

量子化学基础

程涛
苏州大学

2023年9月1日

课程参考书

结构化学基础（第四版） 周公度/段连运

Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory Attila Szabo, Neil S. Ostlund

计算量子化学讲义 陈敏博

Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian James B. Foresman, AEleen Frisch

上帝掷骰子吗？量子物理史话 曹天元

时间的形状 汪洁

知乎、哔哩哔哩等网站

课程安排

- 本学期共14到15次课，其中：9月15日（军训）
10月20日（校运动会，待定）1月2日后停课复习。
- 有事可以请假。
- 共36位同学选课。助教：孙钦涛（博士生）
- 平时（20%），期中（30%），期末（50%）
- 考核形式：闭卷考试+讲座（同时提供讲座视频）
每周安排三位同学进行讲座，每人10到15分钟
教学相长，共同进步。

请多提宝贵意见！

教学内容（共十章）

第一章	量子力学基础
第二章	原子的结构和性质
第三章	双原子分子的结构和性质
第四章	分子的对称性
第五章	多原子分子的结构和性质
第六章	配位化合物的结构和性质
第八章	金属的结构和性质
第七章	晶体的点阵结构和晶体的性质
第九章	离子化合物的结构化学
第十章	非金属元素的结构化学

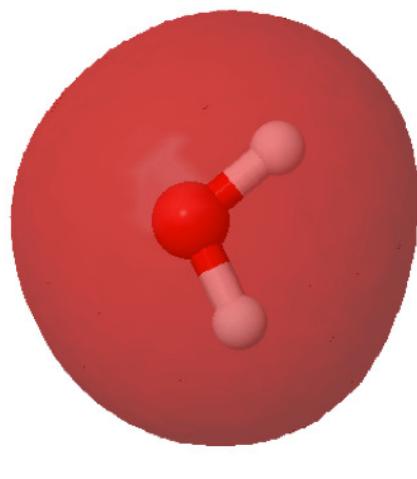
第一章 量子化学基础

- 无机化学
- 有机化学
- 分析化学
- 高分子化学
- 物理化学
- 理论与计算化学
 - 量子化学

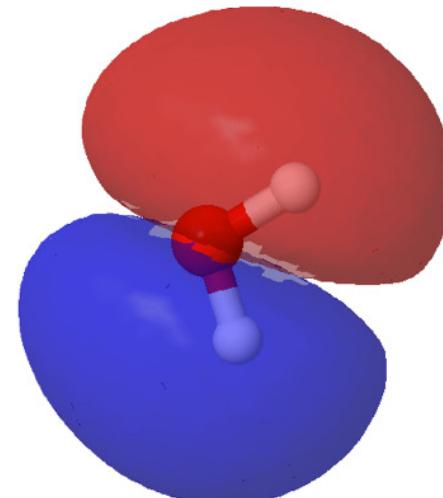
第一章 量子化学基础

- 量子化学的研究对象

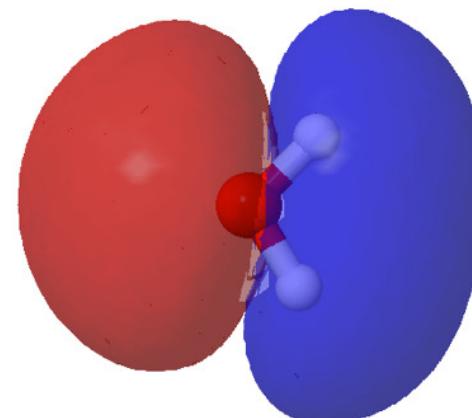
电子和化学键



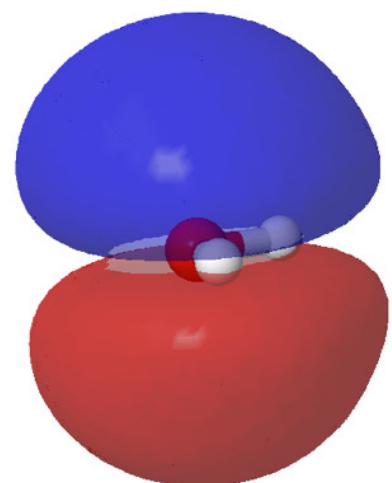
$2a_1$



$1b_2$

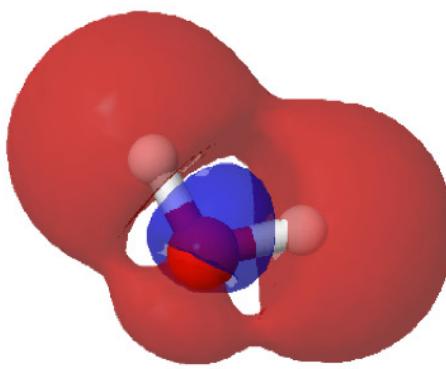


$3a_1$



$1b_1$

⋮



$4a_1$

黑体辐射：物理学的乌云

《遮盖在热和光的动力理论上的19世纪乌云》

1848年创立了热力学温标

1851年提出热力学第二定律

1852年发现焦耳-汤姆逊效应效应

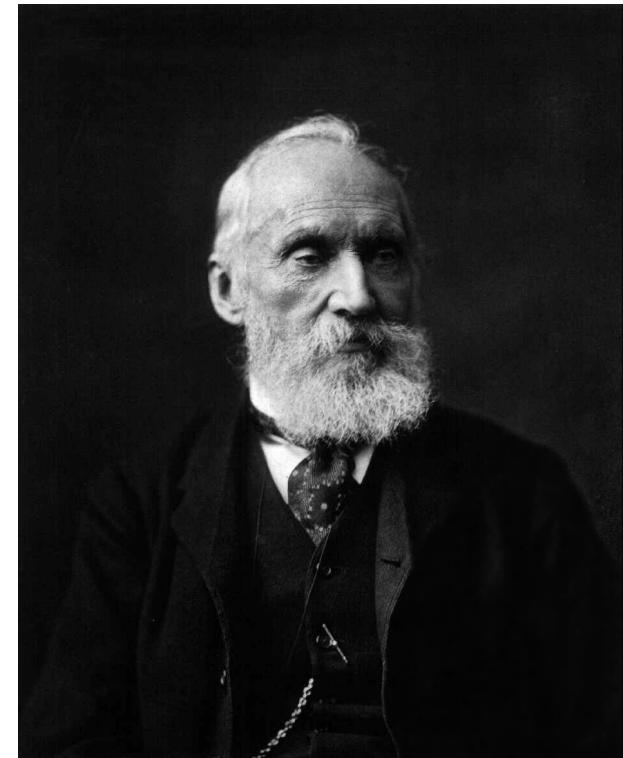
装设大西洋海底电缆

“动力学理论断言，热和光都是运动的方式。但现在这一理论的优美性和明晰性却被两朵乌云遮蔽，显得黯然失色了。”

-1900年76岁

1900年6月13日-义和团进驻北京内城

1900年6月21日-清廷向英国等八国列强宣战。



威廉·汤姆逊，第一代开尔文公爵（1824—1907）83岁

黑体辐射：促生了量子物理学

经典物理帝国的全盛时代

经典力学、经典电动力学和经典热力学

科学巨头：牛顿、麦克斯韦、克劳修斯、范德瓦尔斯、玻尔兹曼和吉布斯等

在19世纪末，物理学的力量控制着一切人们所知的现象。

“物理学的未来，将只有在小数点第六位去寻找”

