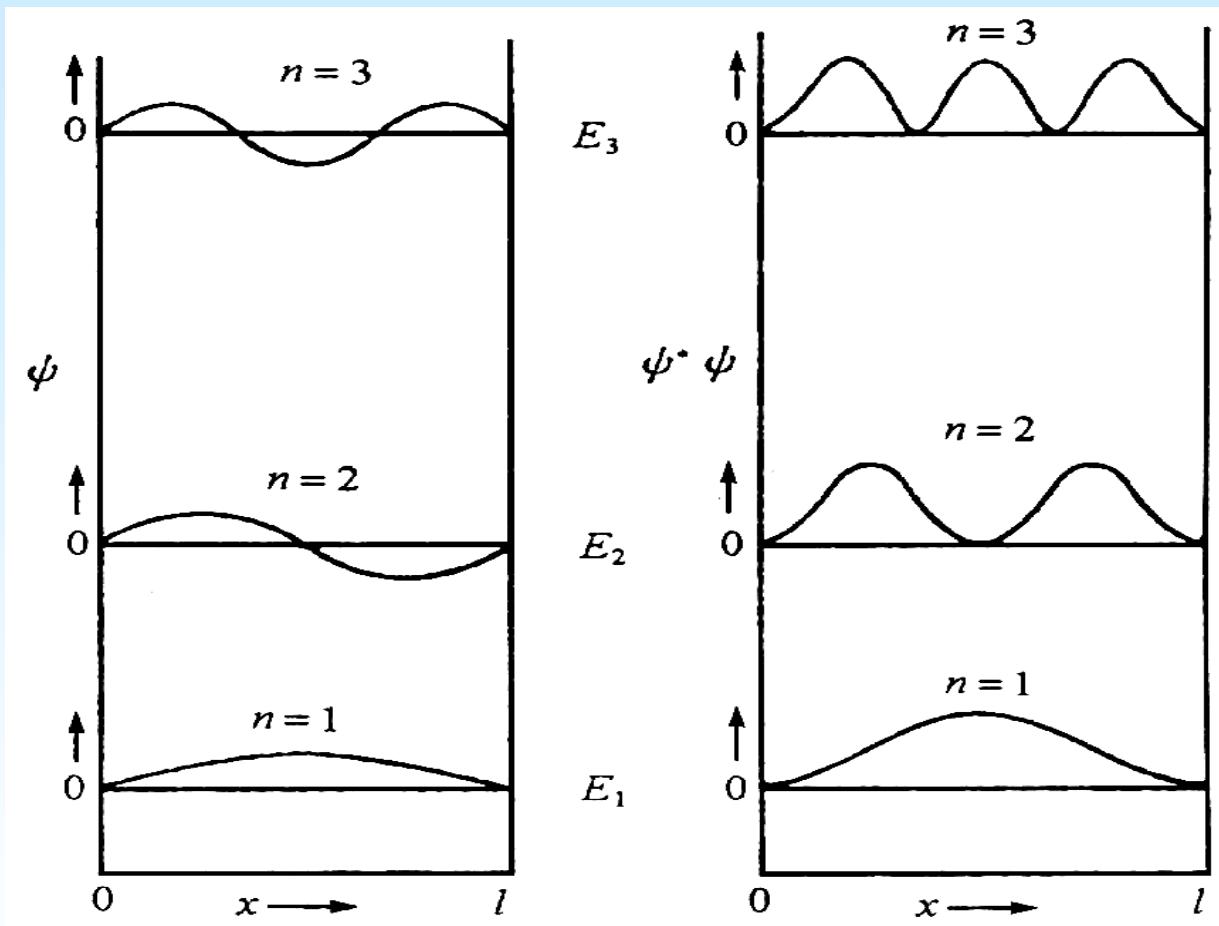
$$\psi_2 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{2\pi x}{l}$$

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

$$\psi_3 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{3\pi x}{l}$$



一维势箱中粒子的能级、波函数及几率密度



几率分布函数告诉我们自由粒子在势箱中出现的几率大小。例如：基态时，粒子在 $x=l/2$ 处出现几率最大。而第一激发态，粒子在 $x=l/4$ 与 $x=3l/4$ 处出现几率最大。

可得出以下结论：

- ① 粒子可以存在多种运动状态 $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_n$ (另外还包括 $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_n$ 的线性组合)。
- ② 能量量子化 $E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) 只能取不连续的值。
- ③ 存在零点能 (表示运动的永恒性)。能量最低的状态称为基态 ($n=1$ 时的能级)，基态的能量称为零点能。
- ④ 没有经典的运动轨道，只有几率分布。

上图说明箱中各处粒子的几率密度是不均匀的，呈现波性。这不是说粒子本身象波一样分布，而是反映粒子在箱中出现的几率函数的分布像波。

- ⑤ 存在节点，节点越多，能量越高。

$\Psi=0$ 的点称为节点。基态没有节点，激发态的节点数为 $n-1$ 。
{除去箱的两端 $x=0$ 及 $x=l$ 的 $\Psi(x)=0$ }

上述这些微观粒子的特性统称为 量子效应。

步骤4：一维势箱中粒子有关力学量的计算

只要知道了 ψ , 体系中各力学量便可用各自的算符作用于 ψ 而得到:

1) 粒子在箱中的平均位置

由于 $\hat{x} = x$, $\hat{x}\psi_n \neq c\psi_n$, \hat{x} 无本征值, 只能求平均值:

$$\bar{x} = \int_0^l \psi_n^*(x) \hat{x} \psi_n(x) dx$$

$$= \int_0^l x \psi_n^2(x) dx$$

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

$$= \frac{2l}{n^2\pi^2} \int_0^{n\pi} u \sin^2 u du \quad (\text{令 } \frac{n\pi x}{l} = u)$$

$$= \frac{2l}{n^2\pi^2} \left[\frac{u^2}{4} - \frac{u \sin 2u}{4} - \frac{\cos 2u}{8} \right]_0^{n\pi} = \frac{l}{2}$$

$$x = \frac{ul}{n\pi} \Rightarrow dx = \frac{l du}{n\pi}$$

结果说明粒子的平均位置在势箱的中央。即粒子在势箱左右两边出现的几率各为0.5, 即 $|\Psi|^2$ 图形对势箱中心点是对称的。

2) 粒子动量的x轴分量 p_x

可以验证, \hat{P}_x 也无本征值, 即 $\hat{P}_x \psi_n \neq c \psi_n$

$$\begin{aligned}\bar{P}_x &= \int_0^l \psi_n^*(x) \left(-\frac{ih}{2\pi} \frac{d}{dx} \right) \psi_n(x) dx \\ &= \int_0^l \left(\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \right) \left(-\frac{ih}{2\pi} \frac{d}{dx} \right) \left(\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \right) dx \\ &= -\frac{ih}{2\pi} \cdot \frac{2}{l} \cdot \frac{n\pi}{l} \int_0^l \sin \frac{n\pi x}{l} \cos \frac{n\pi x}{l} dx \\ &= -\frac{ih}{2\pi} \cdot \frac{2}{l} \cdot \frac{n\pi}{l} \cdot \frac{l}{n\pi} \int_0^l \sin \frac{n\pi x}{l} d \sin \frac{n\pi x}{l} \\ &= -\frac{ih}{2\pi} \cdot \frac{2}{l} \cdot \frac{1}{2} \cdot [\sin^2 \frac{n\pi x}{l}]_0^l = 0\end{aligned}$$

由于箱中粒子正逆向运动的机会应均等, 故 $\bar{P}_x = 0$

3) 粒子的动量平方 p_x^2 值 $\hat{P}_x^2 = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} = 2m\hat{H}$

$$\hat{P}_x^2 \psi_n = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \left[\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \right]$$

$$= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \sqrt{\frac{2}{l}} \frac{n\pi}{l} \frac{d}{dx} \left(\cos \frac{n\pi x}{l} \right)$$

$$= \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \cdot \frac{n\pi}{l} \cdot \frac{n\pi}{l} \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}$$

$$= \frac{n^2 \hbar^2}{4l^2} \psi_n$$

可见箱中粒子的 P_x^2 有确定值。

或者：

$$E = T + V = T = \frac{1}{2m} p_x^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2}$$

$$\Rightarrow p_x^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{4l^2}$$

将一维势箱中粒子扩充到长、宽、高分别为a、b、c的三维势箱，其Schrödinger方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E \psi$$

假设： $\psi(x, y, z) = \psi(x)\psi(y)\psi(z)$ (可分离变量)

三维势箱中粒子运动的波函数：

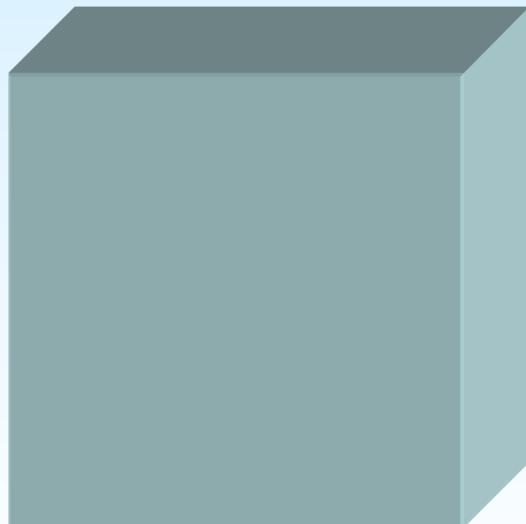
$$\psi = \left(\frac{8}{abc} \right)^{1/2} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$$

三维势箱能级表达式：

$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad n_x, n_y, n_z \text{ 均为非零整数}$$

三维无限深正方体势阱中粒子的简并态

□ $a=b=c$ □ , $E = \frac{\hbar^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$



$E / (h^2/8ma^2)$	$n_x n_y n_z$
12	222
11	113 131 311
9	122 212 221
6	211 121 112
3	111

若 $a=b=c$ (立方箱) , 则 $E_{112}=E_{121}=E_{211}$ 。这种能量相同的各个状态称为简并态，简并态的数目称为简并度。

量子力学处理微观体系的一般步骤：

- ①根据体系的物理条件，写出势能函数，进而写出Schrödinger方程；
- ②解Schrödinger方程，由边界条件和品优波函数条件确定归一化因子及 E_n ，求得 ψ_n ；
- ③描绘 ψ_n ， $\psi_n^* \psi_n$ 等图形，讨论其分布特点；
- ④用力学量算符作用于 ψ_n ，求各个对应状态各种力学量的数值，了解体系的性质；
- ⑤联系实际问题，应用所得结果。

作业：