

主题 7

量子理论

曾经认为原子和亚原子粒子的运动可以用“经典力学”，即由牛顿在17世纪引入的运动定律来表达，原因是这些定律非常成功地解释了日常物体和行星的运动。然而，电子、原子和分子的恰当描述需要一种不同的力学——“量子力学”，这将在本主题中介绍并广泛应用于全书。

7A 量子力学的起源

到19世纪末，越来越多的实验证明，经典力学应用于像电子一样小的粒子时是失败的。更确切地说，仔细测量得出的结论是，粒子具有的能量不能取任意值，粒子和波的经典概念混合在一起。本专题显示了这些观测结果是如何为20世纪初量子力学概念和公式的发展奠定基础的。

7A.1 能量量子化；7A.2 波粒二象性

7B 波函数

在量子力学中，系统的所有性质都可以用波函数来描述，波函数是通过解薛定谔（Schrödinger）提出的方程得到的。本专题侧重于波函数的解释，特别是其关于粒子位置的揭示。

7B.1 薛定谔方程；7B.2 玻恩解释

7C 算符和可观测量

量子理论的一个核心特征是可观测量通过“算符”来表达，算符作用于波函数以获取波函数所包含的信息。本专题展示了算符是如何构建和使用的。算符应用的一个推论是“不确定原理”，这也是量子力学与经典力学之间最深刻的区别之一。

7C.1 算符；7C.2 叠加和期望值；7C.3 不确定原理；7C.4 量子力学假设

7D 平动运动

平动运动，即在空间中穿行的运动，是量子力学处理的基本运动类型之一。根据量子理论，约束在一有限空间区域中运动的粒子，只能用特定的波函数来描述，并且仅可取一些确定的能量值。也就是说，量子化是解薛定谔方程及其约束条件的自然结果。这些解也揭示出粒子的一些非经典特征，尤其是它们能隧穿进入和通过那些经典物理学禁止它们出现的区域。

7D.1 一维自由运动；7D.2 一维受限运动；7D.3 二维和 multidimensional 受限运动；7D.4 隧穿

7E 振动运动

本专题介绍“谐振子”，一种简单但非常重要的描述振动的模型。它表明振子的能量是量子化的，振子能够出现在经典物理学禁止的位移处。

7E.1 谐振子；7E.2 谐振子的性质

7F 转动运动

在二维和三维上转动的物体，对其波函数的约束导致其能量的量子化。另外，因为能量与角动量有关，因此角动量也限制于某些特定值。对于原子中的电子和转动分子来说，角动量量子化是其量子理论中一个非常重要的方面。

7F.1 二维转动；7F.2 三维转动

网络资源 这部分内容有何应用？

“应用案例 11”重点介绍了量子力学的一个应用，在它成为一种有用的技术之前还需要大量研究。基于对“量子计算机”可以同时对一个系统许多状态进行计算的期望，该应用将会导致新一代超快计算机的产生。“纳米科学”对尺寸范围从 1 nm 到约 100 nm 的原子和分子组装体进行研究，“纳米技术”则关心如何将这些组装体构建成器件。“应用案例 12”探究了量子力学效应，介绍纳米尺寸组装体的性质如何依赖其尺寸大小。

量子力学的起源

► 为何需要学习这部分内容？

量子理论几乎对化学中的每个解释都至关重要。它用于理解原子和分子的结构、化学键及物质的大多数性质。

► 核心思想是什么？

实验证据得出的结论是，能量的传递值是不连续的，“粒子”和“波”的经典概念混合在一起。

► 需要哪些预备知识？

应熟悉经典力学的基本原理，特别是“化学家工具包 3”（专题 1B）和“化学家工具包 6”（专题 2A）中关于动量、力、能量的介绍。有关固体热容的讨论少量利用了专题 2A 中的内容。

牛顿在 17 世纪发展的经典力学，对于描述日常物体和行星的运动是一个空前成功的理论。然而，在 19 世纪末，科学家们观测到了经典力学无法解释的现象。他们被迫修改物质本质的概念，并用量子力学（quantum mechanics）这一理论来替代经典力学。

好近似（图 7A.1）。图 7A.2 显示了黑体辐射的强度在若干温度下是如何随波长而变化的。在每个温度 T 下，存在一个波长 $\lambda_{\max}$ ，此处的辐射强度具有最大值， T 和 $\lambda_{\max}$ 通过经验的维恩定律（Wien's law）相关联：

7A.1 能量量子化

19 世纪末开展的三个实验使得科学家们认为能量的传递值是不连续的。

（a）黑体辐射

依据经典物理学，电磁辐射的关键特征在“化学家工具包 13”里得到描述。观察到所有物体都在一定频率范围内发射电磁辐射，其强度取决于物体的温度。以一个加热的金属条为例，它首先发红光，然后继续加热会变成“白热”状。随着温度的升高，颜色从红色变为蓝色，最终形成白光。

通常用黑体（black body），即一个能发射和吸收所有波长的电磁辐射的物体，来讨论热物体所发射的辐射。空容器中的一个孔是黑体的较

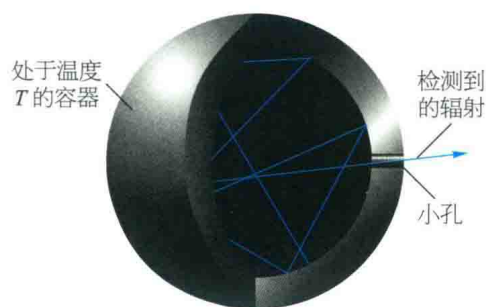


图 7A.1 黑体辐射可通过使其自一个封闭容器的小孔溢出而被检测到。辐射在容器内多次反射，并与器壁达到热平衡。通过小孔溢出的辐射具有容器内辐射的特征

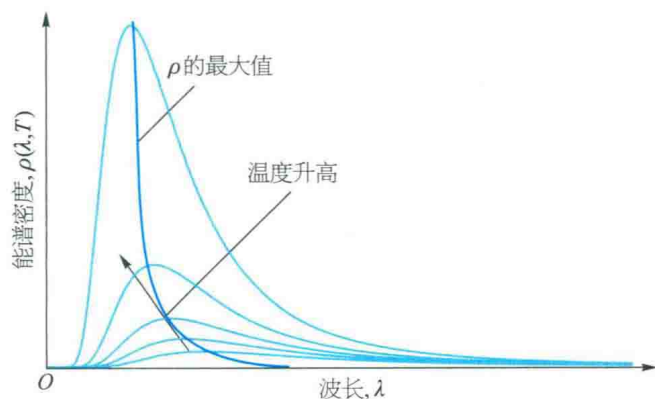


图 7A.2 在若干个温度下来自黑体辐射的能谱密度。注意随着温度的升高，能谱密度的最大值移向更短的波长，并且整体强度增强

化学家工具包 13 电磁辐射

电磁辐射 (electromagnetic radiation) 由以波的形式传播和振荡的电扰动和磁扰动组成。电磁波的这两个组成部分是相互垂直的，并且也垂直于传播方向 (见示意图 1)。电磁波通过真空传播的恒定速率称为光速 (speed of light) c ，其确切的定义值为 $2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

波以波长 (wavelength) λ (即连续波峰之间的距离) 为特征 (见示意图 2)。根据波长的不同，电磁辐射的分类显示在示意图 3 中。可见光，即人眼可见的电磁辐射，具有的波长范围为 420 nm (紫色光) 至 700 nm (红色光)。波的属性也可以用它的频率 (frequency) ν 来表示，即一段时间间隔内的振荡次数除以相应间隔的时长。频率以赫兹 Hz 为单位， $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$ (即每秒一个周期)。可见光的频率范围从 710 THz (紫色光) 到 430 THz (红色光)。

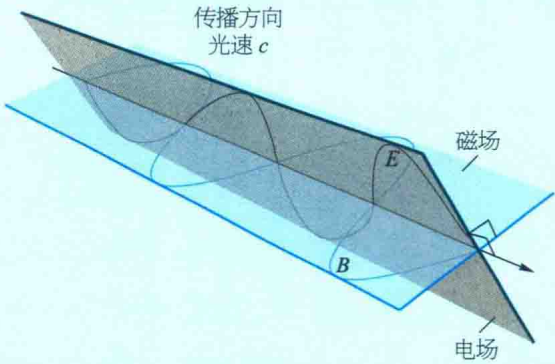


示意图 1

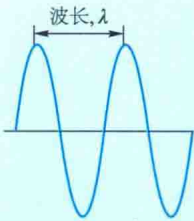


示意图 2

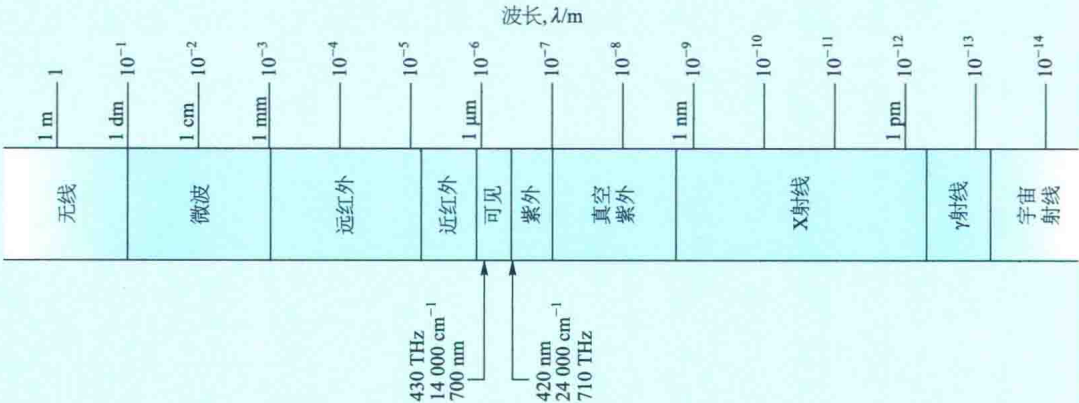


示意图 3

电磁波的波长和频率之间的关系为 $c = \lambda \nu$ 。也常用波数 (wavenumber) $\tilde{\nu}$ 来描述波，其定义为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \text{ 或等价地, } \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

因此，波数是波长的倒数，可以解释为在一个给定距离内的波长的数目。在光谱学中，由于历史原因，波数通常以厘米的倒数 (cm^{-1}) 为单位来表达。因此，可见光对应于波数范围从 $14\,000 \text{ cm}^{-1}$ (红色光) 到 $24\,000 \text{ cm}^{-1}$ (紫色光) 的电磁辐射。

由单一频率组成 (因此是单波长) 的电磁辐射是单色的 (monochromatic)，因为它对应单个颜色。白光由在整个可见光谱区域传播的频率连续但不均匀的电磁波组成。

波的一个特性是它们会彼此干涉，这意味着它们会在位移相加的地方产生更大的振幅，以及在位移相减的地方产生更小的振幅 (示意图 4)。前者被称作“相长干涉”，后者被称为“相消干涉”。相长干涉和相消干涉的区域表现为强度增强

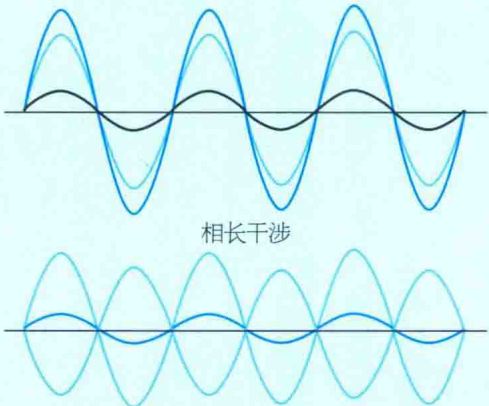


示意图 4

和减弱的区域。衍射 (diffraction) 现象是由在波的路径上的一个物体所引起的干涉，且当物体的尺寸与辐射波长相当时发生。波长在 500 nm 量级的光波可通过狭缝被衍射。

1 译者注：在我国波数使用“ σ ”，本书中为与原著保持一致，保留“ $\tilde{\nu}$ ”写法。

$$\lambda_{\max} T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K} \quad \text{维恩定律} \quad (7A.1)$$

在任何温度下, 发射的辐射强度都会在短波长 (高频率) 处急剧下降。这个强度实际上是观测存在于容器内的能量的一扇窗, 从某种意义上说, 在给定波长下强度越大, 由该波长的辐射所引起的容器内的能量就越大。

能量密度 (energy density) $\mathcal{E}(T)$, 是容器内的总能量除以它的体积, 并定义**能谱密度 (energy spectral density) $\rho(\lambda, T)$** , 则 $\rho(\lambda, T)d\lambda$ 为温度 T 时由于波长介于 λ 和 $\lambda + d\lambda$ 间的电磁辐射的存在而引起的能量密度。在波长 λ 和温度 T 下, 高能谱密度就意味着在该温度下有许多波长介于 λ 和 $\lambda + d\lambda$ 间的能量。能量密度可通过对所有波长的能谱密度进行求和 (积分) 得到:

$$\mathcal{E}(T) = \int_0^{\infty} \rho(\lambda, T) d\lambda \quad (7A.2)$$

$\mathcal{E}(T)$ 的单位是 $\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$, 所以 $\rho(\lambda, T)$ 的单位是 $\text{J} \cdot \text{m}^{-4}$ 。经验上, 发现能量密度随 T^4 变化, 由**斯特藩-玻耳兹曼定律 (Stefan-Boltzmann law)** 表示的观测结果为

$$\mathcal{E}(T) = \text{常数} \times T^4 \quad \text{斯特藩-玻耳兹曼定律} \quad (7A.3)$$

常数等于 $7.567 \times 10^{-16} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-4}$ 。

图 7A.1 中容器发射的辐射可以被认为是受激于器壁材料中电荷振荡的电磁场的振荡。根据经典物理学, 每个振子在某种程度上被激发, 且根据能量均分原理 (专题 2A 中 “化学家工具包 7”), 每个振子, 无论其频率如何, 有一个平均能量 kT 。基于此, 物理学家 Rayleigh 在 James Jeans 的部分帮助下, 导出了**瑞利-金斯定律 (Rayleigh-Jeans law)**:

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad \text{瑞利-金斯定律} \quad (7A.4)$$

式中 k 是玻耳兹曼常数 ($k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)。

瑞利-金斯定律与实验测量不符。如图 7A.3 所示, 尽管在长波长处是相符的, 但它预测随着波长的减小, 能谱密度 (也即发射辐射的强度) 增加而经过一个最大值。也就是说, 瑞利-金斯定律与维恩定律是不一致的。式 (7A.4) 也预

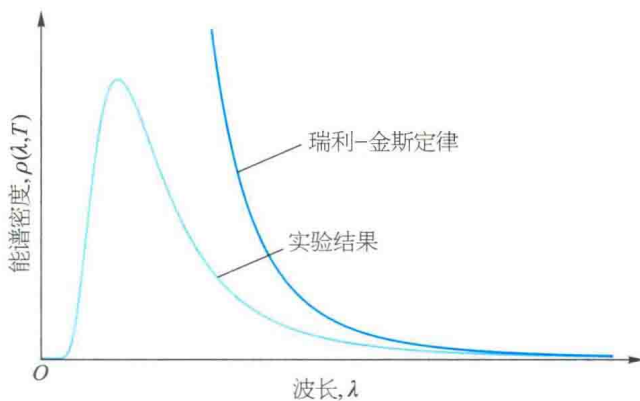


图 7A.3 实验能谱密度与瑞利-金斯定律预测结果的比较。后者预测在短波长处能谱密度为无穷大, 从而整体能谱密度是无限的

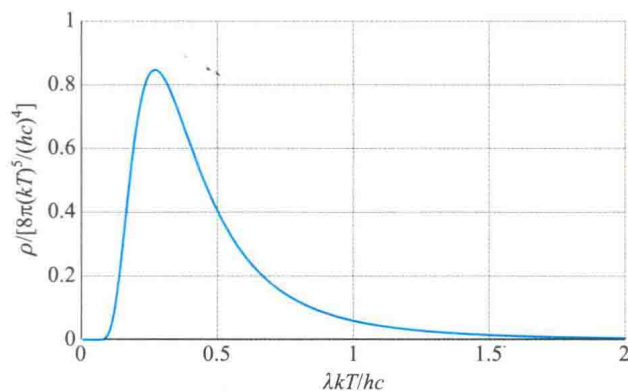


图 7A.4 普朗克分布解释了黑体辐射的实测能量分布, 它在长波长处与瑞利-金斯分布一致

示了辐射在非常短的波长处变得强烈, 而且随着波长趋近于零变得无限强烈。在短波长处辐射强度的急剧增强被称为**紫外灾难 (ultraviolet catastrophe)**, 而且是经典物理学不可避免的后果。

1900 年, Max Planck 发现, 实验观察到的黑体辐射强度分布可以通过假设每个振子的能量仅限于不连续值来解释。特别地, Planck 认为对于一个频率为 ν 的电磁振子, 允许的能量是 $h\nu$ 的整数倍:

$$E = nh\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (7A.5)$$

式中 h 是一个基本常数, 称为**普朗克常量 (Planck's constant)**。能量取不连续值的限制被称为**能量量子化 (energy quantization)**。在此基础上, 普朗克导出了能谱密度的表达式, 称为**普朗克分布 (Planck distribution)**:

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)} \quad \text{普朗克分布} \quad (7A.6a)$$

式 (7A.6a) 绘制在图 7A.4 中, 其在所有波长处都

与实验数据符合得很好。 h 值在理论上是一个待确定的参数,可通过变化它的值,直至式(7A.6a)与实验测量之间获得最佳拟合来确定。目前公认的值是 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

对于短波长, $hc/\lambda kT \gg 1$; 由于 $e^{hc/\lambda kT} \rightarrow \infty$ 比 $\lambda^5 \rightarrow 0$ 更快, 导致当 $\lambda \rightarrow 0$ 时 $\rho \rightarrow 0$ 。因此, 能谱密度在短波长处接近于零, 由此普朗克分布避免了紫外灾难。对于长波长($hc/\lambda kT \ll 1$), 普朗克分布中的分母可被替换(参见专题5B中“化学家工具箱12”)为

$$e^{hc/\lambda kT} - 1 = \left(1 + \frac{hc}{\lambda kT} + \dots\right) - 1 \approx \frac{hc}{\lambda kT}$$