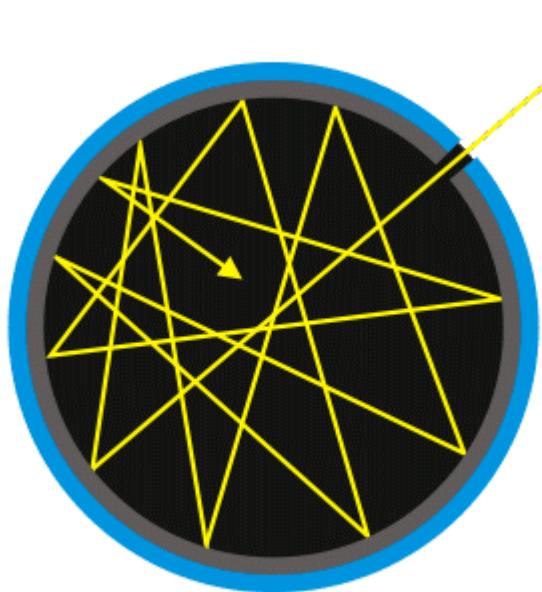
两朵乌云

迈克尔逊—莫雷实验（促生了相对论）

黑体辐射（促生了量子物理学）

黑体辐射：什么是黑体

黑体，是一个理想化的物体，它能够吸收外来的全部电磁辐射，并且不会有任何的反射与透射。人造黑体可以仿制的结构一般用耐火金属制成一个具有小孔的空心金属容器。



Conceptual Black Body

理想黑体模型

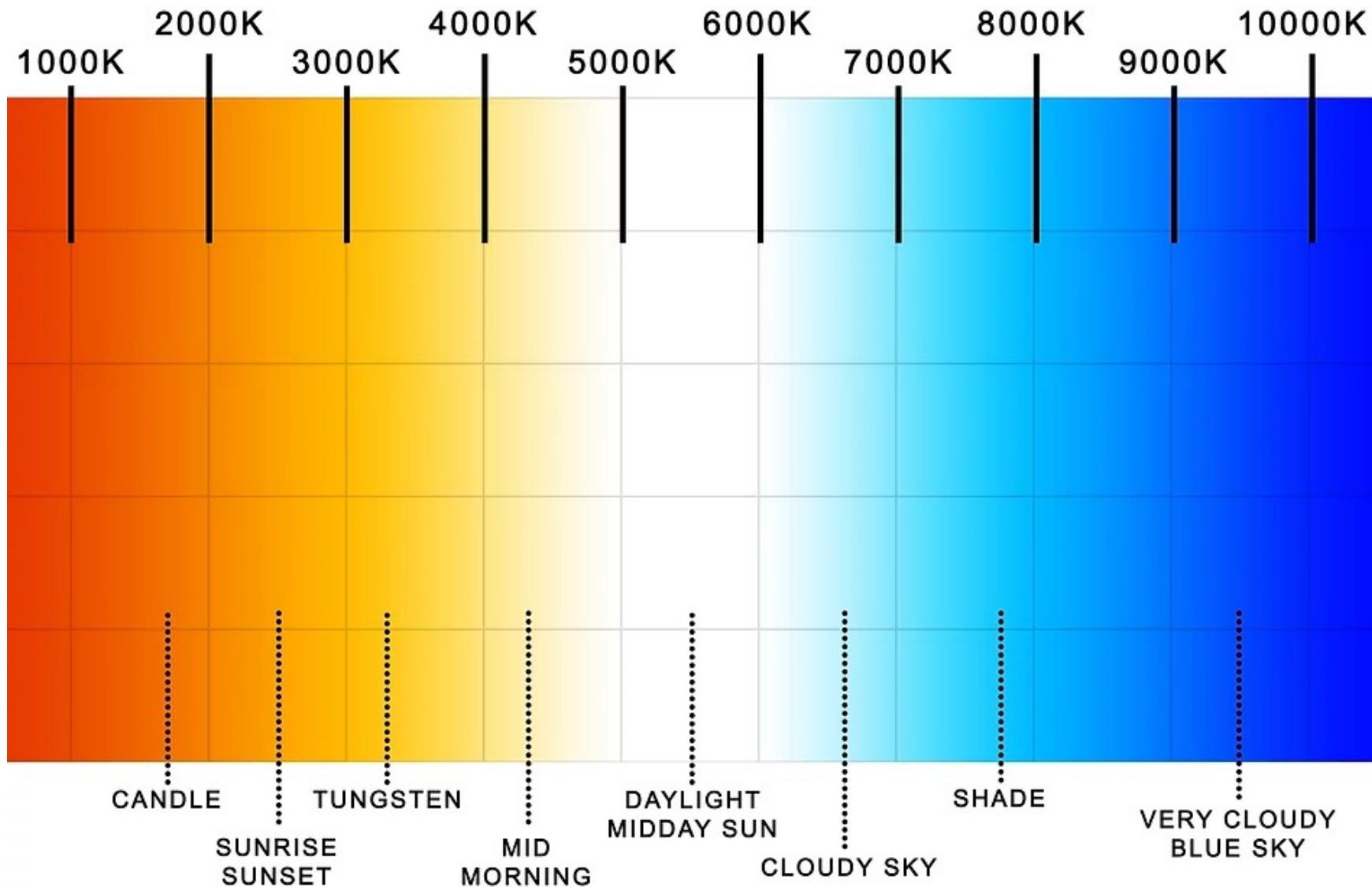


人造黑体

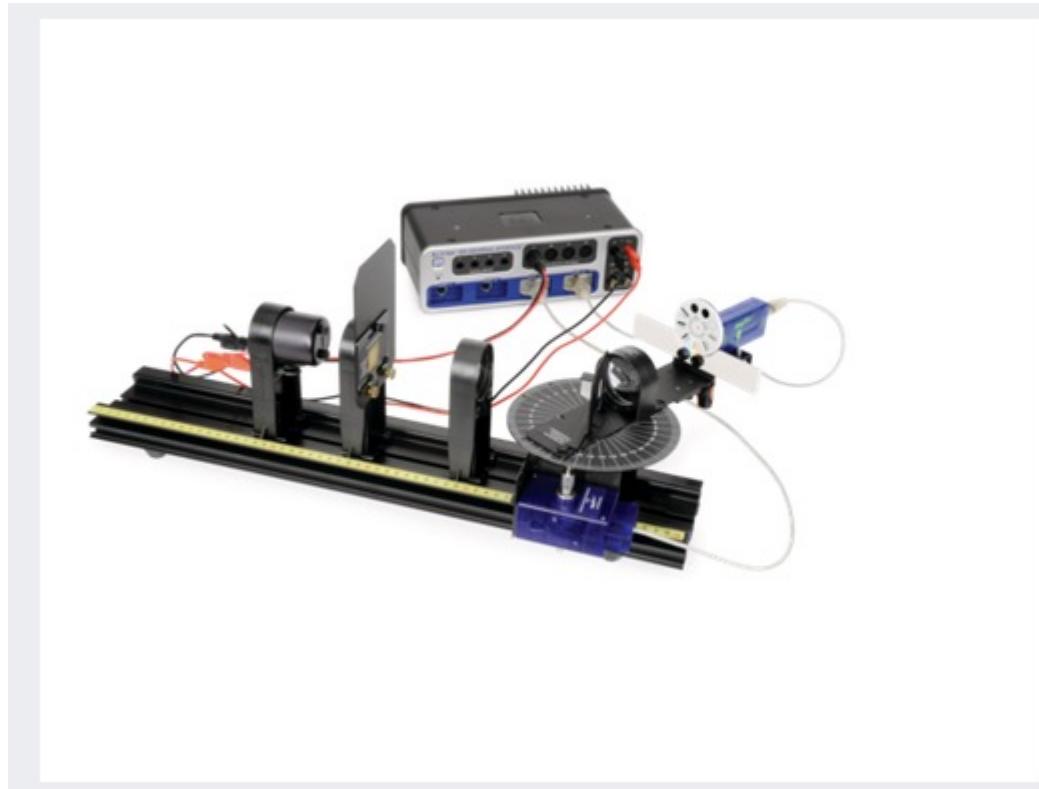
黑体辐射：直观体验



黑体辐射：与温度的关系



黑体辐射：实验测量



U.S. Educator Price

\$1,585

QTY: 1

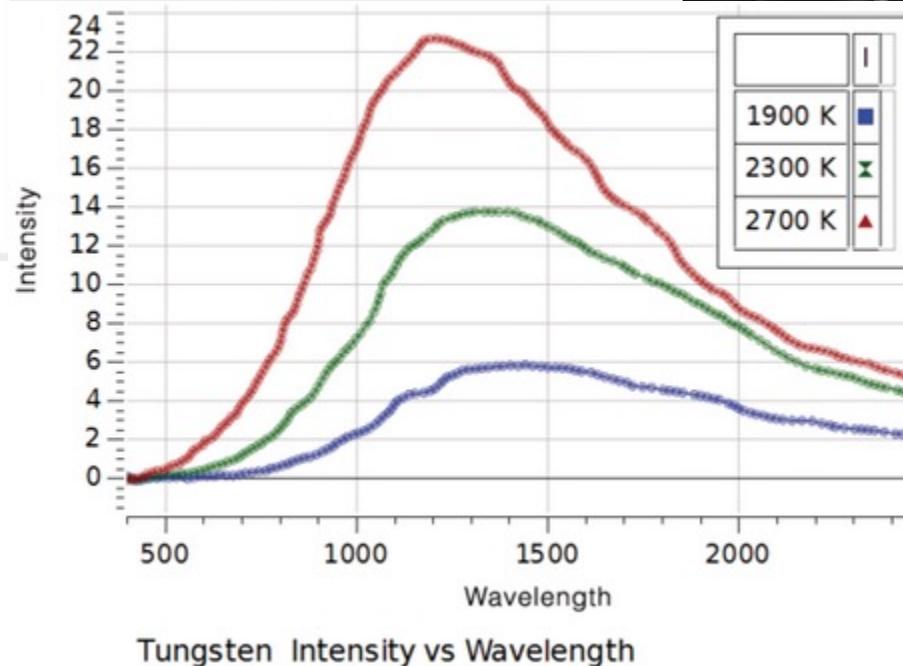
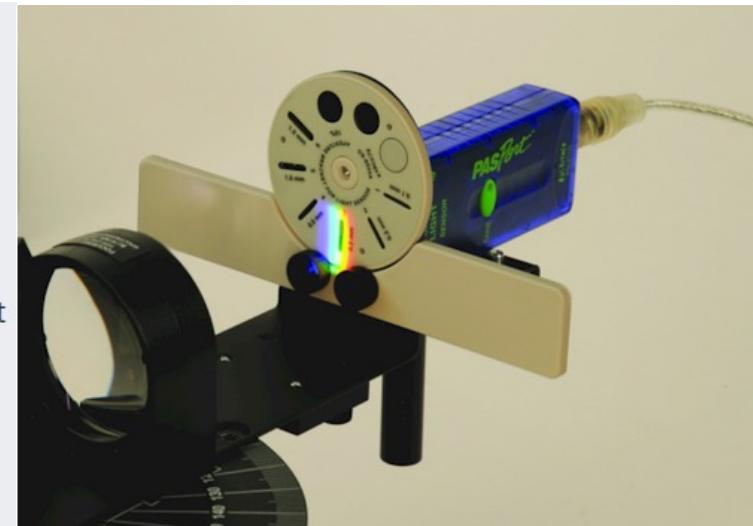
Add to Cart



The complete solution for demonstrating the blackbody spectrum of light intensity for a light bulb. Great for qualitative analysis.

