第一章　量子力学基础

本章主要内容：

微观粒子波粒二象性与波函数

Schrodinger方程、势箱中粒子

量子力学基本假设

力学量算符

轨道角动量

§1-1 微观粒子的波粒二象性

一、量子论的实验基础

1、 黑体辐射

Wein经验公式：

$$\rho(\nu,T)=C_1\nu^3e^{-C_2\nu/T}$$

Rayleigh-Jeans公式：

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

Planck公式：

$$\rho(\nu,T)=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0\nu/kT}-1}$$

$$E_n=n\varepsilon_0$$

$$\varepsilon_0=h\nu$$

***h*为Planck常数**

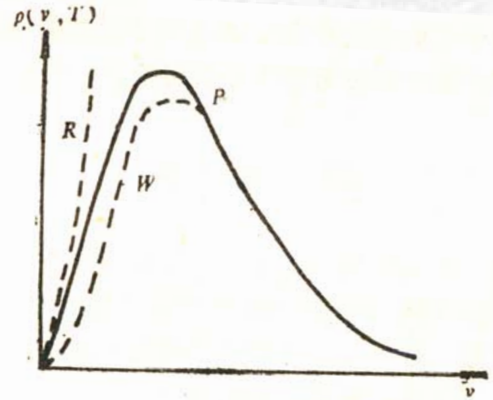


图 1.2 黑体辐射的能量分布曲线

2. 光电效应与光子学说

实验表明：

（1）产生光电效应的光有频率阈值ν_0，

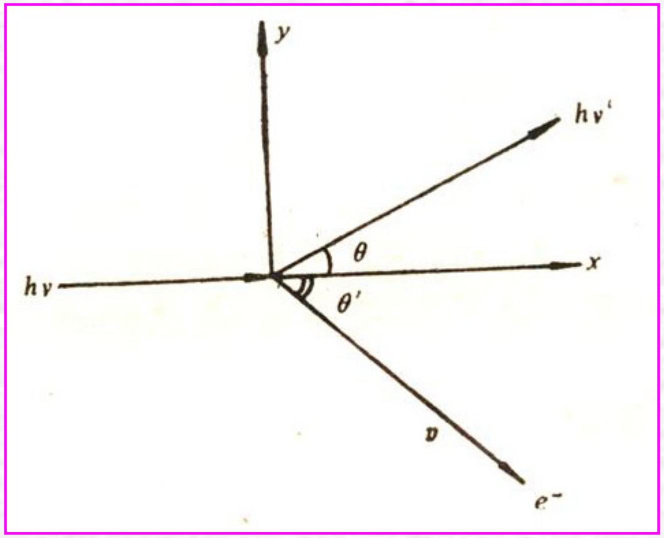
（2）光电效应产生的光电子能量与ν有关，与光强无关。

1905年，Einstein提出光量子学说（光子学说）——光具有粒子性。

Planck-Einstein关系式：

$$\boxed{\begin{cases} E = h\nu \\ P = h/\lambda \end{cases}}$$

1923年，Compton 散射实验：



$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{2h}{\mu c}\sin^2\frac{\theta}{2} \qquad (\Delta\lambda = 2k\sin^2\frac{\theta}{2})$$

Compton散射从实验上证明了光具有粒子性；同时证明能量守恒、动量守恒在微观碰撞事件中成立。

3. 原子的稳定性

1911年，Rutherford根据重原子的 α粒子散射实验结果提出了原子的有核模型：电子绕原子核作周期性的轨道运动。

根据经典电动力学，加速运动的带电粒子将辐射电磁波。随着能量的消耗，原子将最终坍塌。这与经验事实不符。

4. 氢原子光谱：

巴尔末、里得堡等人总结了氢原子线状光谱的实验数据：

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

$$n_1 = 1,\ 2,\ 3, \cdots; \qquad n_2 = n_1 + 1,\ \ n_1 + 2, \cdots$$

$$R = 1.0967758 \times 10^5\, cm^{-1} = 13.5979 eV$$

为Rydberg常数

对氢原子光谱的解释导致了旧量子论的提出（Bohr，1913）：

(1). 定态规则：电子运动于一组稳定的圆周轨道（定态），其角动量满足如下的量子化条件：

$$L = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar, \qquad n = 1,2\cdots$$