将此近似代入式(7A.6a)时, 普朗克分布还原为瑞利-金斯定律, 即式(7A.4)。通过微分, 可以得到最大值处的波长, 且由 $\lambda_{\max} T = \text{常数}$ 给出, 符合维恩定律; 用这种方式得到的常数值为 $hc/5k$, 与实验测量值一致。最后, 总能量密度是

$$E(T) = \int_0^\infty \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)} d\lambda = aT^4 \quad (7A.7)$$

$$\text{其中 } a = \frac{8\pi^5 k^4}{15(hc)^3}$$

这是有限的, 并且与斯特藩-玻耳兹曼定律[式(7A.3)]一致, 包括正确地预测了其常数值。

简要说明 7A.1

考虑式(7A.6a), 其中 $\lambda_1 = 450 \text{ nm}$ (蓝色光) 和 $\lambda_2 = 700 \text{ nm}$ (红色光), 且 $T = 298 \text{ K}$, 则

$$\frac{hc}{\lambda_1 kT} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{450 \times 10^{-9} \text{ m} \times 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 107.2$$

$$\frac{hc}{\lambda_2 kT} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{700 \times 10^{-9} \text{ m} \times 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 68.9$$

以及

$$\frac{\rho(450 \text{ nm}, 298 \text{ K})}{\rho(700 \text{ nm}, 298 \text{ K})} = \left(\frac{700 \times 10^{-9} \text{ m}}{450 \times 10^{-9} \text{ m}}\right)^5 \times \frac{e^{68.9} - 1}{e^{107.2} - 1} = 9.11 \times 2.30 \times 10^{-17} = 2.10 \times 10^{-16}$$

在室温下, 波长较短的辐射的占比是微不足道的。

朗克不是允许每个振子有相同的平均能量, 而是用玻耳兹曼分布(见本书“绪言”)来论证高频振子(其产生较短波长的辐射), 被激发的可能性小于低频振子。的确, 对于频率非常高的振子, $h\nu$ 的最小激发能太大, 以至于振子根本不能被激发。高频振子贡献的消除避免了紫外灾难。

有时以频率来表达普朗克分布较为方便。那么, $\rho(\nu, T)d\nu$ 就是温度 T 时, 因频率介于 ν 和 $\nu + d\nu$ 之间的电磁辐射的存在所引起的能量密度, 即

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)} \quad \text{用频率表示的普朗克分布} \quad (7A.6b)$$

(b) 热容

当能量以热的形式供给物质时, 物质的温度就上升; 热容(专题2A)是提供的能量和升高温度之间的比例常数 [$C = dq/dT$, 在定容下, $C_{V,m} = (\partial U_m / \partial T)_V$]。在19世纪进行的实验测量已表明许多单原子固体在室温下的摩尔热容约为 $3R$, 其中 R 是摩尔气体常数¹。然而, 当在低得多的温度下测量时发现热容下降, 并且随温度趋近零而趋于零。

经典物理学无法解释这种温度依赖关系。固体的经典图像是原子在固定位置上振荡, 预期每个振动原子将有相同的平均能量 kT 。这个模型预测一个由 N 个原子组成的固体, 每个原子可在三个维度自由振荡, 能量为 $U = 3NkT$, 由此热容为 $C_V = (\partial U / \partial T)_V = 3Nk$ 。因此, 摩尔热容预测为 $3N_A k$, 由于 $N_A k = R$, 则在所有温度下摩尔热容都等于 $3R$ 。1905年, 爱因斯坦建议应用普朗克假定, 并假设每个振荡原子都有一个能量 $nh\nu$ (其中 n 是整数, ν 是振荡的频率)。爱因斯坦通过用玻耳兹曼分布继续说明每个振子不太可能被激发到高能, 并且在低温时几乎没有振子被激发。结果, 因为振子不能被激发, 热容降低到零。爱因斯坦

普朗克的方法是成功的, 但瑞利的方法却不是成功的, 原因只有一个。无论其频率如何, 普

1 摩尔气体常数出现在有关固体的内容中, 这是因为它实际上是形式上更为基本的玻耳兹曼常数: $R = N_A k$ 。

得到的定量结果（参见专题 13E）是

$$C_{V,m}(T) = 3Rf_E(T),$$

$$f_E(T) = \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \left(\frac{e^{\theta_E/2T}}{e^{\theta_E/T} - 1}\right)^2 \quad \text{爱因斯坦公式} \quad (7A.8a)$$

式中 θ_E 是爱因斯坦温度（Einstein temperature）， $\theta_E = h\nu/k$ 。

在高温（ $T \gg \theta_E$ ）下， f_E 中的指数项可以展开为 $e^x = 1 + x + \dots$ ，忽略更高项（专题 5B 中“化学家工具包 12”），结果是

$$f_E(T) = \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \left[\frac{1 + \theta_E/2T + \dots}{(1 + \theta_E/T + \dots) - 1} \right]^2$$

$$\approx \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \left(\frac{1}{\theta_E/T}\right)^2 \approx 1 \quad (7A.8b)$$

于是得到了经典结果（ $C_{V,m} = 3R$ ）。在低温时（ $T \ll \theta_E$ ）， $e^{\theta_E/T} \gg 1$ ，则

$$f_E(T) \approx \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \left(\frac{e^{\theta_E/2T}}{e^{\theta_E/T}}\right)^2 = \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\theta_E/T} \quad (7A.8c)$$

强衰减指数函数变为零比 $1/T^2$ 变为无穷大更快；故当 $T \rightarrow 0$ 时， $f_E \rightarrow 0$ ，并且热容趋近于零，正如实验上的发现。这个公式成功的物理学原因是当温度降低时，可用于激发原子振荡的能量更少。在高温时，许多振子被激发进入高能态，结果变为经典行为。

图 7A.5 显示了爱因斯坦公式预测的热容的温度依赖性及其一些实验数据；通过调节爱因斯坦温度值以得到最佳的数据拟合。曲线的总体形状是令人满意的，但数字上的一致性是相当差的。这

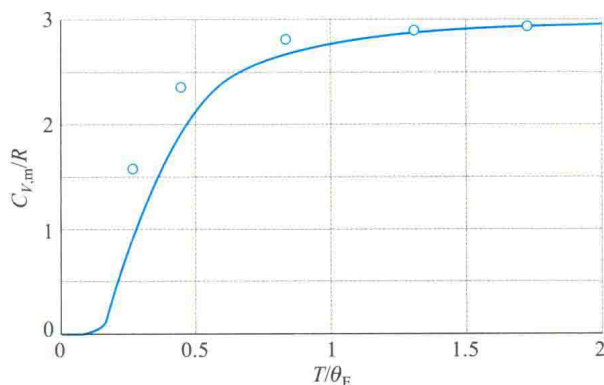


图 7A.5 实测的低温摩尔热容（空心圆圈）及基于爱因斯坦理论预测的摩尔热容与温度的关系（实线）。爱因斯坦公式【式（7A.8）】较好地解释了这种依赖性，但是其值总是低于实测值

种差异源于爱因斯坦假说中认为所有原子以相同的频率振荡。一种更复杂的处理出自 Peter Debye，其允许振子有从零到某最大值的频率范围。这种方法得到与实验数据更相符合的结果。这样，机械运动及电磁辐射是量子化的结论就毫无疑问。

(c) 原子光谱和分子光谱

能量量子化最令人信服和直接的证据来自光谱学（spectroscopy），即检测和分析物质吸收、发射或散射的电磁辐射。这种辐射的强度随频率（ ν ）、波长（ λ ）或波数（ $\tilde{\nu} = \nu/c$ ，参见“化学家工具包 13”）变化的记录被称作它的光谱（spectrum）（来自拉丁文的“外观”一词）。

原子发射光谱如图 7A.6 所示，分子吸收光谱如图 7A.7 所示。二者显而易见的特征是辐射都是以一系列不连续的频率发射或吸收的。如果原子或分子的能量也受限于不连续的值，则可以理解这种观测结果，因为这样的话，一个分子可释放或获得的能量也受限于不连续的值（图 7A.8）。如

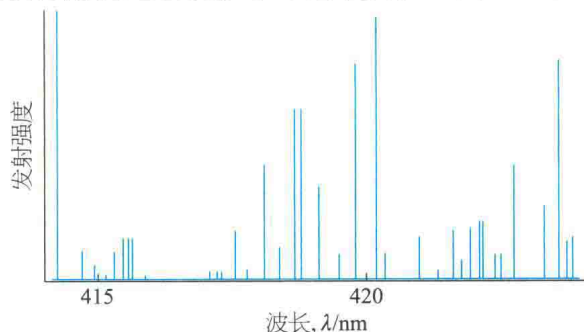


图 7A.6 激发态的铁原子所发射的辐射光谱的一个区域，由一系列不连续波长（或频率）处的辐射组成

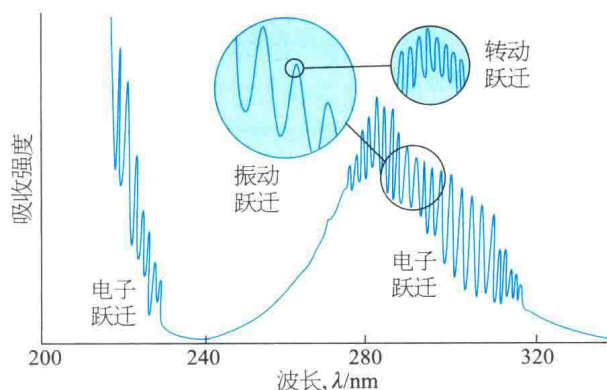


图 7A.7 分子可以通过吸收一定频率的辐射来改变其状态。此光谱是由二氧化硫（ SO_2 ）分子的电子、振动及转动激发所产生的光谱。观测到的不连续谱线结果表明，分子只能拥有不连续的能量，而不是任意的能量

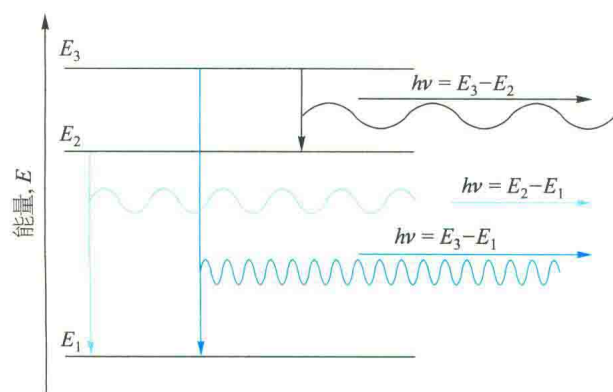


图 7A.8 光谱跃迁 (如图 7A.6 所示) 可以通过假设一个原子 (或分子) 从一个不连续的高能级变化到一个不连续的低能级时所发射的电磁辐射来说明。当能量变化较大时, 发射高频辐射。像图 7A.7 中所示的那些跃迁则可以通过假设一个分子 (或原子) 从低能级变化到高能级时所吸收的辐射来解释

果一个原子或分子的能量减少 ΔE , 且这些能量以辐射形式被带走, 则辐射的频率 ν 和能量的变化可通过玻尔频率条件 (Bohr frequency condition) 相关联:

$$\Delta E = h\nu \quad \text{玻尔频率条件} \quad (7A.9)$$

一个分子被称为经历光谱跃迁 (spectroscopic transition), 即状态变化, 结果是光谱中频率 ν 处显现一条发射“线”, 即一个确定的峰值。

简要说明 7A.2

钠原子产生黄色光 (如在一些街灯中), 来自 590 nm 辐射的发射。该发射的光谱跃迁涉及两个电子能级, 其能级差异可通过式 (7A.9) 给出:

$$\begin{aligned} \Delta E = h\nu &= \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{590 \times 10^{-9} \text{ m}} \\ &= 3.37 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

这种能级差异可以用各种不同方式表达, 例如, 乘以阿伏加德罗常数可得到每摩尔原子的能量差异为 $203 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相当于一个弱化学键的能量。

7A.2 波粒二象性

即将叙述的实验表明, 电磁辐射 (经典物理学视为波状) 实际上也显示了粒子的特征。另一个实验表明电子 (经典物理学视为粒子) 也显

示波的特征。这种波粒二象性 (wave-particle duality), 即波和粒子的特征融合在一起, 是量子力学的核心内容。

(a) 电磁辐射的粒子特征

黑体辐射的普朗克处理引入了这样一种思想, 即一个频率为 ν 的振子只能拥有 $0, h\nu, 2h\nu, \dots$ 的能量。这种量子化导致了一种假设 (在现阶段它只是个假设), 即该频率产生的电磁辐射可以被认为是由 $0, 1, 2, \dots$ 个粒子组成的, 每个粒子具有的能量为 $h\nu$ 。这些电磁辐射的粒子现在称为光子 (photons)。因此, 如果一个频率为 ν 的振子被激发到其第一激发态, 那么存在一个该频率的光子, 如果被激发到它的第二激发态, 那么存在两个光子, 以此类推。从原子和分子中观测到的不连续光谱现象可以被描述为原子或分子在损失大小为 ΔE 的能量时产生一个能量为 $h\nu$ 的光子, 其 $\Delta E = h\nu$ 。

例题 7A.1 计算光子的数目

计算由一个 100 W 的黄光灯在 1.0 s 内发射光子的数量。将黄光波长设为 560 nm, 且假设效率是 100%。

整理思路 每个光子都有一个能量 $h\nu$, 所以产生能量 E 所需的光子的总数 $N = E/h\nu$ 。为了使用这个等式, 你需要知道辐射的频率 (来自 $\nu = c/\lambda$) 及灯发射的总能量。后者可通过功率 (P , 以瓦特为单位) 和灯亮着的时间间隔 Δt 的乘积给出: $E = P\Delta t$ (参见专题 2A 中的“化学家工具包 8”)。

解: 光子的数目是

$$N = \frac{E}{h\nu} = \frac{P\Delta t}{h(c/\lambda)} = \frac{\lambda P\Delta t}{hc}$$

代入数据得

$$N = \frac{5.60 \times 10^{-7} \text{ m} \times 100 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \times 1.0 \text{ s}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 2.8 \times 10^{20}$$

实用小贴士 为了避免约数及其他数字误差, 最好先进行代数运算, 并将数值代入最终的公式。此外, 分析结果可以用于其他数据而无须重复整个计算。

自测题 7A.1 一个功率为 1 mW 和波长为 1 000 nm 的单色 (单频) 红外测距仪在 0.1 s 内发射多少光子?

到目前为止,光子的存在只是一个假设。它们存在的实验证据来自**光电效应** (photoelectric effect) (即当金属暴露在紫外光辐射下时,电子从金属中的逸出)中产生的电子能量的测量。光电效应的实验特征如下:

- 无论辐射的强度如何,除非其频率超过金属特有的阈值,否则都不会逸出电子。
- 逸出电子的动能与入射辐射的频率呈线性增加关系,但与辐射强度无关。
- 如果频率高于阈值,即使在低的辐射强度下也会立即逸出电子。

图 7A.9 说明了第一个和第二个特待。

这些观察结果强烈表明,在光电效应中,一个颗粒状发射物与金属碰撞,并且如果发射物的动能足够高,那么电子逸出。如果发射物是能量为 $h\nu$ (ν 是辐射的频率) 的光子,电子的动能是 E_k , 以及从金属中移除一个电子所需的能量,即**功函** (work function) Φ , 那么,如图 7A.10 所示,能量守恒意味着

$$h\nu = E_k + \Phi \quad \text{或} \quad E_k = h\nu - \Phi \quad \text{光电效应} \quad (7A.10)$$

这种模型解释了三个实验观察结果:

- 如果 $h\nu < \Phi$, 则不能发生光致发射,因为光子带来的能量不足。
- 逸出电子的动能与光子的频率呈线性增加关系。
- 当一个光子与一个电子碰撞时,它会失去它的所有能量,只要光子有足够的能量,那么一旦发生碰撞电子就立即出现。

式 (7A.10) 的一个实际应用是它提供了一种测定普朗克常数的方法,因为图 7A.9 中所有线的斜率都等于 h 。

光电子的能量、功函及其他量通常以能量的另一个单位即**电子伏特** (electronvolt, eV) 来表示: 1 eV 定义为一个电子 (电荷为 $-e$) 通过电势差 $\Delta\phi = 1 \text{ V}$ 由静止开始加速所获得的动能。该动能是 $e\Delta\phi$, 故

$$E_k = e\Delta\phi = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1 \text{ V} = 1.602 \times 10^{-19}$$

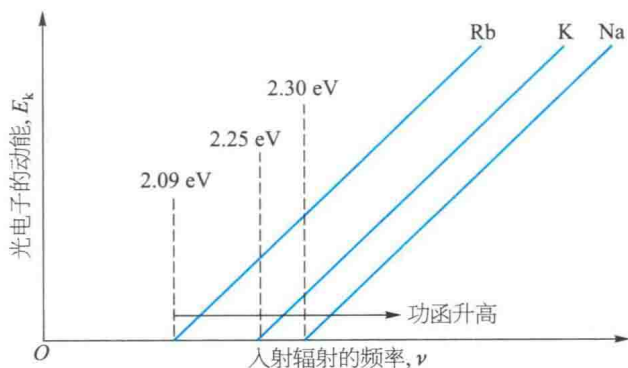


图 7A.9 在光电效应中,当入射辐射的频率低于金属特有的某个值时,没有电子逸出。高于该值,光电子的动能随着入射辐射的频率线性变化

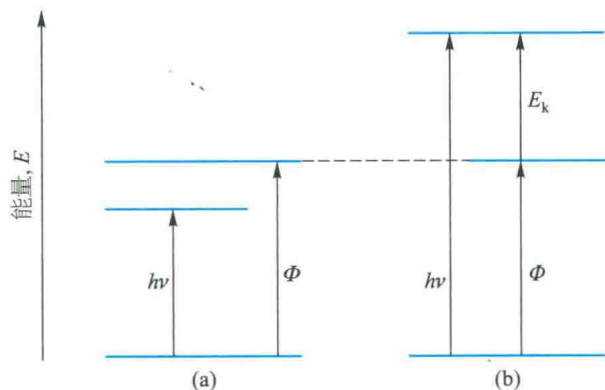


图 7A.10 如果假设入射辐射是由具有能量与辐射频率成正比的光子组成的,则可以解释光电效应。(a) 光子的能量不足以驱动电子逸出金属。(b) 光子的能量用于逸出电子绰绰有余,多余的能量被用作光电子 (逸出电子) 的动能

$$\text{C} \cdot \text{V} = 1 \text{ eV}$$

因为 $1 \text{ C} \cdot \text{V} = 1 \text{ J}$, 所以电子伏特和焦耳之间的关系如下:

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

例题 7A.2 计算能够产生光致发射的最长波长

波长为 305 nm 的辐射光子从金属中逸出电子的动能为 1.77 eV。计算能够从金属中逸出电子的辐射的最长波长。

整理思路 可以使用式 (7A.10), 重排为 $\Phi = h\nu - E_k$, 计算功函, 其中光子的频率根据 $\nu = c/\lambda$ 计算。光致发射的阈值是使电子逸出产生而没有任何多余能量的最低频率; 也就是说, 逸出电子的动能是零。在 $E_k = h\nu - \Phi$ 中设 $E_k = 0$, 得出最小的光子频率为 $\nu_{\min} = \Phi/h$ 。使用此频率值来计算相应的波长 $\lambda_{\max}$ 。

解: 光致发射的最小频率是

$$\nu_{\min} = \frac{\Phi}{h} = \frac{h\nu - E_k}{h} = \frac{c}{\lambda} - \frac{E_k}{h}$$

$\nu = c/\lambda$

因此,能够产生光致发射的最长波长是

$$\lambda_{\max} = \frac{c}{\nu_{\min}} = \frac{c}{c/\lambda - E_k/h} = \frac{1}{1/\lambda - E_k/hc}$$

代入数据,电子的动能是

$$E_k = 1.77 \text{ eV} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{eV}^{-1} = 2.84 \times 10^{-19} \text{ J}$$

则

$$\frac{E_k}{hc} = \frac{2.84 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 1.43 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

因此,利用 $1/\lambda = 1/305 \text{ nm} = 3.28 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, 可得

$$\lambda_{\max} = \frac{1}{3.28 \times 10^6 \text{ m}^{-1} - 1.43 \times 10^6 \text{ m}^{-1}} = 5.41 \times 10^{-7} \text{ m}$$

或 541 nm。

自测题 7A.2 当波长为 165 nm 的紫外辐射射向某金属表面时,电子逸出速率为 $1.24 \text{ Mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。计算由波长为 265 nm 的辐射所逸出的电子速率。

答案: $1.735 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$

(b) 粒子的波动性

尽管与早已确立的辐射波理论相违背,辐射由粒子组成的观点之前已经存在,但被忽视了。然而,没有杰出的科学家认为物质会像波一样。不过,1925年进行的实验迫使人们考虑这种可能性。关键性的实验是由 Clinton Davisson 和 Lester Germer 进行的,他们观察到了晶体的电子衍射(图 7A.11)。正如“化学家工具包 13”所述,衍射是物体在波的传播路径上造成的干涉。Davisson 和 Germer 的成功是一个幸运的意外,因为一个偶然的温度上升造成他们的多晶样品退火;于是,有序的原子平面就充当了衍射光栅。Davisson-Germer 实验此后又用其他粒子(包括 α 粒子、氢分子和中子)进行了重复,这些都清楚地表明粒子具有类似波的性质。几乎在同一时间, G.P. Thomson 发现,一束电子在通过一个薄金箔时发生了衍射。

Louis de Broglie 在波粒二象性的解释方面早已取得了一定进展,他在 1924 年提出,不仅是光子,任何以线性动量 $p = mv$ (m 为粒子的质量、 v 为粒子的速率)进行着的粒子在某种意义上都应该有一个波长,这个波长可由下面的德布罗意关系式(de Broglie relation)给出:

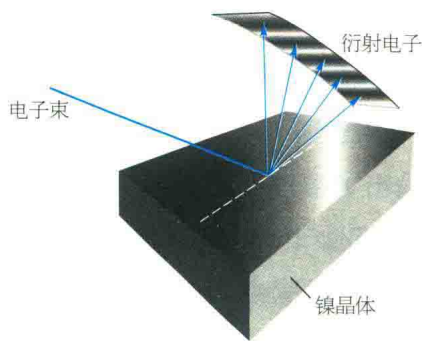


图 7A.11 Davisson-Germer 实验。来自镍晶体的电子束的散射显示出衍射实验中强度变化的特性,其中波在不同方向上产生相长干涉和相消干涉

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{德布罗意关系式} \quad (7A.11)$$

也就是说,具有高线性动量的粒子具有短的波长。宏观物体即使移动缓慢也具有非常高的动量(因为它们的质量非常大),因而它们的波长小到不可测,以至于类似波的性质无法被观测到。这种不可测性也是经典力学能用以解释宏观物体行为的原因。需要强调的是,量子力学仅用于微观物体,如原子和分子,它们的质量都很小。

例题 7A.3 估算德布罗意波长

估算经过一个 40 kV 的电势差从静止开始加速的电子的波长。

整理思路 要使用德布罗意关系式,需要知道电子的线性动量 p 。要计算线性动量,注意到一个电子经过电势差 $\Delta\phi$ 加速获得的能量是 $e\Delta\phi$, 其中 e 是其电荷的大小。在加速期结束时,所有获得的能量都以动能的形式存在, $E_k = \frac{1}{2} m_e v^2 = p^2 / 2m_e$ 。因此,可以通过设 $p^2 / 2m_e$ 等于 $e\Delta\phi$ 来计算 p 。对于单位的运算,用 $1 \text{ V} \cdot \text{C} = 1 \text{ J}$ 和 $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ 。

解: 表达式 $p^2 / 2m_e = e\Delta\phi$ 意味着 $p = (2m_e e\Delta\phi)^{1/2}$; 然后,根据德布罗意关系式 $\lambda = h/p$, 有

$$\lambda = \frac{h}{(2m_e e\Delta\phi)^{1/2}}$$

代入数据及基本常数,得

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{(2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 4.0 \times 10^4 \text{ V})^{1/2}} \\ &= 6.1 \times 10^{-12} \text{ m} \end{aligned}$$

或 6.1 pm。

说明 以这种方式加速的电子被用于为生物系统成像和测定固体表面结构的电子衍射技术中。

自测题 7A.3 计算下列波长:(a) 在 300 K 时平动

能等于 kT 的中子；(b) 移动速率为 $80 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 、质量为 57 g 的网球。

$$\omega_{\text{eff}} = 0.1 \times 2\pi \times 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}; \text{ and } g_{\text{eff}}(v) = 2.5 \times 10^{-3}$$

概念清单

- ☐ 1. **黑体**是能够发射和吸收所有辐射波长、不偏好任何波长的物体。
- ☐ 2. 一个给定频率的电磁场吸收的能量只能取不连续的数值。
- ☐ 3. 原子光谱和分子光谱表明，原子和分子吸收的能量只能取不连续的数值。
- ☐ 4. **光电效应**确立了电磁辐射是由粒子（光子）组成的观点，而在经典物理学中电磁辐射被认为是类似于波的。
- ☐ 5. 电子衍射确立了电子具有波动性的观点，其波长由**德布罗意关系式**给出，而在经典物理学中电子被认为是粒子。
- ☐ 6. **波粒二象性**是对粒子和波的概念整合在一起的认识。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
维恩定律	$\lambda_{\text{max}} T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$		7A.1
斯特藩 - 玻耳兹曼定律	$E(T) = \text{常数} \times T^4$		7A.3
普朗克分布	$\rho(\lambda, T) = 8\pi hc / [\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)]$ $\rho(\nu, T) = 8\pi h \nu^3 / [c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)]$	黑体辐射	7A.6
固体热容的爱因斯坦公式	$C_{V,m}(T) = 3R f_E(T)$ $f_E(T) = (\theta_E/T)^2 [e^{\theta_E/2T} / (e^{\theta_E/T} - 1)]^2$	爱因斯坦温度: $\theta_E = h\nu/k$	7A.8
玻尔频率条件	$\Delta E = h\nu$		7A.9
光电效应	$E_k = h\nu - \Phi$	Φ 是功函	7A.10
德布罗意关系式	$\lambda = h/p$	λ 是线性动量为 p 的粒子的波长	7A.11

波函数

► 为何需要学习这部分内容？

波函数为理解原子和分子中电子的性质提供了必要的基础，并且是化学中解释的核心。

► 核心思想是什么？

一个系统的所有动态属性都包含在它的波函数内，波函数通过求解薛定谔方程得到。

► 需要哪些预备知识？

需要意识到经典物理学的局限性，正是这些局限性推动了量子理论的发展（专题 7A）。

在经典力学中，物体沿着一条确定的路径或轨迹运动。在量子力学中，在特定状态的粒子由**波函数**（wavefunction） ψ 来描述，波函数是在空间分散的而不是定域化的。波函数包含了物体在该状态下的所有动态信息，如其位置和动量。

7B.1 薛定谔方程

1926年，Erwin Schrödinger提出了一个求任何系统波函数的方程。在不随时间变化的系统（例如，其体积保持不变）中，一个质量为 m 、能量为 E 、沿一维运动的粒子，其**不含时间的薛定谔方程**（time-independent Schrödinger equation）是

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad \text{不含时间的薛定谔方程} \quad (7B.1)$$

常数 $\hbar = h/2\pi$ 是对普朗克常数的一种方便的修改，在量子力学中广泛使用； $V(x)$ 是粒子在 x 位置上的势能。因为总能量 E 是势能和动能之和，左边的第一项必须与粒子的动能相关（后文探讨）。薛定谔方程可以被视为量子力学的一个基本假设，但它的合理性可以通过证明自由粒子符合德布罗意关系式（专题 7A）来得到验证。

如何完成？ 7B.1

证明薛定谔方程与德布罗意关系式是一致的

一个自由移动的粒子的势能在任何位置都是零，即 $V(x) = 0$ 。所以，薛定谔方程 [式 (7B.1)] 变为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi$$

步骤 1 求自由粒子的薛定谔方程的解

此方程的一个解是 $\psi = \cos kx$ ，可以通过下面的运算确认这一点：

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{d^2 \cos kx}{dx^2} = -k^2 \cos kx = -k^2 \psi$$

进而得到 $-k^2 = -2mE/\hbar^2$ ，于是有

$$k = \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

这种情况下，能量只是动能，其与粒子的线性动量通过 $E = p^2/2m$ （专题 2A 中“化学家工具包 6”）相关联。所以，得到

$$k = \left[\frac{2m(p^2/2m)}{\hbar^2} \right]^{1/2} = \frac{p}{\hbar}$$

因此，线性动量通过式 $p = k\hbar$ 与 k 相关联。

步骤 2 用波长解释波函数

现在，认识到一个波（更具体地说，一个谐波）可以用正弦函数或余弦函数来进行数学描述。因此， $\cos kx$ 可以视为一种波，随着 kx 增加 2π ，其经历一个完整的循环。因此，波长可通过 $k\lambda = 2\pi$ 得出，故 $k = 2\pi/\lambda$ 。因此，线性动量与波函数的波长可通过下式相关联：

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

这就是德布罗意关系式。因此，薛定谔方程的解与德布罗意关系式是一致的。

7B.2 玻恩解释

包含在波函数中的一个动态信息是粒子的位置。Max Born用辐射波理论做类比，其中将在一个区域内电磁波振幅的平方解释为它的强度，以此（用量子术语）作为在该区域发现光子概率的一种量度。波函数的玻恩解释（Born interpretation）为

如果一个粒子的波函数在 x 处的值为 ψ ，那么，在 x 和 $x + dx$ 之间发现这个粒子的概率正比于 $|\psi|^2 dx$ （图7B.1）。玻恩解释

$|\psi|^2 = \psi^* \psi$ 考虑了 ψ 是复函数（见“化学家工具包14”）的可能性。如果波函数是实函数（如 $\cos kx$ ），那么 $|\psi|^2 = \psi^2$ 。

因为 $|\psi|^2 dx$ 表示概率（量纲为1），则 $|\psi|^2$ 是概率密度（probability density），以1/长度为量纲（对于一维系统）。波函数 ψ 本身称为概率振幅（probability amplitude）。对于一个在三维空间自由运动的粒子（例如，原子中原子核附近的一个电子），波函数取决于坐标 x 、 y 和 z ，并表示为 $\psi(r)$ 。在这种情况下，玻恩解释是（图7B.2）：

如果一个粒子的波函数在 r 处的值为 ψ ，那么，在该位置的一个无穷小体积 $d\tau = dx dy dz$ 内发现这个粒子的概率正比于 $|\psi|^2 d\tau$ 。

在这种情况下， $|\psi|^2$ 具有1/长度³的量纲，并且波函数本身具有1/长度^{3/2}（以及类似 $m^{-3/2}$ 的单位）的量纲。

玻恩解释消除了 ψ 为负（通常是复数）值有意义的担忧，因为 $|\psi|^2$ 总是实数而且不存在负的。波函数负（或复数）值没有直接的意义：只有平方模量有直接的物理意义，而且波函数负的和正的区域都可能对应着在一个区域发现粒子的高概率（图7B.3）。然而，波函数正的和负的区域的存在具有重要的间接意义，因为它产生了不同波函数之间相长干涉和相消干涉的可能性。

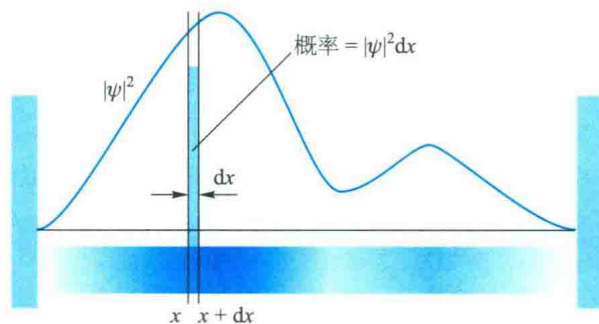


图7B.1 波函数 ψ 的平方模量($\psi^* \psi$ 或 $|\psi|^2$)是概率密度，在这种意义上说，波函数是一种概率振幅。在 x 和 $x + dx$ 之间的区域发现电子的概率正比于 $|\psi|^2 dx$ 。此图中，概率密度由在叠加带中阴影的密度表示

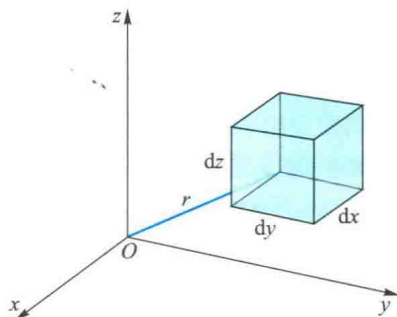


图7B.2 三维空间中波函数的玻恩解释意味着在某一位置 r 处的一个体积元 $d\tau = dx dy dz$ 内发现粒子的概率正比于该处 $|\psi|^2$ 值与 $d\tau$ 的乘积

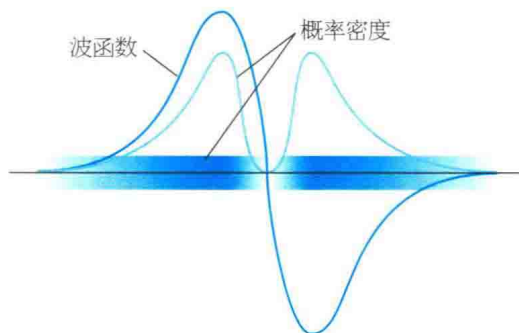


图7B.3 波函数的正、负号没有直接的物理意义：波函数正的和负的区域都对应着相同的概率分布（通过 ψ 的平方模量给出，并通过阴影的密度绘出）

波函数在一个或多个点处可能为零，则在这些位置的概率密度也为零。区分波函数为零的点（例如，远离氢原子核）和波函数经过零的点是非常重要的，后者称为节点（node）。波函数接近零而实际没有经过零的位置不是节点。如此，波函数 $\cos kx$ 在 kx 是 $\frac{1}{2}\pi$ 的奇数整数倍的位置（在该处波经过零）有节点，但是波函数 e^{-kx} 没有节点，尽管当 $x \rightarrow \infty$ 时其变为零。

复数

$$z = x + iy$$
$$z^* = x - iy$$

z^* 和 z 的乘积标记为 $|z|^2$, 并称为 z 的平方模量(square

$$|z|^2 = z^* z = (x + iy)(x - iy) = x^2 + y^2$$
$$|z| = (z^* z)^{1/2} = (x^2 + y^2)^{1/2}$$

对于更多的关于复数的信息，参见专题7C中“化学家工具包16”。

解释波函数

整理思路 关注的区域在原子尺度上是如此之小，以至于可以忽略 ψ 在其中的变化，并写出概率 P 正比于在该点估算的概率密度(ψ^2 ；注意 ψ 是实函数)乘以题设的体积 δV 。就是说， $P \propto \psi^2 \delta V$ ，其中 $\psi^2 \propto e^{-2r/a_0}$ 。

(a) 在原子核上, $r=0$, 所以

$$P \propto e^0 \times 1.0 \text{ pm}^3 = 1 \times 1.0 \text{ pm}^3 = 1.0 \text{ pm}^3$$

(b) 在距离 $r = a_0$ 任意方向处, 则

$$P \propto e^{-2} \times 1.0 \text{ pm}^3 = 0.14 \times 1.0 \text{ pm}^3 = 0.14 \text{ pm}^3$$

因此，概率的比例是 $1.0/0.14 = 7.1$ 。

说明 注意电子出现在原子核上的概率大于(约7倍)出现在距离原子核 a_0 处的相同大小的体积元内的概率。带负电荷的电子被带正电荷的原子核吸引,故其更可能在原子核附近。