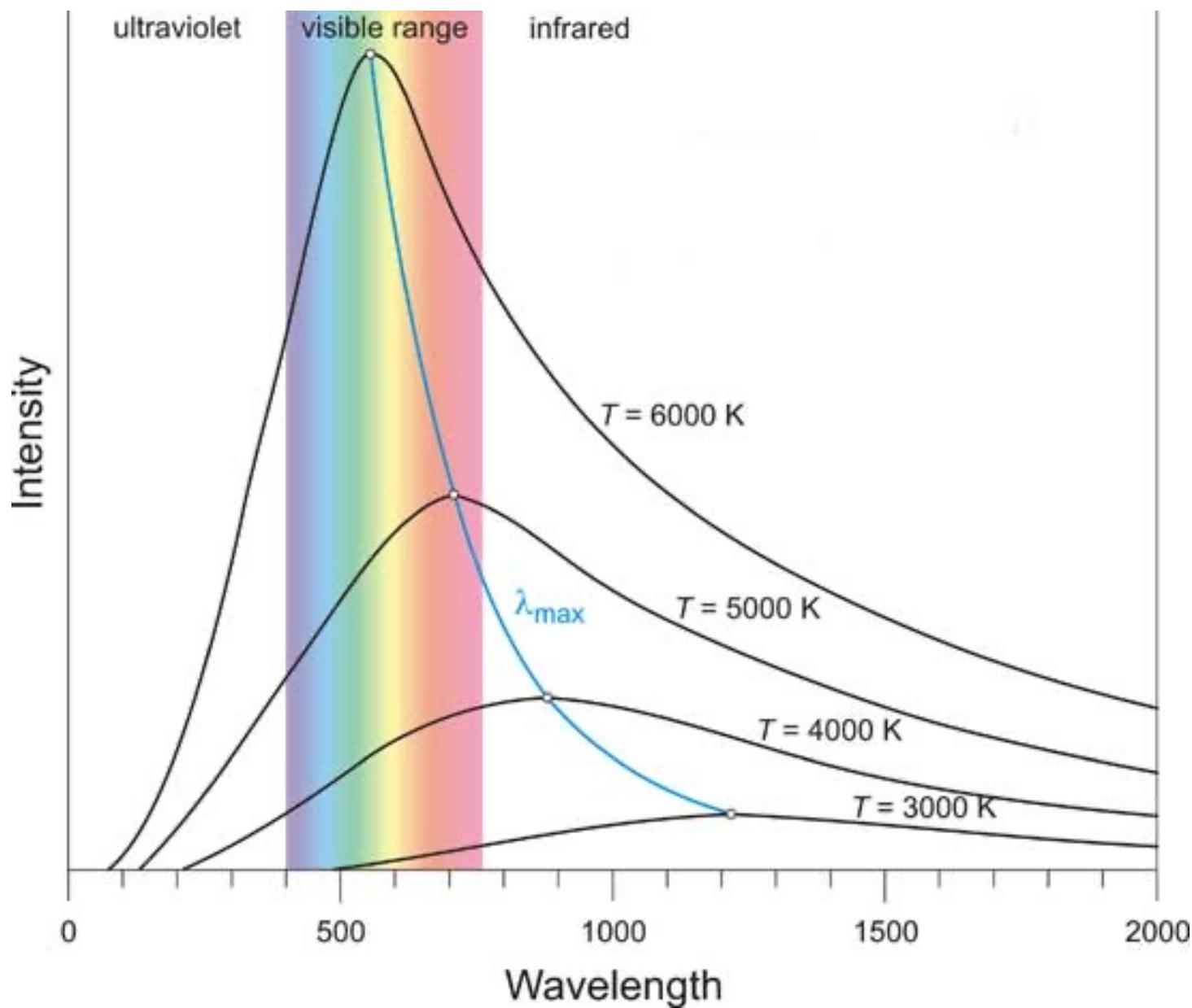
WHAT'S INCLUDED

See the [Product Description](#) for this item's included accessories.

