



南开大学化学学院  
College Of Chemistry, Nankai University



# 第一章：量子力学基础

## The Foundation of Quantum Mechanics



# § 1.1 旧量子论(The Old Quantum Theory)

## 1.1.1 经典物理学(Classical Mechanics)所遇到的问题

十九世纪末期，经典物理学 “完美” 的理论

机械运动→Newton力学

电磁现象和光→Maxwell方程

热现象→热力学和统计物理学(Boltzmann & Gibbs)

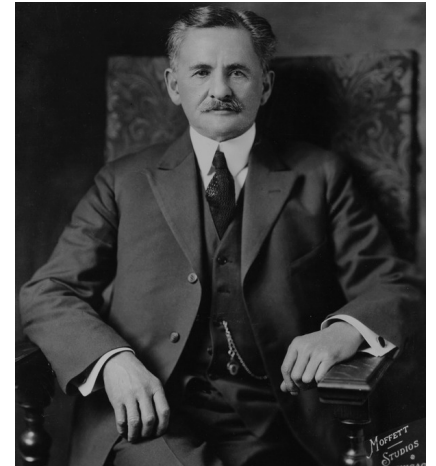
*“The more important fundamental laws and facts of physical science **have all been discovered**, and these are now so firmly established that the possibility of their ever being supplanted in consequence of new discoveries is exceedingly remote.... Our future discoveries must be looked for **in the sixth place of decima**”*

Albert. A. Michelson(迈克耳逊)

*speech at the dedication of Ryerson Physics Lab, U. of Chicago 1894*

*“There is **nothing new to be discovered** in physics now. All that remains is **more and more precise measurement**”*

- Kelvin, Lord William Thomson



Albert A. Michelson became the first American to receive a Nobel Prize in physics, 1907



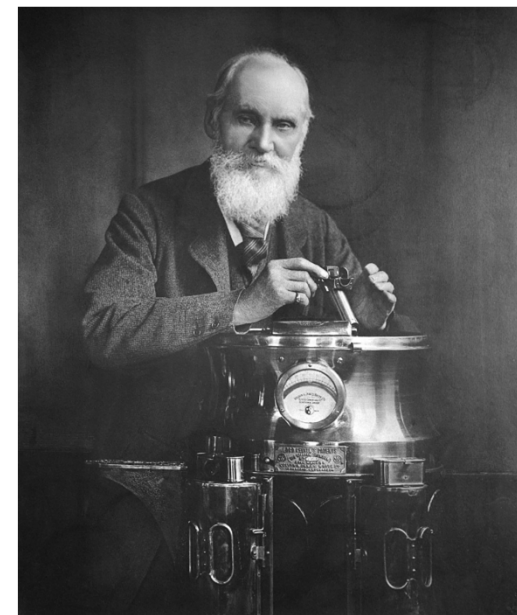
**Kelvin勋爵 1900年4月27日 (in the meeting of the Royal Institution of Great Britain)**

宣告物理学的大厦已经建成，以后只需对这座大厦作点小小的修补工作就行了；另一方面他又认为“动力学理论断言热和光都是运动的方式，可是现在

*... The beauty and clearness of the dynamical theory, which asserts heat and light to be modes of motion, is at present obscured by **two clouds**.*

*The **first** came into existence with the **undulatory theory of light** ... it involved the question 'How could the Earth move through an elastic solid, such as essentially is the luminiferous ether?'*

*The **second** is the Maxwell-Boltzmann current doctrine regarding the partition of energy ...*



Kelvin, Lord William Thomson(1824-1907)

**Michelson-Morley实验**



**相对论**

**黑体辐射**



**量子论**



□ 经典物理学的一些基本观点

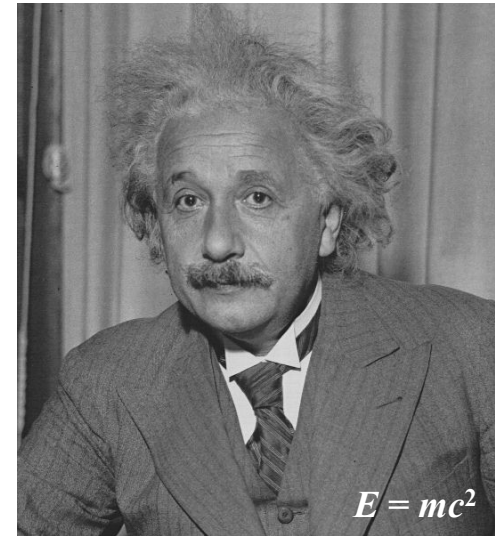
- ① 质量**恒定**，不随速度改变
- ② 物体的能量是**连续**变化
- ③ 物体有**确定**的运动轨道
- ④ 光现象只是一种**波动**

经典物理学的研究范围：**质量  $m \gg$  原子分子**    **速度  $v \ll$  光速**

□ 高速领域  $v \rightarrow c$         相对论力学

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

□ 微观领域        量子力学



Albert Einstein (1879-1955)

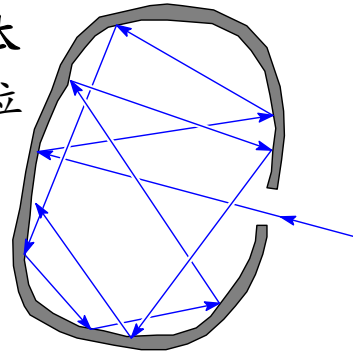


# 1.1.2 黑体辐射和能量量子化(Blackbody Radiation and Quantization of Energy)

1859年, Kirchhoff 定义理想模型—绝对黑体

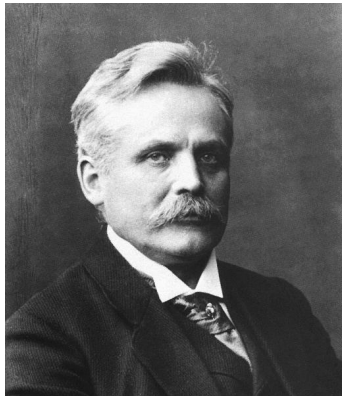
在任何温度下能够完全吸收外来的辐射而不进行反射和透射的理想物体

Kirchhoff证明: 黑体与热辐射达到平衡时, 辐射能量密度随频率变化曲线的形状和位置只与黑体的绝对温度有关, 而与空腔的形状及组成物质无关



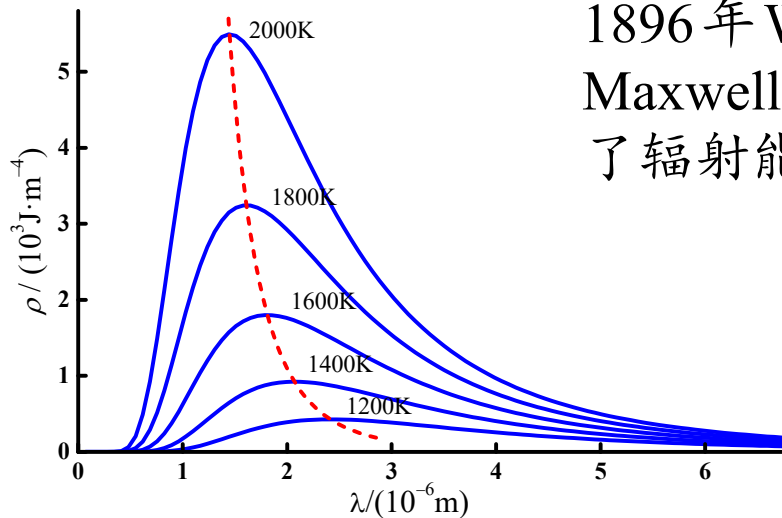
1893年, Wien发现黑体辐射的位移律

$$\lambda_{\max} T = 2.898 \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m}$$



Wilhelm Wien(1864-1928)

1911年获Nobel物理奖



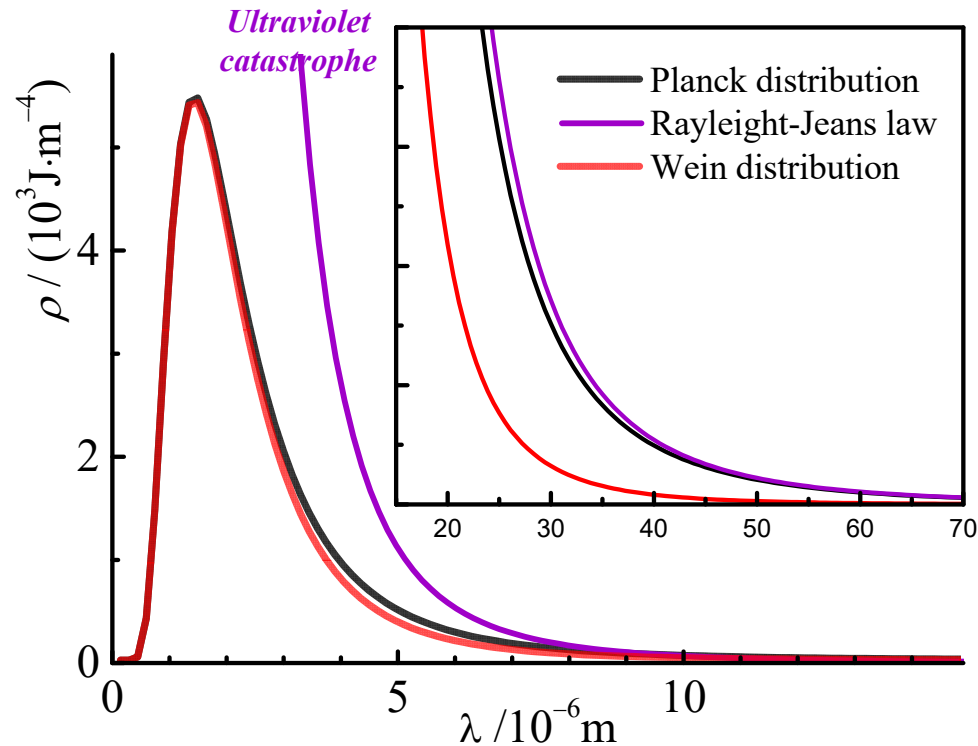
1896年 Wien假设黑体辐射是由一些服从 Maxwell速率分布的分子发射出来的, 得到了辐射能量密度与波长的经验关系式:

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-hc/\lambda kT}$$



1900~1905年 Rayleigh (1904年Nobel物理奖)和Jeans从经典电动力学出发得到**Rayleigh-Jeans公式**

$$\rho = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}$$



1900年10月，Planck提出黑体辐射公式

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left( \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right)$$

与所有实验数据均相符合，从该公式出发，在长波端可得到**Rayleigh-Jeans**公式，在短波端得到**Wein**公式。



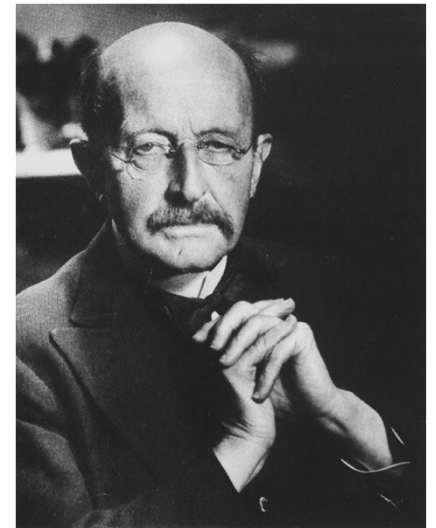
## 能量量子化假设 (1900年12月14日Planck在柏林德国物理学会会议上提出)

- ❑ 黑体是由不同频率的谐振子组成
- ❑ 每个特定频率的谐振子的能量 $E$ 总是**某个最小能量单位 $\epsilon$** 的整数倍 $E = n\epsilon$ , 这个基本单位叫**能量子**
- ❑ 每个能量子的能量与谐振子的振动频率的关系为 $\epsilon = h\nu$

基于以上假设, 就可以推导出**Planck**黑体辐射公式

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

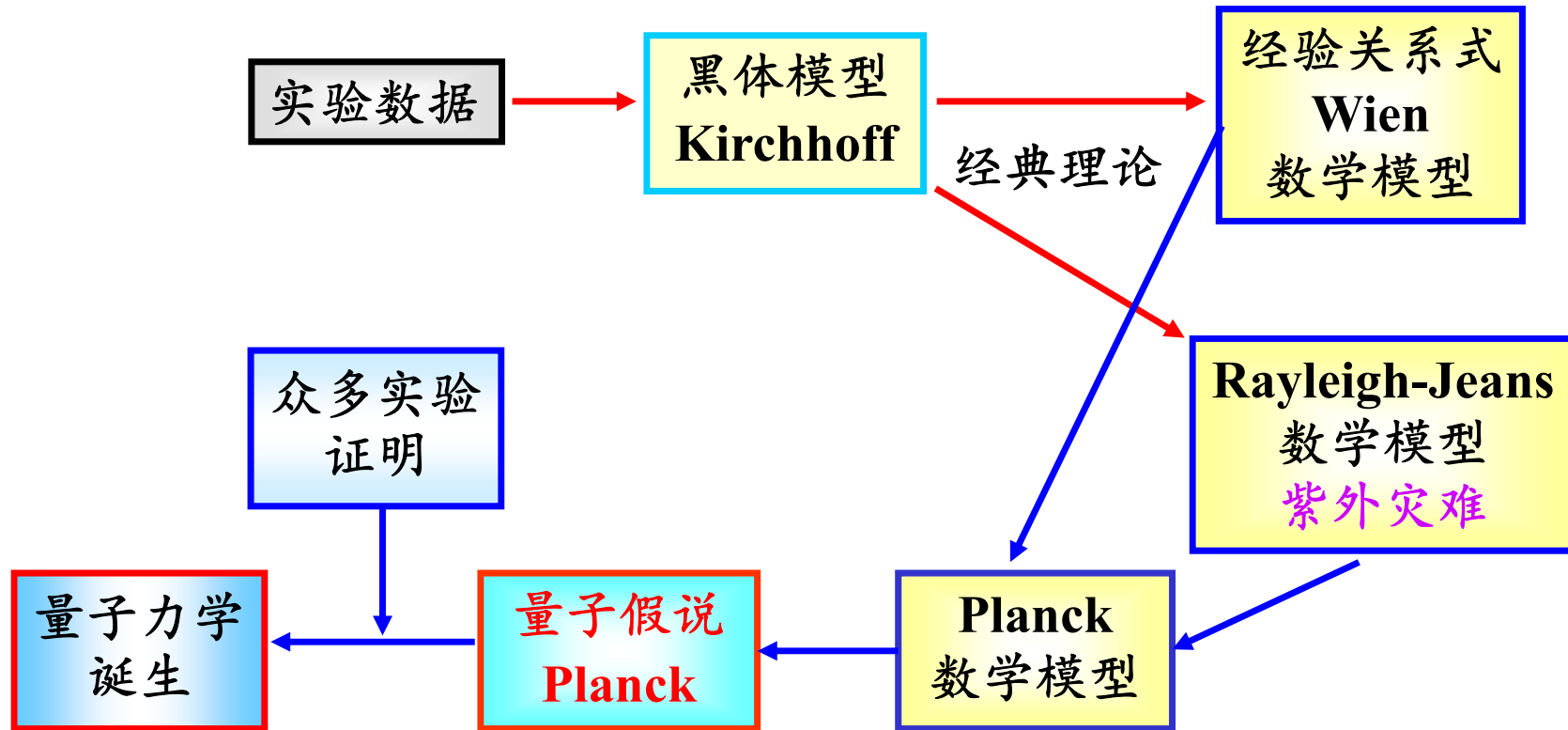
**Planck**因提出**量子化**概念获得**1918**年**Nobel**物理奖



Max Karl Ernst Ludwig Planck  
(1858-1947)



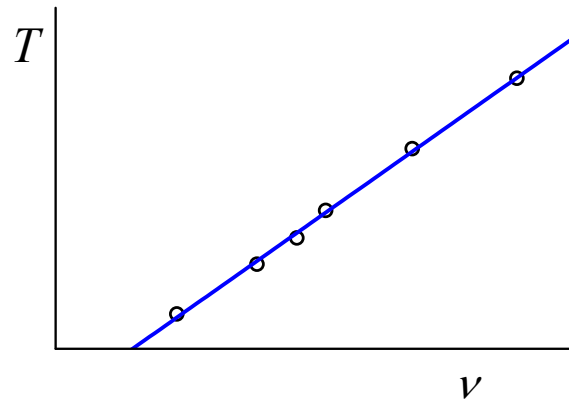
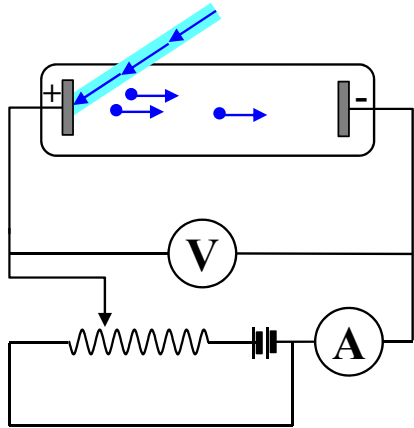
# 黑体辐射研究中理论发展过程





# 1.1.3 光电效应与Einstein的光子学说

## Photoelectric Effect and Einstein's Explanation



### □ Hertz 1887年发现

问题:电子动能与光强度; 仅当光的频率超过临阈值时, 电子才会发射; 入射光的频率超过阈值时, 发射电子的动能与光的频率呈线性关系, 与光强无关, 光的强度只影响光电子的数量。 经典电磁理论无法解释

### □ 1905年Einstein用量子论解释

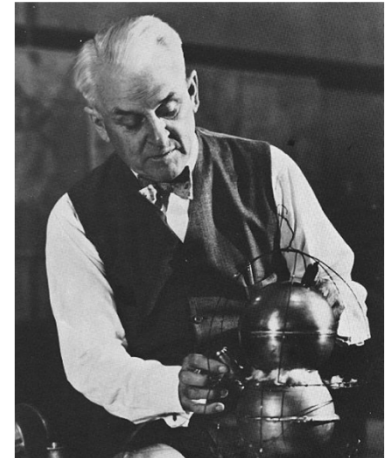
### □ 1916年Millikan实验验证

$$\epsilon = h\nu$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W_0$$

Einstein **1921**年Nobel物理奖

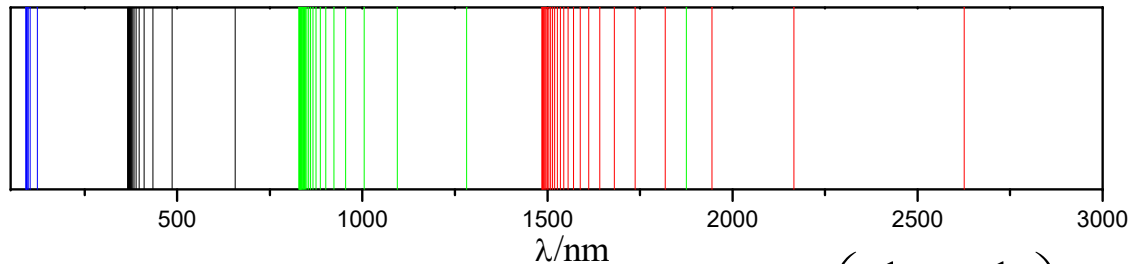
Millikan **1923**年Nobel物理奖



Robert A. Millikan(1868-1953)