自测题 7B.1 He^+ 最低能态中电子的波函数正比于 e^{-2r/a_0} 。对这个离子重复上述的计算, 并评价结果。

答案: 55; 波函数更紧凑。

(a) 归一化

薛定谔方程的一个数学特征是：如果 ψ 是一个解，那么 $N\psi$ 也是，其中 N 是任意常数。注意，由于 ψ 出现在式 (7B.1) 中的每一项中，它可以用 $N\psi$ 替换，且常数因子 N 消除后，就恢复为原始的方程，此特征从而得到证实。这种将波函数乘以一常数因子的自由，意味着总是可以找到一个归一化常数 (normalization constant) N ，这样的话，概率密度不是正比于 $|\psi|^2$ ，而是变得与 $|\psi|^2$ 相等。

归一化常数可以这样获得：对于一个归一化的波函数 $N\psi$ ，一个粒子在 dx 区域的概率等于 $(N\psi^*)(N\psi)dx$ (N 取实数)；此外，这些单独的概率在所有空间的总和必须是 1 (粒子在某处的概率是 1)。后者的必要条件用数学表达为

$$N^2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = 1 \quad (7B.2)$$

因此有

$$N = \frac{1}{\left(\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx \right)^{1/2}} \quad (7B.3)$$

倘若该积分具有一个有限值（即波函数是“平方可积的”），则可以找到归一化常数，并将波函数“归一化”。从现在开始，除非另有说明，所有波函数都假设已经归一化。在一维中的情况是

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = 1 \quad (7B.4a)$$

在三维中的情况是

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi \, dx dy dz = 1 \quad (7B.4b)$$

在量子力学中，通常会以一种缩写的形式写出所有这样的积分，即

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = 1 \quad (7B.4c)$$

式中 $d\tau$ 是适当的体积元，积分被理解为覆盖整个空间。

将一个波函数归一化

碳纳米管是碳的薄空心圆柱体，其直径为 $1\sim 2\text{ nm}$ ，长度为几微米。根据一个简单的模型，碳纳米管的最低能态电子由波函数 $\sin(\pi x/L)$ 描述，其中 L 是碳纳米管的长度。找出归一化的波函数。

整理思路 因为波函数是一维的, 则需要找到 N , 以确保式 (7B.4a) 中的积分等于 1。波函数是实函数,

所以 $\psi^* = \psi$ 。相关积分可在资源部分中找到。

解：将波函数写为 $\psi = N \sin(\pi x/L)$ ，其中 N 是归一化常数。因为波函数横跨管的长度，故积分限从 $x = 0$ 到 $x = L$ 。因此有

$$\int \psi^* \psi d\tau = N^2 \int_0^L \sin^2 \frac{\pi x}{L} dx = \frac{1}{2} N^2 L$$

为了使波函数归一化，这个积分必须等于 1。也就是说， $\frac{1}{2} N^2 L = 1$ 。于是有

$$N = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$$

因此，归一化的波函数是

$$\psi = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{\pi x}{L}$$

说明 因为 L 是长度， ψ 的量纲是 $[\text{长度}]^{-1/2}$ ；因此，对于一维概率密度来说， ψ^2 的量纲是 $[\text{长度}]^{-1}$ 。

自测题 7B.2 对于相同碳纳米管的电子，在下一个更高能级的波函数是 $\sin(2\pi x/L)$ 。将这个波函数归一化。

$$\int_0^L \sin^2(2\pi x/L) dx = \frac{L}{2}$$

为了计算在一定空间区域内粒子的出现概率，可将概率密度对所研究的区域进行求和（积分）。这样，对于一维系统，在 x_1 和 x_2 之间发现粒子的概率 P 可由下式给出：

$$P = \int_{x_1}^{x_2} |\psi(x)|^2 dx \quad \text{概率} \quad \text{[一维区域]} \quad (7B.5)$$

例题 7B.3 确定概率

如例题 7B.2 中所示，长度为 L 的碳纳米管的最低能态电子，可以用归一化的波函数 $(2/L)^{1/2} \sin(\pi x/L)$ 来描述。请问在 $x = L/4$ 和 $x = L/2$ 之间电子的概率是多少？

整理思路 使用式 (7B.5) 和归一化的波函数来写出在所研究区域内电子出现的概率的表达式。相关的积分在资源部分中给出。

解：根据式 (7B.5)，概率为

$$P = \frac{2}{L} \int_{L/4}^{L/2} \sin^2(\pi x/L) dx$$

据此得到

$$P = \frac{2}{L} \left[\frac{x}{2} - \frac{\sin(2\pi x/L)}{4\pi/L} \right]_{L/4}^{L/2} = \frac{2}{L} \left(\frac{L}{4} - \frac{L}{8} - 0 + \frac{L}{4\pi} \right) = 0.409$$

说明 电子在该区域内出现的概率大约为 41%。

自测题 7B.3 正如在“自测题 7B.2”中所述，在碳纳米管这一模型中，电子的下一个更高能级的归一化波函数为 $(2/L)^{1/2} \sin(2\pi x/L)$ 。请问在 $x = L/4$ 和 $x = L/2$ 之间发现电子的概率是多少？

$$\int_0^L \sin^2(2\pi x/L) dx = \frac{L}{2}$$

(b) 波函数的约束条件

玻恩解释对合格的波函数提出了严格的约束。第一个约束是 ψ 在有限区域内不能是无限的，因为如果它是无限的，玻恩解释就会失败。这一要求排除了薛定谔方程的许多可能解，因为许多数学上可接受的解会出现无限值，这在物理学上是不可接受的。玻恩解释也排除了在一个点上产生多于一个 $|\psi|^2$ 值的薛定谔方程的解，因为粒子在一个点上的概率密度有多个值也是荒谬的。这个限制表述为波函数必须是单值的；也就是说，在空间的每一个点上，它必须只有一个值。

薛定谔方程本身也暗示了对可能出现的函数类型的一些数学限制。因为它是一个二阶微分方程（鉴于它依赖于波函数的二阶导数），如果方程适用于所有地方，则 $d^2\psi/dx^2$ 必须是明确定义的。只有当一阶导数是连续的，二阶导数才有定义：这意味着（除了下面具体说明的）在函数中不允许有扭结。反过来，只有函数是连续的，一阶导数才有定义：不允许有突跃。

因此，总的来说，总结在图 7B.4 中的波函数的约束条件是

- 在有限区域内不允许是无限的；
- 必须是单值的；
- 必须是连续的；
- 必须有连续的一阶导数（斜率）。

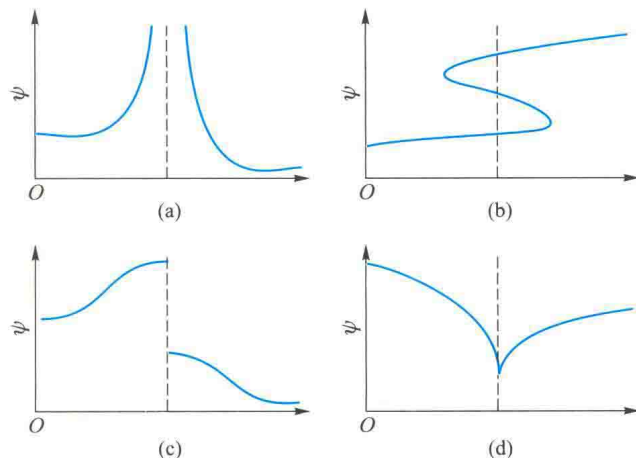


图 7B.4 波函数必须满足严格的条件才是可接受的：(a) 不可接受，因为它在有限区域是无限的；(b) 不可接受，因为它不是单值的；(c) 不可接受，因为它不是连续的；(d) 不可接受，因为它的斜率是不连续的

如果势能具有突然的、无限高的台阶（如专题 7D 中处理的箱中粒子模型中），则这些限制中的最后一个不适用。

(c) 量子化

上面提到的限制条件是非常苛刻的，以至于对于能量 E 的任意值，薛定谔方程可接受的解通常不存在。换句话说，一个粒子只能拥有一些特定

的能量，否则，它的波函数将是物理学上不可接受的。亦即

对波函数限制的结果就是，粒子的能量是量子化的。

通过解各种类型运动的薛定谔方程，并选择那些符合上述限制条件的解，可找到这些可接受的能量值。

概念清单

- ☐ 1. 波函数是含有一个系统所有动态信息的数学函数。
- ☐ 2. 薛定谔方程是用于计算系统波函数的二阶微分方程。
- ☐ 3. 根据玻恩解释，在某一点处的概率密度正比于在该点处波函数的平方。
- ☐ 4. 节点是波函数经过零的点。
- ☐ 5. 如果一个波函数的平方模量在整个空间的积分等于 1，则它是归一化的。
- ☐ 6. 波函数必须是单值的、连续的、在空间的有限区域内不是无限的，且（除特殊情况外）有连续的斜率。
- ☐ 7. 能量的量子化源自一个可接受的波函数所必须满足的约束条件。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
不含时间的薛定谔方程	$-(\hbar^2/2m)(d^2\psi/dx^2) + V(x)\psi = E\psi$	一维系统*	7B.1
归一化	$\int \psi^* \psi \, d\tau = 1$	全空间积分	7B.4c
粒子在 x_1 和 x_2 之间的概率	$P = \int_{x_1}^{x_2} \psi(x) ^2 \, dx$	一维区域	7B.5

*更高维度在专题 7D、7F 和 8A 中处理。

算符和可观测量

► 为何需要学习这部分内容？

要完全解释波函数，必须能够从中提取动态信息。量子力学的预测通常与经典力学的预测十分不同，而且这些差异对于理解原子和分子的结构及性质是至关重要的。

► 核心思想是什么？

通过计算厄米算符的期望值来提取波函数中的动态信息。

► 需要哪些预备知识？

需要知道一个系统的状态完全由波函数来描述（专题 7B），以及概率密度与波函数的平方模量成正比。

波函数包含所有信息，因此可以获得一个粒子的动态性质（例如，它的位置和动量）。玻恩解释（专题 7B）提供了有关位置的信息，但是波函数还包含其他信息，可使用本专题描述的方法来提取。

7C.1 算符

薛定谔方程可写成简写形式：

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{薛定谔方程的算符形式} \quad (7C.1a)$$

将这个表达式与一维薛定谔方程，即

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

相比较，可证明在一维中有

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad \text{哈密顿算符} \quad (7C.1b)$$

$\hat{H}$ 是一个算符（operator），即对函数进行数学运算的一种表达。此处，运算是取 ψ 的二阶导数，且（乘以 $-\hbar^2/2m$ 后）将结果加到 ψ 和 $V(x)$ 的乘积上。

算符 $\hat{H}$ 在量子力学中起着特殊的作用，以 19 世纪的数学家 William Hamilton 的名字命名为哈密顿算符（hamiltonian operator）。Hamilton 提出了经典力学的一种形式，后来证明，这种形式非常

适合量子力学的公式化。哈密顿算符（通常简称为“哈密顿”）是对应于系统总能量（动能和势能的总和）的算符。在式（7C.1b）中右边第二项是势能，所以第一项（涉及二阶导数的部分）必然是动能的算符。

一般来说，一个算符作用于一个函数以产生新的函数，如

$$(\text{算符})(\text{函数}) = (\text{新函数})$$

在某些情况下，新函数与原函数是相同的，也许是乘以一个常数。具有这一性质的函数和算符的组合在量子力学中是非常重要的。

简要说明 7C.1

例如，当算符是 d/dx 时，这意味着“将随后的函数对 x 求导数”。作用在函数 $\sin(ax)$ 上，它生成新函数 $a \cos(ax)$ 。然而，当 d/dx 作用在 e^{-ax} 上，它产生新函数 $-ae^{-ax}$ ，为原函数乘以常数 $-a$ 。

(a) 本征方程

式（7C.1a）中所写的薛定谔方程是一个本征方程（eigenvalue equation），即具有如下形式的方程：

$$(\text{算符})(\text{函数}) = (\text{常数因子}) \times (\text{相同函数})$$

(7C.2a)

在本征方程中，算符作用在函数上产生相同的函

数乘以一个常数。如果一个一般的算符记为 $\hat{\Omega}$, 常数因子为 ω , 则本征方程具有如下形式:

$$\hat{\Omega}\psi = \omega\psi \quad \text{本征方程} \quad (7C.2b)$$

如果该关系式成立, 则函数 ψ 称为算符 $\hat{\Omega}$ 的**本征函数** (eigenfunction), ω 是与该本征函数相关的**本征值** (eigenvalue)。使用此术语, 式(7C.2a)可以写为

$$(\text{算符})(\text{本征函数}) = (\text{本征值}) \times (\text{本征函数}) \quad (7C.2c)$$

因此, 式(7C.1a)是一个本征方程, 其中 ψ 是哈密顿算符的本征函数, E 是相关的本征值。由此, “解薛定谔方程”可以表示为“为系统找到哈密顿算符的本征函数和本征值”。

就像哈密顿算符是对应于总能量的算符, 有些算符则代表其他**可观测量** (observables) (即系统的可测量性质, 如线性动量或者电偶极矩)。对于每一个这样的算符 $\hat{\Omega}$, 有形式为 $\hat{\Omega}\psi = \omega\psi$ 的本征方程, 并具有如下意义:

如果波函数是对应于可观测量 Ω 的算符 $\hat{\Omega}$ 的本征函数, 那么性质 Ω 的测量结果将是对应于该本征函数的本征值。

量子力学的公式化方法是, 构建对应于所研究的可观测量的算符, 然后通过探究算符的本征值来预测测量结果。

(b) 算符的构建

量子力学的一个基本假设明确了如何设定对应于给定可观测量的算符。

可观测量由以下位置和线性动量算符构建的算符来表达:

$$\hat{x} = x \times \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad \text{算符的规定} \quad (7C.3)$$

也就是说, 沿 x 轴的位置算符是(波函数)与 x 相乘, 平行于 x 轴的线性动量算符是 $\hbar/i$ 乘以波函数对 x 的导数。

式(7C.3)中的定义被用来为其他的空间可观测量构建算符。例如, 假设势能形式为 $V(x) =$

$\frac{1}{2}k_f x^2$, 其中 k_f 是常数(这个势能描述分子中原子的振动)。因为 x 的算符是乘以 x , 通过扩展, 则 x^2 的算符是与 x 相乘, 然后再与 x 相乘, 或者与 x^2 相乘。因此, 对应于 $\frac{1}{2}k_f x^2$ 的算符是

$$\hat{V}(x) = \frac{1}{2}k_f x^2 \times \quad (7C.4)$$

在实际中, 乘法符号被省略, 理解为乘法。为了构建动能的算符, 用到动能和线性动量之间的经典关系式, 即 $E_k = p_x^2/2m$ 。然后, 使用式(7C.3)中的 p_x 算符:

$$\hat{E}_k = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (7C.5)$$

由此, 总能量算符, 即哈密顿算符, 是

$$\hat{H} = \hat{E}_k + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}(x) \quad \text{哈密顿算符} \quad (7C.6)$$

式中 $\hat{V}(x)$ 是对应于势能(不论采取何种形式)的算符, 与式(7C.1b)中的完全相同。

例题 7C.1 确定一个可观测量的值

下列波函数描述的自由粒子的线性动量是什么?

(a) $\psi(x) = e^{ikx}$ 和 (b) $\psi(x) = e^{-ikx}$ 。

整理思路 需要用对应于线性动量的算符[式(7C.3)]对 ψ 进行操作, 并检查结果。如果结果是原始波函数乘以一常数(也就是说, 如果算符的应用得到一个本征方程), 那么, 可以识别具有可观测量值的常数。

解: (a) 对于 $\psi(x) = e^{ikx}$, 有

$$\hat{p}_x \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} e^{ikx} = \frac{\hbar}{i} \times i k e^{ikx} = \overbrace{\hbar k}^{\text{本征值}} \psi$$

这是一个本征方程, 本征值为 $+k\hbar$ 。由此, 动量的测量值将是 $p_x = +k\hbar$ 。

(b) 对于 $\psi(x) = e^{-ikx}$, 有

$$\hat{p}_x \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} e^{-ikx} = \frac{\hbar}{i} \times (-ik) e^{-ikx} = \overbrace{-k\hbar}^{\text{本征值}} \psi$$

现在, 本征值是 $-k\hbar$ 。所以, $p_x = -k\hbar$ 。在情况(a)中, 动量是正的, 意味着粒子在正的 x 方向运动; 而在(b)中, 粒子在相反的方向运动。

说明 量子力学的一般特征是, 采用波函数的复共轭可以反转运动的方向。这意味着, 如果波函数是实函数[如 $\cos(kx)$], 而采用复共轭使波函数保持不变: 没有净的运行方向。

自测题 7C.1 波函数 $\cos(kx)$ 描述的粒子的动能是多少?