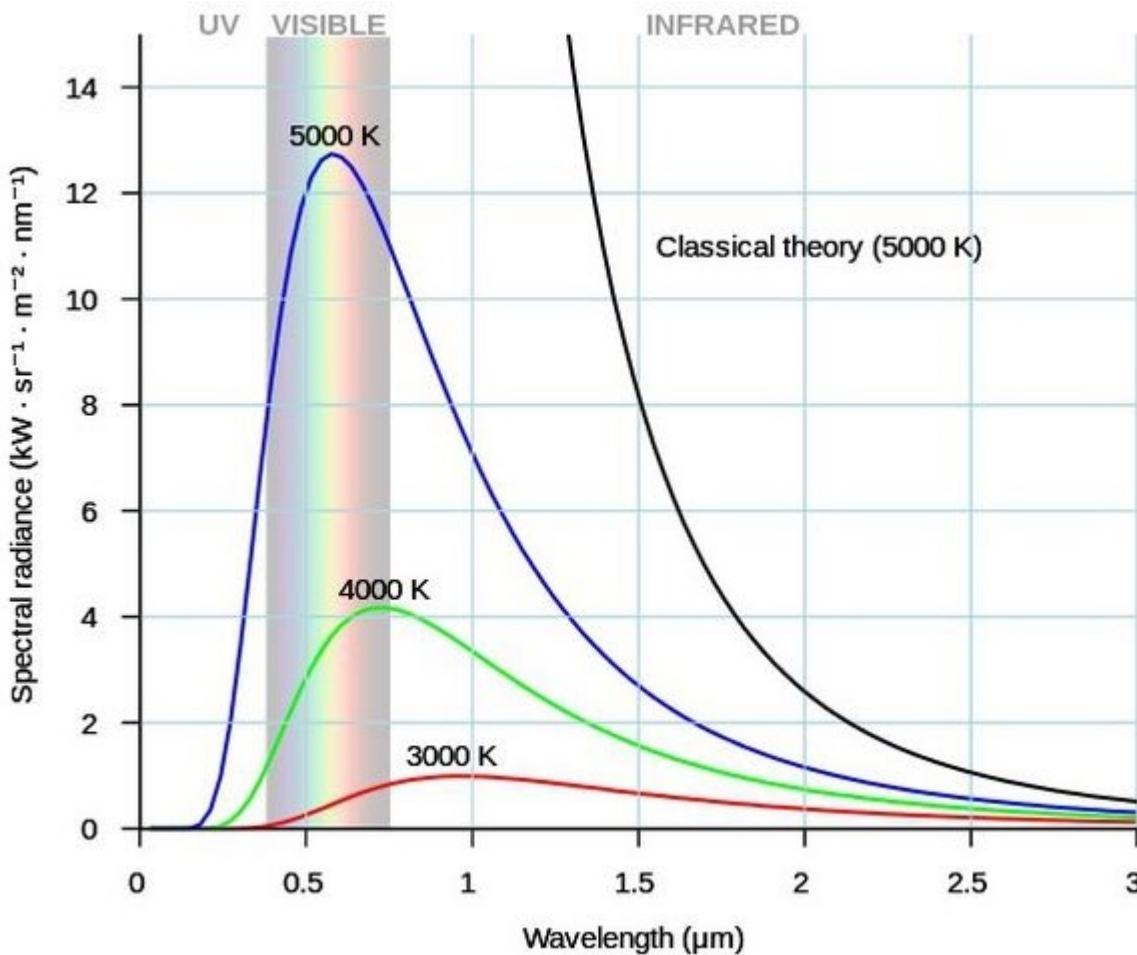


Tungsten Intensity vs Wavelength

黑体辐射：发射图谱



黑体辐射

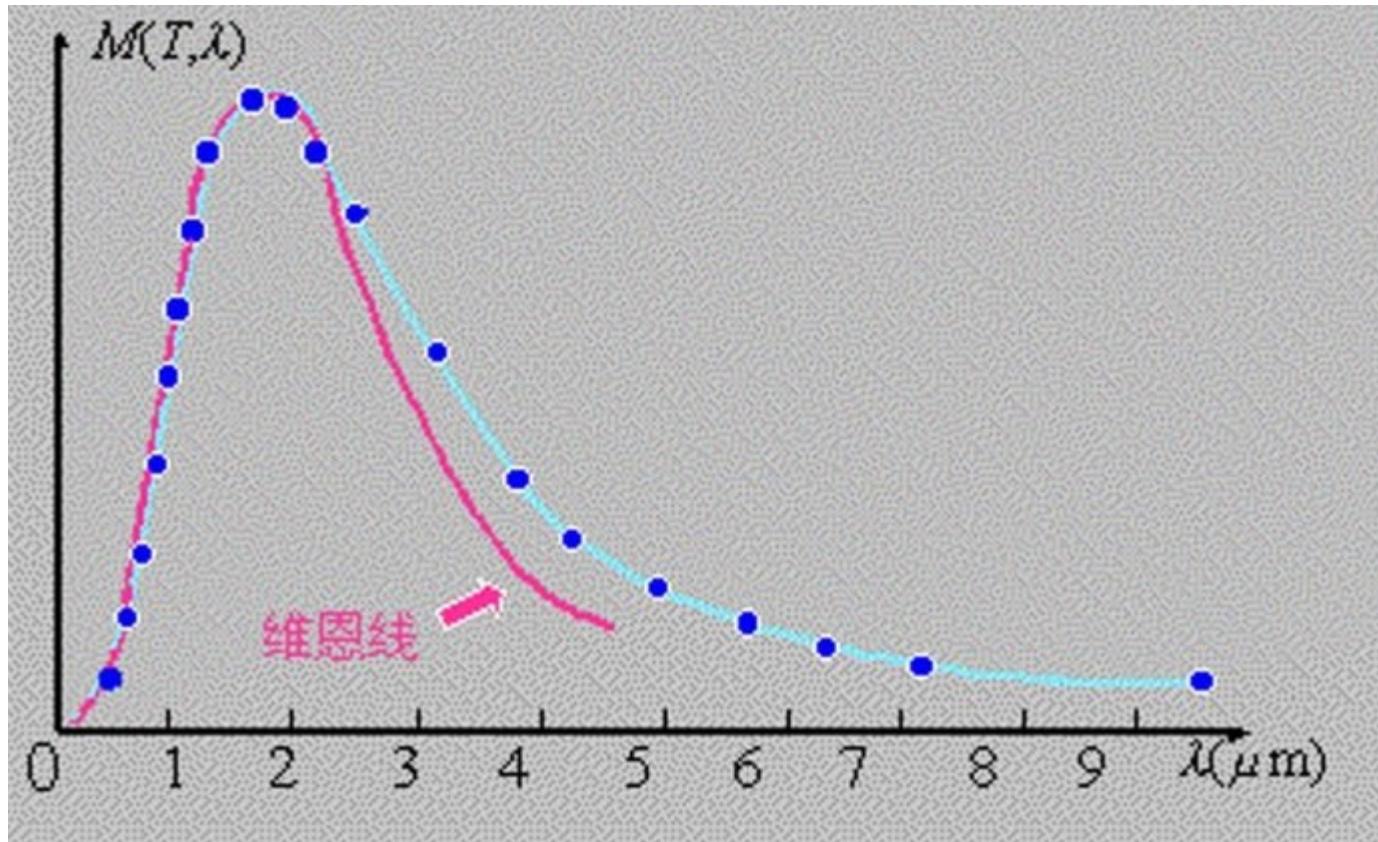


瑞利-金斯定律

$$I(\lambda, T) = \frac{2ckT}{\lambda^4}$$

$$I(\nu, T) = \frac{2\nu^2 kT}{c^2}$$

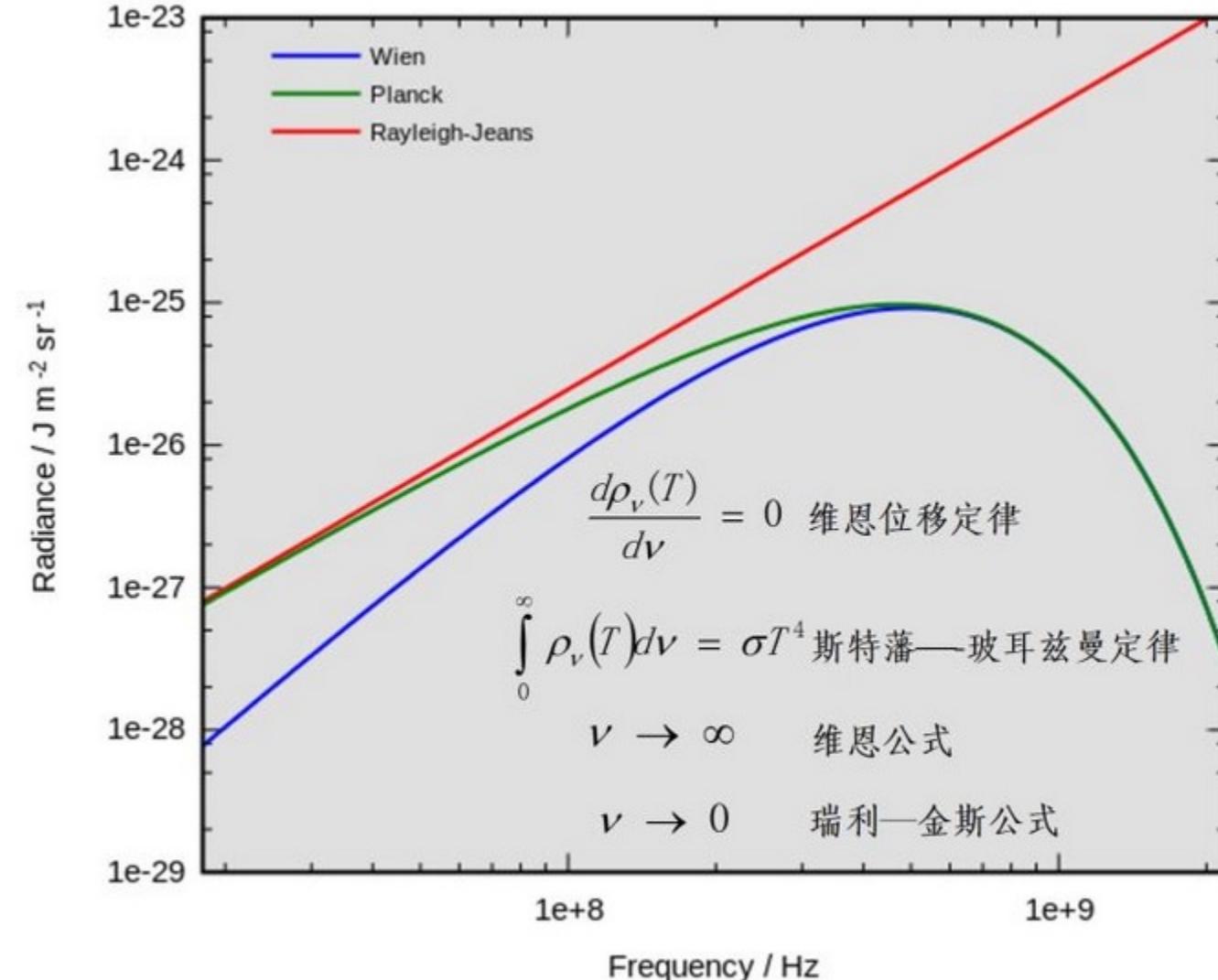
黑体辐射



维恩公式

$$\rho = b\lambda^{-5} e^{-\frac{a}{\lambda T}}$$

黑体辐射：1900 普朗克常数



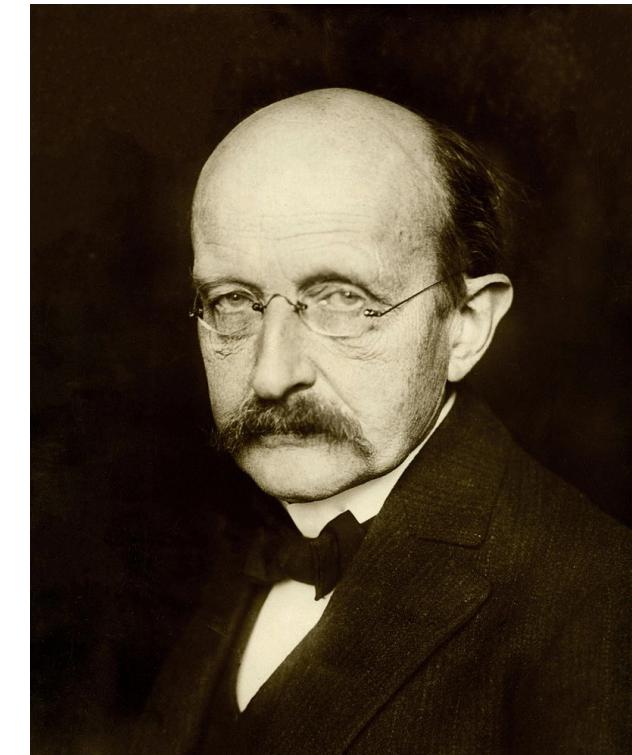
普朗克公式

$$P_e = \frac{2hv^3}{C^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1}$$

提出普朗克常数 h

$$I(\nu, T) = \frac{2\nu^2 kT}{c^2}$$

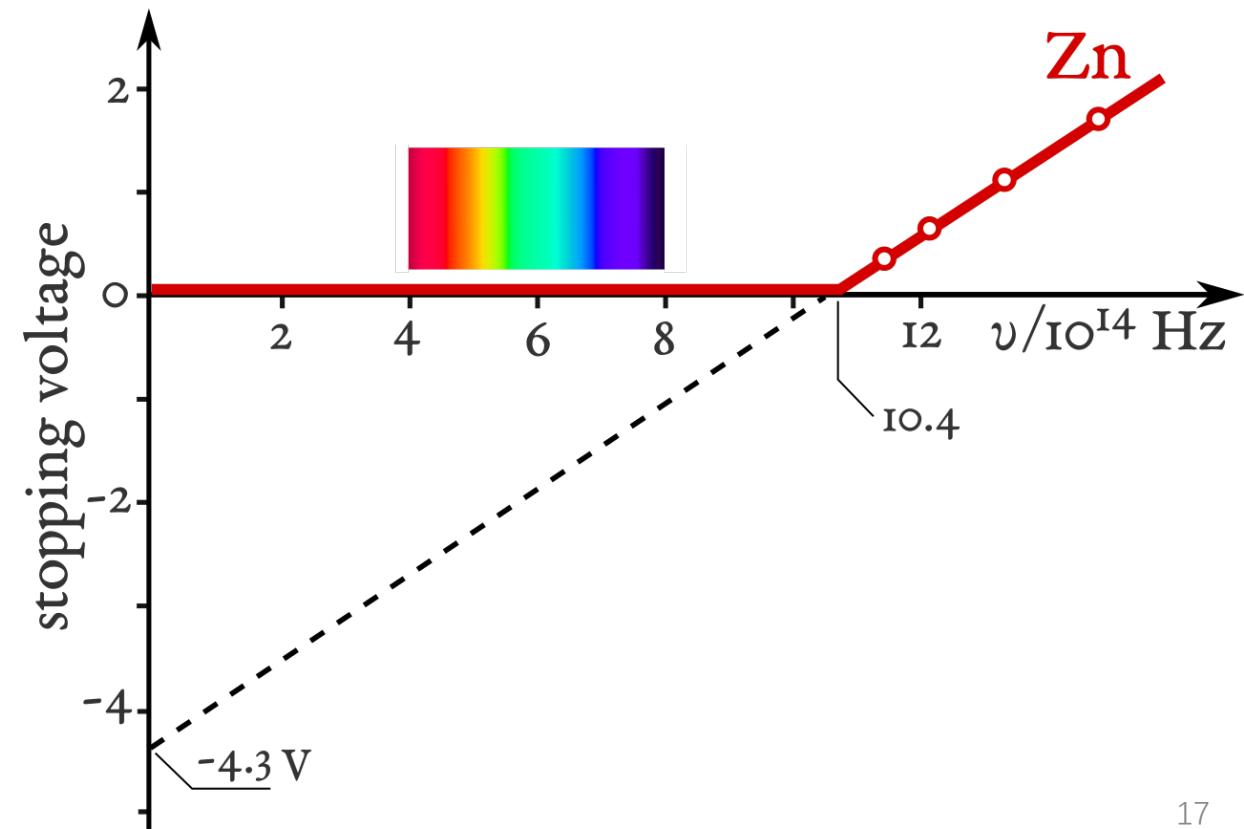
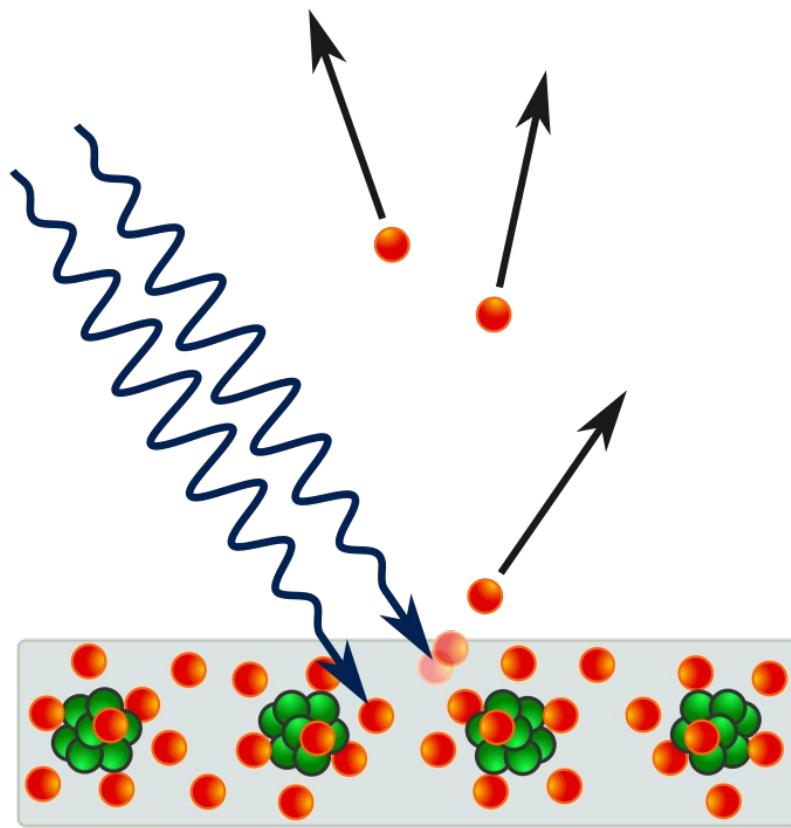
$$\rho = b\lambda^{-5} e^{-\frac{a}{\lambda T}}$$