(2). 频率规则：能量守恒在量子跃迁中成立。

$$\nu = \frac{|E_m - E_n|}{h}$$

5. 固体比热（热容）

按照经典统计力学（能均分定理）：

$$\overline{\varepsilon_k} = \overline{\varepsilon_P} = \frac{3}{2}kT$$

体系的内能：

$$U = (\overline{\varepsilon_k} + \overline{\varepsilon_P}) \cdot N = N \cdot 3kT = 3RT$$

比热：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\boxed{C_V = 3R}$$

（杜隆—帕替定律）

但低温实验表明：　当T→0时，　$C_V \to 0$

1907年，Einstien将能量量子化的概念首次引入到固体中的原子振动，定性地证明了 T→0 时，CV→0的实验事实 。

Debye 随后发展了Einstien的方法，形成了固体比热的量子理论。

结论：

从这些例子中看出，经典物理的概念和理论方法不适用于微观体系。对微观现象的新的理论解释常常需要引入：

1）、能量的不连续性（量子化）；

2）、量子化中的重要的常数h —Planck常数。

二、微观粒子的波动性

1. de Broglie假说

1923－1924年间,德布罗意（de Broglie，法国人）在光具有波粒二象性的启示下提出微观粒子具有波粒二象性。

$$\begin{cases} E = h\nu \\ P = h/\lambda \end{cases}$$

Einstein - de Broglie关系式

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}, \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{n}, \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

2. 波函数

* 经典波的波方程式:

$$a(x,t) = A\cos\left[2\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t)\right]$$

（i） 自由电子波

一维运动自由电子的动能、动量恒定，对应于平面单色波:

$$\Psi(x,t) = A\cos\left[2\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t)\right] = A\cos\left[\frac{2\pi}{h}(xp - Et)\right]$$

（ii）束缚电子波

de Broglie和Schrodinger认为：微观粒子的定态与驻波对应

对氢原子的圆形电子轨道，驻波条件为：轨道周长=波长整数倍

利用 $\lambda = h / p$

$$2\pi r = n\lambda = nh / p$$

角动量为： $\boxed{L = rp = n\hbar}$ Bohr量子化条件

3. 波动性的实验验证

1925－1927，Davisson-Germer 电子衍射实验

晶体衍射的Bragg公式

$$\Delta = d\sin\theta = n\lambda$$

$$\theta_n = \sin^{-1}\left(\frac{n\lambda}{d}\right)$$

将Ni的晶格常数一(x-ray data)和用de Broglie关系式计算出的电子波长

$$\lambda = \frac{12.26}{\sqrt{V}}(\mathring{A}) \xrightarrow{V=50V} \lambda = 1.67\,\mathring{A}$$

电子衍射第一极大（n=1）对应的衍射角度

$$\theta_{\max} = \sin^{-1}\left(\frac{n\lambda}{d}\right) = \sin^{-1}\left(\frac{1.67}{2.15}\right) = 51^{\circ}$$

波动性的实际应用

电子波动性在物质结构分析中有一系列重要应用。例如：

用电子衍射法测定气体分子的几何结构；

用电子显微镜测量材料的形貌；

用低能电子衍射LEED（Low Energy Electron Diffraction）

研究晶体的表面结构和表面吸附。

三、波函数的统计解释

1）经典波：某种物理量在三维空间的连续分布：

电磁波 — 电场强度E，磁场强度H

声波 — 压强$I \propto |P|^2$

2）物质波：

密度波 or 几率波 ？

早期经历了激烈的争论，de Broglie和Schrodinger等人因受经典概念的影响，认为电子是三维空间的连续分布的物质波包（密度波），波包的大小即电子大小，波包群速度即电子运动速度。

1926年Born提出了波函数的统计解释，指出波函数的绝对值平方代表发现粒子的几率密度。

量子力学公设1：

一个微观粒子的状态可以用波函数 $\Psi(\vec{r},t)$ 完全描述。

$|\Psi(\vec{r},t)|^2\, d\tau$ 代表 t 时刻空间 $\vec{r}$ 点附近体积元 $d\tau$ 内发现该粒子的相对几率。

四. 波函数的一般性质与态的迭加原理

1. 波函数乘以一个常数所描述的微观粒子的状态不变。

$\Psi(\vec{r},t)$ 与 $c\Psi(\vec{r},t)$ 代表同一状态

在全空间发现粒子为一必然事件，几率为1：

$$W=\int_V |\Psi(\vec{r},t)|^2 d\tau = 1$$

波函数的归一化条件：

$$\int_V |\Psi'|^2 d\tau = 1$$

$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{A}}\Psi$$

$$A=\int_V |\Psi|^2 d\tau$$

2.波函数的标准条件（品优条件）

单值性：Ψ是时间和空间的单值函数。

连续性：Ψ及其一级微商（坐标）是时间和空间的连续函数。

有界性：波函数须平方可积（波函数平方在全空间的积分不能为无穷）。

3. 态叠加原理

经典波具有可叠加性:

从不同波动源发出的两列波，各自独立地在空间传播，在它们相遇的区域，产生的波动是这两个波的叠加。如果两列波有相同的频率和固定的位相差，就会产生干涉。

量子力学公设2：

若Ψ_1，Ψ_2，……，Ψ_n是体系的可能状态，则它们的线性叠加也是该体系的一个可能状态。

说明：

1）波函数的可叠加性是指同一个电子的不同状态可以叠加，不是指不同电子在空间相遇或叠加；

2）Ψ叠加，不是几率叠加。

§1-2 薛定谔方程

经典波的波动方程：

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\Psi = \upsilon^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{E} = C^2\nabla^2\vec{E}$$

一、自由粒子的波动方程：

$$\Psi(x,t) = A\exp\left[\frac{i}{\hbar}(xp_x - Et)\right]$$

$$\Psi(\vec{r},t) = A\exp\left[\frac{i}{h}(xp_x + yp_y + zp_z - Et)\right]$$

$$= A\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\vec{r},\vec{p} - Et)\right]$$

$$\Psi(\vec{r},t) = A\exp\left[\frac{i}{h}(xp_x + yp_y + zp_z - Et)\right] = A\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\vec{r}\cdot\vec{p} - Et)\right]$$

尝试将上式对时间和空间坐标求偏导数：

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi = -\frac{i}{\hbar}E\Psi \rightarrow E\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\Psi = \frac{i}{\hbar}p_x\Psi \rightarrow p_x\Psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi = -\frac{p_x^{\ 2}}{\hbar^2}\Psi \rightarrow p_x^2\Psi = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi,\ p_y^2\Psi = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial y^2}\Psi,\ p_z^2\Psi = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi$$

力学量“算符化”：

$$\left.\begin{aligned} p_x &\rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\cdots \\ T &\rightarrow -i\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \\ E &\rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \end{aligned}\right\}$$

自由粒子：

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi$$

势场中粒子：

$$E = T + V$$

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

二、含时薛定谔方程

量子力学公设3 ---- 含时薛定谔方程：

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

哈密顿算符：

$$\hat{H}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right]$$

则薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=\hat{H}\Psi$$

$V(\vec{r},t)\rightarrow\Psi(\vec{r},t)\rightarrow$ 量子力学体系所有性质

三、 定态薛定谔方程

定态薛定谔方程

如果 $V(\vec{r},t)=V(\vec{r})$ ，与时间无关，则：

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

$$\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}$$

$$\boxed{\hat{H}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})}$$

含时薛定谔方程

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

令 ：

$$\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})f(t)$$

方程两边同乘

$$\frac{1}{\psi(\vec{r})f(t)}$$

$$\frac{1}{\psi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r})=\frac{1}{f(t)}\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t}f(t)\right]=E$$

所以：

$$i\hbar\frac{d}{dt}f(t)=Ef(t)$$

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

由方程：

$$i\hbar\frac{d}{dt}f(t)=Ef(t)$$

$$\frac{df(t)}{dt}=\frac{E}{i\hbar}f(t)\rightarrow\frac{df(t)}{f(t)}=\frac{E}{i\hbar}dt\rightarrow\ln f(t)=\frac{E}{i\hbar}t+c$$

得到 ：

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

$$\therefore\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})f(t)=\psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}$$

这表明定态情况下波函数的时间和空间部分可以分离，并且时间部分的波函数具有指数形式。

讨论：

（ i ）特例：自由电子（**p,E**）

$$\Psi(\vec{r},t) = A\exp\left[i(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)/\hbar\right]$$
$$= A\exp\left[i\ \vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar\right]\exp\left[-iEt/\hbar\right]$$

所以指数时谐部分中的E就是体系的能量。

（ ii ）

$$|\Psi(\vec{r},t)|^2 = |\psi(\vec{r})|^2$$

—与t无关，即发现粒子在处的几率不随时间变化— 称为定态。

（iii）哈密顿算符本征函数

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

“量子化即本征值问题”