动能算符的表达式 [式 (7C.5)] 揭示了有关薛定谔方程的重要一点。在数学上, 函数的二阶导数是其曲率的一种量度: 大的二阶导数表示急剧弯曲的函数 (图 7C.1)。据此, 急剧弯曲的波函数与高动能相关联, 而低曲率波函数对应着低动能。

波函数的曲率通常随位置的不同而变化 (图 7C.2): 波函数急剧弯曲的地方, 它对于总动能的贡献就大; 波函数不是急剧弯曲的地方, 它对总动能的贡献就小。观测到的粒子的动能是各个区域动能的所有贡献的平均值。因此, 如果粒子波函数的平均曲率较高, 则预计它具有高动能。在局部, 对动能正的贡献和负的贡献都有 (因为曲率要么是正的 $\cup$, 要么是负的 $\cap$), 但是平均值总是正的。

高曲率与高动能的关联对于波函数的解释和波函数形状的预测具有重要的指导意义。例如, 假设一个具有给定总能量的粒子的波函数, 并且要求势能随着 x 的增加而降低。由于从左到右, 差值 $E - V = E_k$ 增加, 故波函数必然随着 x 的增加而更快地振荡, 从而变得更加急剧弯曲 (图 7C.3)。因此, 很可能波函数看起来像图中所示的函数, 更详细的计算证实了这一点。

(c) 厄米算符

所有与可观测量对应的量子力学算符都有一个非常特殊的数学性质: 它们是“厄米的”。满足以下关系式的算符为厄米算符 (hermitian operator):

$$\int \psi_i^* \hat{Q} \psi_j d\tau = \left\{ \int \psi_j^* \hat{Q} \psi_i d\tau \right\}^* \quad \text{厄米性 [定义]} \quad (7C.7)$$

如专题 7B 中所述, 在量子力学中, $\int \cdots d\tau$ 意味着在所有相关空间变量的全部范围内积分。

很容易确认位置算符 (x) 是厄米的, 因为在这种情况下, 被积函数中因子的顺序可以改变:

$$\int \psi_i^* x \psi_j d\tau = \int \psi_j x \psi_i^* d\tau = \left\{ \int \psi_j^* x \psi_i d\tau \right\}^*$$

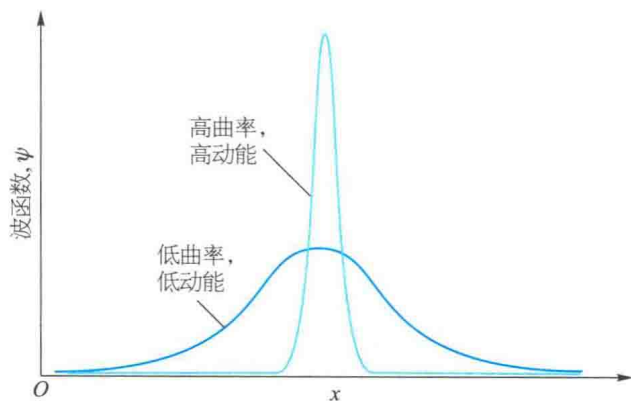


图 7C.1 一个粒子的平均动能可以从波函数的平均曲率推断出来。此图中显示了两个波函数: 急剧弯曲的函数较缓慢弯曲的函数对应的动能更高

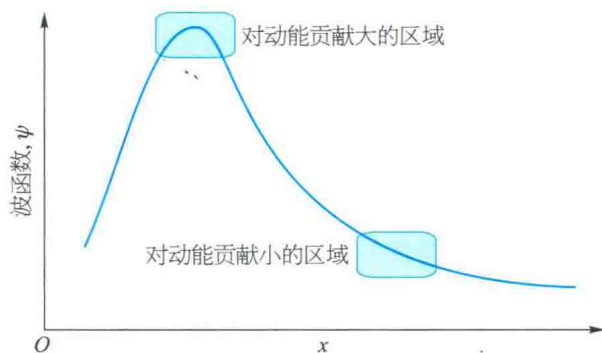


图 7C.2 观测到的粒子的动能来自波函数覆盖的整个空间所有贡献的平均值。急剧弯曲的区域对平均值贡献高动能; 不太尖锐的弯曲仅贡献低动能

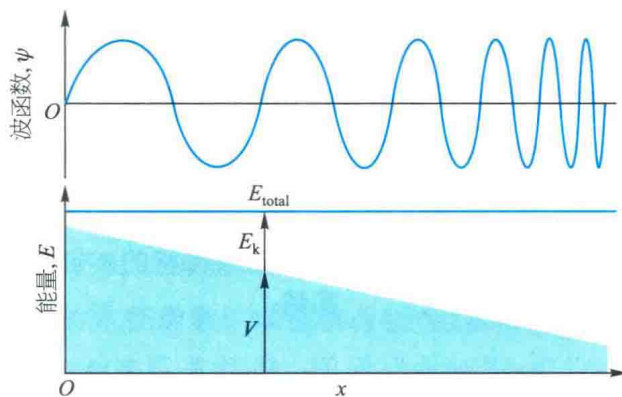


图 7C.3 一个粒子的波函数, 其势能 V 向右减小。当总能量一定时, 动能 E_k 向右增加, 这导致更快的振荡, 从而波函数的曲率更大

最后一步用了 $(\psi^*)^* = \psi$ 。关于线性动量算符是厄米的证明更加复杂, 因为被微分函数的顺序是不能改变的。

如何完成? 7C.1 证明线性动量算符是厄米的

这个任务是证明

$$\int \psi_i^* \hat{p}_x \psi_j d\tau = \left\{ \int \psi_j^* \hat{p}_x \psi_i d\tau \right\}^*$$

其中 $\hat{p}_x$ 在式 (7C.3) 中给出。为此, 采用“分部积分”

(见“化学家工具包15”), 将其应用于本例中, 得出

$$\begin{aligned}\int \psi_i^* \hat{p}_x \psi_j d\tau &= \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \overbrace{\psi_i^*}^f \overbrace{\frac{d\psi_j}{dx}}^{dg/dx} dx \\ &= \frac{\hbar}{i} \overbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j}^{fg} dx - \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \overbrace{\psi_j}^g \overbrace{\frac{d\psi_i^*}{dx}}^{df/dx} dx\end{aligned}$$

蓝色项为零, 因为所有的波函数要么在 $x = \pm \infty$ 是零 (参见专题7B), 要么 $\psi_i^* \psi_j$ 在 $x = +\infty$ 和 $x = -\infty$ 时收敛到相同的值。结果

$$\begin{aligned}\int \psi_i^* \hat{p}_x \psi_j d\tau &= -\frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j \frac{d\psi_i^*}{dx} dx = \left\{ \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j^* \frac{d\psi_i}{dx} dx \right\}^* \\ &= \left\{ \int \psi_j^* \hat{p}_x \psi_i d\tau \right\}^*\end{aligned}$$

证毕。最后一行应用了 $(\psi^*)^* = \psi$ 和 $i^* = -i$ 。

厄米算符在量子力学中非常重要, 因为它们的本征值是实数, 即 $\omega^* = \omega$ 。任何测量一定产生一个实数值, 因为位置、动量或者能量不可能是复数或者虚数。因为一个可观测量的测量结果是相应算符的本征值之一, 那些本征值必须是实数。因此, 代表一个可观测量的算符必须是厄米的。对于它们的本征函数是实函数的证明, 利用了式(7C.7)中厄米性的定义。

如何完成? 7C.2 证明厄米算符的本征值是实数

设定 ψ_i 和 ψ_j 是相同的, 将其都写为 ψ , 则式(7C.7)变为

$$\int \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau = \left\{ \int \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau \right\}^*$$

化学家工具包15 分部积分

量子力学中的许多积分都有 $\int f(x)h(x)dx$ 的形式, 其中 $f(x)$ 和 $h(x)$ 是两个不同的函数。这种积分通常可将 $h(x)$ 视为另一个函数 $g(x)$ 的导数, 使得 $h(x) = dg(x)/dx$, 从而可以求出。例如, 如果 $h(x) = x$, 那么 $g(x) = \frac{1}{2}x^2$ 。这样, 采用分部积分 (integration by parts), 则有

$$\int f \frac{dg}{dx} dx = fg - \int g \frac{df}{dx} dx$$

这种方法只有当右边的积分刚好比左边的更容易处理时才会成功。这种方法通常总结为以下关系式, 即

接下来, 假设 ψ 是本征值为 ω 的 $\hat{\Omega}$ 的本征函数。也就是说, $\hat{\Omega}\psi = \omega\psi$ 。现在, 对左和右两边的积分都应用这个关系式:

$$\int \psi^* \omega \psi d\tau = \left\{ \int \psi^* \omega \psi d\tau \right\}^*$$

本征值是能移到积分符号外边的常数:

$$\omega \int \psi^* \psi d\tau = \left\{ \omega \int \psi^* \psi d\tau \right\}^* = \omega^* \int \psi \psi^* d\tau$$

最后, (蓝色表示的) 积分消去, 留下 $\omega = \omega^*$ 。据此, 得出 ω 是实数。

(d) 正交性

如果两个不同函数 ψ_i 和 ψ_j 是正交的 (orthogonal), 则意味着 $\psi_i^* \psi_j$ 的积分 (对整个空间) 是零:

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (i \neq j) \quad \text{正交性 [定义]} \quad (7C.8)$$

同时是归一化的和相互正交的函数被称为正交归一的 (orthonormal)。厄米算符具有的重要性质就是

对应于厄米算符不同本征值的本征函数是正交的。

这个性质的证明也可以从厄米性的定义 [式(7C.7)] 得出。

如何完成? 7C.3 证明厄米算符的各本征函数之间是正交的

假设 ψ_j 是具有本征值 ω_j 的 $\hat{\Omega}$ 的本征函数 (即 $\hat{\Omega}\psi_j = \omega_j\psi_j$), ψ_i 是不同本征值 ω_i 的本征函数 (即 $\hat{\Omega}\psi_i = \omega_i\psi_i$),

$$\int f dg = fg - \int g df$$

作为一个例子, 考虑 xe^{-ax} 的积分。在这种情况下, $f(x) = x$, 则 $df(x)/dx = 1$ 及 $dg(x)/dx = e^{-ax}$, 所以 $g(x) = -(1/a)e^{-ax}$ 。然后有

$$\begin{aligned}\int x \frac{dg}{dx} dx &= \int x \frac{g}{-e^{-ax}} - \int \frac{g}{-e^{-ax}} \frac{df}{dx} dx \\ &= -\frac{xe^{-ax}}{a} + \frac{1}{a} \int e^{-ax} dx = -\frac{xe^{-ax}}{a} - \frac{e^{-ax}}{a^2} + \text{常数}\end{aligned}$$

且 $\omega_i \neq \omega_j$)。这样, 式(7C.7)变为

$$\int \psi_i^* \omega_j \psi_j d\tau = \left\{ \int \psi_j^* \omega_i \psi_i d\tau \right\}^*$$

本征值是常数, 且可被移到积分符号的外边; 此外, 它们是实数(是厄米算符的本征值), 所以 $\omega_i^* = \omega_i$ 。因此有

$$\omega_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau = \omega_i \left\{ \int \psi_j^* \psi_i d\tau \right\}^*$$

接下来, 注意到 $\left\{ \int \psi_j^* \psi_i d\tau \right\}^* = \int \psi_j \psi_i^* d\tau$, 所以有

$$\omega_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau = \omega_i \int \psi_j \psi_i^* d\tau$$

于是 $(\omega_j - \omega_i) \int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0$

两个本征值是不同的, 所以 $\omega_j - \omega_i \neq 0$; 因此, $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0$ 。也就是说, 这两个本征函数是正交的, 证毕。

哈密顿算符是厄米的(它对应着可观测量, 即能量, 但它的厄米性可被明确地证明)。因此, 如果它的两个本征函数对应着不同能量, 这两个函数必须是正交的。正交性在量子力学中具有重要意义, 因为它从计算中消除了大量的积分。正交性在化学键理论(主题9)和光谱学(主题11)中起着核心的作用。

例题 7C.2 验证正交性

对于一个限制在沿 x 轴上 $x=0$ 和 $x=L$ 之间运动的粒子, 其两个可能的波函数分别是 $\psi_1 = \sin(\pi x/L)$ 和 $\psi_2 = \sin(2\pi x/L)$ 。在这个区域外, 波函数是零。两个波函数对应着不同的能量。验证这两个波函数是相互正交的。

整理思路 要验证两个函数的正交性, 需要在整个空间积分 $\psi_2^* \psi_1 = \sin(2\pi x/L) \sin(\pi x/L)$, 并证明结果为零。原则上, 积分应从 $x=-\infty$ 到 $x=+\infty$, 但由于在 $x=0 \sim L$ 外, 波函数是零, 所以只需要在这个范围积分。相关积分在资源部分中给出。

解: 要求得这个积分, 可使用资源部分中的积分T.5, 其中, $a = 2\pi/L$, $b = \pi/L$:

$$\int_0^L \sin(2\pi x/L) \sin(\pi x/L) dx =$$

$$\left. \frac{\sin(\pi x/L)}{2(\pi/L)} \right|_0^L - \left. \frac{\sin(3\pi x/L)}{2(3\pi/L)} \right|_0^L = 0$$

上式中, 对于正弦函数, 当 $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 时, 有 $\sin(n\pi) = 0$ 。因此, 这两个函数是相互正交的。

自测题 7C.2 下一个更高能级的波函数为 $\psi_3 = \sin(3\pi x/L)$ 。请证实波函数 $\psi_1 = \sin(\pi x/L)$ 和 $\psi_3 = \sin(3\pi x/L)$ 是相互正交的。

7C.2 叠加和期望值

在一维运动的自由粒子的哈密顿算符是

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

粒子是“自由的”意即没有势能约束它, 于是 $V(x) = 0$ 。容易证实 $\psi(x) = \cos(kx)$ 是此算符的一个本征函数:

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \cos kx = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \cos kx$$

因此, 与这个波函数相关联的能量, 即 $k^2 \hbar^2 / 2m$, 是明确定义的, 因为它是本征方程的本征值。然而, 其他可观测量不一定如此。例如, $\cos(kx)$ 不是线性动量算符的本征函数:

$$\hat{p}_x \psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} = \frac{\hbar}{i} \frac{d\cos kx}{dx} = -\frac{k\hbar}{i} \sin kx \quad (7C.9)$$

这个表达式不是一个本征方程, 因为等式右边的函数($\sin kx$)不同于左边的函数($\cos kx$)。

当粒子的波函数不是算符的本征函数时, 对应的可观测量就没有确定值。然而, 在当前的例子中, 动量并不是完全不确定的, 因为余弦函数可写为 e^{ikx} 和 e^{-ikx} 的线性组合(linear combination)或加和¹: $\cos kx = \frac{1}{2}(e^{ikx} + e^{-ikx})$ (参见“化学家工具包16”)。如例题7C.1中所示, 这两个指数函数是 $\hat{p}_x$ 的本征函数, 本征值分别为 $+k\hbar$ 和 $-k\hbar$ 。因此, 它们每一个都对应着一个确定的状态, 但动量不同。波函数 $\cos kx$ 被称为两个单独波函数 e^{ikx} 和 e^{-ikx} 的叠加(superposition), 并写作

$$\psi = \underbrace{e^{+ikx}}_{\substack{\text{线性动量为} \\ +k\hbar \text{ 的粒子}}} + \underbrace{e^{-ikx}}_{\substack{\text{线性动量为} \\ -k\hbar \text{ 的粒子}}}$$

这种叠加的解释就是, 如果进行许多次重复的动量测量, 那么一半的测量将给出值 $p_x = +k\hbar$,

1 线性组合比加和更为一般, 因为它包含了形式为 $ax + by + \dots$ 的权重加和, 其中 $a, b, \dots$ 是常数。加和是 $a = b = \dots = 1$ 时的一种线性组合。

化学家工具包 16 欧拉公式

复数 $z = x + iy$ 可以表示为复平面 (complex plane) 中的一个点, 其中 $\text{Re}(z)$ 沿 x 轴, $\text{Im}(z)$ 沿 y 轴 (示意图1)。点的位置也可以根据距离 r 和角度 ϕ (极坐标) 来指定。这样, $x = r \cos \phi$, $y = r \sin \phi$ 。所以, 得出

$$z = r(\cos \phi + i \sin \phi)$$

ϕ 称为 z 的辐角 (argument), 是 r 与 x 轴之间的角度。因为 $y/x = \tan \phi$, 所以有

$$r = (x^2 + y^2)^{1/2} = |z| \quad \phi = \arctan \frac{y}{x}$$

涉及复数的最有用的关系式之一是欧拉公式 (Euler's formula):

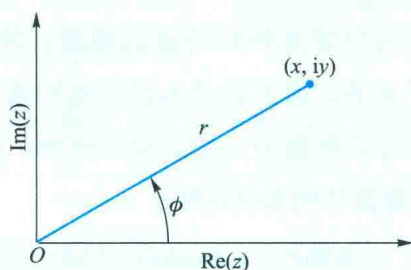


示意图1

$$e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$$

据此, $z = r(\cos \phi + i \sin \phi)$ 可写为

$$z = r e^{i\phi}$$

注意到 $e^{-i\phi} = \cos(-\phi) + i \sin(-\phi) = \cos \phi - i \sin \phi$, 可得到两个更有用的关系式, 即

$$\cos \phi = \frac{1}{2}(e^{i\phi} + e^{-i\phi}) \quad \sin \phi = \frac{1}{2}i(e^{i\phi} - e^{-i\phi})$$

复数的极坐标形式通常用于进行算术运算。例如, 在极坐标中, 两个复数的乘积是

$$z_1 z_2 = (r_1 e^{i\phi_1})(r_2 e^{i\phi_2}) = r_1 r_2 e^{i(\phi_1 + \phi_2)}$$

这个过程示意在示意图2中。

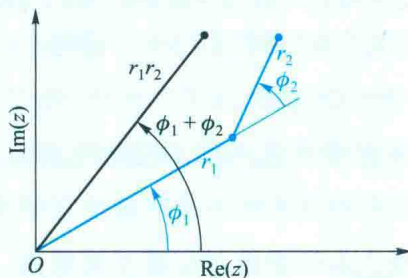


示意图2

另一半的测量将给出值 $p_x = -k\hbar$ 。既然 e^{ikx} 和 e^{-ikx} 对叠加的贡献是相同的, 这两个值 $\pm k\hbar$ 也同等地出现。所有可从波函数 $\cos kx$ 推断出的有关线性动量的信息是, 它所描述的粒子同等可能地被发现正在的和负的 x 方向运动, 且具有相同大小的动量 $k\hbar$ 。

类似的解释适用于任何一个可写为算符本征函数的线性组合的波函数。一般来说, 波函数可以写为如下线性组合:

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \cdots = \sum_k c_k \psi_k \quad \text{本征函数的线性组合} \quad (7C.10)$$

式中 c_k 是数值 (可能是复数) 系数, ψ_k 是对应于感兴趣的可观测量的算符 $\hat{\Omega}$ 的不同本征函数。任意一个函数都能表达为它们的线性组合, 从这个意义上说, 函数 ψ_k 形成了一个完备基 (complete set)。那么, 根据量子力学:

- 对应于算符 $\hat{\Omega}$ 的观测量的单次测量, 将给出叠加波函数中 ψ_k 所对应本征值中的一个。
- 在一系列测量中, 测量到某特定本征值的概率正比于线性组合中相应系数的平方模量 ($|c_k|^2$)。