Max Planck, 第一代开尔文公爵 (1858—1937) 89岁
1918年诺贝尔奖

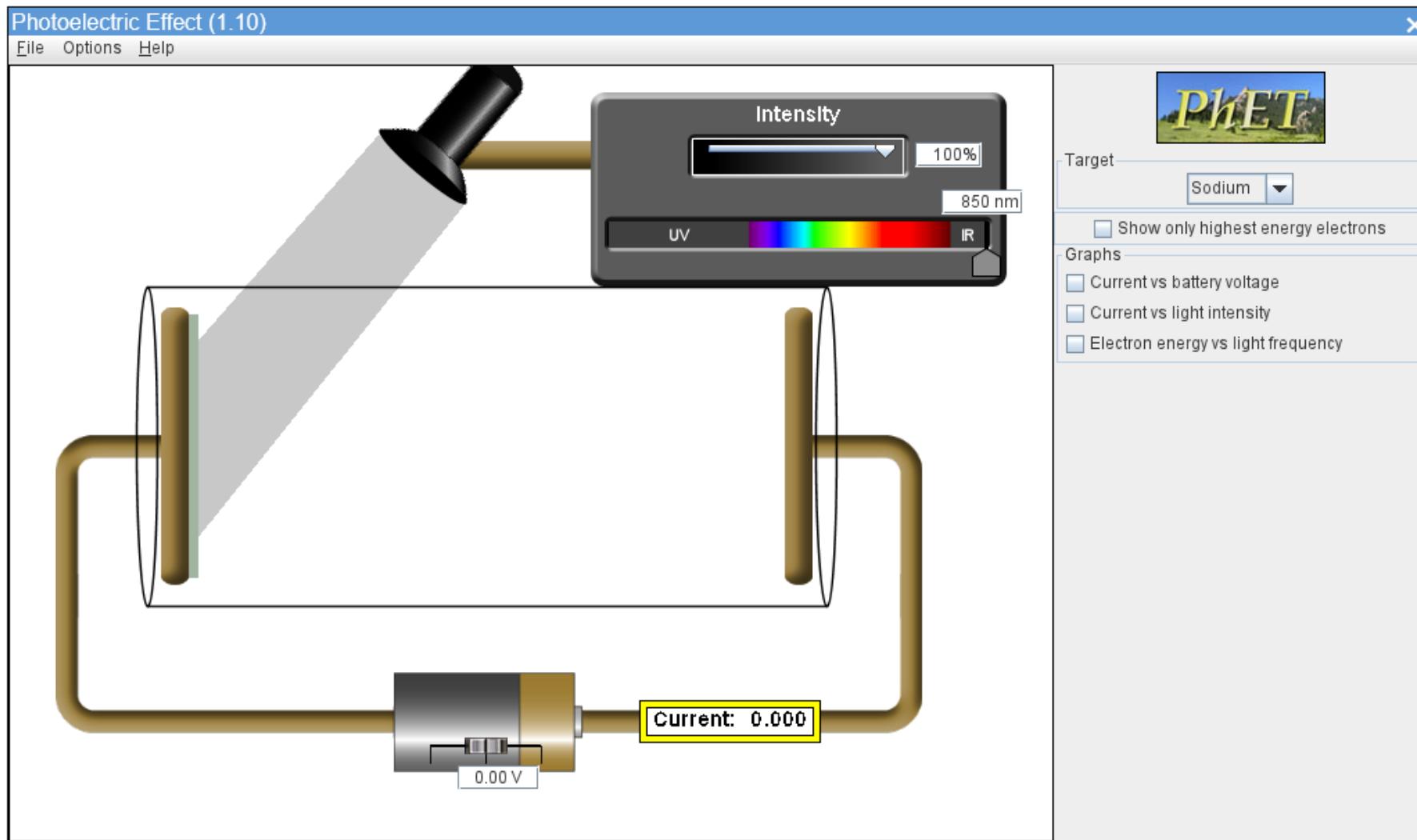
光电效应：概念和现象

光电效应 (Photoelectric effect) 是指物质中的电子吸收高频率的光子 (如可见或紫外光) 后发射出光电子的现象。



光电效应：实验测量

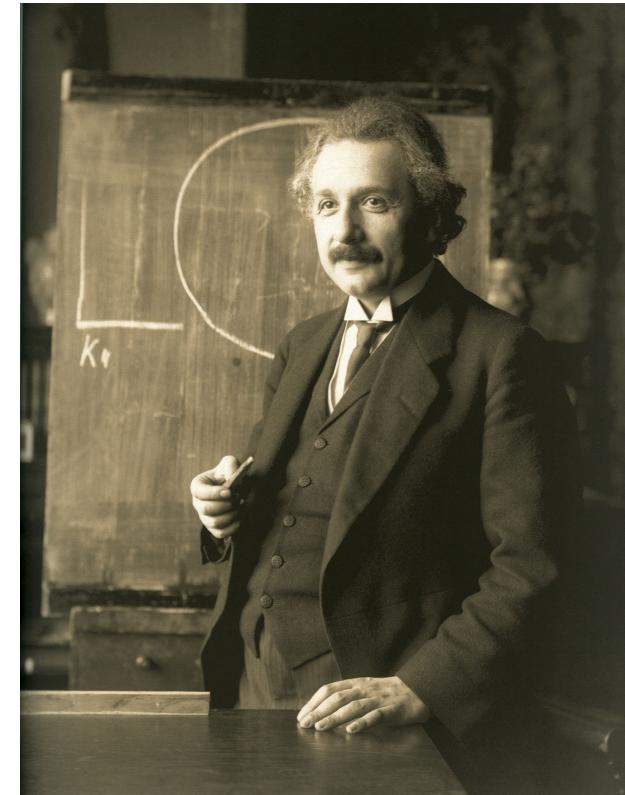
网上模拟实验



光电效应

1905年Einstein借鉴Planck假设，提出光子学说，完满地解释了光电效应，从而获得Nobel奖。光子学说的要点如下：

1. 能量： $E = h\nu$,
2. 动量：利用 $E = mc^2$ 可以推导出
 $p = h/\lambda$, 其中 $\nu/c = \lambda$



爱因斯坦（1879—1955）76岁
1921年诺贝尔奖

光电效应：

根据能量守恒定律，电子吸收的能量，一部分用于克服金属对电子的束缚力，其他部分转化为光电子的动能：

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

m 光电子质量， v 为光电子速度

令： $h\nu_0=w$, 则 $h\nu = w + \frac{1}{2}mv^2$

w 脱出功，又称金属功函数，铯的 w 最小， w 与金属电负性成正比。

- 1) $h\nu < w$, 不产生光电效应；
- 2) $h\nu = w$, v 为临界频率 ν_0 ；
- 3) $h\nu > w$, 电子具有一定的动能，动能随 v 增加而增加，

$$\frac{1}{2}mv^2 = h(v - \nu_0)$$

波粒二象性

- 光确实有粒子性，但是也有波的特征，即波粒二象性：就是说光子、电子，既是波、又是粒子。
- 德布罗意在1924年完成了博士论文《量子理论研究》。在这篇论文里，他做出了关于物质的波粒二象性：任何物质同时具有波动和粒子的性质。

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

λ : 波长
 h : 普朗克常数
 p : 动量

爱因斯坦理论的普适化表达，即扩展到所有微观粒子。光子是其中一种情况。



路易·维克多·德布罗意，第七代布罗意公爵（1892—1987）
1929年诺贝尔奖

“不确定性”原理

Uncertainty principle, 也称为“测不准”原理, 1928年由海森堡提出。

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$$

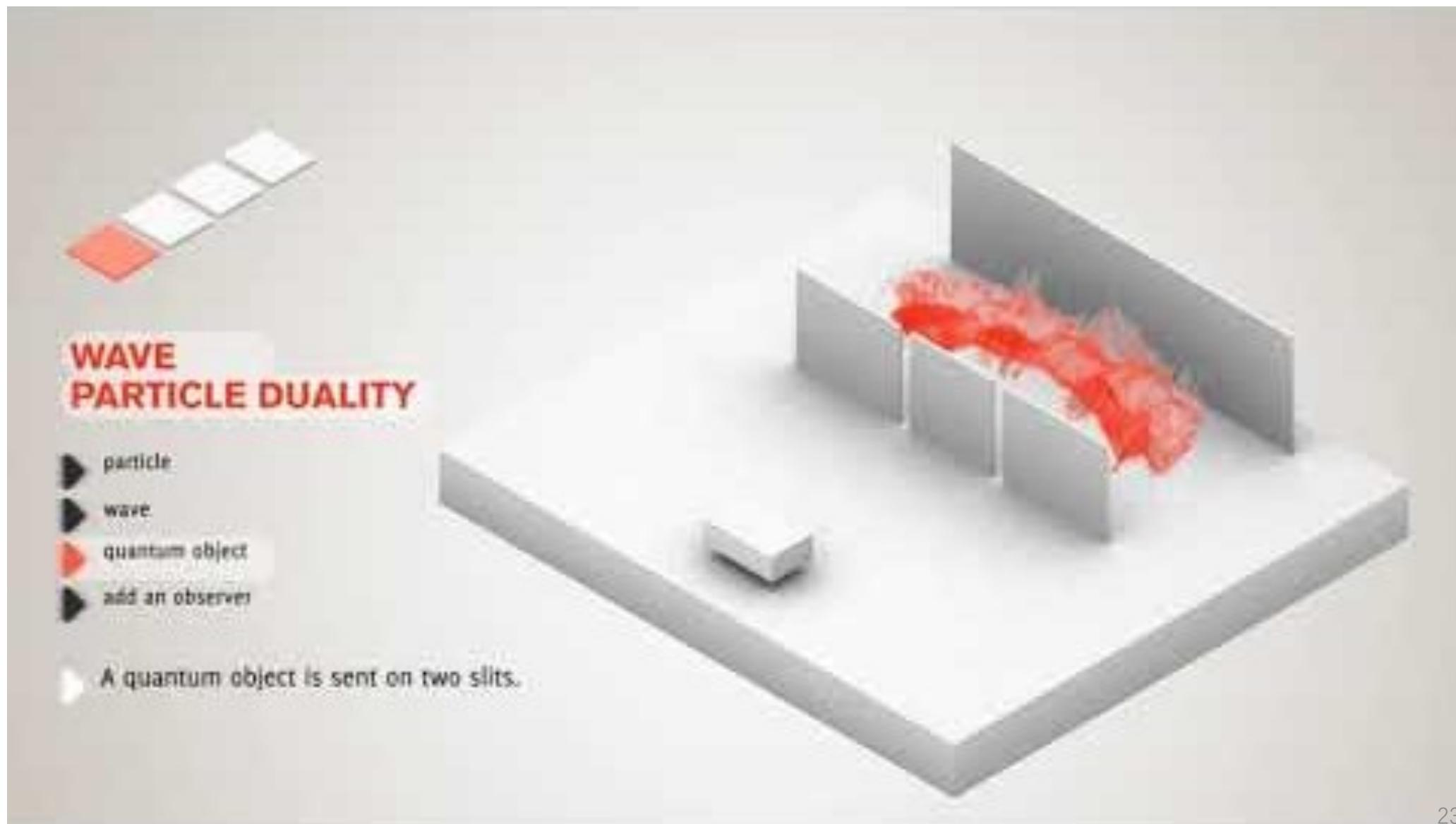
σ_x : 位置的不确定性
 σ_p : 动量的不确定性
 \hbar : 约化的普朗克常数 $h/(2\pi)$