## 1.1.4 氢光谱和Bohr理论 Bohr's Theory for the Hydrogen Atom



1885年Balmer 线系:

$$\tilde{\nu} = \tilde{R} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

1889年Rydberg 方程:

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

1908年近红外区发现了Paschen线系 ( $n_1=3$ )

1914年紫外区发现了Lyman线系 ( $n_1=1$ )

$$\tilde{R} = 10973731.56816 \text{ m}^{-1}$$

1922年红外区发现Brackett线系 ( $n_1=4$ )

1924年远红外区发现Pfund线系 ( $n_1=5$ )。



Bohr于1913年基于Rutherford提出的原子模型，综合Planck和Einstein的量子论，提出了关于**原子结构的模型**

### ①经典轨道加定态条件

氢原子中的电子绕原子核作圆周轨道运动，在一定轨道运动的电子具有一定的能量，电子若不发生跃迁，总是处于**定态**，处于定态时的原子不产生辐射，根据核对电子的静电引力与电子在轨道上运动的离心效应的平衡，可以求出允许的定态

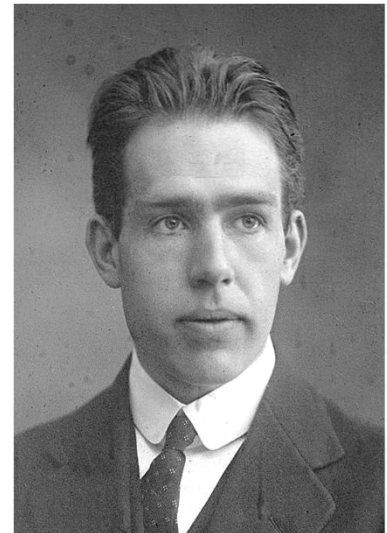
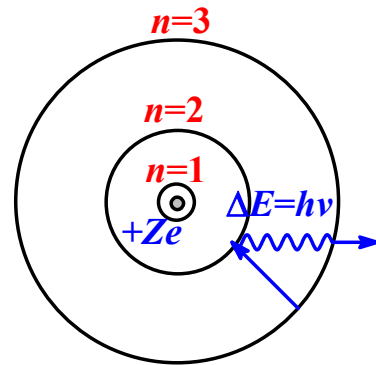
### ②频率条件

原子从一个定态跃迁到另一个定态要吸收或发射频率为 $\nu$ 的辐射，其频率条件由 $h\nu = |E'' - E'|$  决定

### ③角动量量子化

对于原子各种可能存在的定态有一个限制，即电子轨道运动的角动量必须等于 $\hbar(h/2\pi)$ 的整数倍。

根据以上假定，计算氢原子电子绕核运动的半径 $a_0 = 52.92\text{pm}$  (Bohr半径)，所计算出Rydberg常数与实验完全吻合



Niels Bohr(1885-1962)

**1922年Nobel物理奖**



- 黑体辐射问题—Planck提出能量量子化概念
- 光电效应—Einstein提出光量子的概念
- 氢光谱—Bohr将上述两个概念应用在Rutherford原子模型上，提出了Bohr模型

## 旧量子论

- 依然假定微观粒子的位置和动量可以同时确定，即可以得到微观粒子运动的轨迹
- 量子化的提出带有明显的人为性质，没有在本质上解释
- 没有注意到大量微粒所具有的波动性特征

旧量子论很快就被量子力学所取代



## § 1.2 实物微粒的波粒二象性(Wave-Particle Duality of Matter)

### 1.2.1 光的波粒二象性(对光子的认识过程)



惠更斯(C. Huygens)

1690年《光论》(*Traite de la Lumiere*)

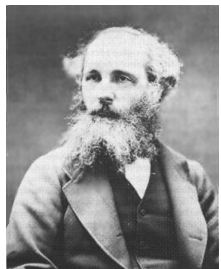
光的波动说



托马斯·杨(T. Young)

1807年

双缝干涉实验



麦克斯韦尔(J. C. Maxwell)

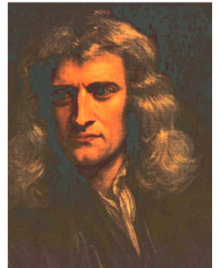
1856-1865年 电磁理论

光是一种电磁波

牛顿(I. Newton)

1704年《光学》(*Opticks*)

光的微粒说



菲涅耳(A. Fresnel)

1819年

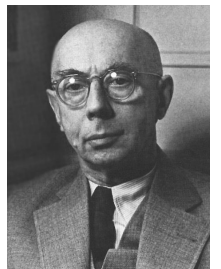
横波



赫兹(G. Hertz)

1887年实验

验证电磁波



光的波动说似乎已确定无疑



## 1. Maxwell电磁学说:

光是一种电磁波，可以用电场强度和磁场强度两个向量来描述。这两个向量以相同的位相和振幅在两个互相垂直的平面内传播，其电场强度和磁场强度可用波函数表示

## 2. Einstein的光子学说(粒性)

$$E=h\nu \quad 1905\text{年}$$

$$p=h/\lambda \quad 1917\text{年} \quad \text{光与实物微粒相互作用过程中粒性突出}$$

## 3. 光的波粒二象性

$E$   $p$  表粒性的物理量;  $\lambda$   $\nu$  表波性的物理量

$\psi$ (波性)与 $\rho$ (光子密度, 粒性)之间关系

$$I \propto |\psi|^2 (\text{波性}) \quad I \propto \rho = \Delta N / \Delta \tau (\text{粒性}) \rightarrow \rho \propto |\psi|^2$$

光在传播过程中显示波性,

在与实物微粒相互作用进行能量转移时显示出粒子性

光就具有微粒和波动的双重性质, 这种性质称为**波粒二象性**

$$\nabla \times \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \partial \vec{D} / \partial t$$

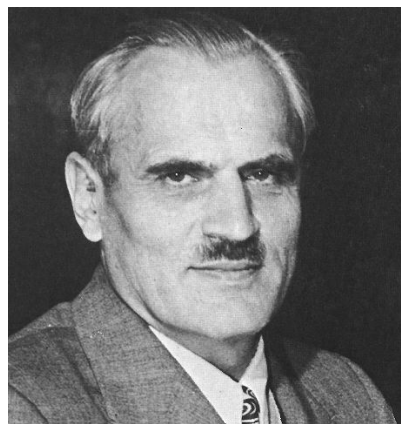
$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0$$

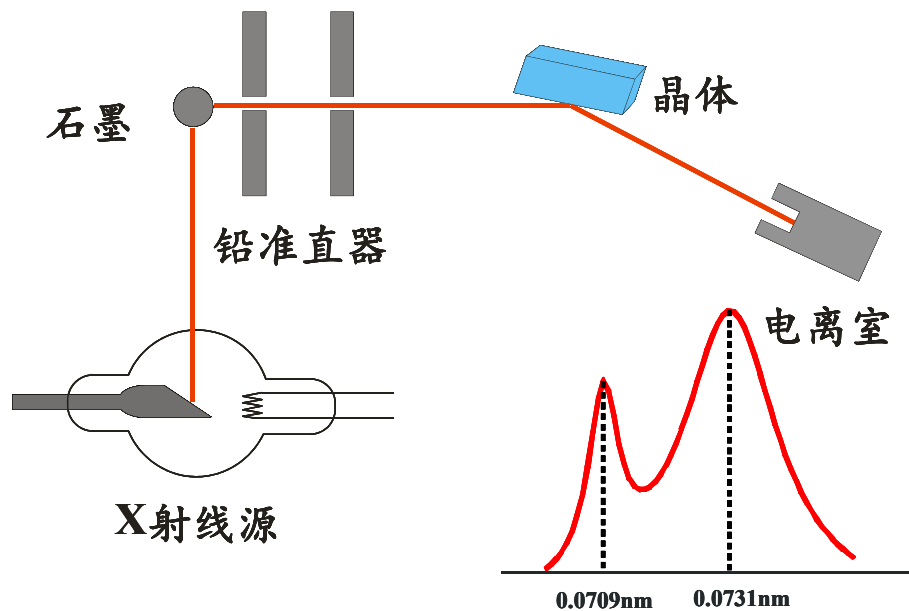
科学美的典范

## 4. 实验证明

1923年Compton实验证明，高频率的X射线被轻元素中的电子散射后，波长随散射角的增加而加大。获1927年Nobel物理奖



Arthur H. Compton(1892-1962)



按经典电动力学，电磁波被散射后波长不应改变，但如果将这个过程看作是光子与电子碰撞的过程，则Compton效应就可以得到完满的解释



## 1.2.2 实物微粒的波粒二象性

### 1. 德布罗意假设(De Broglie's Hypothesis)

过去光学理论的缺陷只是考虑光的波动性，忽视了光的粒子性，现在在关于实物粒子的理论上，是否会产生相反的错误，即只重视粒子性，忽视波动性呢？

“这些问题的考虑，使我在1923年就坚信，如果我们要想建立一个能同时解释光的性质和物质性质的单一理论，那么在物质的理论中，犹如在辐射的理论中一样，必须同时考虑波和粒子。”

De Broglie在1923年9-10月一连写了3篇短文，并于1924年向巴黎大学理学院提交了题为《量子理论的研究》(*Recherches sur la Théorie des Quanta*)的博士论文。在这些论文中，他提出了所有的物质粒子都具有波粒二象性这个具有深远意义的假设





Prince Louis-Victor Pierre  
Raymond de Broglie  
(1892-1987)

## de Broglie假设:

具有确定动量 $p$ 和确定能量 $E$ 的自由粒子, 相当于频率为 $\nu$ 和波长为 $\lambda$ 的平面波(物质波), 二者之间的关系如同光子与光波的关系一样:

$$E = h\nu$$

$$P = h/\lambda$$

## de Broglie关系式

数学形式上与Einstein关系式一样, 但这是一个全新的假设, 因为它可以应用到所有的实物微粒中

De Broglie出生在法国一个显赫的贵族家庭, 中学毕业后进入巴黎大学攻读历史。18岁大学毕业(1910), 在哥哥影响下对物理发生兴趣。一战后师从朗之万(Paul Langevin), 其博士论文中想象之大胆, 使Langevin也认为想象过分, “这个博士生的想法近似荒诞, 但是其中物理思想展现的很是完美动人。” 论文副本寄给Einstein, Einstein看出de Broglie的理论揭示了光子和物质粒子之间的对称性, 立即意识到该思想的深远意义, 他热情地复信给Langevin, 称赞de Broglie“已揭开了巨大帷幕的一角”。1929年凭此论文获得Nobel奖



例：子弹的质量为0.01kg，运动速度为1000m/s，电子质量为 $9.11 \times 10^{-31}$ kg，运动速度为 $5 \times 10^6$ m/s，分别求子弹和电子的de Broglie波长

对宏观粒子子弹：

$$\lambda = h/mv = 6.626 \times 10^{-35} \text{ m}$$

对微观粒子电子：

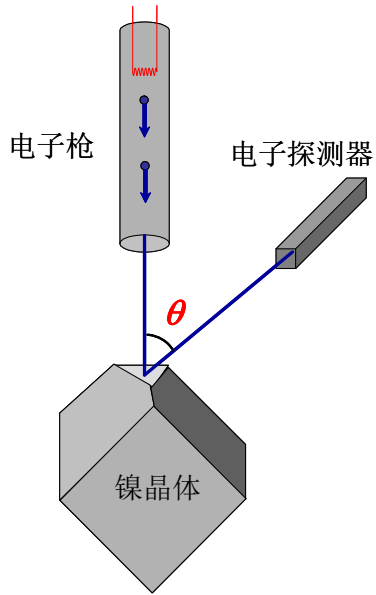
$$\lambda = 0.145 \text{ nm} = 1.45 \text{ \AA}$$

普通光学光栅的宽度为 $10^{-4}$ cm即 $10^4$ \AA；

晶体光栅  $\text{\AA}$ 数量级

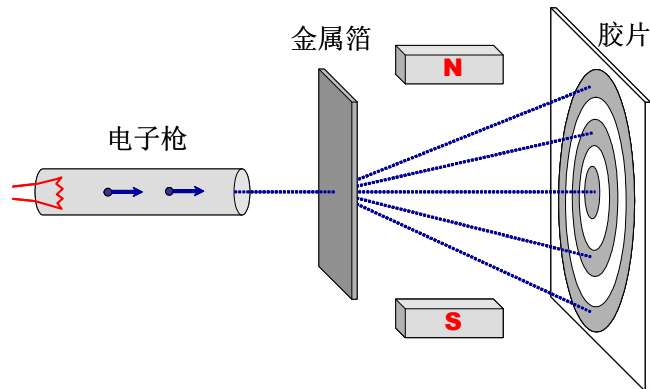
1924年11月29日，de Broglie博士论文答辩会上，答辩委员会主任Perrin提问“怎么样才能在实验上观测到你所推测的电子波？”de Broglie回答：“在电子通过一个小孔时可能会出现衍射现象...”

## 2. 电子衍射实验—de Broglie假设的实验验证



1925年, Davisson和Germer第一次观察到了电子在单晶表面的衍射(Ni 氧化, 单晶), 1927年他们又精确地进行了这个实验, 实验发现, 衍射数据证实电子具有波动性, 并且从实验求出电子的物质波波长与从de Broglie关系式中计算出的波长一致。

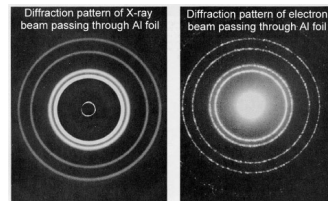
1927年Thomson使用快电子通过金属箔得到电子衍射图, 计算结果也与从de Broglie关系式中计算出的波长一致。加磁场衍射条纹偏移, 证明是电子衍射的结果, 而不是X射线造成的衍射



**Davisson和Thomson**  
**1937年Nobel物理奖**



Clinton Joseph Davisson(1881-1958)  
& Lester Halbert Germer (1896-1971)



George Paget Thomson(1892-1975)



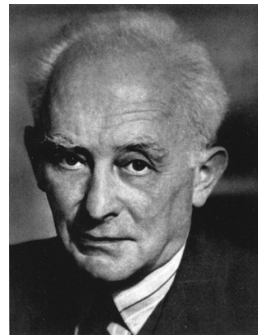
### 3. de Broglie波的概率解释

1926年 Born提出实物粒子波的概率解释(The Born interpretation)

#### 实物微粒在空间不同区域出现的概率呈波动性分布

波函数所描写的是处于相同条件下的**大量粒子的一次行为**或者是一个粒子的**多次重复行为**，微观粒子的波动性是与其统计性密切联系着的，而波函数所表示的就是概率波，与电磁波，机械波等有根本区别

化学中，电子在原子分子中各点的概率密度分布称电子云，电子云是电子概率密度的空间分布



Max Born(1882-1970)

**1954年Nobel物理奖**



## 1.2.3 Heisenberg不确定原理(The Uncertainty Principle)

1927年Heisenberg根据理想实验和德布罗意关系提出不确定关系，后来又根据玻恩对波函数的统计解释加以证明

粒子在客观上不能同时具有确定的坐标位置及相应的动量。不确定关系反映了微观粒子运动的基本规律，是微观粒子波粒二象性的必然结果。不确定关系也存在于能量和时间之间

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$$

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$$



例：不确定度计算(速度为 $1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度的不确定度1%)

质量为 $0.01\text{kg}$ 的子弹(宏观物体)

$$\Delta x = \frac{h / 4\pi}{m\Delta v_x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{0.01\text{kg} \times 10\text{m}\cdot\text{s}^{-1} \times 4 \times 3.1416} = 5.27 \times 10^{-34} \text{ m}$$

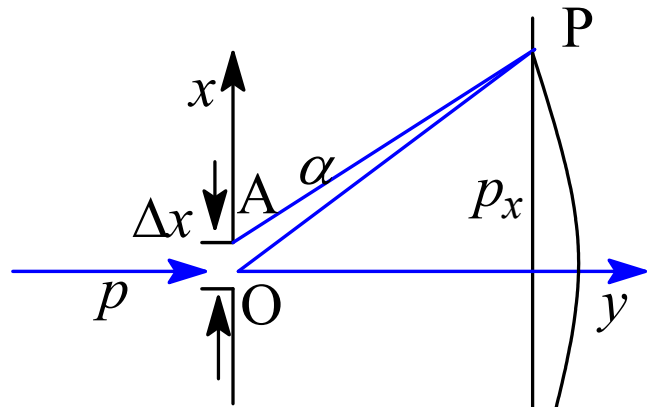
完全可以忽略

质量为 $9.1 \times 10^{-31}\text{kg}$ 电子(微观粒子)

$$\Delta x = \frac{h / 4\pi}{m\Delta v_x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10\text{ms}^{-1} \times 4 \times 3.1416} = 5.79 \times 10^{-6} \text{ m}$$

不能忽略(化学键  $\text{\AA}$ ,  $10^{-10}\text{m}$ )

# 电子单缝衍射实验对不确定关系的说明



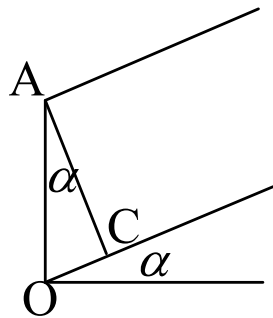
$$OP - AP = OC = \lambda/2$$

$$\sin \alpha = OC / AO = \lambda / \Delta x$$

$$\Delta p_x = p \sin \alpha = p \lambda / \Delta x$$

$$\Delta x \Delta p_x = p \lambda = h$$

考虑二级衍射  $\Delta x \Delta p_x \geq h$



实验反映不确定关系，量子力学可以证明

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|$$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$$



- 宏观物体的运动可**同时具有确定的位置和动量**
- 微观粒子**不能同时具有确定的位置和动量**，表明微观粒子**不存在确定的轨道**，只能用其在不同位置出现的概率密度来考虑其性质，这也正是德布罗意波的意义所在
- **哥本哈根诠释(Copenhagen interpretation):**  
**互补原理、Born概率解释、不确定关系**





# § 1.3 实物微粒的运动规律—波函数与Shrödinger方程(State Function and Shrödinger Equation)



## 量子力学(Quantum Mechanics)

- 微观粒子具有波粒二象性，根据不确定关系，微观粒子运动没有确定轨道，因此必须有全新的理论来描述微观粒子的运动—量子力学
- 量子力学是自然界的基本规律之一，在其研究实物微粒运动规律时，形成了一整套公认的公设(基本假设Postulate)，量子力学就是建立在这些公设基础之上的
- 这些公设不能用演绎的方法证明，虽然这些假设相对于其它一些经典理论来说显得“难以理解”（因为这些假设与日常经验相距较远），但其正确性仍然可以从它所推导出的结论与实验事实一致而得到证实