(iv) 如果本征解为：

$$\hat{H}\psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r})$$

则含时薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi$$

解的一般形式为：

$$\Psi(\vec{r},t) = \sum_n C_n\psi_n(\vec{r})\exp(-iE_n t/\hbar)$$

即一般解可以表示为本征解的线性叠加，这就是量子力学的态叠加原理的具体体现。

四、势箱中的粒子

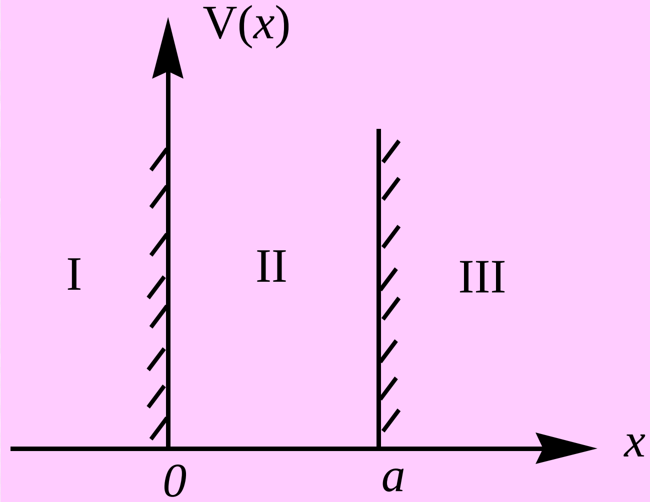
应用：

一维势箱：——直链共轭多烯，直链染料（FE模型）
二维势箱：——表面、层状共轭体系电子运动状态
三维势箱：——金属的电子气模型

1、一维势箱

势能函数为 ：

$$V(x)=\begin{cases}0 & (0<x<a)\\ \infty & (x\geq a,\quad x\leq 0)\end{cases}$$



体系的哈密顿算符为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

薛定谔方程为：

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

由边界条件：

$$\begin{cases} \mathrm{I, III}: \psi = 0 \\ \mathrm{II}: \psi(0) = \psi(a) = 0 \end{cases}$$

II区，用V=0代入薛定谔方程得:

$$\psi'' + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0$$

这是一个二阶常微分方程，通解为 ：

$$\psi(x) = C_1 \sin\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x + C_2 \cos\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x$$

边界条件给出 ：

$$\psi(0) = 0, \qquad \therefore C_2 = 0;$$

$$\psi(a) = 0, \qquad \therefore \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,a = n\pi; \qquad n = 1,2,\cdots$$

最终得到一维势箱问题的能量本征值和本征波函数为：

$$\begin{cases} \psi_n(x) = \sqrt{\dfrac{2}{a}} \sin \dfrac{n\pi}{a} x \\ E_n = \dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \qquad\qquad n = 1,\ 2,\ 3\ldots\ldots \end{cases}$$