维尔纳·海森堡 (1901—1976)
74岁, 1932年诺贝尔奖

海森堡曾经是[德国核武器开发计划](#)研制的参与者。海森堡本人提供的一种说法称, 他其实并不信任[希特勒](#)政权, 因此在尽力拖延纳粹德国的研究计划, 这也被称之为“海森堡之谜”

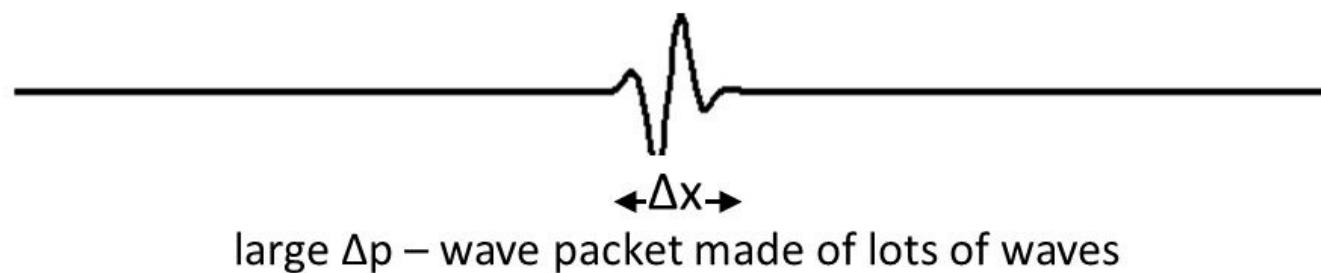
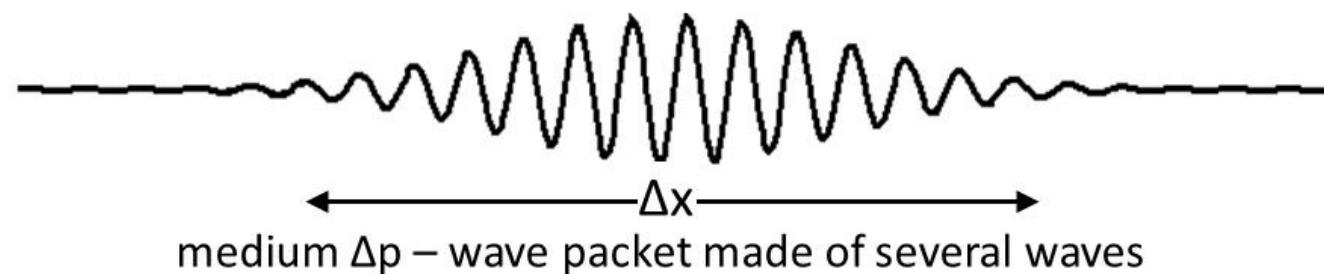
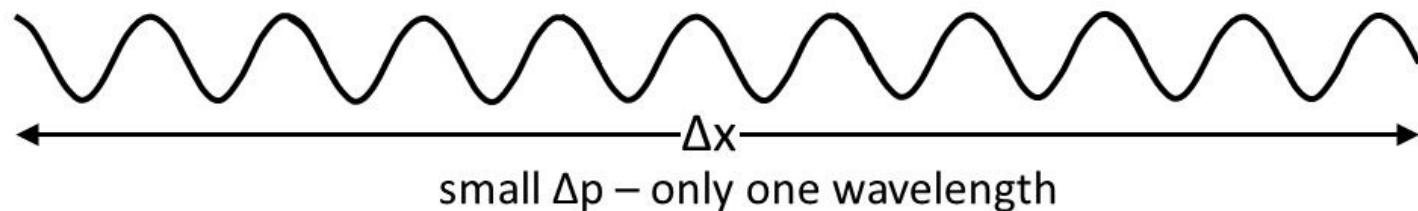
“不确定性”原理: 实验



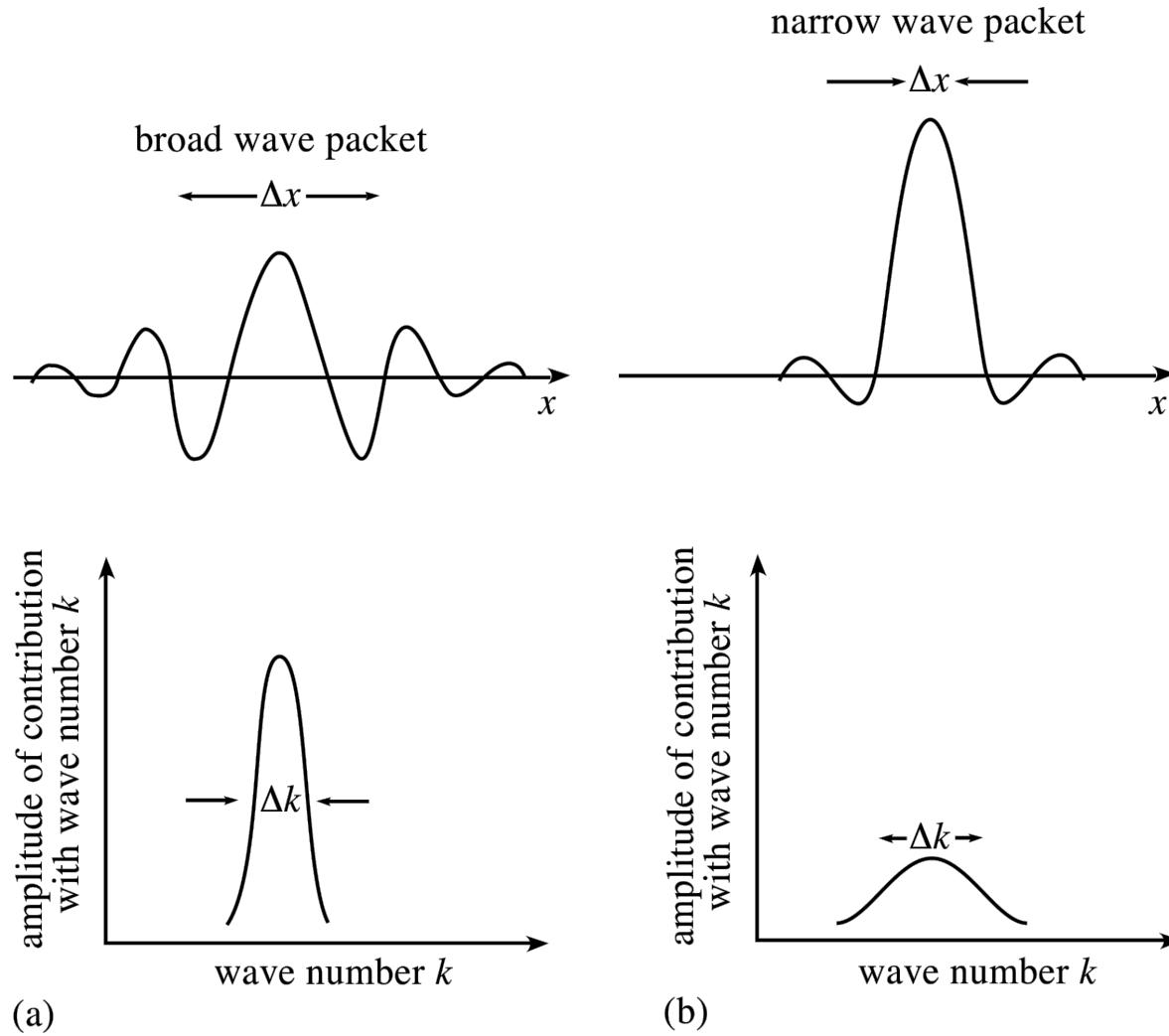
“不确定性”原理：定性理解

前提：微观粒子足够小，以至于光子也可以产生影响。

Uncertainty Principle



“不确定性”原理：定性理解



波函数和薛定谔方程

1926年薛定谔提出薛定谔方程

从1900年普朗克提出量子化概念到薛定谔方程的提出，共26年。

动能

势能

总能

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

波函数 波函数

1900年义和团进入北京

1911年辛亥革命

1912年宣统帝（溥仪）宣布退位

1926年国民革命军开始北伐

薛定谔方程的局限性是什么？



埃尔温·鲁道夫·约瑟夫·亚历山大·薛定谔 (1887—1961)
73岁，1933年诺贝尔奖

量子力学的基本假设

- 假设1：微观体系，状态可用波函数 $\Psi(x,y,z,t)$ 表示
- 假设2：每个可观测的力学量与线性自轭算符对应
- 假设3：本征函数和本征方程
- 假设4：微观状态的线性组合
- 假设5：泡利不相容原理

量子力学的基本假设

假设1

微观体系，状态可用波函数 $\psi(x, y, z, t)$ 表示。例如：
两个粒子的体系： $\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$ ，其中 x_1, y_1, z_1 是粒子1的坐标； x_2, y_2, z_2 是粒子2的坐标， t 是时间。

$$\text{平面单色光: } \psi = A \exp\left[i2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - vt\right)\right]$$

将 $E=h\nu, p=h/\lambda$ 代入，得到单粒子一维运动的波函数：

$$\psi = A \exp\left[\left(\frac{i2\pi}{h}\right)(xp_x - Et)\right]$$

定态波函数：不含时间的波函数 $\phi(x, y, z)$.

量子力学的基本假设

波函数的性质：

1) 若 $\psi = f + ig$, $\psi^* = f - ig$, $\psi^* \psi = f^2 + g^2$, 为实数, 正值. 有时用 ψ^2 代替 $\psi^* \psi$.

波的强度与波函数绝对值成正比, 粒子出现的几率正比于 $\psi^* \psi$, 因此:

$\psi^* \psi$ (或 $|\psi|^2$, ψ^2) 称为几率密度(电子云).

$$\text{几率 } P = \int |\psi|^2 d\tau = \int \psi^* \psi d\tau$$

2) ψ 的性质与它是奇函数还是偶函数有关.