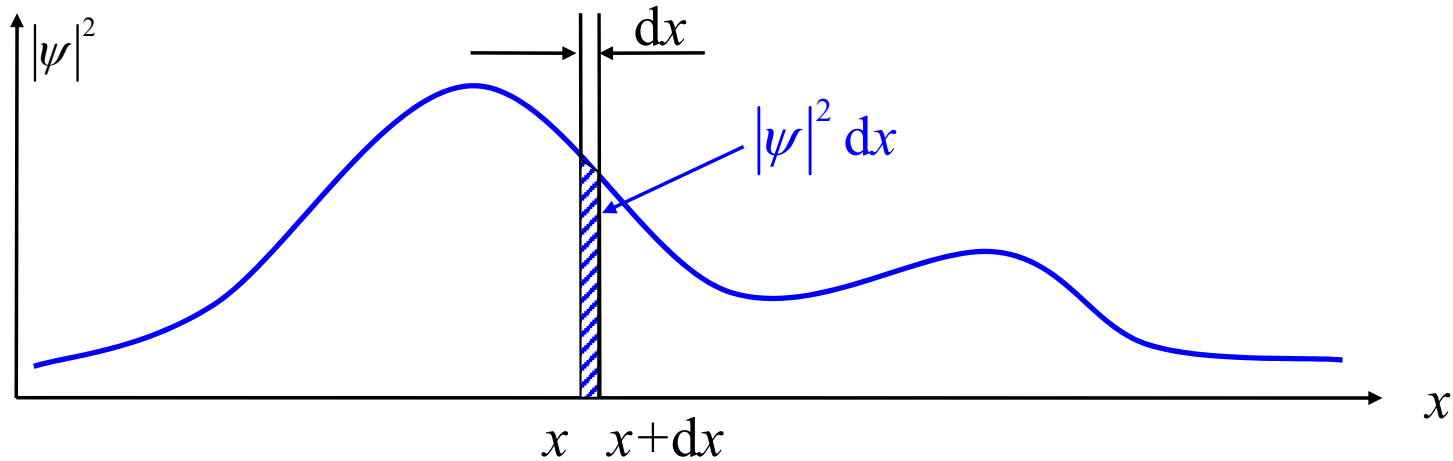
1932, 1933年Nobel物理奖



## 1.3.1 量子力学公设 I (Postulate 1) 状态函数和概率

### 1. 公设I. 波函数和微观粒子的状态

- 微观体系的任何运动状态都可用一个坐标和时间的函数  $\Psi(q, t)$  来描述,  $\Psi(q, t)$  是体系中所有粒子坐标  $q_1, q_2, \dots, q_f$  与时间  $t$  的函数, 这个函数称为 **状态函数或波函数** (state function or wave function, 简称为 **状态或态**), 它决定着体系全部可观测的性质
- $\Psi^* \Psi d\tau$  ( $|\Psi|^2 d\tau$ ) 表示在时间  $t$ , 发现体系在  $f$  维微体积内的概率, 即在时间  $t$ ,  $q_1$  在  $q_1$  与  $q_1 + dq_1$ ,  $q_2$  在  $q_2$  与  $q_2 + dq_2, \dots, q_f$  在  $q_f$  与  $q_f + dq_f$  之间的 **概率**
- 对一个在三维空间运动的粒子,  $|\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau$  代表时刻  $t$ , 粒子出现在空间某点  $(x, y, z)$  附近微体积元  $d\tau$  ( $d\tau = dx dy dz$ ) 中的 **概率**,  $|\Psi(x, y, z, t)|^2$  为时刻  $t$  粒子出现在空间某点  $(x, y, z)$  处的 **概率密度**



- $C$ 为一个非零的常数因子(实数或复数),  $\Psi$ 和 $C\Psi$ 描述同一状态
- 如果一个体系的可观测量不随时间而改变, 这个体系就被说成是处于一个**定态(stationary state)**之中, 描述这种状态的波函数称为**定态波函数**

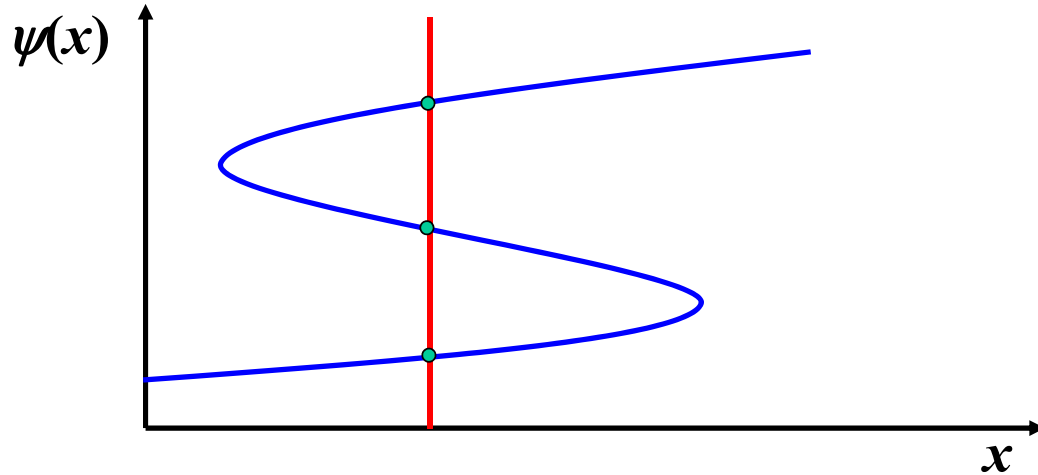
$$\Psi(q, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(q)$$

$$|\Psi(q, t)|^2 = |\psi(q)|^2$$



## 2. 合格波函数的条件

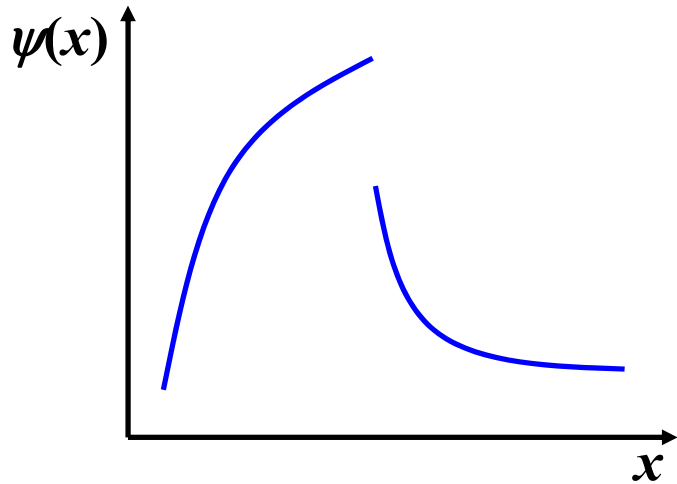
- **单值性**(single-valued)条件— $|\Psi|^2$ 表示粒子在空间某点出现的概率密度，必须是一个确定的值



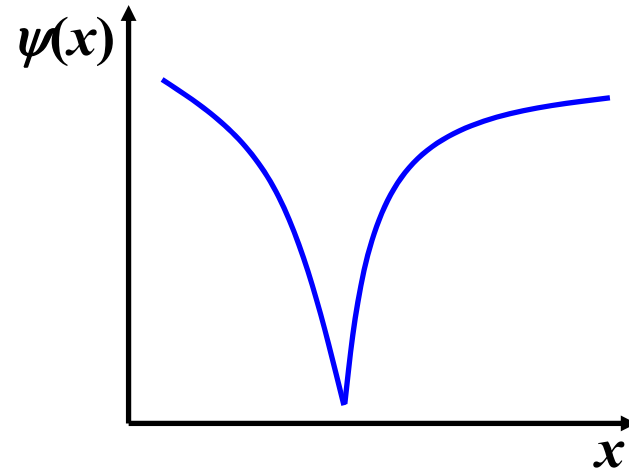
违反单值条件



- **连续性**(continuous)条件—从物理上，粒子在空间各处出现的概率密度呈波动性，是连续变化的，因此波函数 $\psi$ 必须在变数变化的全部区域内是连续的，并且具有连续的一级微商



函数不连续



函数一级微商不连续



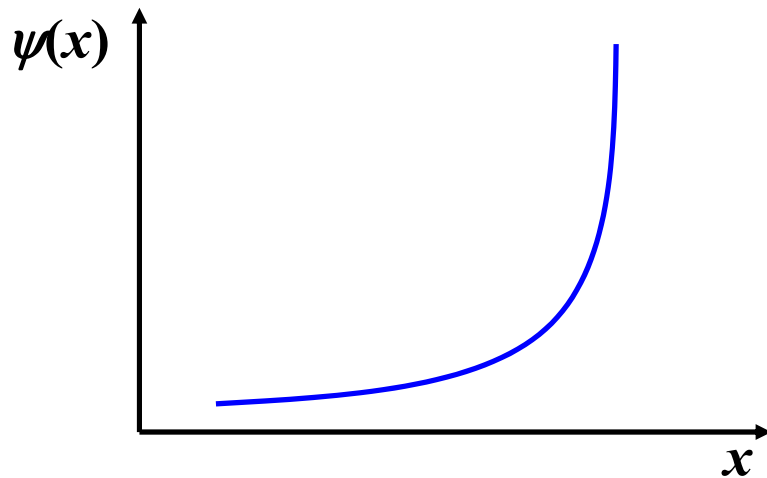
- **平方可积**(quadratically integrable)条件—

在变数变化的全部区域内，波函数的数值必须是有限的

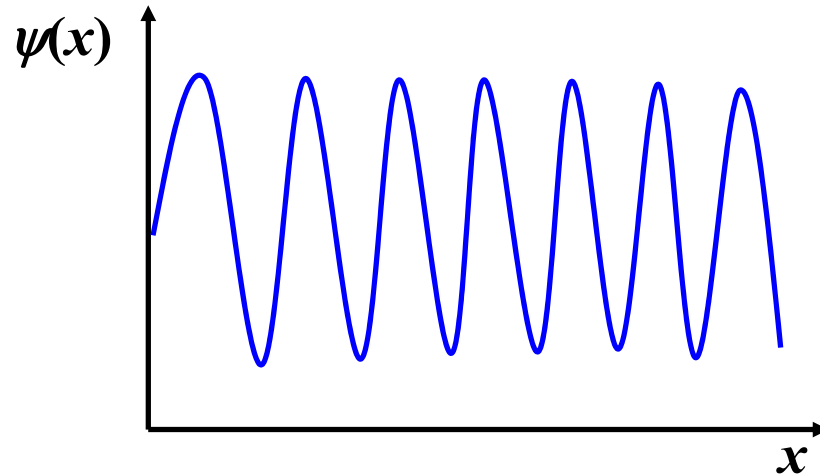
$|\Psi|^2 d\tau$ —粒子出现在 $d\tau$ 中的概率，其值不可能是无限大

在变数变化的全部区域内， $\int |\Psi|^2 d\tau$ 必须是有限的

在全部空间发现粒子的概率为1(该性质称为归一化)



函数值是无限的



$\int |\Psi|^2 d\tau$ 不是有限的



波函数的归一化  $\int \Psi^* \Psi d\tau = \int |\Psi|^2 d\tau = 1$

若  $\int \Psi^* \Psi d\tau = \int |\Psi|^2 d\tau = K$

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

$\int \Psi'^* \Psi' d\tau = \frac{1}{K} \int \Psi^* \Psi d\tau = 1$

$\frac{1}{\sqrt{K}}$  归一化系数  
(normalization factor)

满足单值、连续和平方可积条件的波函数称为合格波函数或品优波函数(well-behaved function)



## 1.3.2 量子力学公设 II (Postulate 2) Schrödinger 方程

1. **公设II**：对于质量为 $m$ 、具有确定能量 $E$ 的粒子，其运动状态(波函数)符合定态Schrödinger方程

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

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \hbar = h/2\pi$$

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

动能  
算符

位能  
算符

Hamilton算符

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

$m$  体系的质量

$\psi(x, y, z)$  体系的波函数

$V$  体系的位能

$\nabla^2$  **Laplace**算符(del squared, nabla squared), 对运动质点坐标变量的二阶偏微商

$E$  体系处  $\psi(x, y, z)$  状态下对应的能量





## 2. 定态Schrödinger方程的物理意义

- 对于一个质量为 $m$ ，在势能为 $V$ 的势场中运动的粒子，有一个与这个粒子运动的稳定态相联系的波函数 $\psi(x, y, z)$ ，这个波函数满足定态Schrödinger方程
- 反过来，这样一个Schrödinger方程有许多解，只有合格解(数学及物理意义的合格)才表示粒子的一个稳定态，与这个解相对应的 $E$ ，就是粒子在该状态下的能量

$m, V$  粒子  $\rightarrow$   $\psi(x, y, z)$  描述  $\xrightarrow{\text{符合}}$   $\hat{H}\psi = E\psi$   $\xrightarrow{\text{解方程}}$  得 $\psi$ 的许多解

合格解的每一个状态对应着一个能量 $E$

**Schrödinger方程不是推出来的!**



### 3. 态随时间变化 (含时) Schrödinger 方程

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

如 Hamilton 算符与时间无关, 则可设  $\Psi(q,t) = \psi(q)f(t)$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q,t) = i\hbar \psi(q) \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(q,t) = f(t)\hat{H}\psi(q)$$

$$\frac{\hat{H}\psi(q)}{\psi(q)} = i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t}$$

$$\parallel$$
$$E$$

$$\parallel$$
$$E$$

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

定态波函数

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q) \quad f(t) = Ce^{-iEt/\hbar}$$



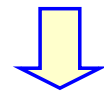
例 从作为量子力学基本假设的Schrödinger方程出发，推导出自由运动的粒子的de Broglie关系式

质量为 $m$ ，能量为 $E$ 一维运动的粒子，Schrödinger方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad \longrightarrow \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E \psi$$

$$\psi = e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}$$

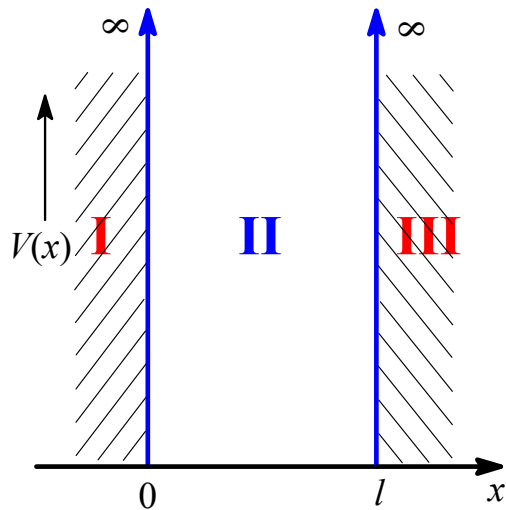


$$E = E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

$$p = k\hbar = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{h}{2\pi} = \frac{h}{\lambda}$$

# § 1.4 势箱中运动的粒子(The Particle in a Box)

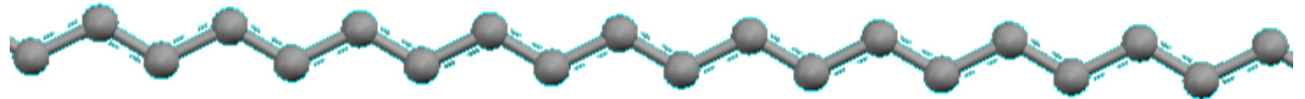
## 1.4.1 一维势箱中运动的粒子(Particle in a One-Dimensional Box)



$$x \leq 0 \quad V(x) = \infty$$

$$0 < x < l \quad V(x) = 0$$

$$x \geq l \quad V(x) = \infty$$





$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad \text{三维}$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad \text{一维}$$

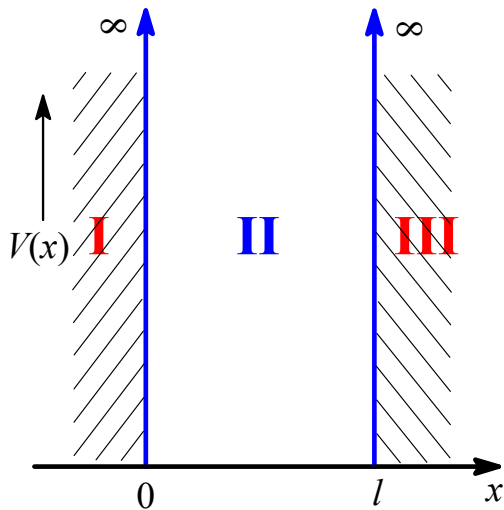
箱外(I,III)

$$V(x) = \infty$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = (\infty - E)\psi(x) = \infty\psi(x)$$

$$\psi(x) = \frac{1}{\infty} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2}$$

$$\psi(x) = 0 \quad (x \leq 0 \text{ 或 } x \geq l)$$



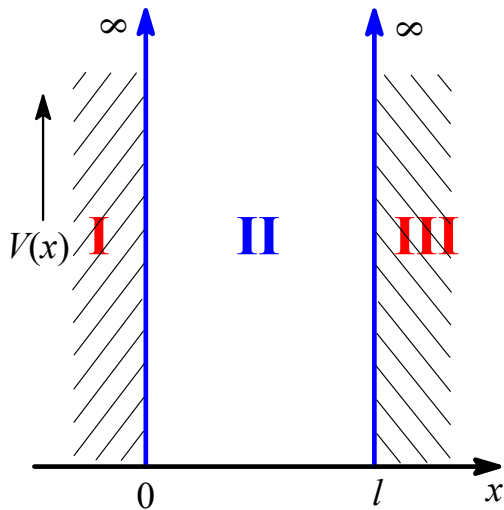
势箱内 
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$$

设 
$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0$$
 常系数二阶齐次  
线性微分方程

通解

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

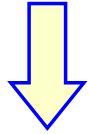


由边界条件求合理解:

$$\psi(0) = 0 \implies A \cos 0 + B \sin 0 = 0 \implies A = 0$$

$$\psi(l) = 0 \implies B \sin kl = 0 \implies \sin kl = 0$$
  **$B \neq 0$**

$$\sin kl = 0$$



$$k = n\pi/l \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$



$n \neq 0$

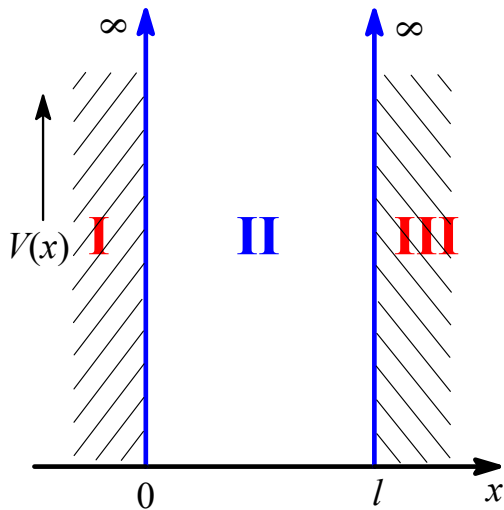
$n = \pm|m|$  表同一状态

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



$$|B| = \sqrt{\frac{2}{l}} \quad \leftarrow \text{归一化}$$

$$\int_0^l |\psi(x)|^2 dx = \int_0^l B^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{l} dx = 1$$