归一化常数：

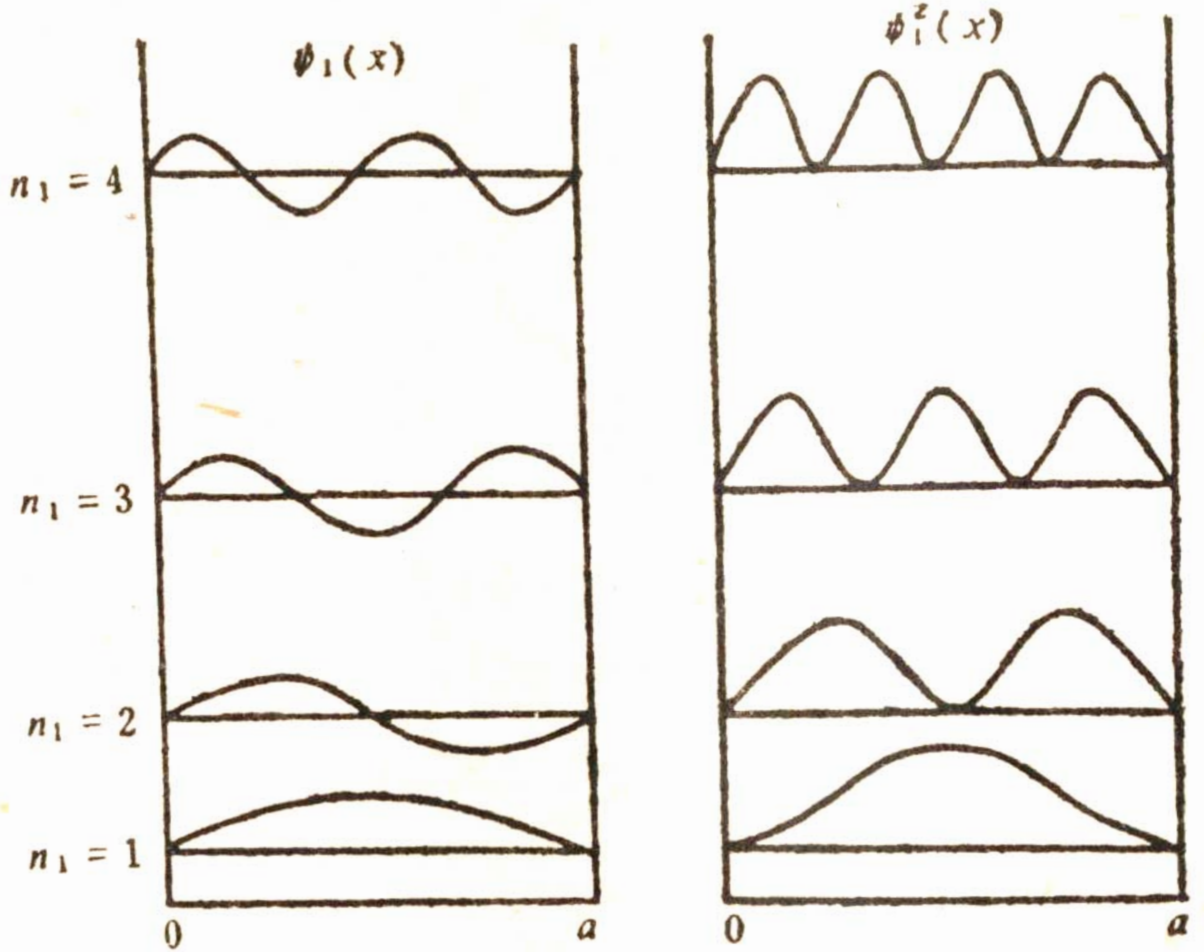
$$C_1^2 \int_0^a (\sin \frac{n\pi}{a} x)^2 dx$$

$$= C_1^2 \int_0^a \frac{1}{2} (1 - \cos \frac{2n\pi}{a} x) dx$$

$$= C_1^2 (\frac{a}{2} - \frac{a}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi}{a} x \Big|_0^a) = |C_1^2| \cdot \frac{a}{2} = 1$$

所以，

$$C_1 = \sqrt{\frac{2}{a}}$$


$\psi_1(x)$
$\psi_1^2(x)$
$n_1 = 4$
$n_1 = 3$
$n_1 = 2$
$n_1 = 1$
0
a
0
a

2、三维势箱

三维势箱的势能函数：

$$V(x,y,z)=\begin{cases}0 & (0<x<a,\ 0<y<b,\ 0<z<c)\\ \infty & (others)\end{cases}$$

体系的哈密顿算符为 ：

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

薛定谔方程 ：

$$\hat{H}\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z)$$

由于势函数的特征形式, 波函数可以分离变量为：

$$\psi(x,y,z)=\psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$$

定态薛定谔方程可以分解成三个常微分方程，相当于x, y, z三个方向的一维势箱问题。可以得到三维势箱问题的能量本征值和本征波函数为：

$$\begin{cases}\psi_{n_1,n_2,n_3}(x,y,z)=\sqrt{\dfrac{8}{abc}}\sin\dfrac{n_1\pi}{a}x\sin\dfrac{n_2\pi}{b}y\sin\dfrac{n_3\pi}{c}z\\ E_{n_1,n_2,n_3}=(\dfrac{n_1^2}{a^2}+\dfrac{n_2^2}{b^2}+\dfrac{n_3^2}{c^2})\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2m},n_1,n_2,n_3=1,2,\cdots\end{cases}$$

对于立方体势箱 $a = b = c$：

$$E_{n_1,n_2,n_3} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

ψ_{112}， ψ_{121}， ψ_{211} 波函数都对应着能量：

$$E = 6\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

能量是三重简并的

简并：体系的某一个能量值，对应着若干个不同的波函数

简并的出现与体系的对称性有关，高对称性的体系往往出现能级简并。