奇函数: $\psi(x, y, z) = -\psi(-x, -y, -z)$

偶函数: $\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z)$

量子力学的基本假设

波函数的性质：

1) 若 $\psi = f + ig$, $\psi^* = f - ig$, $\psi^* \psi = f^2 + g^2$, 为实数, 正值. 有时用 ψ^2 代替 $\psi^* \psi$.

波的强度与波函数绝对值成正比, 粒子出现的几率正比于 $\psi^* \psi$, 因此:

$\psi^* \psi$ (或 $|\psi|^2$, ψ^2) 称为几率密度(电子云).

$$\text{几率 } P = \int |\psi|^2 d\tau = \int \psi^* \psi d\tau$$

2) ψ 的性质与它是奇函数还是偶函数有关.

奇函数: $\psi(x, y, z) = -\psi(-x, -y, -z)$

偶函数: $\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z)$

量子力学的基本假设

3) 合格波函数或品优波函数的条件:

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：

- a. 单值. 即在空间每一点 ψ 只能有一个值；
- b. 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；
- c. 归一化. 即波函数必须是平方可积的，而且 ψ 在整个空间的积分必须等于1，有

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1$$

符合这三个条件的波函数称为合格波函数或品优波函数。

量子力学的基本假设

假设2：

每个可观测的力学量对应一个线性自轭算符.

算符：运算符号 $d/dx, \sin, \log, \dots$

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

自轭算符：算符 \hat{A} 能满足

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

或

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

若干力学量及其算符

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

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

$$\hat{T} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})$$

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

称为拉普拉斯算符

一般地, $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$

$$\text{如 } \hat{A} = x, \hat{B} = -\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{A}\hat{B}f = x \cdot \left(-\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}\right)f = -\frac{ih}{2\pi} x \frac{\partial f}{\partial x}$$

$$\hat{B}\hat{A}f = -\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}(xf) = -\frac{ih}{2\pi} f - \frac{ih}{2\pi} x \frac{\partial f}{\partial x}$$

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})f = \frac{ih}{2\pi} f \Rightarrow \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = \frac{ih}{2\pi}$$

即 : $\hat{x}\hat{p}_x \neq \hat{p}_x\hat{x}$

又如 : $\hat{A} = \sin$, $\hat{B} = d / dx$

$$\hat{A}\hat{B}x = \sin \frac{d}{dx} \cdot x = \sin 1$$

$$\hat{B}\hat{A}x = \frac{d}{dx} \sin x = \cos x$$

$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$

但 : $\hat{x}\hat{p}_y = \hat{p}_y\hat{x}$

若 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, 称 \hat{A}, \hat{B} 为对易算符 .

假设3：

若 $\hat{A}\psi = a\psi$, 则 A 具有确定的数值 a , a 称为算符 \hat{A} 的本征值, ψ 为 \hat{A} 本征函数, 方程为 \hat{A} 的本征方程。

如: $\frac{d}{dx} \cdot e^x = 1 \cdot e^x \Rightarrow e^x$ 为 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数

$\frac{d}{dx} \cdot x^2 = 2x \Rightarrow x^2$ 不是 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数

总能量 E 的算符 \hat{H} 称为哈密顿算符(Hamilton Operator). \hat{H} 本征方程为:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= E\psi \\ \text{或} \quad & \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + \hat{V}\right)\psi = E\psi \end{aligned}$$

该方程称为Schrödinger方程. 因 ψ 不含时间, $\psi^*\psi$ 不随时间变化, 该方程也称为定态Schrödinger方程.

含时的Schrödinger方程为:

$$\hat{H}\psi = \frac{i\hbar}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t}\psi$$

定理1：线性自轭算符的本征值为实数.

证明：若 $\hat{A}\psi = a\psi$

两边取共轭： $\hat{A}^*\psi^* = a^*\psi^*$

根据定义： $\int \psi^* \hat{A}\psi d\tau = \int \psi (\hat{A}\psi)^* d\tau$

即 $\int \psi^* a\psi d\tau = \int \psi a^* \psi^* d\tau$

$a \int \psi^* \psi d\tau = a^* \int \psi \psi^* d\tau$

$(a - a^*) \int \psi \psi^* d\tau = 0$

有 $a - a^* = 0 \quad a = a^*$

即 a 为实数

定理 2: 自轭算符 \hat{A} 给出本征函数 $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots$ 形成一个正交归一函数集.

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \begin{cases} 1, & i = j \quad \text{归一} \\ 0, & i \neq j \quad \text{正交} \end{cases}$$

只证明正交性.

由于 $\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i$, $\hat{A}\psi_j = a_j\psi_j$, 且 $a_i \neq a_j$,

当第一式取共轭时, 得 $(\hat{A}\psi_i)^* = a_i^* \psi_i^* = a_i \psi_i^*$

根据定义: $\int \psi_i^* \hat{A}\psi_j d\tau = \int \psi_j (\hat{A}\psi_i)^* d\tau$

$$\int \psi_i^* a_j \psi_j d\tau = \int \psi_j a_i \psi_i^* d\tau$$

$$a_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau = a_i \int \psi_j \psi_i^* d\tau$$

$$(a_j - a_i) \int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0$$

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

假设4：若 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 为某一微观状态的可能状态，由它们线性组合所得的 ψ 也是该体系的可能状态.

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n = \sum_i c_i\psi_i$$

式中 c_1, c_2, \dots, c_n 为任意常数. 系数 c_1, c_2, \dots, c_n 等数值的大小, 反映决定 ψ_i 对 ψ 的贡献; c_i 大, 相应 ψ_i 的贡献大.

可由 c_i 值求出与力学量 A 对应的平均值 $\langle a \rangle$.

1. 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:

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

体系在状态 ψ 时, 平均值 $\langle a \rangle$ 和力学量 A 的实验测定值相对应, 从而将体系的量子力学数学表达与实验测量沟通起来.

2. 非本征态的力学量的平均值

若状态函数 ψ 不是力学量 A 的算符 \hat{A} 的本征态, 当体系处于这个状态时, $\hat{A}\psi \neq a\psi$, 这时要用积分计算其平均值

$$\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau$$

若 ψ 未归一化有： $\langle a \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$

假设5 (泡利原理) Pauli Principle

在同一原子轨道或分子轨道上，最多只能容纳两个自旋方向相反电子。

量子力学中通常表达为（另一种说法）：描述多电子体系的轨道运动和自旋运动的全波函数，对任意两个电子的全部坐标进行交换，一定为反对称的波函数。

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \omega_1; \dots; x_n, y_n, z_n, \omega_n) = \psi(q_1, \dots, q_n)$$

电子自旋：1925年 乌仑贝克和哥希密特提出，可由塞曼效应证实。

定义一个交换算符： \hat{P}_{12}

$$\hat{P}_{12}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1) \quad (\text{非本征方程})$$

$$\hat{P}_{12}^2\psi(q_1, q_2) = \hat{P}_{12}\hat{P}_{12}\psi(q_1, q_2) = \hat{P}_{12}\psi(q_2, q_1) = \psi(q_1, q_2)$$

$$\text{即} : \hat{P}_{12}^2\psi(q_1, q_2) = \psi(q_1, q_2) = 1 \cdot \psi(q_1, q_2)$$

因此： \hat{P}_{12}^2 的本征值为 1; \hat{P}_{12} 的本征值为 ± 1 .

$$\text{即} : \hat{P}_{12}\psi = \pm\psi \quad \text{或} \quad \psi = \pm\hat{P}_{12}\psi$$

$$\text{即} : \psi(q_1, q_2) = \pm\psi(q_2, q_1)$$

若 $\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$, 为对称波函数；

若 $\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1)$, 为反对称波函数 .

对称或反对称由粒子本身的自旋量子数 S 决定.

1) 对于电子、质子、中子等自旋量子数 S 为半整数的体系(费米子), 描述其运动状态的全波函数必须是反对称波函数.

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

2) 对于光子, π 介子, ${}^2\text{H}$, α 粒子(${}^4\text{He}$)等自旋量子数 S 为整数的粒子(又称玻色子), 则要求对称波函数.

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

两种说法等同性的证明.

反证法: 若电子1和电子2具有相同的坐标(即轨道运动和自旋运动均相同),

即: $q_1 = q_2$

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

$$\text{即: } \psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = -\psi(q_1, q_2, \dots, q_n)$$

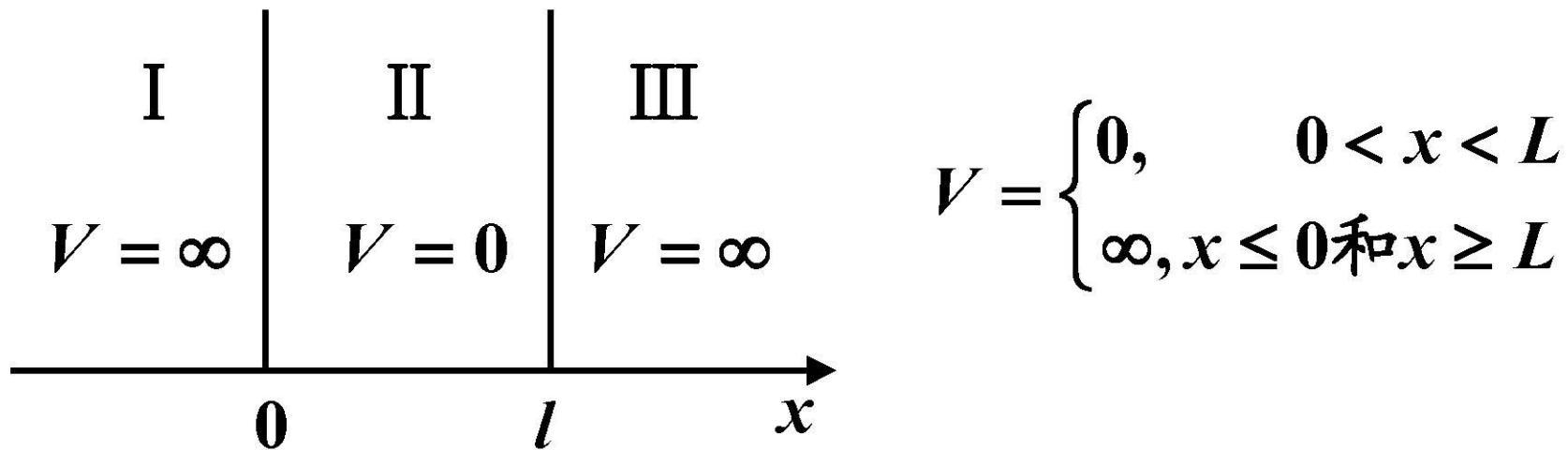
$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = 0$$

几率密度: $\psi^* \psi = 0$ 即此波函数不存在.