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



$$k^2 = 2mE/\hbar^2 \quad \longrightarrow \quad E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$$

$$k = n\pi/l \quad \downarrow$$

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

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x \quad E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

**量子数 (quantum number) :**

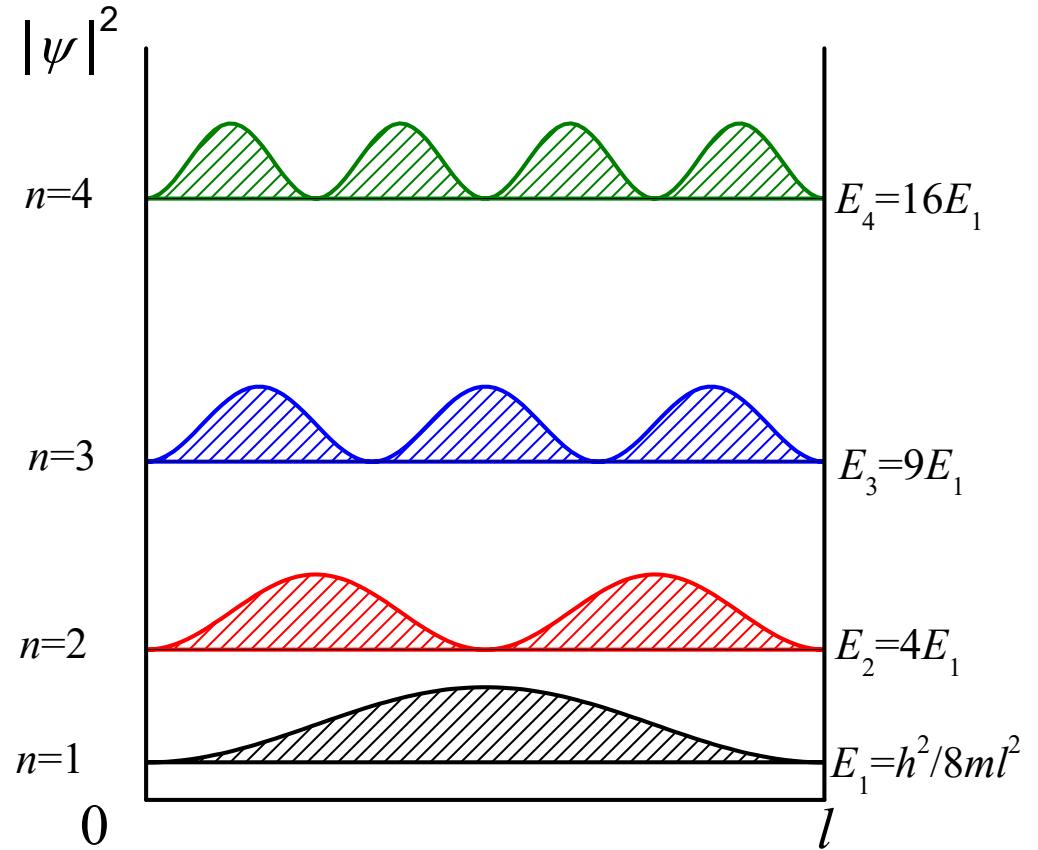
区分一个体系的态的**标记**, 对于一些简单的体系, 由量子数可直接计算出可观测力学量的值





- **波动性**

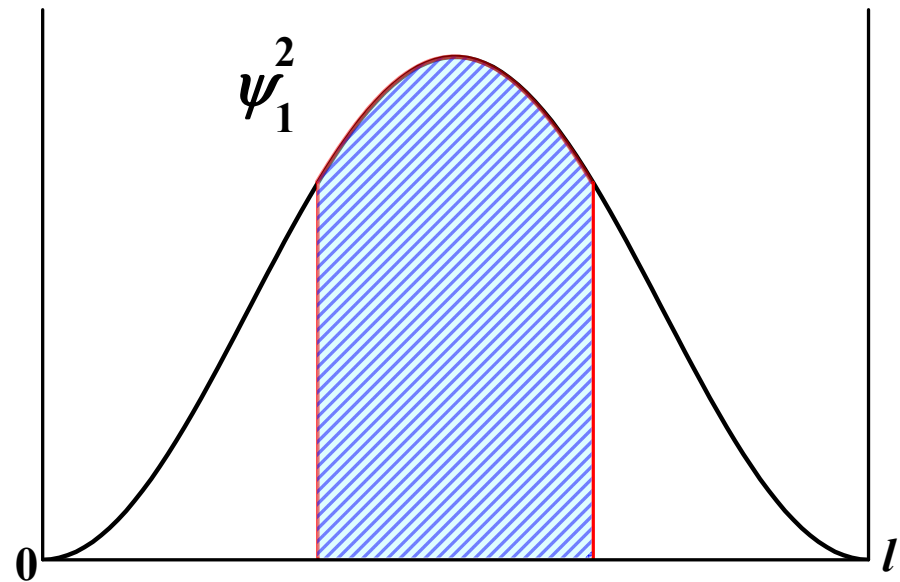
粒子以不同的概率密度出现在箱内各点，且在势箱中各点出现的概率密度分布呈波动性，这是微观粒子**波动性**的表现





例：处于一维势箱基态的粒子，求在势箱中央1/3发现粒子的概率

$$\begin{aligned} P &= \int_{l/3}^{2l/3} \psi_1^* \psi_1 dx \\ &= \frac{1}{l} \int_{l/3}^{2l/3} 2 \sin^2(\pi x/l) dx \\ &= \frac{1}{l} \int_{l/3}^{2l/3} [1 - \cos(2\pi x/l)] dx \\ &= \frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi} \left( \sin \frac{4\pi}{3} - \sin \frac{2\pi}{3} \right) \\ &= 0.609 \end{aligned}$$





- 能量量子化是微观体系的特征

例：取 $l = 1\text{\AA}$ 和 $l = 1\text{cm}$ 时，分别计算势箱中电子的能级间隔

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8ml^2} - \frac{n^2 h^2}{8ml^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8ml^2}$$

$$l = 1\text{\AA} \text{ 时} \quad \Delta E = (2n+1) \times 6.025 \times 10^{-18} \text{ J} = (2n+1) \times 37.6 \text{ eV}$$

对微观体系来说两个相邻能级的间隔时非常大的，且随 $n$ 的增大而增大

$$l = 1\text{cm} \text{ 时} \quad \Delta E = (2n+1) \times 6.025 \times 10^{-34} \text{ J} = (2n+1) \times 3.76 \times 10^{-15} \text{ eV}$$

当 $m$ 和 $l$ 足够小时，两相邻能级具有相当的能量差，体系能量是量子化的；当应用于宏观领域时， $m$ 和 $l$ 大到宏观的数量级，能量就可看成是连续的



- 零点能  $E_1 = h^2/8ml^2$

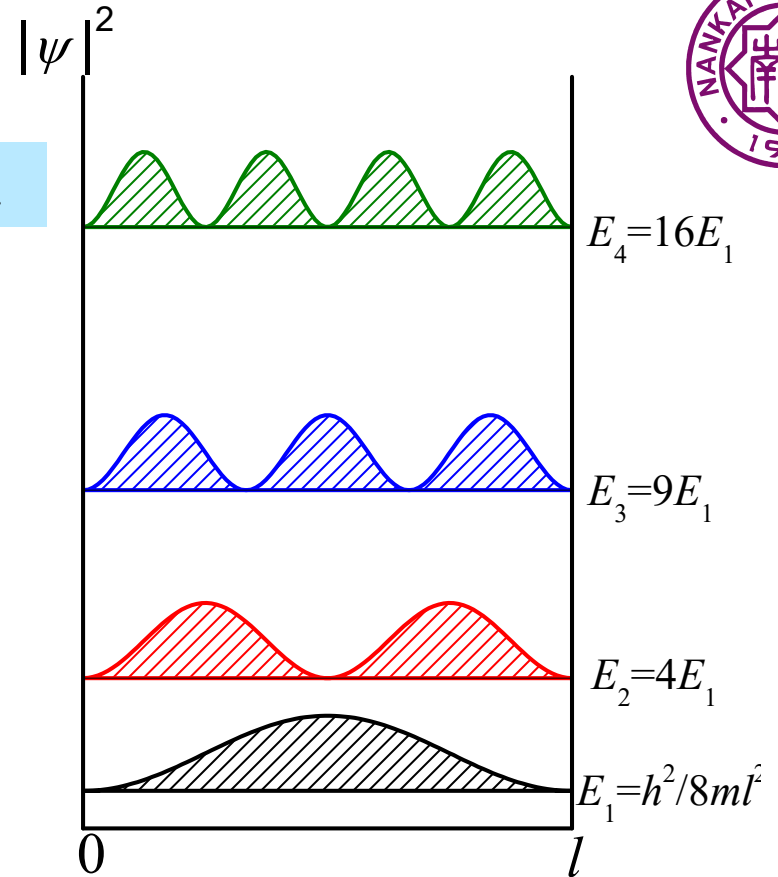
例：由不确定关系，近似估算一维势箱的零点能

$$\Delta x = l$$

$$\Delta p = 2|p|$$

$$\Delta x \cdot \Delta p = 2l |p| = 2l\sqrt{2mE} \geq h$$

$$E \geq \frac{h^2}{8ml^2} \quad \text{直观, 但不严格}$$

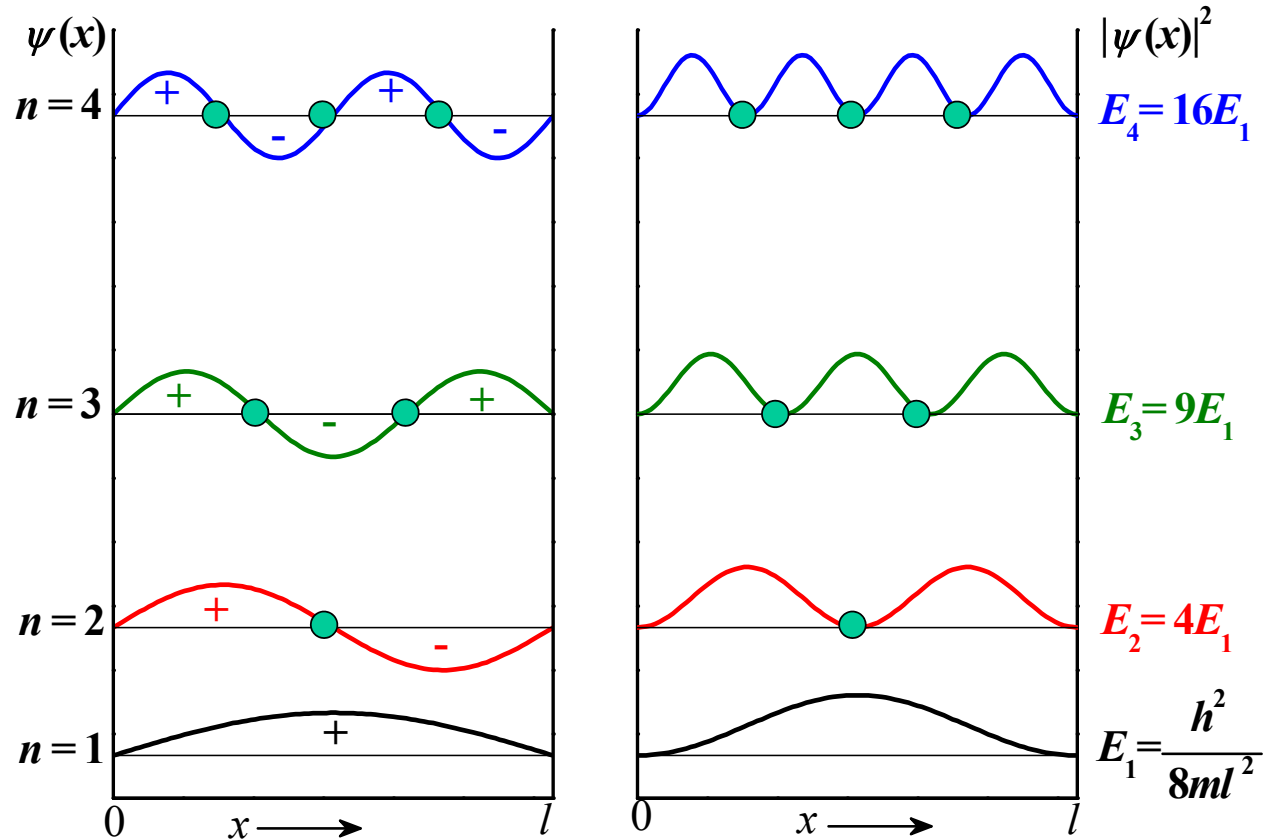


势箱中的粒子不能处于动能为零的静止状态，这是不确定关系的必然结果，只有势箱的箱长和粒子的质量大到宏观量级时，零点能也消失



- 节(node)与能量

除  $x=0$  和  $x=l$  外，所有  $|\psi(x)|^2 = 0$  的各点称为节点

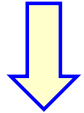


节点数越多  
能量越高

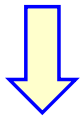


例：从de Broglie关系式，推导一维势箱中粒子的能量

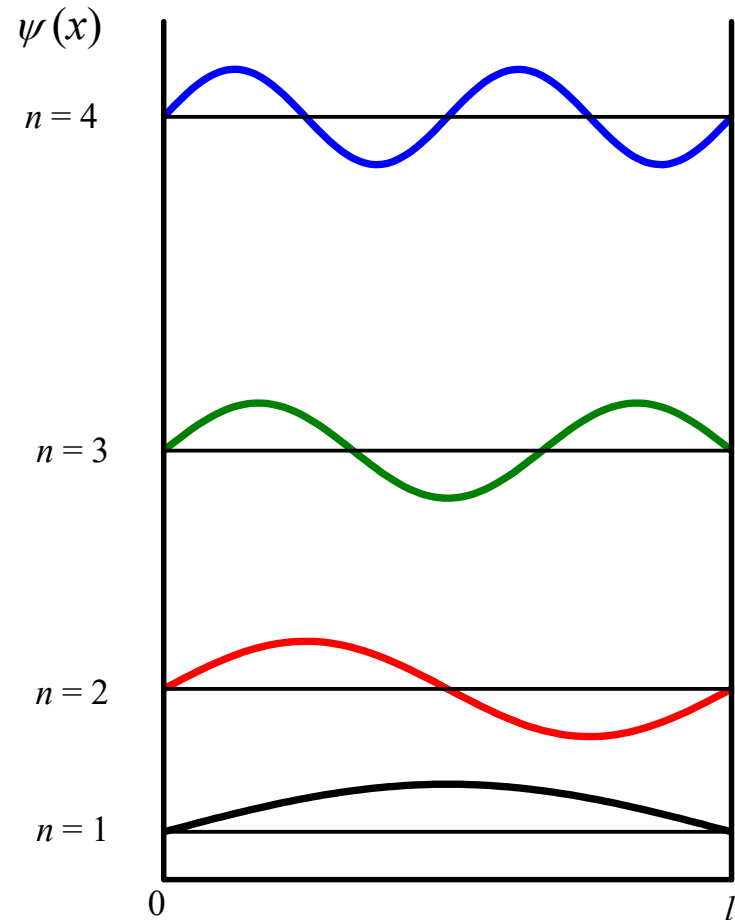
$$l = \frac{n\lambda}{2} \quad \text{驻波条件}$$



$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2l}$$



$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad n = 1, 2, \dots$$



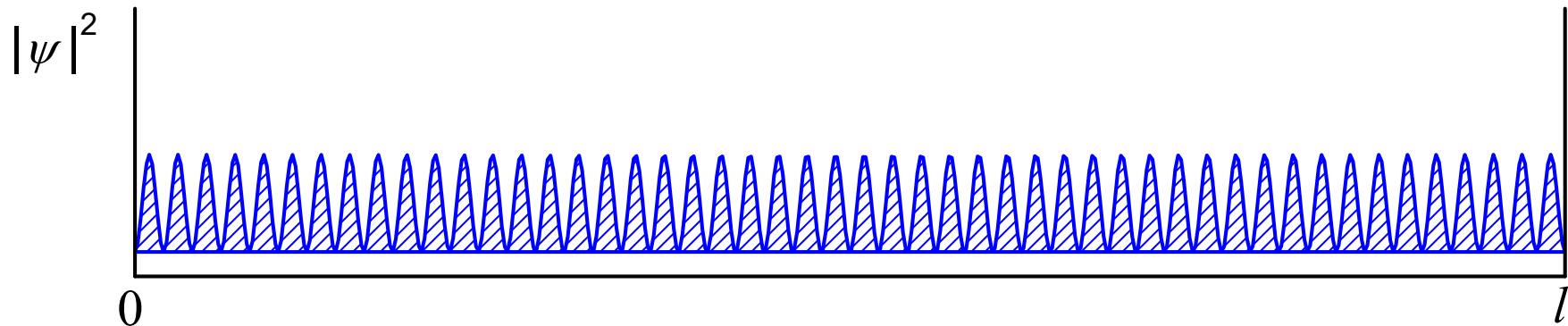


- **量子数**

量子数是区分一个体系的态的**标记**。在一维势箱中，单一量子数 $n$ 决定体系的波函数和能级

当 $n$ 值非常大时，箱中各处出现粒子的概率密度趋向均一化

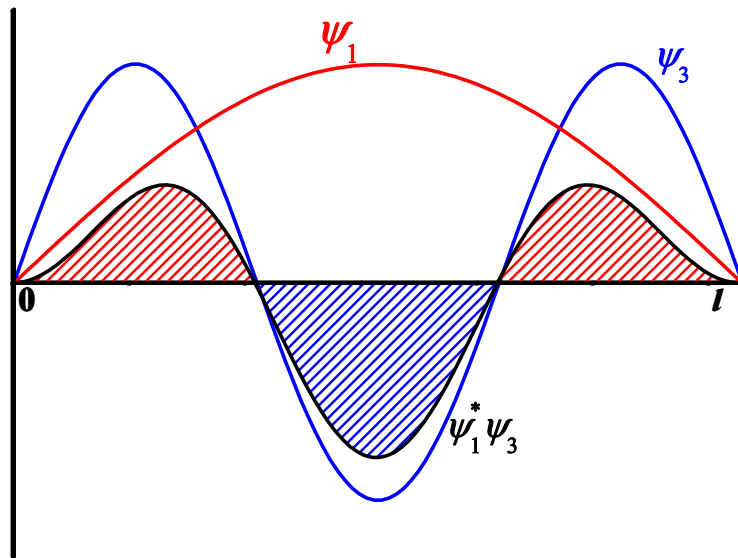
在大量子数的极限情况下，量子力学会过渡到经典力学，这称为**Bohr 对应原理** (correspondence principle)



• 波函数的正交归一性(Orthonormality)

可以证明, 对箱中粒子的两个波函数  $\psi_i$  和  $\psi_j$ ,

存在有:

$$\int_0^l \psi_i^* \psi_j dx = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}$$