对可观测量 Ω 的大量测量的平均值, 称为算符 $\hat{\Omega}$ 的期望值 (expectation value), 写成 $\langle \Omega \rangle$ 。对于一个归一化的波函数 ψ , $\hat{\Omega}$ 的期望值可通过求积分来计算:

$$\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau \quad \text{期望值} \quad \text{[归一化的波函数, 定义]} \quad (7C.11)$$

这个定义可以通过考虑两种情况来加以验证, 其一, 波函数是算符 $\hat{\Omega}$ 的本征函数, 其二, 波函数是该算符本征函数的叠加。

如何完成? 7C.4

验证一个算符期望值的表达式

如果波函数 ψ 是具有本征值 ω 的 $\hat{\Omega}$ 的一个本征函数 (故 $\hat{\Omega}\psi = \omega\psi$), 那么

$$\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau = \int \psi^* \omega \psi d\tau = \omega \int \psi^* \psi d\tau = \omega$$

ω 是一常数
 ψ 已归一化

这个表达式的解释是, 因为波函数是 $\hat{\Omega}$ 的本征函数, 每一次对性质 Ω 的观测得到相同的值 ω ; 因此, 所有观测的平均值是 ω 。

现在, 假设 (归一化的) 波函数是算符 $\hat{\Omega}$ 的两个本

征函数的线性组合, 其中每一个都是单独归一化到1的。那么

$$\begin{aligned}\langle \Omega \rangle &= \int (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)^* \hat{\Omega} (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) d\tau \\ &= \int (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)^* \left(\underbrace{c_1 \hat{\Omega} \psi_1}_{\omega_1 \psi_1} + \underbrace{c_2 \hat{\Omega} \psi_2}_{\omega_2 \psi_2} \right) d\tau \\ &= \int (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)^* (c_1 \omega_1 \psi_1 + c_2 \omega_2 \psi_2) d\tau \\ &= c_1^* c_1 \omega_1 \underbrace{\int \psi_1^* \psi_1 d\tau}_1 + c_2^* c_2 \omega_2 \underbrace{\int \psi_2^* \psi_2 d\tau}_1 \\ &\quad + c_1^* c_2 \omega_2 \underbrace{\int \psi_1^* \psi_2 d\tau}_0 + c_2^* c_1 \omega_1 \underbrace{\int \psi_2^* \psi_1 d\tau}_0\end{aligned}$$

右边前两个积分都等于1, 因为波函数 ψ_1 和 ψ_2 是单独归一化的。因为 ψ_1 和 ψ_2 对应一个厄米算符的不同本征值, 它们是正交的。因此, 右边第三个和第四个积分是零。所以有

$$\langle \Omega \rangle = |c_1|^2 \omega_1 + |c_2|^2 \omega_2$$

这个表达式的解释是, 在一系列测量中, 每次单独测量得到的要么是 ω_1 , 要么是 ω_2 。但是, ω_1 出现的概率是 $|c_1|^2$; 类似地, ω_2 出现的概率是 $|c_2|^2$ 。平均值是两个本征值的加和, 但每一个都依据其在一次测量中出现的概率被加权:

$$\begin{aligned}\text{平均值} &= (\omega_1 \text{ 出现的概率}) \times \omega_1 + \\ &\quad (\omega_2 \text{ 出现的概率}) \times \omega_2\end{aligned}$$

因此, 期望值预测的是一系列测量的结果, 其中每一次给出一个本征值, 然后取这些值的权重平均。这验证了式 (7C.11) 的形式。

例题 7C.3 计算期望值

计算长度为 L 的一维箱中处于最低能态的电子位置的平均值, 箱内 (归一化的) 波函数为 $\psi = (2/L)^{1/2} \sin(\pi x/L)$, 箱外则为零。

整理思路 位置的平均值是对应于位置算符 (其为 $x \times$) 的期望值。要求得 $\langle x \rangle$, 需要用 $\hat{\Omega} = \hat{x} = x \times$ 求得式 (7C.11) 中的积分。

解: 位置的期望值是

$$\langle x \rangle = \int_0^L \psi^* \hat{x} \psi dx, \text{ 其中 } \psi = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{\pi x}{L} \text{ 及 } \hat{x} = x \times$$

积分限制在 $x = 0$ 到 $x = L$ 的区域, 因为该区域之外的波函数是零。用资源部分中积分 T.11, 得到

$$\langle x \rangle = \frac{2}{L} \int_0^L x \sin^2 \frac{\pi x}{L} dx = \frac{2}{L} \frac{L^2}{4} = \frac{1}{2} L$$

说明 这个结果意味着: 如果进行电子位置的大量测量, 那么其平均值将处于箱子的中心。然而, 每次

不同的测量将会给出不同的、无法预期的单独结果 (在 $0 \leq x \leq L$ 范围内的某处), 因为波函数不是一个对应于 x 的算符的本征函数。

自测题 7C.3 计算电子的均方位置 $\langle x^2 \rangle$; 需要用到资源部分中积分 T.12。

$$\int_0^L x^2 \sin^2 \frac{\pi x}{L} dx = \left(\frac{L^3}{3} - \frac{L^3}{\pi^2} \right) \frac{1}{2}$$

一维箱中粒子的平均动能是式 (7C.5) 中给出的算符的期望值。因此有

$$\langle E_k \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{E}_k \psi dx = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{d^2 \psi}{dx^2} dx \quad (7C.12)$$

这个结论证实了之前的观点: 动能是波函数曲率的一种平均, 即对观测值大的贡献来自波函数急剧弯曲的区域 (故 $d^2 \psi / dx^2$ 较大) 且波函数本身也很大 (故其 ψ^* 也很大)。

7C.3 不确定原理

波函数 $\psi = e^{ikx}$ 是具有本征值 $+k\hbar$ 的 $\hat{p}_x$ 的本征函数: 在这种情况下, 波函数描述的是具有线性动量确定态的粒子。可是, 粒子在哪里? 概率密度正比于 $\psi^* \psi$, 所以, 如果粒子由波函数 e^{ikx} 描述, 概率密度正比于 $(e^{ikx})^* e^{ikx} = e^{-ikx} e^{ikx} = e^{-ikx+ikx} = e^0 = 1$ 。换句话说, 对于 x 的所有值, 概率密度是相同的: 粒子的位置是完全不可预测的。总之, 如果粒子的动量是精确已知的, 就不可能预测它的位置。

这个结论是**海森伯不确定原理** (Heisenberg uncertainty principle) 后果的一个例子, 它是量子力学最著名的结果之一:

任意精度下, 不可能同时确定粒子的线性动量和位置。

海森伯不确定原理

注意, 不确定原理也意味着, 如果位置是精确已知的, 那么动量不能预测。论证如下:

假设已知粒子位于某确定的位置, 那么它的波函数在此处必须是大的, 且在其他地方是零 (图 7C.4)。这种波函数可以通过大量谐 (正弦和余弦) 函数, 或者等效地, 许多 e^{ikx} 函数 (因为

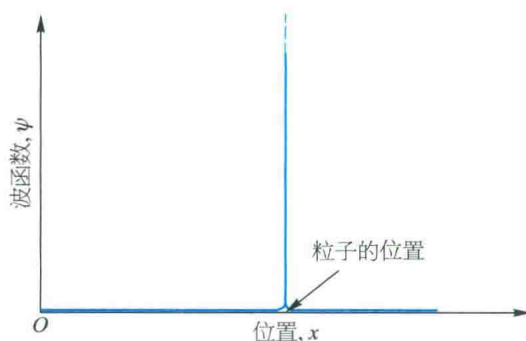


图 7C.4 位于确定位置的粒子的波函数是一个尖峰函数，除了粒子所在的位置，其他位置振幅都为零

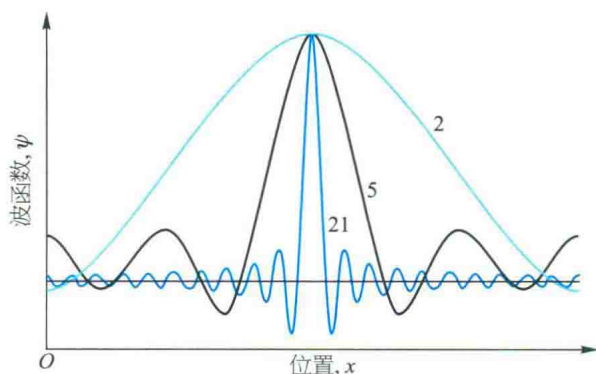


图 7C.5 具有不确定位置的粒子的波函数可以视为若干确定波长的波函数的叠加，这些波函数在一个地方相长干涉而在其他地方相消干涉。随着更多的波用在叠加中(由附在曲线上的数字给出)，粒子的位置变得更加确定，其代价是粒子的动量不可确定。要构造完美定位的粒子波函数，在叠加中需要无数个波。

$e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx$) 叠加来产生。换句话说，一个高度局域化的波函数称为**波包 (wavepacket)**，可通过形成对应于许多不同线性动量的波函数的线性组合来创建。

一些谐波函数的叠加可给出在一系列位置上散播的波函数(图 7C.5)。但是，随着叠加中波函数数量的增加，波包变得更加尖锐，因为在单独波函数正的区域和负的区域之间有更完整的干涉。当使用无限数量的组分时，波包是一个尖锐的、无限窄的尖峰，对应于粒子的完美定位。现在，粒子被完美定位；但是，关于它的动量的所有信息却失去了。动量的测量将给出一个对应于叠加中无数波中任何一个的结果，究竟它将给出哪一个则是不可预测的。因此，如果粒子的位置是精确已知的(意味着它的波函数是无数个动量本征函数的叠加)，那么它的动量是完全不可预测的。

不确定原理的定量形式是

$$\Delta p_q \Delta q \geq \frac{1}{2} \hbar \quad \text{海森伯不确定原理} \quad (7C.13a)$$

式中 Δp_q 是平行于轴 q 的线性动量的“不确定性”， Δq 是沿该轴位置的“不确定性”。这些“不确定性”可通过可观测量与它们的平均值的方均根偏差给出：

$$\begin{aligned} \Delta p_q &= (\langle p_q^2 \rangle - \langle p_q \rangle^2)^{1/2} \\ \Delta q &= (\langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (7C.13b)$$

如果关于粒子的位置有完全的确定性 ($\Delta q = 0$)，那么能够满足式 (7C.13a) 的唯一方法是 $\Delta p_q = \infty$ ，这意味着动量的完全不确定性。相反地，如果平行于一个轴的动量是确切已知的 ($\Delta p_q = 0$)，那么沿着该轴的位置必然是完全不确定的 ($\Delta q = \infty$)。

在式 (7C.13a) 中出现的 p 和 q 指向空间中的相同方向。因此，虽然同时确定 x 轴上的位置和平行于 x 轴的动量是受不确定性原理限制的，但同时定位 x 轴上的位置和平行于 y 轴或 z 轴的运动则不受限制。

例题 7C.4 应用不确定原理

假设一个质量为 1.0 g 的弹射体的速率不确定性在 $1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以内。那么，其位置的最小不确定性是多少？

整理思路 可以从 $m\Delta v$ 估计 Δp ，其中 Δv 是速率的不确定性；然后，用式 (7C.3a) 估计位置的最小不确定性 Δq ，将形式 $\Delta p \Delta q = \frac{1}{2} \hbar$ 重排到 $\Delta q = \frac{1}{2} \hbar / \Delta p$ 。需要用到 $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ 。

解：位置的最小不确定性是

$$\begin{aligned} \Delta q &= \frac{\hbar}{2m\Delta v} \\ &= \frac{1.055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2 \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 1 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 5 \times 10^{-26} \text{ m} \end{aligned}$$

说明 对于所有的实际用途，这个不确定性是完全可以忽略不计的。然而，如果这个质量是电子的质量，那么相同的速率不确定性意味着位置的不确定性远远大于原子直径(类似的计算得到 $\Delta q = 60 \text{ m}$)。

自测题 7C.4 估算在长度为 $2a_0$ (一个氢原子的近似直径；其中 a_0 是玻尔半径，为 52.9 pm) 的一维区域中电子速率的最小不确定性。

海森伯不确定原理比式 (7C.13a) 更为普遍。它适用于任何一对可观测量, 称为**互补可观测测量** (complementary observables), 对应的算符 $\hat{\Omega}_1$ 和 $\hat{\Omega}_2$ 具有如下性质:

$$\hat{\Omega}_1 \hat{\Omega}_2 \psi \neq \hat{\Omega}_2 \hat{\Omega}_1 \psi \quad \text{可观测量的互补性} \quad (7C.14)$$

左边的项意味着 $\hat{\Omega}_2$ 先作用, 然后 $\hat{\Omega}_1$ 再作用在结果上; 而右边的项意味着操作以相反的顺序进行。当两个算符连续作用的效果取决于它们的顺序 (正如这个方程所蕴含的), 它们不是**对易** (commute) 的。以不同顺序应用 $\hat{\Omega}_1$ 和 $\hat{\Omega}_2$ 的效果所产生的不同结果可通过引入两个算符的**对易子** (commutator) 来表达, 它定义为

$$[\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2] = \hat{\Omega}_1 \hat{\Omega}_2 - \hat{\Omega}_2 \hat{\Omega}_1 \quad \text{对易子 [定义]} \quad (7C.15)$$

通过使用位置和动量算符的定义, 可得这个对易子的确切值。

如何完成? 7C.5 计算位置和动量的对易子

需要考虑 $\hat{x}\hat{p}_x$ (即 $\hat{p}_x$ 的作用后, 再 x 乘以该作用后的结果) 对于任意波函数 ψ 的作用结果, ψ 不必是两个算符的本征函数。

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi = x \times \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx}$$

然后, 需要考虑 $\hat{p}_x\hat{x}$ 对同一函数的作用 (也就是先得到乘以 x 的结果, 随后 $\hat{p}_x$ 再作用在这个结果上):

$$\hat{p}_x\hat{x}\psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d(x\psi)}{dx} = \frac{\hbar}{i} \left(\psi + x \frac{d\psi}{dx} \right)$$

$d(fg)/dx = (df/dx)g + f(dg/dx)$

第二个表达式不同于第一个, 所以 $\hat{p}_x\hat{x}\psi \neq \hat{x}\hat{p}_x\psi$, 因此, 两个算符不对易。从两个表达式的不同, 可推出对易子的值:

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

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

这个关系式对任何波函数 ψ 都是正确的, 所以对易子为

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad \text{位置和动量算符的对易子} \quad (7C.16)$$

式 (7C.16) 中的对易子在量子力学中具有中心意义, 它被视为经典力学和量子力学之间的根本区别。实际上, 此对易子可以作为量子力学的一个假设, 并用来验证式 (7C.3) 中位置和线性动量的算符的选择。

经典力学假设 (现在认为是错误的) 粒子的位置和动量可以以任意精度被同时指定。然而, 量子力学表明位置和动量是互补的, 并且必须做出选择: 位置能被指定, 但以牺牲动量为代价, 或者动量能被指定, 但以牺牲位置为代价。

7C.4 量子力学假设

量子理论的原理可以被概括为一系列假设, 这将构成本书量子力学的化学应用的基础。

波函数: 所有动态信息都包含在系统的波函数 ψ 中, 它是通过解系统适当的薛定谔方程而得到的一个数学函数。

玻恩解释: 如果一个粒子的波函数在某位置 r 处有值 ψ , 那么在该位置一个无穷小体积 $d\tau = dx dy dz$ 内找到该粒子的概率正比于 $|\psi|^2 d\tau$ 。

合格波函数: 一个合格波函数必须是单值的、连续的, 在有限空间区域内不是无限的且 (除特殊情况外) 有连续的斜率。

可观测量: 可观测量 Ω 由厄米算符 $\hat{\Omega}$ 来表达, $\hat{\Omega}$ 由式 (7C.3) 中规定的位置算符和动量算符构建。

观测和期望值: 对由算符 $\hat{\Omega}$ 表达的可观测量的单次测量给出 $\hat{\Omega}$ 的本征值中的一个。如果波函数不是 $\hat{\Omega}$ 的本征函数, 多次测量的平均值由式 (7C.11) 中定义的期望值 $\langle \Omega \rangle$ 给出。

海森伯不确定原理: 不可能以任意精度同时都指定粒子的线性动量和位置; 更一般地, 不可能同时指定由非对易算符表示的任何一对可观测量。

概念清单

- ☐ 1. 薛定谔方程是一个本征方程。
- ☐ 2. 算符是指对一个函数进行数学运算。
- ☐ 3. 哈密顿算符是对应于系统总能量（动能和势能的总和）的算符。
- ☐ 4. 对应于指定能量的波函数是哈密顿算符的本征函数。
- ☐ 5. 如果两个不同函数乘积的积分（在全部空间）是零，则它们是正交的。
- ☐ 6. 厄米算符具有实数本征值和正交的本征函数。
- ☐ 7. 可观测量由厄米算符来表达。
- ☐ 8. 归一化的和相互正交的函数集合称为正交归一的。
- ☐ 9. 当系统不能描述为一个算符的单个本征函数时，它可被表达为这种本征函数的叠加。
- ☐ 10. 一系列测量的平均值由相应算符的期望值给出。
- ☐ 11. 不确定原理限制了互补可观测量可以同时被指定和测量的精度。
- ☐ 12. 互补可观测量是相应的算符不对易的可观测量。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
本征方程	$\hat{\Omega}\psi=\omega\psi$	ψ 是本征函数； ω 是本征值	7C.2b
厄米性	$\int \psi_i^* \hat{\Omega} \psi_j \, d\tau = \left\{ \int \psi_j^* \hat{\Omega} \psi_i \, d\tau \right\}^*$	厄米算符有实数本征值和正交的本征函数	7C.7
正交性	$\int \psi_i^* \psi_j \, d\tau = 0 \, (i \neq j)$	对全部空间积分	7C.8
期望值	$\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi \, d\tau$	定义；假定 ψ 是归一化的	7C.11
海森伯不确定原理	$\Delta p_q \Delta q \geq \frac{1}{2} \hbar$	对于位置和动量	7C.13a
两个算符的对易子	$[\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2] = \hat{\Omega}_1 \hat{\Omega}_2 - \hat{\Omega}_2 \hat{\Omega}_1$	如果 $[\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2] \neq 0$ ，则可观测量是	7C.15
	特例： $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$	互补的	7C.16