5个假设简称为: 波算值, 2个原理

一维势箱中粒子的薛定谔方程及其解

质量为 m 的粒子在一维方向的势箱中运动. 模型:



一维势箱模型

在 I, III 区

$$[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) + V]\psi = E\psi$$

一维有：

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - \infty)\psi = 0$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \infty\psi, \text{ 或 } \psi = \frac{1}{\infty} \frac{d^2\psi}{dx^2},$$

即 $\psi_I = 0, \psi_{III} = 0$

在II区：

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

(一个方程, 求解出2个未知量 : E, ψ)

$$\text{令: } \frac{8\pi^2 m}{h^2} E = \lambda; \psi'' + \lambda \psi = 0$$

特征方程 : $r^2 + \lambda = 0, r_{1,2} = \pm \sqrt{\lambda} \cdot i$

通解 : $\psi = c_1 \cos \sqrt{\lambda} \cdot x + c_2 \sin \sqrt{\lambda} \cdot x$

$$= c_1 \cos \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} \cdot x + c_2 \sin \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} \cdot x$$

(1)需要利用边界条件求解 .[波函数的连续性]

$$x = 0, \psi = 0; x = l, \psi = 0.$$

当 $x = 0, \psi = c_1 \cos 0 + c_2 \sin 0 = 0$

$$c_1 = 0, \quad \text{即 } \psi = c_2 \sin \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} \cdot x$$

当 $x = l, \psi = c_2 \sin \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} \cdot l = 0$

由于 $c_2 \neq 0$, 否则 $\psi \equiv 0$, 无意义.

$$\text{即 } \sin \frac{2\pi l}{h} \sqrt{2mE} = 0 \text{ 或 } \frac{2\pi l}{h} \sqrt{2mE} = \pm n\pi; n = 0, 1, 2, \dots$$

若 $n = 0, \psi \equiv 0$, 无意义, 即 $n = 1, 2, \dots$

因此

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

$$n = 1, 2, 3, \dots; \quad n \text{ 为量子数}$$

边界条件得到了能量量子化的结论.

即

$$\psi = c_2 \sin \frac{n\pi}{l} x$$

(2) ψ 归一化

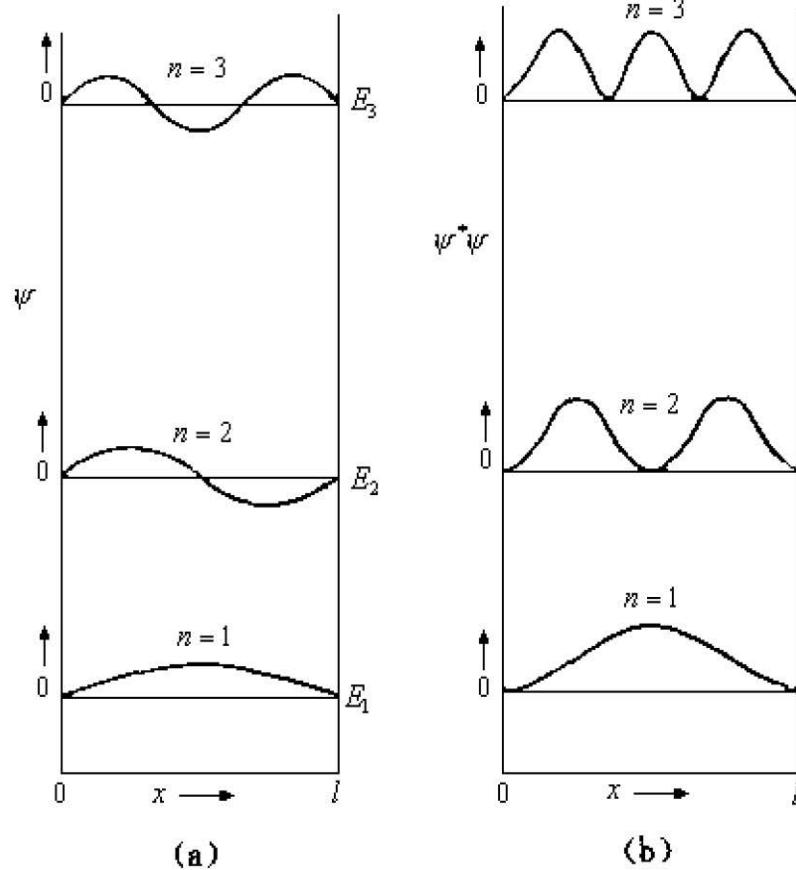
$$\int_0^l \psi * \psi dx = 1 \text{ 或 } \int_0^l \psi^2 dx = 1, \text{ 即 } c_2^2 \int_0^l \sin^2 \frac{n\pi x}{l} dx = 1$$

而 $\int \sin^2 x dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4}\sin 2x$

$$\begin{aligned} & c_2^2 \int_0^l \sin^2 \frac{n\pi x}{l} d \frac{n\pi x}{l} \cdot \frac{l}{n\pi} \\ &= c_2^2 \frac{l}{n\pi} \left(\frac{1}{2} \frac{n\pi l}{l} - \frac{1}{4} \frac{2n\pi l}{l} - \frac{1}{2} \frac{n\pi 0}{l} + \frac{2n\pi 0}{l} \right) \\ &= c_2^2 \cdot \frac{l}{2} = 1 \quad \Rightarrow c_2 = \sqrt{\frac{2}{l}} \end{aligned}$$

$$\text{即: } \psi = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}; E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}; n = 1, 2, 3, \dots$$

讨论: (1) $E_1 = h^2 / 8ml^2, \psi_1 = (2/l)^{1/2} \sin(\pi x/l)$
 $E_2 = 4h^2 / 8ml^2, \psi_2 = (2/l)^{1/2} \sin(2\pi x/l)$
M M
 $E_n = n^2 h^2 / 8ml^2, \psi_n = (2/l)^{1/2} \sin(n\pi x/l)$



注意:
 $(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n)$ 相互正交化)

图1.5 一维势箱中粒子的能级 E 、波函数 ψ 及几率密度 $\psi^* \psi$

(2) 能量量子化。

(3) 最小的能量为 $\hbar^2/8ml^2$, 叫做零点能(动能)。能量最低的状态为基态。

$$\frac{\hbar^2}{8ml^2} = \frac{1}{2}mv^2, \text{ 即 } v^2 = \frac{\hbar^2}{4m^2l^2}, \text{ 即 } |v| = \frac{\hbar}{2ml}$$

(4) 在各处粒子的几率密度分布情况

对于基态 ($n=1$): $\psi_1 = \sqrt{2/l} \cdot \sin \pi x/l$

几率密度 $= \psi_1 * \psi_1 = 2/l \cdot \sin^2 \pi x/l,$

几率密度最大处为 $\frac{d|\psi|^2}{dx} = 0$

$$\frac{2}{l} \cdot 2 \sin \frac{\pi x}{l} \cos \frac{\pi x}{l} \cdot \pi/l = 0$$

$$2 \sin \frac{\pi x}{l} \cos \frac{\pi x}{l} = 0 \text{ 即 } \sin \frac{2\pi x}{l} = 0 \text{ 即 } \frac{2\pi x}{l} = \pi \text{ 即 } x = l/2$$

即对于基态，在 $l/2$ 处出现电子的几率最大。

在各处粒子出现的几率 分布不均匀,呈现波动性.

对于 $n = 2, \psi_2 = \sqrt{2/l} \sin(2\pi x/l)$

$|\psi|^2$ 没有最大值,只有最小值.

(5) 节点情况

节点： 波函数 $\psi=0$ 的点（两端除外）.

$n=1$, 基态没有节点;

$n=2$, 有1个节点

$n=k$, 有 $k-1$ 个节点

节点多，能级高。

节点位置：以 $n=2$ 为例进行讨论.

由于 $\psi_2 = \sqrt{2/l} \sin(2\pi x/l)$

当 $\psi_2 = 0$ 有 $\sin 2\pi x/l = 0$ 即 $2\pi x/l = \pi$ 即 $x = l/2$

因此 ψ_2 的节点在 $x = l/2$ 处。

(6) 量子效应

能级差越大，量子效应越显著。

$$E_2 - E_1 = 3h^2 / 8ml^2$$

因此，质量增加，长度增长，量子效应减弱。

(7) 平均位置

由于 $\hat{x} \cdot \psi_n = x \cdot \sqrt{2/l} \sin(n\pi x/l) \neq c \cdot \psi_n$,
非本征方程. 因此, \hat{x} 无本征值, ψ_n 不是
 \hat{x} 的本征函数。

所以, 对位置只能求平均值

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

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \bar{x} = \int \psi_n^* \hat{A} \psi_n dx \\ &= 2/l \int_0^l x \sin^2(n\pi x/l) dx = l/2\end{aligned}$$

虽然, ψ_n 不是 \hat{x} 的本征函数,

但它 \hat{H} 是的本征函数.

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_n &= -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \\ &= -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \sqrt{\frac{2}{l}} \left(\cos \frac{n\pi x}{l} \cdot \frac{n\pi}{l} \right)' \\ &= \frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \cdot \frac{n\pi}{l} \cdot \frac{n\pi}{l} \\ &= \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2} \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}\end{aligned}$$

即 $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$, 是本征方程 .

(8) 平均动量 $\langle p_x \rangle$

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

平均动量为0，并不意味动量0；正向运动和逆向运动相当。

(9) 动量平方 p_x^2

$$\hat{p}_x^2 = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\hat{p}_x^2 \psi_n = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \sqrt{2/l} \sin \frac{n\pi x}{l}$$

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

即 ψ_n 是 \hat{p}_x^2 的本征函数 , p_x^2 有确定值 $\frac{n^2 \hbar^2}{4l^2}$, 且 $p_x^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{4l^2}$.

[也可求 p_x^2 的平均值 , 结果仍是 $\frac{n^2 \hbar^2}{4l^2}$]

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

小结

- 量子力学发展历程中的关键事件：黑体辐射、光电效应、物质波、薛定谔方程和不确定性原理
- 量子力学的基本假设：五条假设
- 初步理解量子力学的经典案例：一维势箱模型

tcheng@suda.edu.cn

隧穿效应

光的本质