一维势箱中的波函数构成正交归一的完全集合

符合该边界条件的任意状态函数  $\phi$

$$\phi = \sum_i c_i \psi_i(x)$$

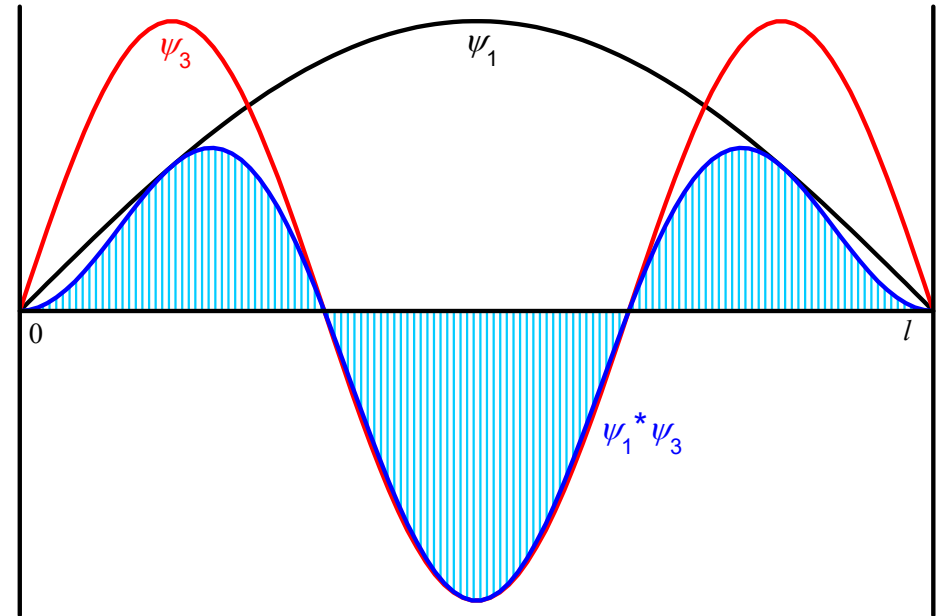
$$c_i = \int \phi \psi_i dx$$





例：验证一维势箱中粒子  $n=1$  与  $n=3$  时的两个波函数相互正交

$$\begin{aligned}\int_0^l \psi_1^* \psi_3 dx &= \int_0^l \left( \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l} \right)^* \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{3\pi x}{l} dx \\ &= \frac{2}{l} \int_0^l \sin \frac{\pi x}{l} \sin \frac{3\pi x}{l} dx \\ &= -\frac{1}{l} \int_0^l \left( \cos \frac{4\pi x}{l} - \cos \frac{2\pi x}{l} \right) dx \\ &= 0\end{aligned}$$





## 量子力学方法处理问题的一般步骤

- 建立所研究体系的模型，写出体系的势函数，建立定态 Schrödinger 方程；
- 求解 Schrödinger 方程得到通解，再进一步根据边界条件等求得满足条件的合理解，求出体系的波函数和相应的能量；
- 对求出的结果进行讨论，解释体系的性质

## 1.4.2 二维势箱中运动的粒子(Particle in a Two-Dimensional Box)

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

变数分离  
法求解



$$\psi(x, y) = X(x)Y(y)$$

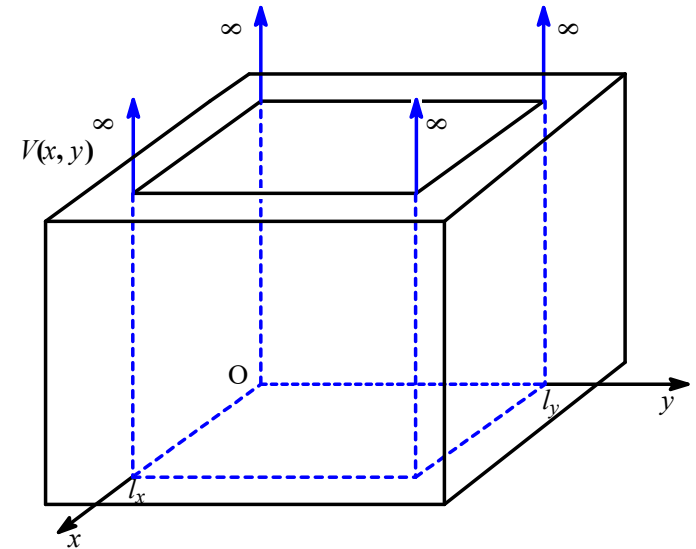
$$\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$



$$\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2}$$

$$\frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} = -\frac{2mE_y}{\hbar^2}$$

$$E = E_x + E_y$$

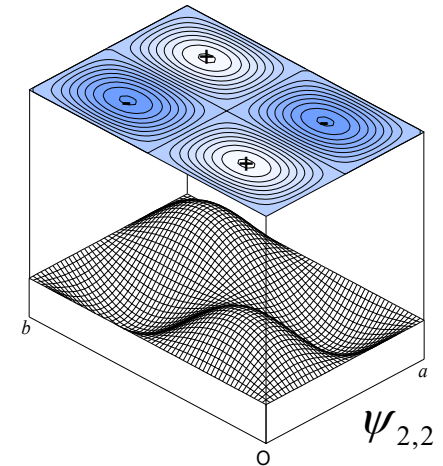
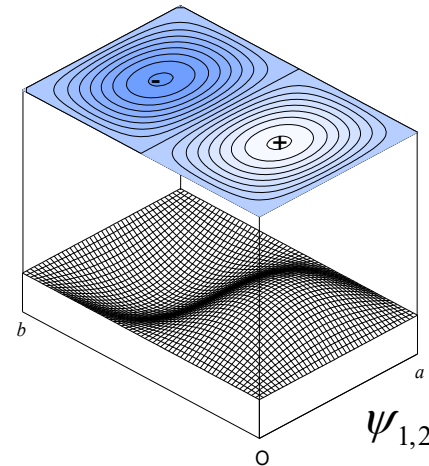
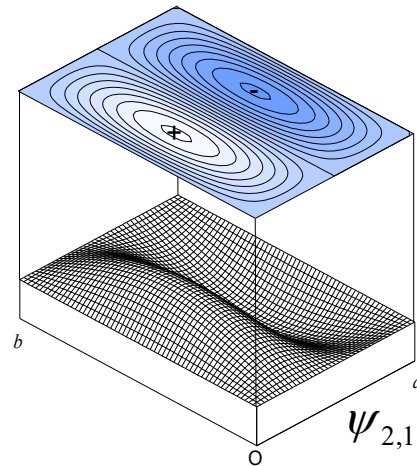
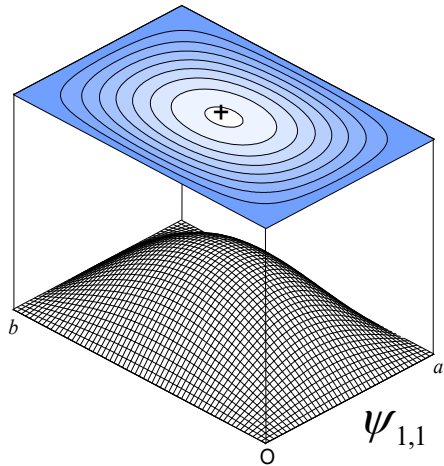




$$\begin{cases} X(x) = \sqrt{2/l_x} \sin(n_x \pi x / l_x) \\ Y(y) = \sqrt{2/l_y} \sin(n_y \pi y / l_y) \end{cases} \quad E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ml_x^2} \quad E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8ml_y^2} \quad \begin{matrix} n_x = 1, 2, 3 \dots \\ n_y = 1, 2, 3 \dots \end{matrix}$$

$$\psi(x, y) = \frac{2}{\sqrt{l_x l_y}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{l_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{l_y}\right)$$

$$E = E_x + E_y = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} \right) \quad n_x = 1, 2, 3 \dots \quad n_y = 1, 2, 3 \dots$$





### 1.4.3 三维势箱中运动的粒子 (Particle in a Three-Dimensional Box)

$$\psi(x, y, z) = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{l_x l_y l_z}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{l_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{l_y}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{l_z}\right)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{n_x^2 h^2}{8ml_x^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8ml_y^2} + \frac{n_z^2 h^2}{8ml_z^2}$$

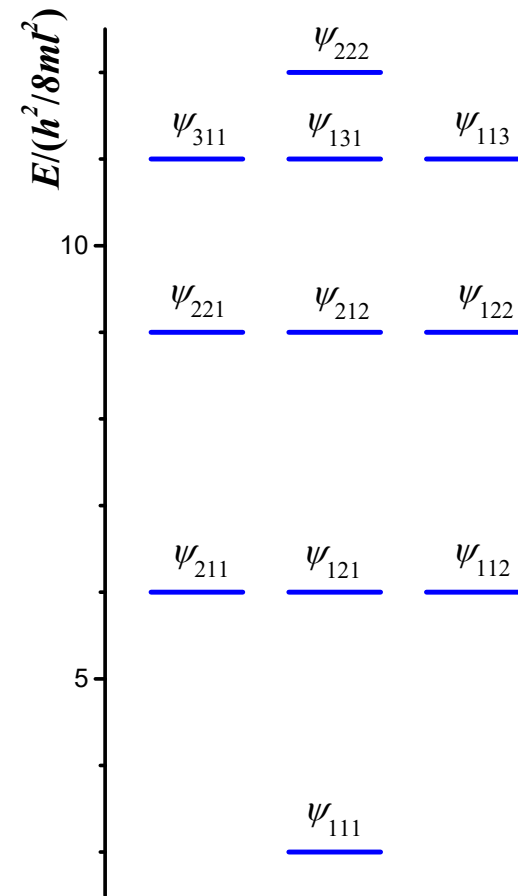
$$n_x = 1, 2, 3 \dots;$$

$$n_y = 1, 2, 3 \dots;$$

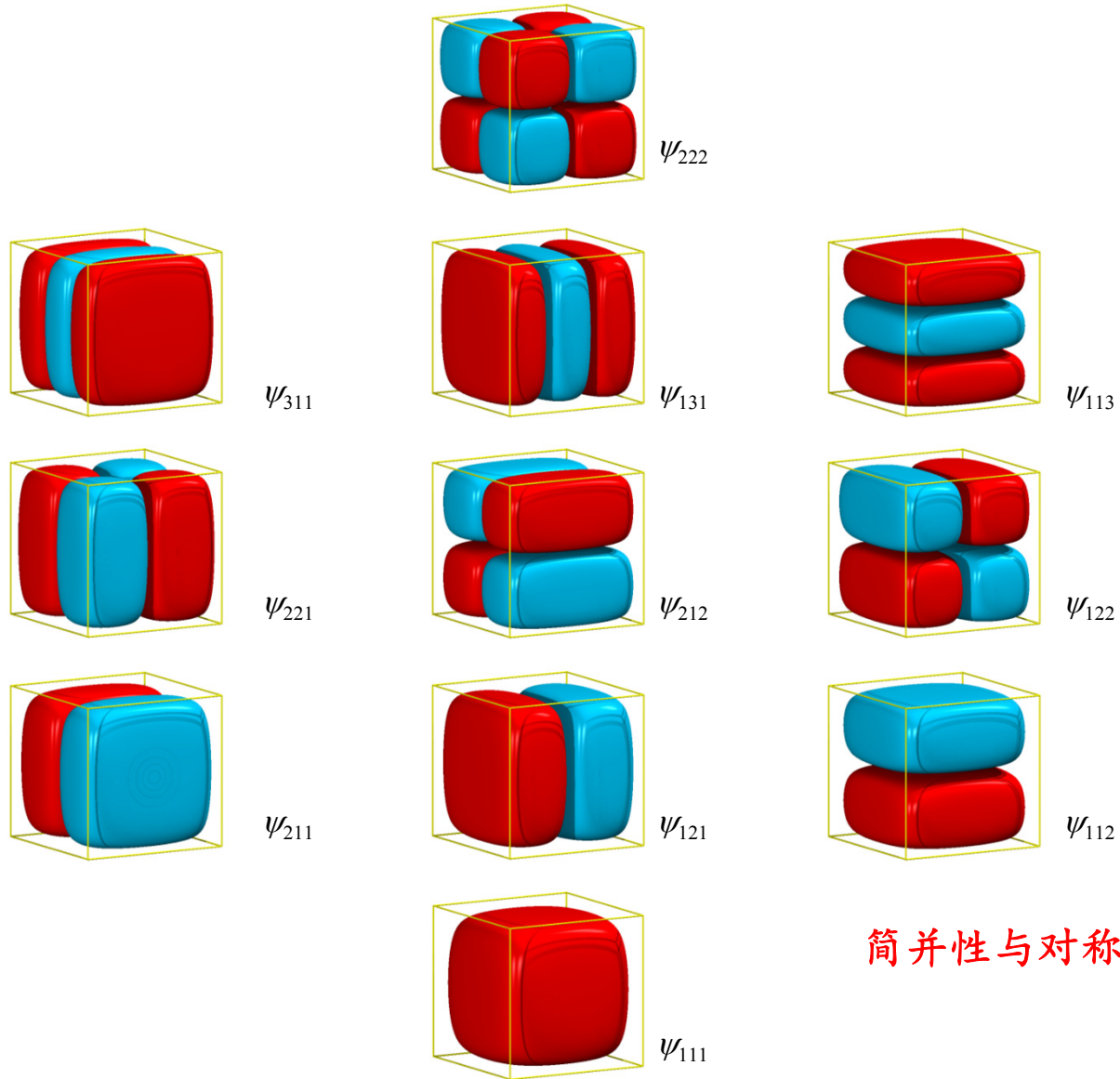
$$n_z = 1, 2, 3 \dots$$

三维方箱  
 $l_x = l_y = l_z = l$

简并  
degeneracy



三维方箱能波函数轮廓图

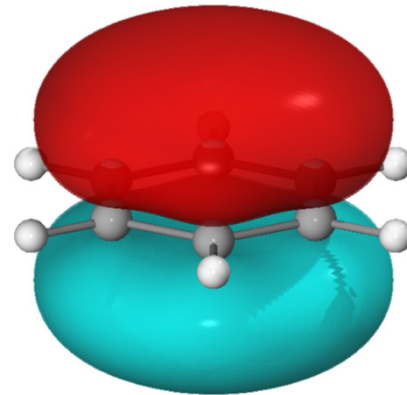
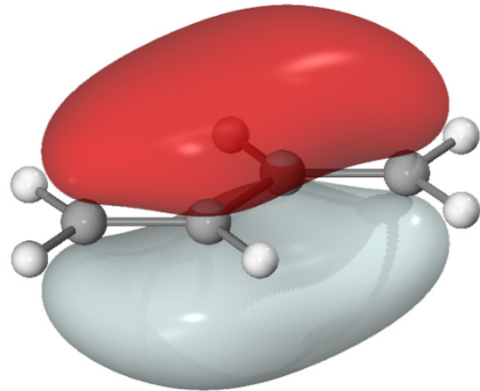


简并性与对称性

## 1.4.4 势箱模型在化学中的应用

### 自由电子分子轨道模型(FEMO—Free electron molecular orbital model)

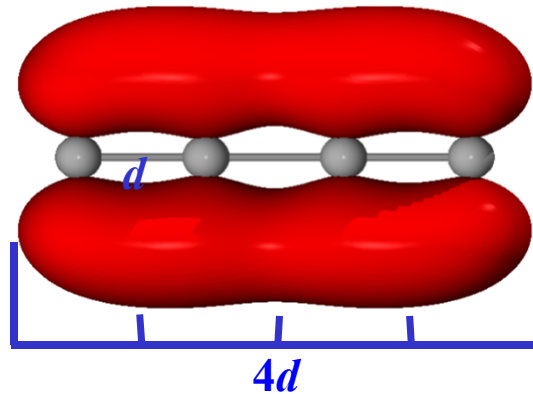
共轭体系中， $\pi$ 电子可假想为是在组成共轭的各原子核和 $\sigma$ 键所形成的势场中运动，该势场可用简单的常数或周期位能函数描述时，其Schrödinger方程即以简单求解，从而得到许多有意义的结果，这就是所谓的自由电子分子轨道理论，或称为自由电子模型。该模型虽然简单、粗糙，在定量意义上很差，但由于这种方法简单，因此在定性和半定量意义上可以系统地解释共轭体系的性质



## 链共轲多烯一维势箱模型

- 设 $d$ 为共轲体系C-C键的平均键长
- 电子活动范围：两端C原子各向外伸出半个C-C键长
- 由 $2k$ 个C原子构成共轲多烯

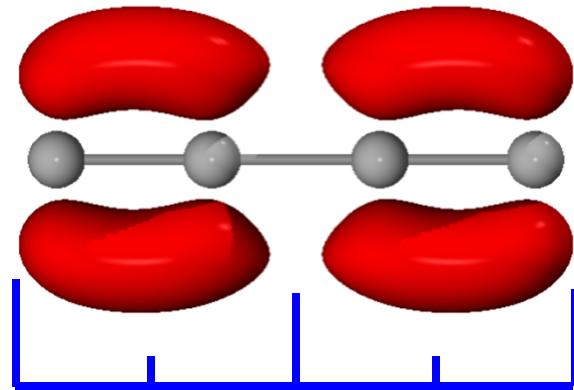
一维势箱长： $l = 2kd$





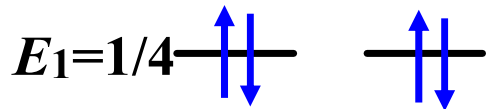
# 1. 共轭多烯 $\pi$ 电子的离域化

例：比较丁二烯定域和离域两种状态的稳定性



$2d$

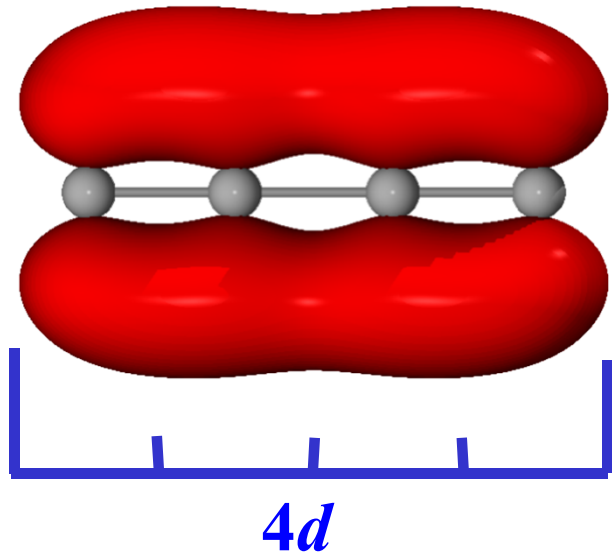
$2d$



定域：两个 $\pi_2^2$ 可近似看成两个箱长为 $2d$ 的势箱

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m(2d)^2} = \frac{n^2}{4} \left( \frac{h^2}{8md^2} \right)$$

$$E = E_1 \times 2 \times 2 = \frac{h^2}{8md^2}$$



$$E = 2E_1 + 2E_2 = \frac{5}{8} \left( \frac{h^2}{8md^2} \right)$$

离域： $\pi_4^4$ 可近似看成箱长为 $4d$ 的势箱

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m(4d)^2} = \frac{n^2}{16} \left( \frac{h^2}{8md^2} \right)$$