平动运动

► 为何需要学习这部分内容？

量子理论应用于平动运动揭示了量子化和非经典特性（如隧穿和零点能）的起因。这部分内容对于讨论在有限体积内自由运动的原子和分子（如容器中的气体）是重要的。

► 核心思想是什么？

限制在有限空间区域的粒子的平动能级是量子化的，且在一定条件下，粒子可以进入和通过经典力学的禁区。

► 需要哪些预备知识？

应知道波函数是薛定谔方程的解（专题 7B），并且熟悉在某种情况下通过使用对应于可观测量的算符，由波函数导出动态性质的技术（专题 7C）。

平动 (translation)，即通过空间的运动，是运动的基本类型之一。然而，量子力学表明，平动可有许多非经典特征，例如它受限于不连续的能量，以及进入和通过经典力学的禁区。

7D.1 一维自由运动

自由粒子不受任何势能的约束，可取势能处处为零。在一维中，处处有 $V(x) = 0$ ，故薛定谔方程（专题 7B）变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad \text{一维自由运动} \quad (7D.1)$$

解这个简单的二阶微分方程最直接的方法是采用已知的这类方程解的一般形式，然后证明它确实满足式 (7D.1)。

如何完成？ 7D.1

寻找一维自由粒子薛定谔方程的解

式 (7D.1) 中所示的二阶微分方程的一般解是

$$\psi_k(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

式中 k 、 A 和 B 是常数。可以验证 $\psi_k(x)$ 是式 (7D.1) 的一个解，即通过将其代入式 (7D.1) 的左边，求得导

数，然后确认已经得到等式右边的形式。因为 $d e^{\pm ikx} / dx = \pm i k e^{\pm ikx}$ ，左边变为

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \underbrace{\psi_k(x)}_{(Ae^{ikx} + Be^{-ikx})} &= -\frac{\hbar^2}{2m} [A(ik)^2 e^{ikx} + B(-ik)^2 e^{-ikx}] \\ &= \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}}_{E_k} \underbrace{(Ae^{ikx} + Be^{-ikx})}_{\psi_k(x)} \end{aligned}$$

因此，左侧等于一个常数 $\times \psi_k(x)$ ，这与式 (7D.1) 的右侧项是相同的，常数（即蓝色项）为 E 。能量的值取决于 k 的值，所以此后将它写为 E_k 。因此，自由粒子的波函数和能量为

$$\psi_k(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \left[\begin{array}{l} \text{波函数和能量} \\ \text{一维} \end{array} \right] \quad (7D.2)$$

式 (7D.2) 中的波函数是连续的、处处有连续的斜率、是单值的、不趋向于无穷大，因此，对所有 k 值，它们都是合格的波函数。因为 k 可取任何值，能量可取任何非负值，包括零。因此，自由粒子的平动能不是量子化的。

在专题 7C 中，已说明通常一个波函数可被写为一个算符的本征函数的叠加（线性组合）。式 (7D.2) 的波函数可以被认为是两个函数 $e^{\pm ikx}$ 的叠加，它们是具有本征值 $\pm \hbar k$ 的线性动量算符的本征函数（专题 7C）。这些本征函数对应于具有确定线性动量的状态：

$$\psi_k(x) = \underbrace{A e^{+ikx}}_{\substack{\text{线性动量为} \\ +\hbar k \text{ 的粒子}}} + \underbrace{B e^{-ikx}}_{\substack{\text{线性动量为} \\ -\hbar k \text{ 的粒子}}}$$

根据专题 7C 中给出的解释，如果一个系统以波函数 $\psi_k(x)$ 描述，那么，动量的重复测量将给出 $+\hbar k$ （即粒

子沿着正的 x 方向行进), 其概率正比于 A^2 , 也给出 $-k\hbar$ (即粒子沿着负的 x 方向行进), 其概率正比于 B^2 。只有当 A 或 B 是零时, 粒子才分别具有确定的动量 $-k\hbar$ 或 $+k\hbar$ 。

简要说明 7D.1

假设从加速器中产生的一个电子, 以 1.0 eV ($1\text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}\text{ J}$) 的动能朝向正的 x 方向移动。此粒子的波函数由式 (7D.2) 给出, 因为动量明确在正的 x 方向, 其中 $B = 0$ 。将式 (7D.2) 中能量的表达式重排, 可求出 k 值:

$$k = \left(\frac{2m_e E_k}{\hbar^2} \right)^{1/2} = \left[\frac{2 \times 9.109 \times 10^{-31}\text{ kg} \times 1.6 \times 10^{-19}\text{ J}}{(1.055 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s})^2} \right]^{1/2}$$
$$= 5.1 \times 10^9\text{ m}^{-1}$$

或 5.1 nm^{-1} ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$)。因此, 波函数是 $\psi(x) = Ae^{5.1ix/\text{nm}}$ 。

到目前为止, 粒子的运动一直局限于 x 轴上。一般来说, 线性动量是一个矢量 (见“化学家工具包 17”), 沿着粒子行进路线的方向。这样 $\mathbf{p} = k\hbar$, 矢量的大小是 $p = k\hbar$, 它在每个轴上的分量是 $p_q = k_q\hbar$, 每个分量的波函数正比于 $e^{ik_q q}$, 其中 $q = x, y$ 或 z , 总的波函数为 $e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$ 。

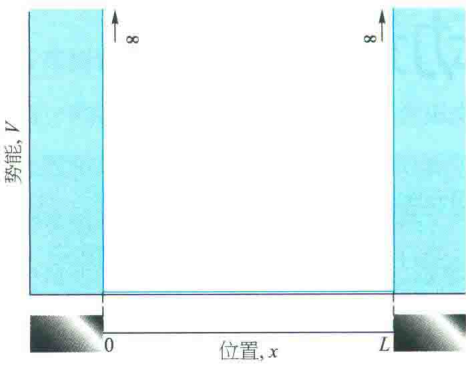


图 7D.1 在一维箱中粒子的势能。在 $x = 0$ 和 $x = L$ 之间, 势能为零, 在这个区域之外则上升到无穷大, 结果是产生了不可穿透的墙, 限制了粒子

7D.2 一维受限运动

考虑一个箱子中的粒子 (particle in a box), 质量为 m , 被限制在两个难以穿透的壁之间的一维空间区域。其势能在箱子内是零, 但是在位于 $x = 0$ 和 $x = L$ 的墙壁处突然上升到无穷大 (图 7D.1)。当粒子在两壁之间时, 薛定谔方程与自由粒子的相同 [式 (7D.1)]; 所以, 式 (7D.2) 中给出的一般解也是相同的。但是, 按照正弦和余弦, 用 $e^{\pm ikx} = \cos kx \pm i \sin kx$ 重写波函数会很方便 (专题 7C 中“化学家工具包 16”)。

化学家工具包 17 矢量

矢量是具有大小和方向的量。在示意图 1 中所示的矢量 $\mathbf{v}$ 在 x, y 和 z 轴上具有分量, 其值分别为 v_x, v_y 和 v_z , 它们可能是正的或负的。例如, 如果 $v_x = -1.0$, 则矢量 $\mathbf{v}$ 的 x 分量大小为 1.0 且指向 $-x$ 方向。矢量的大小用 v 或 $|\mathbf{v}|$ 表示, 可由下式给出:

$$v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$$

如此, 具有分量 $v_x = -1.0, v_y = +2.5$ 和 $v_z = +1.1$ 的矢量其大小为 2.9, 可用长度为 2.9 个单位的箭头和适当的朝向表示 (如示意图 1 中的插图所示)。速度和动量是矢量; 速度矢量的大小称为速率。力、电场和磁场都是矢量。

本书所需要的、涉及矢量的运算 (加法、乘法等) 在专题 8C 中的“化学家工具包 22”中描述。

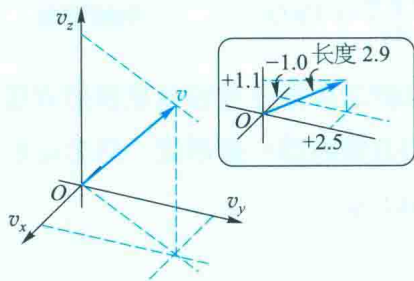


示意图 1

1 根据标量积, 这个总的波函数将被写为 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 。

$$\begin{aligned}
 \psi_k(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\
 &= A(\cos kx + i \sin kx) + B(\cos kx - i \sin kx) \\
 &= (A+B)\cos kx + i(A-B)\sin kx
 \end{aligned}$$

常数 $i(A-B)$ 和 $(A+B)$ 可分别表示为 C 和 D ，在这种情况下有

$$\psi_k(x) = C \sin kx + D \cos kx \quad (7D.3)$$

在箱外，波函数必须是零，这是由于在势能无穷大的区域找不到粒子，即

$$\text{对于 } x < 0 \text{ 和 } x > L, \psi_k(x) = 0 \quad (7D.4)$$

(a) 合格解

对波函数的要求之一就是它必须是连续的。由此，既然当 $x < 0$ （势能是无限大的区域）时波函数是零，则在 $x = 0$ 处波函数必须是零，该处是势能上升到无穷大的点。同样， $x > L$ 的区域波函数是零，所以 $x = L$ 对应的波函数必须是零，该处也是势能上升到无穷大的点。这两个限制是**边界条件**（boundary condition），或对函数的约束条件：

$$\psi_k(0) = 0 \text{ 和 } \psi_k(L) = 0 \quad \text{边界条件} \quad (7D.5)$$

现在，有必要证明，波函数必须满足边界条件的要求意味着只有某些波函数是合格的，因而只有某些能量是允许的。

如何完成？ 7D.2 证明边界条件导致了量子化的能级

需要从一般解开始，探索施加边界条件的后果。

步骤1 应用边界条件

在 $x = 0$ 时， $\psi_k(0) = C \sin 0 + D \cos 0 = D$ （因为 $\sin 0 = 0$ ， $\cos 0 = 1$ ）。一个边界条件是 $\psi_k(0) = 0$ ，所以 $D = 0$ 。

在 $x = L$ 时， $\psi_k(L) = C \sin kL$ 。边界条件是 $\psi_k(L) = 0$ ，因此要求 $\sin kL = 0$ ，这反过来要求 $kL = n\pi$ ($n = 1, 2, \dots$)。尽管 $n = 0$ 也满足边界条件，但它被排除了，因为这样的话对于所有的 x 值，波函数将是 $C \sin 0 = 0$ ，粒子无处可寻。 n 的负整数也满足边界条件，但它只是简单地导致波函数符号的变化 [因为 $\sin(-\theta) = -\sin \theta$]。因此，满足两个边界条件的波函数是 $\psi_k(x) = C \sin(n\pi x/L)$ ，其中 $n = 1, 2, \dots$ ，以及 $k = n\pi/L$ 。

步骤2 将波函数归一化

要归一化波函数，应将其写为 $N \sin(n\pi x/L)$ ，且要求波函数的平方在全部空间的积分等于 1。波函数在 $0 \leq x \leq L$ 范围之外是零，所以积分仅需在此范围内进行：

$$\int_0^L \psi^2 dx = N^2 \overbrace{\int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx}^{\text{积分 T.2}} = N^2 \times \frac{L}{2} = 1, \text{ 故 } N = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$$

步骤3 确定允许的能量

根据式 (7D.2)， $E_k = k^2 \hbar^2 / 2m$ ，但因为 k 受限于值 $k = n\pi/L$ ($n = 1, 2, \dots$)，则能量受限于以下值：

$$E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{(n\pi/L)^2 (\hbar/2\pi)^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$

在这个阶段，用标记 n 替换 k 是明智的，并将波函数和能量标记为 $\psi_n(x)$ 和 E_n 。因此，允许的归一化波函数和能量是

$$\left| \begin{array}{l} \psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\ E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad n=1, 2, \dots \end{array} \right| \quad \text{一维箱中的粒子} \quad (7D.6)$$

n 被限制为正整数的事实意味着一维箱中粒子的能量是量子化的。该量子化源于 ψ 必须满足的边界条件。这是一个一般结论：满足边界条件的需要意味着只有某些波函数是合格的，因而也就限定了本征值为不连续值。

已用于标记波函数和能量的整数 n 是“量子数”的一个例子。一般来说，**量子数**（quantum number）是用于标记系统状态的整数（在某些情况下是半整数，专题 8B）。对于一维箱中的粒子，合格解有无数个，量子数 n 明确了其中有意义的解（图 7D.2）¹。除了作为标记，量子数还通常被用于计算一些性质的值，如式 (7D.6) 中对应于状态的能量。

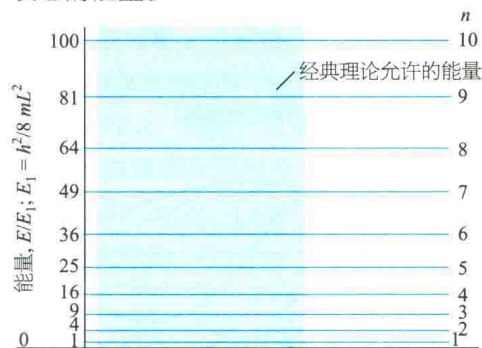


图 7D.2 箱中一个粒子的能级。注意，能级随 n^2 增加，并且它们的间隔随量子数的增加而增加。而经典理论认为，粒子允许具有连续能量的任何值（如图中着色区域所示）

1 你可能会反驳波函数在箱子边缘具有不连续的斜率，所以根据专题 7B 中的判据它们是不符合要求的。这是一个罕见的情况，因为势能突然跳跃到一个无限值，故该要求不适用。

(b) 波函数的性质

图7D.3显示了一维箱中粒子的一些波函数。需要注意的要点如下：

- 波函数都是具有相同最大振幅但不同波长的正弦函数；随着 n 增加，波长变短。
- 缩短波长会导致波函数的平均曲率急剧升高，因而粒子的动能增加（回想一下，当箱内 $V=0$ 时，能量完全是动能）。
- 节点（波函数经过零的点）数也随着 n 的增加而增加；波函数 ψ_n 有 $(n-1)$ 个节点。

对于一维箱中粒子，概率密度为

$$\psi_n^2(x) = \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (7D.7)$$

并随着位置而变化。当 n 很小时，概率密度的不均匀性是显著的（图7D.4）。概率密度的最大值给出粒子以最大概率出现的位置。

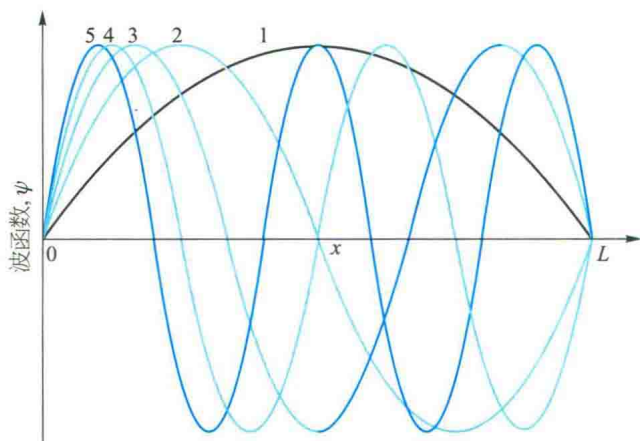


图7D.3 箱中粒子的前五个归一化的波函数（随着能量的增加，波长减小，且函数依次多出半个波。箱外波函数是零）

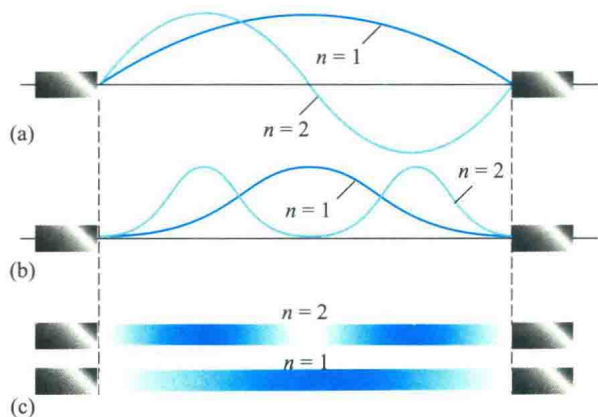


图7D.4 (a) 箱中粒子的前两个波函数；(b) 对应的概率密度；(c) 依据阴影的暗度来表示概率密度大小

简要说明7D.2

如专题7B中所解释的，粒子出现在一指定区域的总概率是 $\psi^2(x)dx$ 在该区域的积分。因此，粒子($n=1$)在 $x=0$ 和 $x=L/2$ 之间的区域出现的概率是

$$P = \int_0^{L/2} \psi_1^2 dx = \frac{2}{L} \int_0^{L/2} \sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx = \frac{2}{L} \left[\frac{x}{2} - \frac{1}{2\pi/L} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \right]_0^{L/2}$$

$$= \frac{2}{L} \left(\frac{L}{4} - \frac{1}{2\pi/L} \sin \pi \right) = \frac{1}{2}$$

对于这个结果，不应该惊讶，因为概率密度围绕 $x=L/2$ 是对称的。因此，在 $x=0$ 和 $x=L/2$ 之间的区域粒子出现的概率必须是在 $x=0$ 和 $x=L$ 之间的区域粒子出现的概率（为1）的一半。

假若忽略越来越快速振荡的细节，概率密度 $\psi^2(x)$ 随着 n 的增加将变得更为均匀（图7D.5）。高量子数时的概率密度反映了粒子的经典结果，即在两墙之间反弹的粒子在所有点上花费的时间相等。这个结论是对应原理（correspondence principle）的一个例子，对应原理指出，当达到高量子数时，量子力学浮现出经典结果。

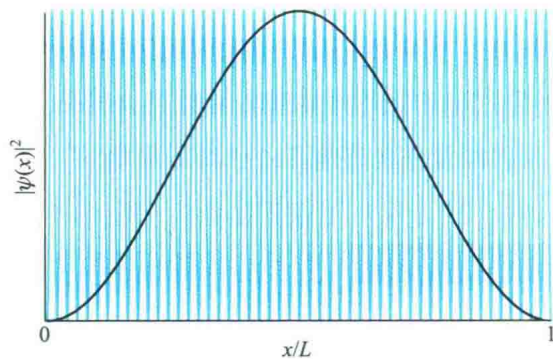


图7D.5 高量子数对应的概率密度 $\psi^2(x)$ （蓝色 $n=50$ ，与黑色 $n=1$ 对比）。注意，对于高量子数，假若忽略越来越快速振荡的细节，概率密度几乎是均匀的