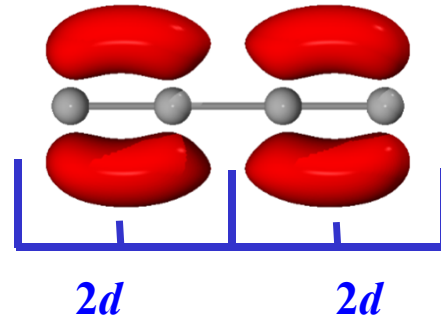
————  $E_3=9/16$

—↑↓—  $E_2=1/4$

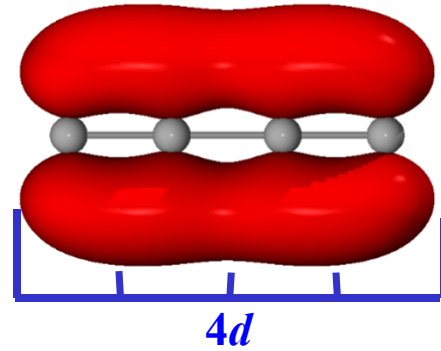
—↑↓—  $E_1=1/16$

$$E_2=1$$

$$E_1=1/4$$



$$E = \frac{h^2}{8md^2}$$



$$E = \frac{5}{8} \times \frac{h^2}{8md^2}$$

$$E_3=9/16$$

$$E_2=1/4$$

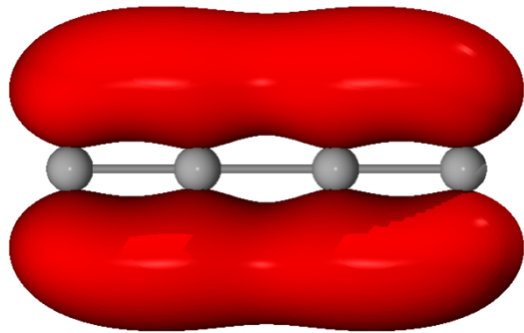
$$E_1=1/16$$

离域形成大π键要比定域的小π键能量低

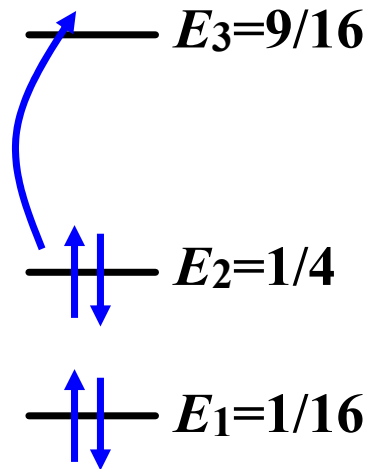
## 2. 直链共轭多烯的电子吸收光谱的波长随链长的增加而增加

**例：**解释直链共轭多烯的电子吸收光谱的波长随链长增加而增加的现象

$n$ (分子)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
吸收波长(nm)	162	217	268	304	334	364	390	410	434	447



丁二烯  $\pi_4^4$



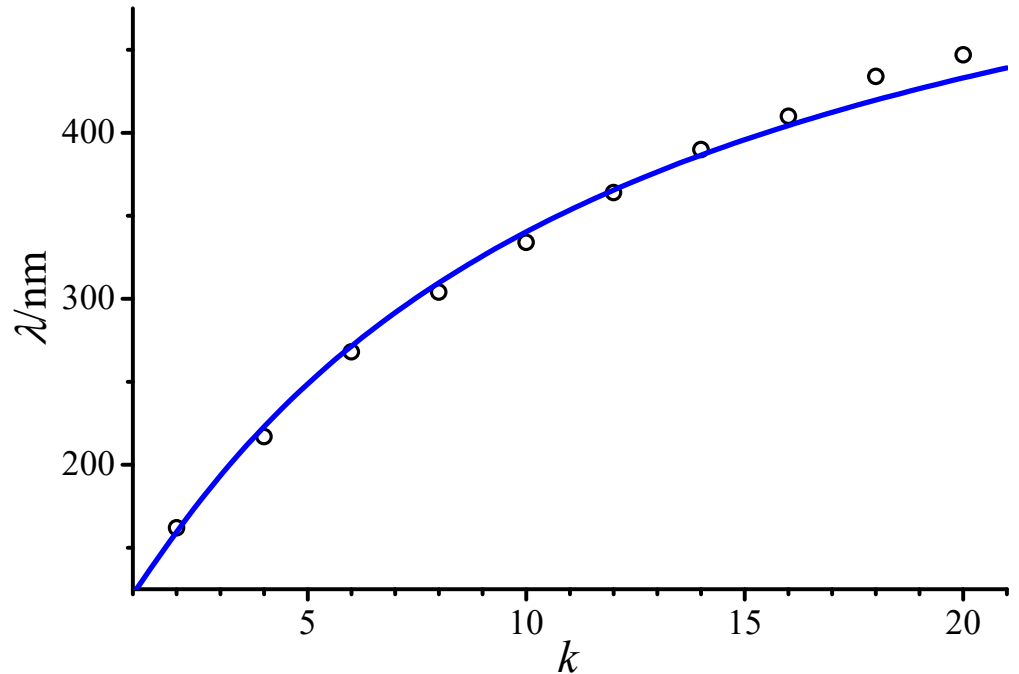
$$\Delta E = E_3 - E_2 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$



- 共轭C原子数为 $2k$ 的直链共轭多烯，箱长为 $2kd$
- 电子数为 $2k$
- **HOMO**为第 $k$ 个 $\pi$ 轨道
- **LUMO**为第 $k+1$ 个 $\pi$ 轨道

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{h^2}{8m(2k)^2 d^2} [(k+1)^2 - k^2]$$
$$= \frac{(2k+1)h^2}{8m(2k)^2 d^2}$$

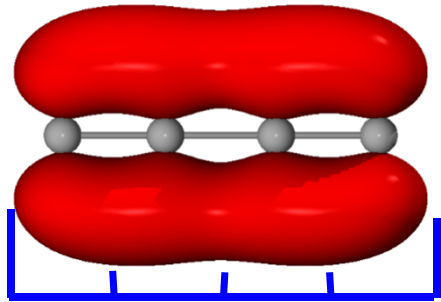
$$\lambda = \frac{4k^2}{2k+1} \left( \frac{8md^2c}{h} \right) \quad k \text{增加, } \lambda \text{增加}$$



考虑键长交替修正后模型

### 3. 共轭体系离域使C-C键键长某种程度的平均化

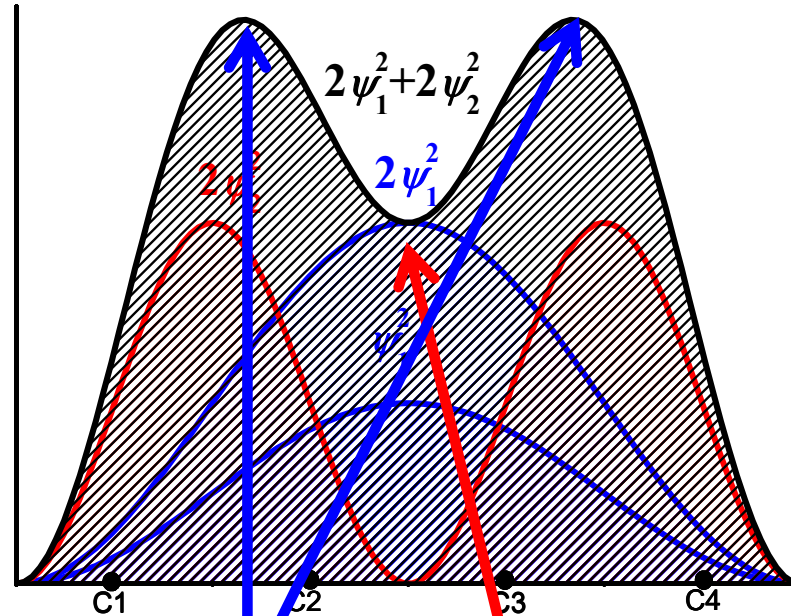
例：从电子密度出发，说明丁二烯C-C键键长出现平均化的原因



—  $E_3=9/16$

—  $E_2=1/4$

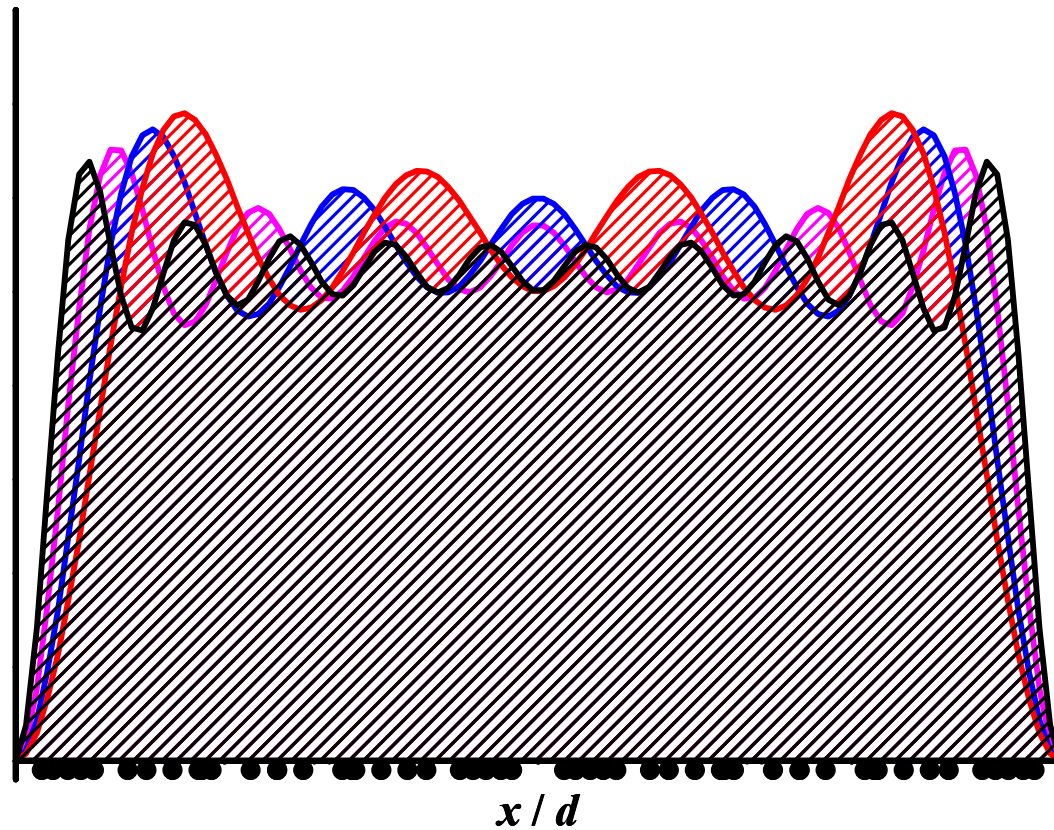
—  $E_1=1/16$



$\pi$ 电子密度减少(部分到C2-C3间)

$\pi$ 电子有一定密度出现

丁二烯电子云密度分布



癸四碳七烯

共轭链越长， $\pi$ 电子数越多，这种平均化趋势就越大



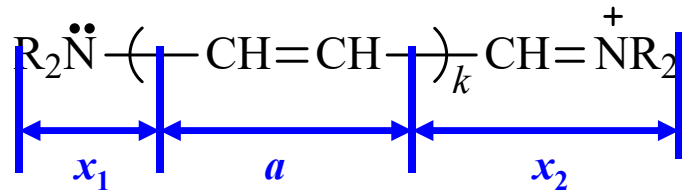
## 4. 染料分子设计

吸收光		互补色
波长 (nm)	颜色	
400~450	紫	黄绿
450~480	蓝	黄
480~490	绿蓝	橙
490~500	蓝绿	红
500~560	绿	红紫
560~580	黄绿	紫
580~600	黄	蓝
600~650	橙	绿蓝
650~750	红	蓝绿





例：实验测得，当 $k$ 分别为1, 2, 3 时花菁染料分子的最大吸收波长分别为309 nm、409 nm 和511 nm，试根据势箱模型预测 $k = 4$  和 $k = 5$  时花菁染料分子的最大吸收波长



$$x_1 + x_2 = b$$

- 箱长  $l = ka + b$
- $\pi$ 电子数:  $2k+4$
- HOMO  $k+2$
- LUMO  $k+3$

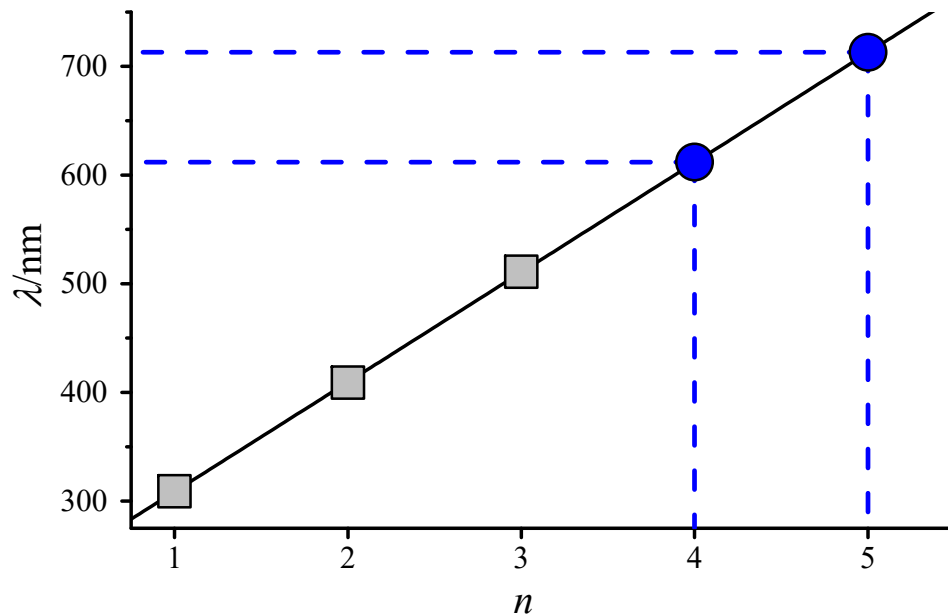
$$\begin{aligned} \frac{hc}{\lambda} = \Delta E &= \frac{h^2}{8m(ka + b)^2} \left[ (k+3)^2 - (k+2)^2 \right] \\ &= \frac{(2k+5)h^2}{8m(ka + b)^2} \end{aligned}$$



$$\lambda = \frac{ch}{\Delta E} = \frac{8cm l^2}{(2k+5)h} = \frac{8cm(ka+b)^2}{(2k+5)h}$$

	实验值			拟合理论模型	预测	
$k$	1	2	3	$a = 247.8\text{pm}$	4	5
$\lambda(\text{nm})$	309	409	511	$b = 561.4\text{pm}$	612	713

实际烯基长度=245pm



以现有实验数据为基础，用一般性理论方法构建数学模型，通过模型对体系的性质进行预测，是科学研究的一种基本方法



# § 1.5 量子力学算符及所对应的力学量

(Physical observable and its corresponding operators)

## 1.5.1 算符的基本知识

1. 算符的定义：一种运算符号，当将其作用到某一函数上时，就会根据某种运算规则，使该函数变成另一函数

$$\hat{A}f = g$$

运算	算符	对 $\sin(x)$ 的作用结果
乘以常数 $C$	$C$	$C\sin(x)$
取其平方根	$\sqrt{\quad}$	$\sqrt{\sin(x)}$
对 $x$ 求导数	$d/dx$	$\cos x$
对 $x$ 求积分	$\int(\quad)dx$	$-\cos(x)+C$
加 $x$	$x+$	$x+\sin(x)$



## 2. 算符运算法则:

### 算符相等:

对任意函数 $f$ , 有  $\hat{A}f = \hat{B}f \Rightarrow \hat{A} = \hat{B}$

### 算符加法:

$$(\hat{A} + \hat{B})f = \hat{A}f + \hat{B}f$$

### 算符乘法:

$$\hat{A}\hat{B}f = \hat{A}(\hat{B}f)$$

$$\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C} \quad \text{结合律}$$

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



例：  $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ ,  $\hat{B} = x$ ,  $\hat{C} = 3$  验证  $\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) \equiv (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$

$$\hat{A}\hat{B}f = \hat{A}(\hat{B}f) = \frac{d}{dx}(xf) = f + x\frac{d}{dx}f = \left(1 + x\frac{d}{dx}\right)f \quad \Rightarrow \quad \hat{A}\hat{B} = 1 + x\frac{d}{dx}$$

$$\hat{B}\hat{C}f = x(3f) = 3xf \quad \Rightarrow \quad \hat{B}\hat{C} = 3x$$

$$\hat{A}(\hat{B}\hat{C})f = \frac{d}{dx}(3xf) = 3f + 3xf'$$

$$(\hat{A}\hat{B})\hat{C}f = \left(1 + x\frac{d}{dx}\right)3f = 3f + 3xf'$$

$$\left. \begin{array}{l} \hat{A}(\hat{B}\hat{C})f = 3f + 3xf' \\ (\hat{A}\hat{B})\hat{C}f = 3f + 3xf' \end{array} \right\} \Rightarrow \hat{A}(\hat{B}\hat{C}) \equiv (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$$



例: 验算  $\hat{A}\hat{B} \stackrel{?}{=} \hat{B}\hat{A}$

$$\hat{A} = x, \quad \hat{B} = d/dx$$

$$\hat{A}\hat{B}f = x \left( \frac{d}{dx} f \right) = x \frac{d}{dx} f$$

$$\hat{B}\hat{A}f = \frac{d}{dx} (xf) = \left( 1 + x \frac{d}{dx} \right) f$$

}  $\Rightarrow \hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$   
一般情况

算符对易 (commute):  $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$

对易子  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$

例:  $\hat{A} = 3, \quad \hat{B} = d/dx$

$$\hat{A}\hat{B}f \equiv \hat{B}\hat{A}f$$



例：动量x分量算符与坐标x是否对？与坐标y是否对易？

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

$$\begin{aligned} [\hat{p}_x, x]f &= \hat{p}_x xf - x\hat{p}_x f = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} xf + ix\hbar \frac{\partial}{\partial x} f \\ &= -i\hbar f - ix\hbar \frac{\partial}{\partial x} f + ix\hbar \frac{\partial}{\partial x} f = -i\hbar f \end{aligned}$$

$$\Rightarrow [\hat{p}_x, x] = -i\hbar$$

动量x分量算符与坐标x**不对易**

$$\begin{aligned} [\hat{p}_x, y]f &= \hat{p}_x yf - y\hat{p}_x f = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} yf + iy\hbar \frac{\partial}{\partial x} f \\ &= -iy\hbar \frac{\partial}{\partial x} f + iy\hbar \frac{\partial}{\partial x} f = 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow [\hat{p}_y, x] = 0$$

动量y分量算符与坐标x**对易**



**线性算符 (linear operator) :**

$$\hat{A}(c_1f + c_2g) = c_1\hat{A}f + c_2\hat{A}g$$

$c_1, c_2$  为常数,  $f$  和  $g$  为任意函数

$$\begin{cases} \hat{A}(f + g) = \hat{A}f + \hat{A}g \\ \hat{A}(cf) = c\hat{A}f \end{cases} \quad \text{等价定义}$$

**厄米算符 (hermitian operator) :** 对任意品优函数  $\psi_1$  和  $\psi_2$ , 有

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

$$\int \psi^* \hat{A}\psi d\tau = \int \psi (\hat{A}\psi)^* d\tau \quad \text{等价定义}$$





例：证明  $\hat{A} = i \frac{d}{dx}$  是厄米算符

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \left( i \frac{d}{dx} \right) \psi_2 dx = i \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* d\psi_2 = i \psi_1^* \psi_2 \Big|_{-\infty}^{\infty} - i \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 d\psi_1^*$$

品优函数性质

$$i \psi_1^* \psi_2 \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \left( i \frac{d}{dx} \right) \psi_2 dx = -i \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \frac{d\psi_1^*}{dx} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \left( i \frac{d}{dx} \psi_1 \right)^* dx$$

可以证同样明  $d/dx$  不是厄米算符



## 1.5.2 量子力学公设III

### 量子力学算符及对应的力学量

**公设III:** 量子力学中，每个可观测的力学量都对应着一个**线性厄米算符**

(i) 如力学量 $F$ 在经典力学中只是**坐标( $q$ )**和**时间( $t$ )**的函数，则其力学量算符与经典力学表示相同。即：

$$\hat{F}(q,t) = F(q,t)$$

如：坐标 $x, y, z$ 的算符为

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

$$\hat{V}(x,y,z) = V(x,y,z)$$



(ii) 如力学量 $G$ 在经典力学中是坐标( $q$ )、动量( $p$ )和时间( $t$ )的函数, 则将力学量 $G$ 经典力学表示式中的坐标和动量分别用坐标算符和动量算符代替后即可得到该力学量的算符

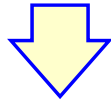
动量算符:

$$\hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \left\{ \begin{array}{l} \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \\ \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{array} \right.$$



例：在经典力学中，质量为  $m$  在势场  $V(x, y, z)$  中运动的粒子的动能  $T$  为

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



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

$$\hat{V}(x, y, z) = V(x, y, z) \quad \downarrow \quad \mathbf{E = T + V}$$

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

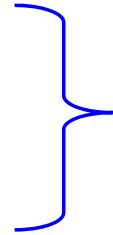
## 例：角动量算符

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \vec{i}(yp_z - zp_y) + \vec{j}(zp_x - xp_z) + \vec{k}(xp_y - yp_x)$$

$$M_x = yp_z - zp_y$$

$$M_y = zp_x - xp_z$$

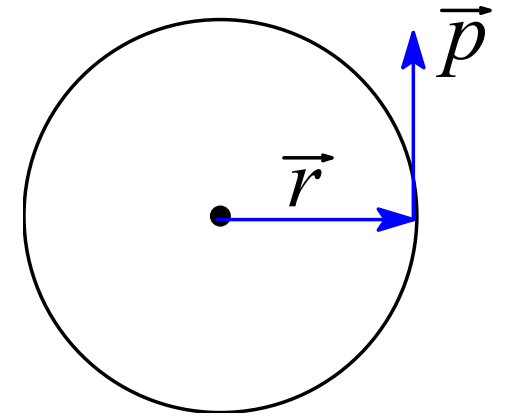
$$M_z = xp_y - yp_x$$



$$\hat{M}_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{M}_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{M}_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$



角动量平方算符  $M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \left[ \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right]$$



### 1.5.3 量子力学公设IV 力学量算符的本征值和本征函数

如算符  $\hat{A}$  作用于函数  $f$  等于一常数  $a$  乘以  $f$ ，则称函数  $f$  是算符  $\hat{A}$  的本征函数， $a$  为本征值， $\hat{A}f = af$  为本征方程

本征方程

$$\hat{A}f = af$$

$f$  — 本征函数  
(eigenfunction)

$a$  — 本征值(常数, eigenvalue)

例:  $\hat{D} = \frac{d}{dx} \quad f = e^{3x}$

$$\hat{D}f = 3e^{3x} = 3f$$

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



**公设IV:** 如果描述微观体系状态的波函数 $\psi$ 是力学量算符 $\hat{A}$ 的本征态( $\hat{A}\psi = a\psi$ ), 那么当对力学量 $A$ 进行测量时, 只能测得**唯一**的数值—本征函数 $\psi$ 所属的**本征值** $a$ , 即该力学量 $A$ 有**确定值** $a$

**例: 一维势箱**  $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}$        $\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$

$$\hat{p}_x^2 \psi_n(x) = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \left( \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \right)$$

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

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

动量平方具有**确定值**  $\frac{n^2 \hbar^2}{4l^2}$



\*厄米算符的本征值一定为实数

例：证明厄米算符的本征值一定为实数

$$\hat{A}\psi = a\psi \implies (\hat{A}\psi)^* = a^* \psi^*$$

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

厄米算符定义

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

$$a = a^*$$

力学量算符为什么必须是线性厄米算符？





\*厄米算符本征函数的正交性:

例: 证明厄米算符属于不同本征值的两个本征函数一定相互正交

$$\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i \quad \hat{A}\psi_j = a_j\psi_j$$

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

厄米算符定义

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

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



\*如厄米算符的某个本征值是 $n$ 重简并的，其本征函数不一定相互正交，通过线性组合可将这 $n$ 个函数重新组合成 $n$ 个相互正交的本征函数

例：设函数 $\psi_1$ 和 $\psi_2$ 是力学量算符 $\hat{A}$ 的简并本征函数(本征值 $a$ )，线性独立并归一化，但不相互正交

1. 证明:函数 $\phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  仍是 $\hat{A}$ 的本征函数
2. 构造两个彼此正交的线性组合 $\phi_1$ 和 $\phi_2$

$$\hat{A}\phi = \hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2 = a(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = a\phi \quad \phi \text{ 是 } \hat{A} \text{ 的本征函数}$$

$$\text{令 } \phi_1 = \psi_1, \quad \phi_2 = c\psi_1 + \psi_2$$

$$\int \phi_1^* \phi_2 d\tau = \int \psi_1^* (c\psi_1 + \psi_2) d\tau = c \int \psi_1^* \psi_1 d\tau + \int \psi_1^* \psi_2 d\tau = c + \int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0$$

$$c = -\int \psi_1^* \psi_2 d\tau \quad \begin{aligned} \phi_1 &= \psi_1 \\ \phi_2 &= \left(-\int \psi_1^* \psi_2 d\tau\right)\psi_1 + \psi_2 \end{aligned}$$

**Schmidt正交化**



\*厄米算符本征函数的完备性:

对应于可观测量学量的厄米算符本征函数构成一个正交归一的**完备集 (complete set)**

$\{\Psi_n(x)\}$ 是某个厄米算符的正交归一本征函数集, 波函数 $f(x)$ 可以对变数 $x$ 的全部区域 $(a, b)$ 展开为下列级数:

$$f(x) = \sum_i c_i \Psi_i(x)$$

组合系数 $c_k$

$$\int_a^b \Psi_k^*(x) f(x) dx = \sum_i c_i \int_a^b \Psi_k^*(x) \Psi_i(x) dx = \sum_i c_i \delta_{ki} = c_k$$



## 1.5.4 态叠加原理与力学量的平均值 (The Principle of Superposition States and Average Values)

- **态叠加原理** 若  $\psi_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) 描述某一微观体系  $n$  个可能存在的状态, 则它们线性叠加所得出的波函数也是该体系可能存在的状态

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n = \sum_{i=1}^n c_i\psi_i$$

- **力学量的平均值** 如果  $\psi$  是体系可能存在的状态, 则任何可观测的物理量  $A$  的平均值(期望值)为

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

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \quad (\psi \text{ 归一化时})$$



- 如  $\psi$  是力学量算符  $\hat{A}$  的本征函数

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

平均值=本征值

- 如  $\psi$  可写成相互正交的本征函数的线性组合的形式

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i \quad \hat{A} \psi_i = a_i \psi_i$$

$$\langle A \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int (\sum_{i=1}^n c_i \psi_i)^* \hat{A} (\sum_{j=1}^n c_j \psi_j) d\tau}{\int (\sum_{i=1}^n c_i \psi_i)^* (\sum_{j=1}^n c_j \psi_j) d\tau} = \frac{\sum_{i=1}^n |c_i|^2 a_i}{\sum_{i=1}^n |c_i|^2}$$



例：设  $\phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  是一维势箱中可能存在的状态，( $\phi$ 未归一化， $c_1, c_2$ 为实数， $\psi_1, \psi_2$ 是一维势箱的两个不同的已归一化的本征函数，且  $\hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1$ ； $\hat{H}\psi_2 = E_2\psi_2$ ，求在  $\phi$  状态下，能量有无确定值，若无，其平均值是多少？

$$\hat{H}\phi = \hat{H}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{H}\psi_1 + c_2\hat{H}\psi_2 = E_1c_1\psi_1 + E_2c_2\psi_2$$

$E_1 \neq E_2$   $\phi$  不是  $\hat{H}$  的本征态，能量无确定值，测量值可能为  $E_1$ ，也可能为  $E_2$

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{\int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^* \hat{H}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) d\tau}{\int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^* (c_1\psi_1 + c_2\psi_2) d\tau} \\ &= \frac{\int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)(c_1E_1\psi_1 + c_2E_2\psi_2) d\tau}{\int (c_1^2\psi_1^2 + 2c_1c_2\psi_2\psi_1 + c_2^2\psi_2^2) d\tau}\end{aligned}$$



$$\langle E \rangle = \frac{c_1^2 E_1 \int \psi_1^2 d\tau + c_2^2 E_2 \int \psi_2^2 d\tau + c_1 c_2 E_1 \int \psi_1 \psi_2 d\tau + c_1 c_2 E_2 \int \psi_1 \psi_2 d\tau}{c_1^2 \int \psi_1^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \psi_1 \psi_2 d\tau + c_2^2 \int \psi_2^2 d\tau}$$
$$= \frac{c_1^2 E_1 + c_2^2 E_2}{c_1^2 + c_2^2}$$

$$\langle E \rangle = \left( \frac{c_1^2}{c_1^2 + c_2^2} \right) E_1 + \left( \frac{c_2^2}{c_1^2 + c_2^2} \right) E_2$$

$c_1^2/(c_1^2 + c_2^2)$  表测量时,  $E_1 (\psi_1)$  出现的概率

$c_2^2/(c_1^2 + c_2^2)$  表测量时,  $E_2 (\psi_2)$  出现的概率



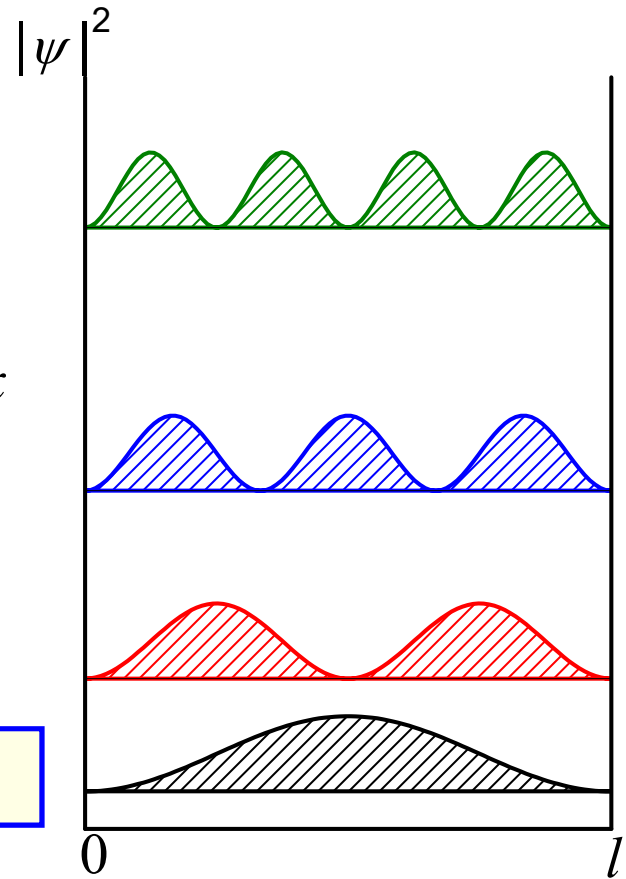
例：对一维势箱中的粒子，求粒子坐标的平均值

$$\text{一维势箱中粒子的波函数: } \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}$$

$$\hat{x}\psi_n = x\psi_n \neq c\psi_n \quad \text{坐标无确定值}$$

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_0^l \psi_n^* \hat{x} \psi_n dx = \frac{2}{l} \int_0^l x \left( \sin \frac{n\pi x}{l} \right)^2 dx = \frac{1}{l} \int_0^l x \left( 1 - \cos \frac{2n\pi x}{l} \right) dx \\ &= \frac{1}{2l} x^2 \Big|_0^l - \frac{1}{2n\pi} \int_0^l x d \left( \sin \frac{2n\pi x}{l} \right) = \frac{l}{2} \end{aligned}$$

平均值，并不是一定可观测到的数值

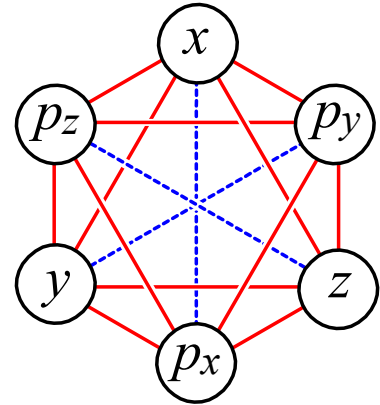




## 1.5.5 不同力学量同时具有确定值的条件

如两个算符**对易**，则在其**共同本征函数**所描写的态中，两个算符所代表的力学量**同时具有确定值**

- 体系坐标的三个分量之间是相互对易
- 动量的三个分量也是相互对易的
- 坐标的一个分量和动量的另两个分量是对易的
- **坐标和动量的同一个分量不对易**



$$\begin{aligned}
 x\hat{p}_x\psi &= x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi = -i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x} \\
 \hat{p}_x x\psi &= \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)(x\psi) = -i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x} - i\hbar\psi
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} x\hat{p}_x\psi \\ \hat{p}_x x\psi \end{aligned}} \right\} (x\hat{p}_x - \hat{p}_x x)\psi = i\hbar\psi$$

$$[x, \hat{p}_x] = x\hat{p}_x - \hat{p}_x x = i\hbar$$



$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \int \phi^* [\hat{A}, \hat{B}] \phi d\tau \right|$$

Heisenberg 不确定关系

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

$$\Delta B = \sqrt{\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2}$$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \left| \int \phi^* [x, \hat{p}_x] \phi d\tau \right|$$

$$= \frac{1}{2} \left| i\hbar \int \phi^* \phi d\tau \right|$$

$$= \frac{\hbar}{2}$$



例：用一维势箱 $\Delta x \Delta p_x$ 验证Heisenberg不确定关系式

$$[x, \hat{p}_x] = x\hat{p}_x - \hat{p}_x x = i\hbar \quad \frac{1}{2} \left| \int \psi_n^* [x, \hat{p}_x] \psi_n d\tau \right| = \frac{1}{2} \left| i\hbar \int \psi_n^* \psi_n d\tau \right| = \frac{\hbar}{2}$$

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

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^l \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) x^2 \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx = \frac{2}{l} \int_0^l x^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx = l^2 \left( \frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi^2 n^2} \right)$$

$$\langle p_x \rangle = \int_0^l \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \left[ -i\hbar \frac{d}{dx} \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \right] dx = 0$$

$$\langle p_x^2 \rangle = \frac{n^2 \hbar^2}{4l^2} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{l^2} \quad \Delta x = \left( \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \right)^{1/2} = l \sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2 n^2}}$$

$$\Delta p_x = \left( \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2 \right)^{1/2} = \frac{n\pi\hbar}{l}$$

$$\Delta x \Delta p_x = \hbar \sqrt{\frac{\pi^2 n^2}{12} - \frac{1}{2}} > \frac{\hbar}{2}$$



# \* § 1.6 一些简单体系的量子力学

## 1.6.1 一维自由运动的粒子

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0 \quad \xrightarrow{k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}} \quad \text{特征方程 } r^2 + k^2 = 0$$

$$\psi(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx} \quad \xleftarrow{\hspace{10em}} \quad r = \pm ik$$

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

若  $E < 0$ , 则  $ik = i \cdot i \sqrt{2m|E|} / \hbar = -\sqrt{2m|E|} / \hbar < 0$

$$\begin{aligned} x \rightarrow +\infty \text{ 时, } e^{-ikx} &\rightarrow +\infty \\ x \rightarrow -\infty \text{ 时, } e^{ikx} &\rightarrow +\infty \end{aligned} \quad \xrightarrow{\hspace{2em}} \quad E \geq 0$$

自由粒子的能谱是连续的

$\psi(x)$  不能归一化



$$\psi_1(x) = c_1 e^{ikx} \quad \psi_2(x) = c_2 e^{-ikx}$$

$$\hat{p}_x \psi_1 = -i\hbar \frac{d\psi_1}{dx} = \sqrt{2mE} c_1 e^{ikx} = |p_x| \psi_1 \quad \hat{p}_x \psi_2 = -|p_x| \psi_2$$

$\psi_1, \psi_2$  是  $\hat{H}$  和  $\hat{p}_x$  的本征函数

$$\Psi_1 = \psi_1 e^{-iE_x t/\hbar} = c_1 \exp\left[\frac{i}{\hbar}(|p_x|x - E_x t)\right] \quad \Psi_2 = c_2 \exp\left[\frac{-i}{\hbar}(|p_x|x + E_x t)\right]$$

$\Psi_1$  表示沿  $+x$  方向运动, 具有确定动量  $+|p_x|$  的平面波

$\Psi_2$  表示沿  $-x$  方向运动, 具有确定动量  $-|p_x|$  的平面波

$\Psi_1$  发现粒子在  $x$  与  $x+dx$  间的概率

$$dW = \Psi_1^* \Psi_1 dx = \psi_1^* \psi_1 dx = c_1^* c_1 dx \quad \text{概率密度} = c_1^* c_1 = \text{常数}$$

粒子  $x$  轴上任何点出现的概率密度都相等, 即  $p_x$  完全确定时,  $x$  位置完全不确定

$\psi(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}$  不是  $\hat{p}_x$  的本征函数



## 1.6.2 线性谐振子(The One-dimensional Harmonic Oscillator)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \left( \frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{mkx^2}{\hbar^2} \right) \psi = 0$$

$$\text{令 } \alpha = 2mE/\hbar^2 \quad \beta = \sqrt{mk}/\hbar$$

$$\frac{d^2 \psi}{dz^2} + \left( \frac{\alpha}{\beta} - z^2 \right) \psi = 0 \quad \leftarrow \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} + (\alpha - \beta^2 x^2) \psi = 0$$

$z = \sqrt{\beta} x$

$z \rightarrow \infty \quad z^2 \gg \alpha/\beta$  该区间  $\psi$  近似满足  $d^2 \psi/dz^2 = z^2 \psi$

该方程的近似解为  $\psi = e^{\pm z^2/2}$

$$\frac{d^2}{dz^2} e^{\pm z^2/2} = e^{\pm z^2/2} (z^2 + 1) \cong z^2 e^{\pm z^2/2}$$

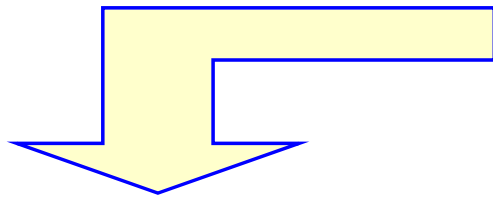


由于  $z \rightarrow \infty$  时,  $e^{z^2/2} \rightarrow \infty$

猜想  $\frac{d^2\psi}{dz^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - z^2\right)\psi = 0$  的解为  $\psi(z) = e^{-z^2/2}U(z)$



$$\frac{dU^2}{dz^2} - 2z \frac{dU}{dz} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right)U = 0 \quad \text{用幂级数法求解}$$



$$U = \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k$$

$$\frac{dU}{dz} = \sum_{k=0}^{\infty} a_k k z^{k-1}$$

$$\frac{d^2U}{dz^2} = \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+2} (k+1)(k+2) z^k$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_{k+2} (k+1)(k+2) z^k - \sum_{k=0}^{\infty} 2a_k k z^k + \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right) a_k z^k = 0$$



对任意 $z$ , 该式恒等,  $z^k$ 的系数必须为0

$$\text{必有: } a_{k+2}(k+1)(k+2) + (\alpha/\beta - 1 - 2k) a_k = 0$$

$$a_{k+2} = \frac{2k+1-\alpha/\beta}{(k+1)(k+2)} a_k \quad k = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

若 $\alpha/\beta$ 不是整数, 则 $k$ 可递推到 $\infty$ ,  $U$ 为无穷级数, 不能满足 $\psi$ 为有限值的要求  
为避免 $U$ 为无穷级数, 令 $\alpha/\beta = 2n+1$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ )

$a_{n+2} = a_{n+4} = \dots = 0$   $U$ 为多项式而不是无穷级数

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} E = 2n+1$$

$$E = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} (2n+1) = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$





$$\frac{dU^2}{dz^2} - 2z \frac{dU}{dz} + 2nU = 0$$

## Hermite微分方程

$$U(z) = H_n(z) = \sum_{k=0}^n a_k z^k \quad a_{k+2} = \frac{-2(n-k)}{(k+1)(k+2)} a_k$$

$$\psi_n(x) = N_n e^{-z^2/2} H_n(z) \quad z = \sqrt{\beta} x$$

$$\psi_n(x) = \left( \frac{1}{2^n n!} \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} H_n(\beta^{\frac{1}{2}} x) e^{-\frac{1}{2}\beta x^2}$$

$$zH_n = \frac{1}{2}H_{n+1} + nH_{n-1}$$

$$H_0(z) = 1$$

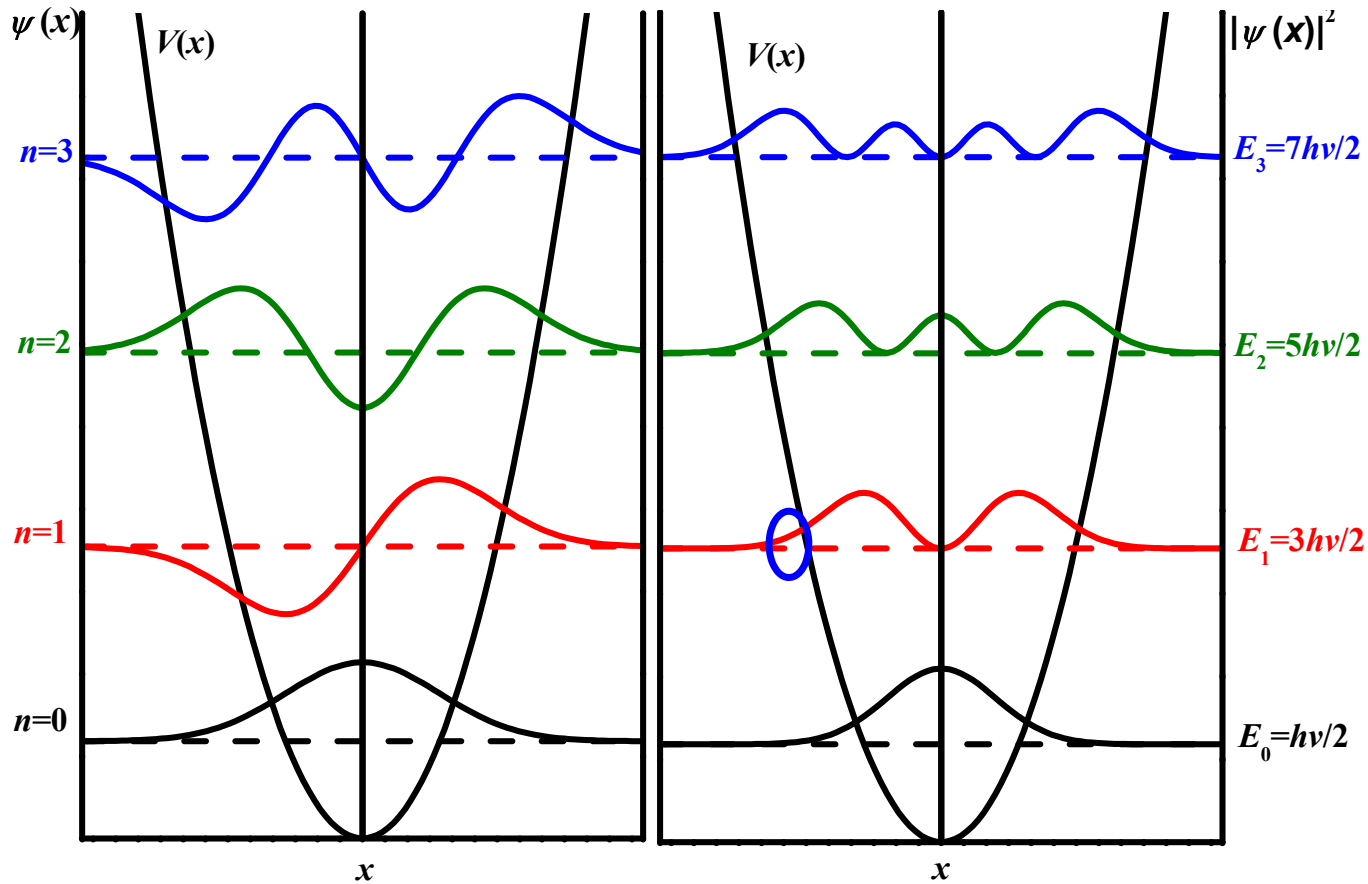
$$H_1(z) = 2z$$

$$H_2(z) = 4z^2 - 2$$

$$H_3(z) = 8z^3 - 12z$$

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

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



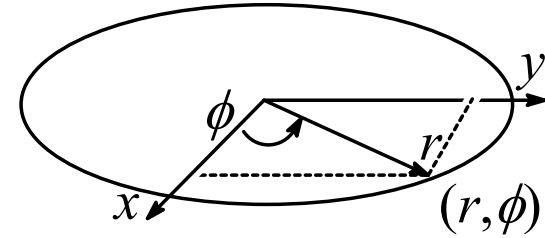
- 能级差为常数
- 波函数对称性
- 零点能
- 隧道效应

### 1.6.3 圆环上运动的粒子 (Particle on a ring)

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

$$\downarrow \begin{aligned} x &= r \cos \phi \\ y &= r \sin \phi \end{aligned}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\phi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2}$$



求解过程习题中练习

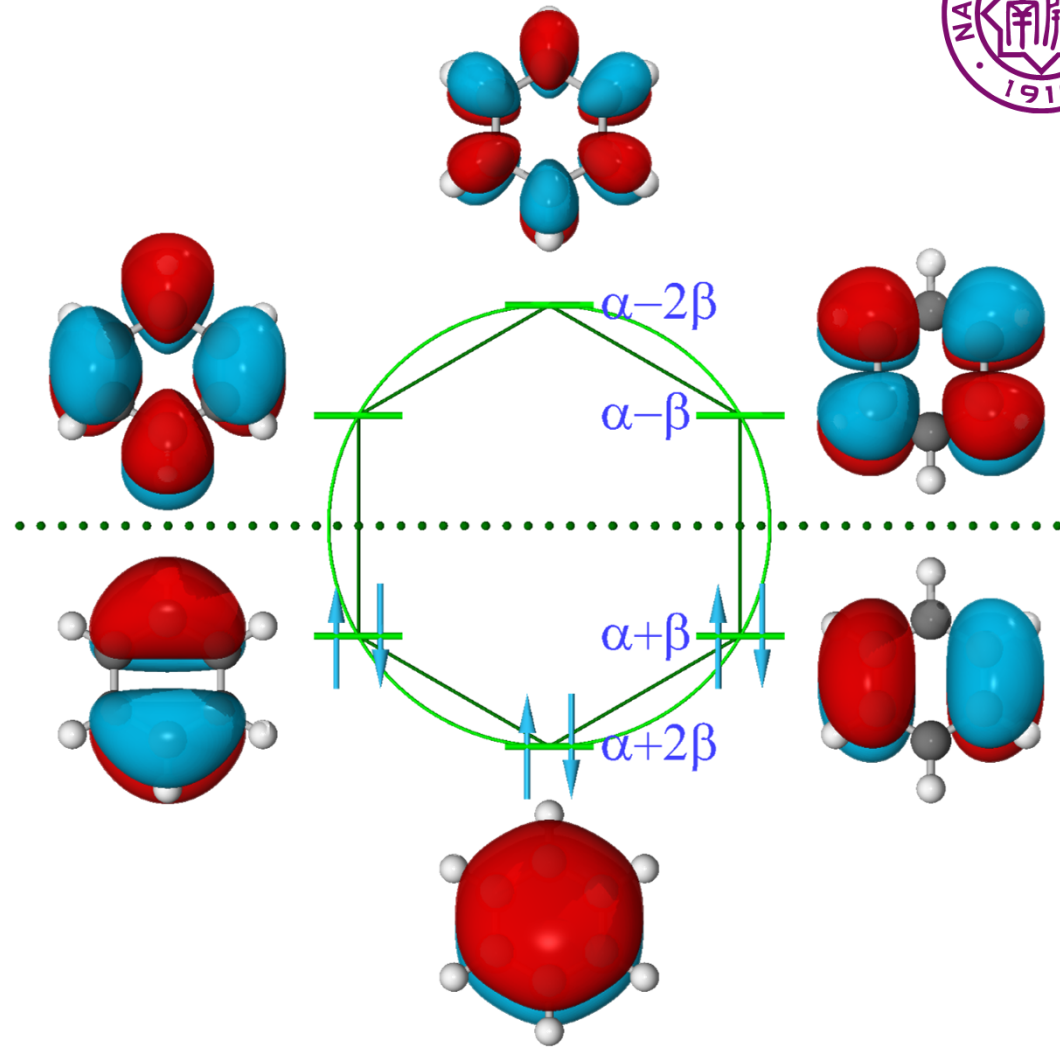
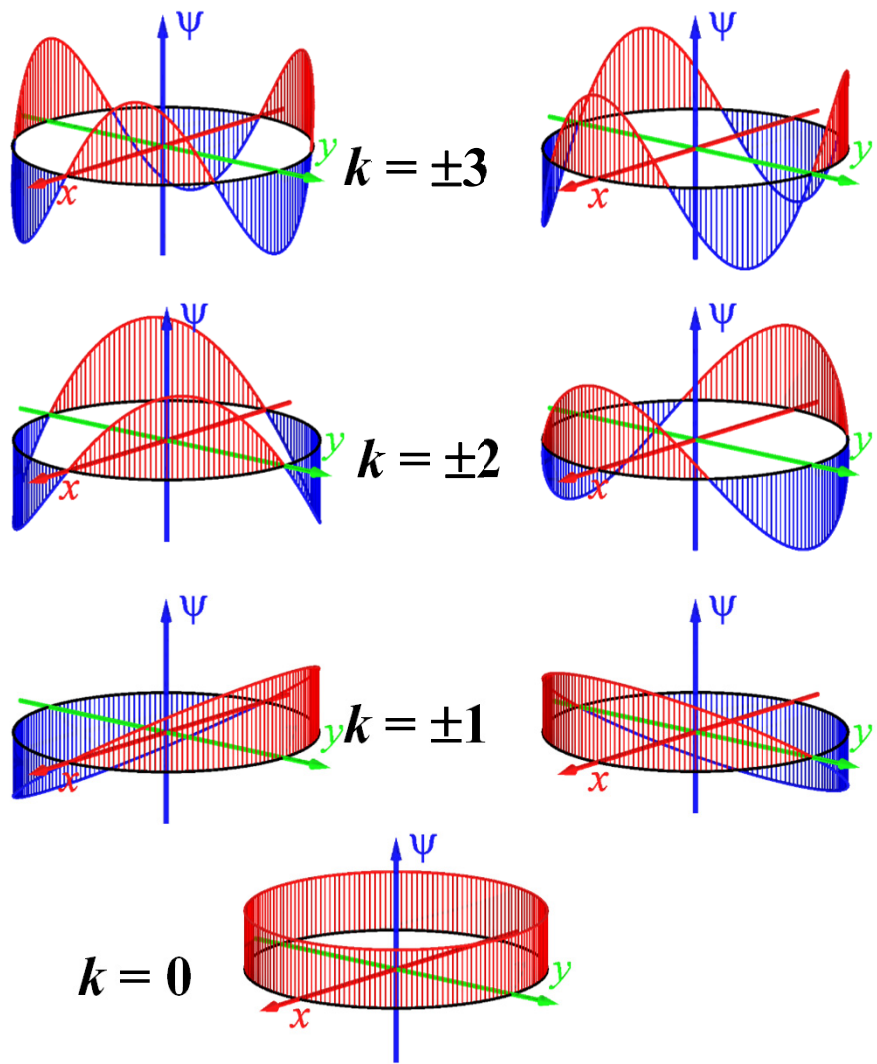
$$E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2mr^2}$$

$$\psi(\phi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{ik\phi} \quad k = 0, \pm 1, \pm 2,$$

实函数解

$$\psi_{\pm|k|}^{\cos}(\phi) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \cos |k| \phi$$

$$\psi_{\pm|k|}^{\sin}(\phi) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \sin |k| \phi$$





例：  $k \neq 0$  时，证明环形势箱中两个能级简并波函数的正交性，并验证两个函数是否为角动量  $z$  分量算符的本征函数

$$\psi_+ = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{ik\phi} \quad \psi_- = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{-ik\phi}$$

$$\psi_+^* = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} (e^{ik\phi})^* = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{-ik\phi} = \psi_-$$

$$\int_0^{2\pi} \psi_+^* \psi_- d\phi = \int_0^{2\pi} (\psi_-)^2 d\phi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-2ik\phi} d\phi = -\frac{1}{4ik\pi} e^{-2ik\phi} \Big|_0^{2\pi} = 0$$

$$\hat{M}_z \psi_+ = -i\hbar \frac{d\psi_+}{d\phi} = \frac{-i\hbar}{\sqrt{2\pi}} \frac{de^{ik\phi}}{d\phi} = \frac{k\hbar}{\sqrt{2\pi}} e^{ik\phi} = k\hbar \psi_+$$

$$\hat{M}_z \psi_- = -k\hbar \psi_-$$

均为角动量  $z$  分量算符的本征函数

## 1.6.4 两粒子刚性转子 (The rigid rotor)

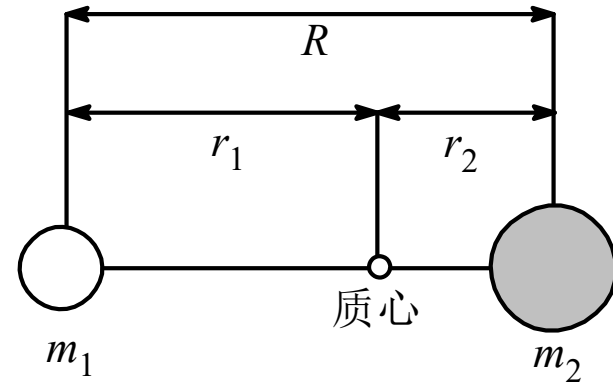
$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2 = \mu R^2$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2$$

↓ 球极坐标

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \Lambda^2 = -\frac{\hbar^2}{2I} \Lambda^2$$

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$$



$$\psi = Y_{J, M_J}(\theta, \phi)$$

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$



## § 1.7 量子力学公设总结

### 公设I 状态与波函数

- $\Psi$ —状态函数，决定着体系的全部可观测性质（见公设IV）
- $\Psi$ 必须满足品优条件。归一化时， $\Psi^*\Psi$ 表示粒子出现的概率密度
- 态函数的任意叠加也是该体系可能存在的状态（正交归一完备集）
- 公设I解决了微观体系的状态描述问题
- 化学中可以用 $\psi$



## 公设II 态随时间变化的Schrödinger方程

- $i \hbar \partial \Psi / \partial t = \hat{H} \Psi$  (含时) 未微扰
- $\hat{H} \psi = E \psi$  (定态,  $\hat{H}$  与时间无关)
- 解微分方程 (精确求解极少, 绝大多数为近似) 得到合格解, 构成 $\hat{H}$ 本征函数完备集, 其他力学量算符的本征函数完备集可由 $\hat{H}$ 本征函数线性组合得到
- 公设II解决了量子力学中状态的求解问题





## 公设III 力学量算符

- 每个可观测的力学量都对应着一个**线性厄米算符**。力学量算符与该力学量的经典力学表示一一对应
- 公设III解决了**力学量的描述**问题
- **厄米**保证期望值为**实数**；**线性**保证**态叠加**性质
- 力学量**同时确定**（具有共同本征函数完备集）的条件—算符满足**对易**关系



## 公设IV 力学量的本征值和期望值

- 力学量 $A$ 的测量值一定为 $\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i$ 本征值谱中的某一个 $a_i$
- 归一化的 $\Psi$ ，其力学量 $A$ 的平均值(期望值)为

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

- 粒子状态 $\Psi$ 为 $\hat{A}$ 的本征态，测量 $A$ 只能测得唯一的确定值 $a_i$ ；
- 量子力学设定可观测力学量的本征函数构成正交归一完备集 $\{\Psi_i\}$   
( $\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i$ )
- $\Psi$ 不是 $\hat{A}$ 的本征态，其可按 $\hat{A}$ 正交归一完备集 $\{\Psi_i\}$ 展开 $\Psi = \sum c_i\Psi_i$ ，  
测量中本征值 $a_i$ 出现的概率为 $|c_i|^2$
- 公设IV解决力学量测量的问题