(c) 能量的性质

箱中粒子的线性动量没有被很好地定义，因为波函数 $\sin kx$ 不是线性动量算符的本征函数。然而，因为 $\sin kx = (e^{ikx} - e^{-ikx})/2i$ ，有

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$= \frac{1}{2i} \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} (e^{in\pi x/L} - e^{-in\pi x/L}) \quad (7D.8)$$

由此, 如果对线性动量进行重复测量, 一半会给出 $+n\pi\hbar/L$ 的值, 一半会给出 $-n\pi\hbar/L$ 的值。这个结论是经典图像的量子力学形式, 其中粒子在箱中前后来回弹跳, 行进到左边和右边花费相同的时间。

因为 n 不能为零, 粒子可能拥有的最低能量不是零 (经典力学是允许的, 对应于静止粒子), 而是

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} \quad \text{零点能} \quad (7D.9)$$

这种最低的、不可移去的能量称为 **零点能** (zero-point energy)。有两种方式可以解释零点能的物理起源:

- 海森伯不确定原理指出 $\Delta p_x \Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar$ 。对于受限于箱中的粒子, Δx 是一有限值, 因此 Δp_x 不能为零, 否则将违反不确定原理。因此, 动能不能为零。

- 即使波函数在墙壁处变为零, 但它是平滑的、连续的, 且不是处处为零, 那么它一定是弯曲的, 波函数中的曲率意味着动能的存在。

简要说明 7D.3

在长度为 100 nm 的区域中, 电子的最低能量由式 (7D.6) ($n=1$) 给出:

$$E_1 = \frac{1^2 \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (100 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = 6.02 \times 10^{-24} \text{ J}$$

其中用到 $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ 。能量 E_1 可以表达为 6.02 yJ ($1 \text{ yJ} = 10^{-24} \text{ J}$)。

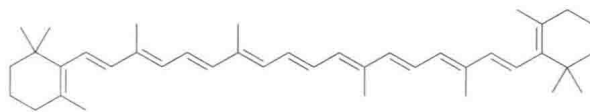
相邻能级 (量子数分别为 n 和 $n+1$) 之间的能量间隔是

$$E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8mL^2} - \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = (2n+1) \frac{h^2}{8mL^2} \quad (7D.10)$$

随着容器长度的增加, 这个能量间隔会减小, 并且当容器具有宏观尺度时, 将是非常小的。当两个墙壁距离无限远时, 相邻能级的能量间隔变为零。因此, 在平常实验室所用大小的容器内自由运动的原子和分子, 可被处理为它们的平动能不是量子化的。

例题 7D.1 估算吸收波长

β -胡萝卜素 (1) 是一种线性多烯化合物, 其中 10 个单键和 11 个双键沿着 22 个碳原子链交替分布。如果每个碳碳键长取为 140 pm, 则 β -胡萝卜素中的分子盒子的长度是 $L = 2.94 \text{ nm}$ 。估算这种分子从基态跃迁到最邻近激发态时所吸收光的波长。



1 β -胡萝卜素

整理思路 基于很常见的一些原因, 每个 π 键 C 原子贡献一个 p 电子给 π 轨道, 且两个电子占据一个状态。用式 (7D.10) 来计算最高占据和最低未占据能级之间的能量间隔, 并通过使用玻尔频率条件 [式 (7A.9), $\Delta E = h\nu$] 将该能量转换为波长。

解: 共轭链中有 22 个 C 原子; 每个 C 原子贡献一个 p 电子到能级, 所以每个能级 (最高至 $n=11$) 被两个电子占据。基态与其中一个电子从 $n=11$ 激发到 $n=12$ 的能态之间的能量间隔是

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{12} - E_{11} \\ &= (2 \times 11 + 1) \times \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (2.94 \times 10^{-9} \text{ m})^2} \\ &= 1.60 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

或 0.160 aJ。根据玻尔频率条件 ($\Delta E = h\nu$), 导致这种跃迁所需辐射的频率是

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1.60 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 2.42 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

或者 242 THz ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$), 对应波长 $\lambda = 1240 \text{ nm}$ 。实验值是 603 THz ($\lambda = 497 \text{ nm}$), 对应于电磁光谱可见光范围内的辐射。

说明 该模型太过粗糙, 不能期望定量的一致性; 但是, 计算至少预测了一个正确范围内的波长。

自测题 7D.1 通过计算受限于一维箱中质子的第一激发能, 估算典型的核激发能量, 以电子伏特表示 ($1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$; $1 \text{ GeV} = 10^9 \text{ eV}$), 一维箱的长度等于原子核的直径 (约 $1 \times 10^{-15} \text{ m}$ 或 1 fm)。

°Λ³D 9'0 : 洛景

7D.3 二维和多维受限运动

现在考虑一个矩形的二维区域, 沿 x 在 0 和 L_1 之间, 沿 y 在 0 和 L_2 之间。在这个区域之内, 势能

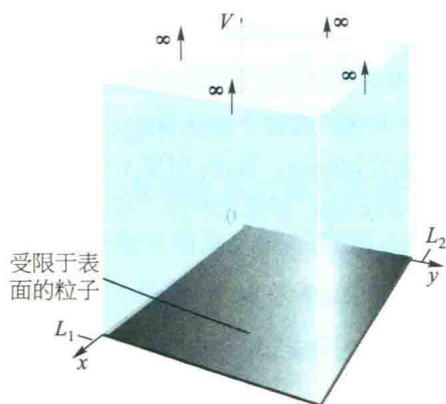


图7D.6 一个二维矩形阱。在 $x=0$ 和 L_1 处及在 $y=0$ 和 L_2 处，势能变为无穷大，但是在这些值之间，势能为零。粒子受限于这个由不可穿越的墙所形成的矩形中

是零，但在边界上势能上升到无穷大（图7D.6）。如在一维的情况，在此区域的边界上波函数预期是零（在 $x=0$ 和 L_1 处，以及在 $y=0$ 和 L_2 处），并且在该区域以外是零。在该区域内，粒子在沿 x 和 y 方向上的运动对其动能都有贡献，所以薛定谔方程有两个动能项，每个轴向一个。对于质量为 m 的粒子，方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\right) = E\psi \quad (7D.11)$$

式(7D.11)是一个偏微分方程，得到的波函数是 x 和 y 的函数，表示为 $\psi(x, y)$ 。

(a) 能级和波函数

找到允许的波函数和能量的过程涉及如下步骤，即先从二维薛定谔方程开始，然后应用“变量分离”技术将其变成两个独立的一维方程。

如何完成？7D.3 构建二维箱中粒子的波函数

这里解释和应用的“变量分离”技术在量子力学的多种情况中都有应用。

步骤1 应用变量分离技术

首先，认识到存在两个算符，其中的每个算符只对 x 或 y 的函数作用：

$$\hat{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad \hat{H}_y = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

式(7D.11)，即

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}}_{\hat{H}_x} \psi - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2}}_{\hat{H}_y} \psi = E\psi$$

然后变为

$$\hat{H}_x \psi + \hat{H}_y \psi = E\psi$$

现在，假设波函数 ψ 可以表示为两个函数的乘积，即 $\psi(x, y) = X(x)Y(y)$ ，一个函数仅取决于 x ，另一个函数仅取决于 y 。这种假设是该过程的核心步骤，并不适用于所有的偏微分方程：它在此处适用必须被证明。通过这种替换，前面的方程变为

$$\hat{H}_x X(x)Y(y) + \hat{H}_y X(x)Y(y) = EX(x)Y(y)$$

然后，因为 H_x 作用于（取对 x 的二阶导数） $X(x)$ ，同样 H_y 作用于 $Y(y)$ ，这个方程与下面的方程相同：

$$Y(y)\hat{H}_x X(x) + X(x)\hat{H}_y Y(y) = EX(x)Y(y)$$

两边都除以 $X(x)Y(y)$ ，则得

$$\underbrace{\frac{1}{X(x)}\hat{H}_x X(x)}_{\text{只取决于 } x} + \underbrace{\frac{1}{Y(y)}\hat{H}_y Y(y)}_{\text{只取决于 } y} = \underbrace{E}_{\text{常数}}$$

如果 x 变化，只有第一项可以改变；而其余两项不改变。所以，为了等式保持成立，第一项必须是一个常数。当 y 变化时，第二项也是如此。因此，通过将这些常数表示为 E_x 和 E_y ，可得

$$\begin{aligned} \frac{1}{X(x)}\hat{H}_x X(x) &= E_x, & \text{所以有} & \quad \hat{H}_x X(x) = E_x X(x) \\ \frac{1}{Y(y)}\hat{H}_y Y(y) &= E_y, & \text{所以有} & \quad \hat{H}_y Y(y) = E_y Y(y) \end{aligned}$$

且有 $E_x + E_y = E$ 。该过程已成功将偏微分方程分离为两个常微分方程，一个关于 x ，另一个关于 y 。

步骤2 识别两个常微分方程

两个方程都等同于一维箱中粒子的薛定谔方程，一个对于坐标 x ，另一个对于坐标 y 。边界条件本质上也是相同的（即波函数在墙壁处必须是零）。因此，两个解是

$$\begin{aligned} X_{n_1}(x) &= \left(\frac{2}{L_1}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_1\pi x}{L_1}\right) & E_{x, n_1} &= \frac{n_1^2 \hbar^2}{8mL_1^2} \\ Y_{n_2}(y) &= \left(\frac{2}{L_2}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_2\pi y}{L_2}\right) & E_{y, n_2} &= \frac{n_2^2 \hbar^2}{8mL_2^2} \end{aligned}$$

其中 n_1 和 n_2 均单独地取值为 $1, 2, \dots$ 。

步骤3 组合成完整的波函数

在箱内，即当 $0 \leq x \leq L_1$ 和 $0 \leq y \leq L_2$ 时，波函数是乘积 $X_{n_1}(x)Y_{n_2}(y)$ ，可由下面的式(7D.12)给出。在箱外，波函数是零。能量是加和 $E_{x, n_1} + E_{y, n_2}$ 。两个量子数单独取值 $n_1 = 1, 2, \dots$ 和 $n_2 = 1, 2, \dots$ 。因此，总的来说，有

$$\psi_{n_1, n_2}(x, y) = \frac{2}{(L_1 L_2)^{1/2}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L_2}\right) \quad (7D.12a)$$

波函数[二维]

$$E_{n_1, n_2} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2}\right) \frac{\hbar^2}{8m} \quad (7D.12b)$$

能级[二维]

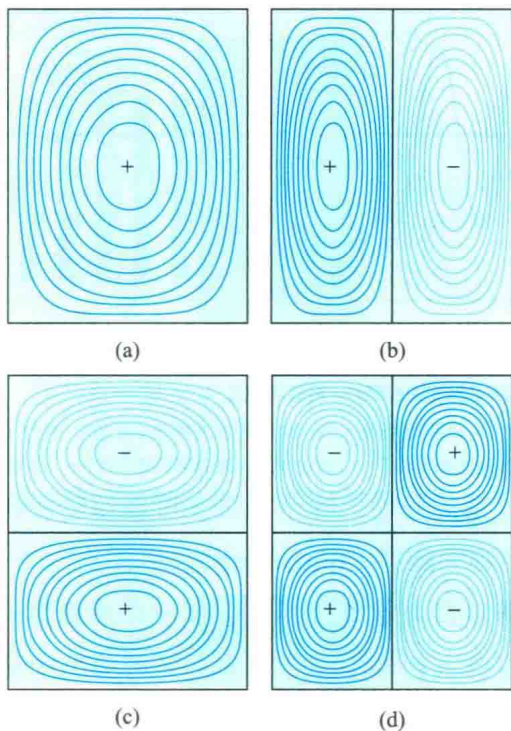


图 7D.7 受限于矩形表面的粒子的波函数描绘为相同振幅的等值曲线图

(a) $n_1 = 1, n_2 = 1$, 最低能态; (b) $n_1 = 1, n_2 = 2$;(c) $n_1 = 2, n_2 = 1$; (d) $n_1 = 2, n_2 = 2$

一些波函数被绘制成图 7D.7 中的等值曲线图。它们是图 7D.3 中所示波函数的二维形式。不过，在一维中，波函数类似于末端固定的振动弦的状态，而在二维中，波函数则对应于固定边的矩形板的振动。

简要说明 7D.4

考虑一个受限于边长为 L 的方形空腔（即 $L_1 = L_2 = L$ ）的电子，处于量子数为 $n_1 = 1$ 和 $n_2 = 2$ 的状态。由于概率密度是

$$\psi_{1,2}^2(x, y) = \frac{4}{L^2} \sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin^2\left(\frac{2\pi y}{L}\right)$$

最概然的位置对应于 $\sin^2(\pi x/L) = 1$ 和 $\sin^2(2\pi y/L) = 1$ ，或者 $(x, y) = (L/2, L/4)$ 和 $(L/2, 3L/4)$ 。最低可能的位置（节点，波函数经过零的点）对应于箱内概率密度中的零，沿着线 $y = L/2$ 出现。

三维箱可以用相同的方式处理：波函数是三项的乘积，能量是三项的加和。与之前一样，每项都类似于一维的情形。因此，总的来说，对于 $0 \leq x \leq L_1, 0 \leq y \leq L_2, 0 \leq z \leq L_3$ ，可有

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \left(\frac{8}{L_1 L_2 L_3}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L_2}\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi z}{L_3}\right) \quad \text{波函数 [三维]} \quad (7D.13a)$$

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2}\right) \frac{h^2}{8m} \quad \text{能级 [三维]} \quad (7D.13b)$$

量子数 n_1, n_2 和 n_3 都是正整数 $1, 2, \dots$ ，可以各自独立取值。系统有一零点能，即 $E_{1,1,1}$ 。

(b) 简并

当二维箱不只是矩形而是正方形时，有 $L_1 = L_2 = L$ ，其解的一个特殊性质出现了。此时，波函数和它们的能量分别是

$$\psi_{n_1, n_2}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right) \quad \text{波函数 [方形]} \quad (0 \leq x \leq L, 0 \leq y \leq L) \quad (7D.14a)$$

$$\psi_{n_1, n_2}(x, y) = 0 \quad (\text{箱外})$$

$$E_{n_1, n_2} = (n_1^2 + n_2^2) \frac{h^2}{8mL^2} \quad \text{能级 [方形]} \quad (7D.14b)$$

考虑 $n_1 = 1, n_2 = 2$ 和 $n_1 = 2, n_2 = 1$ 的情况，则有

$$\psi_{1,2} = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right) \quad E_{1,2} = (1^2 + 2^2) \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{5h^2}{8mL^2}$$

$$\psi_{2,1} = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{L}\right) \quad E_{2,1} = (2^2 + 1^2) \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{5h^2}{8mL^2}$$

虽然波函数不同，但它们对应于相同的能量。不同波函数对应相同能量的术语是简并 (degeneracy)；在本例中，能级 $5h^2/8mL^2$ 是“双重简并”的。一般来说，如果 N 个波函数对应相同的能量，那么该能级是“ N 重简并”的。

简并的出现与系统的对称性有关。图 7D.8 显示了两个简并波函数 $\psi_{1,2}$ 和 $\psi_{2,1}$ 的等值曲线图。因为箱子是正方形的，只需旋转平面 90° 就能将一个波函数转换成另一个。当平面不是正方形的，通过旋转 90° 的相互转换是不可能的，此时 $\psi_{1,2}$ 和 $\psi_{2,1}$ 也因此不是简并的。类似的论证也可以说明立方箱中一个粒子能级的简并。其他简并的例子出现在量子力学系统中（例如，在氢原子中，见专

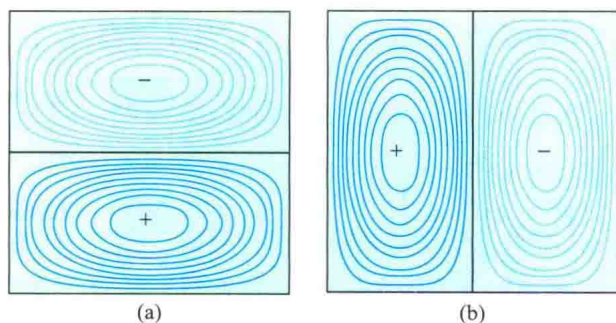


图 7D.8 受限几何正方形阱中的粒子的两个波函数：(a) $n_1 = 2$, $n_2 = 1$ ；(b) $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ 。两个波函数对应于相同的能量，被称为是简并的。注意到通过旋转盒子 90° ，一个波函数能够转换为另一个：简并总是对称性的结果

题 8A)，它们都能够追溯到系统的对称性质。

简要说明 7D.5

边长为 L 的二维正方形箱中，粒子在 $n_1 = 1$ 和 $n_2 = 7$ 所对应能级的能量是

$$E_{1,7} = (1^2 + 7^2) \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{50h^2}{8mL^2}$$

$n_1 = 7$ 和 $n_2 = 1$ 所对应的能级具有相同的能量。从而，初看之下，能级 $50h^2/(8mL^2)$ 是双重简并的。然而，在某些系统中，可能存在与对称性不明显相关的某些能级，但具有相同的能量，它们被称为是“偶然”简并的。正如下述情况， $n_1 = 5$ 和 $n_2 = 5$ 所对应能级也具有相同的能量 $50h^2/(8mL^2)$ 。因此，该能级实际上是三重简并的。偶然简并也在氢原子（专题 8A）中遇到，并且总是可以追溯到“隐藏”的对称性，即不是很明显的那种。

7D.4 隧穿

当势能在边界不是突然上升到无穷大时，一个新的量子力学特征出现了（图 7D.9）。考虑这样的情况，存在势能是零的两个区域，被势能上升到一个有限值 V_0 的势垒隔开。假设粒子的能量比 V_0 小。从势垒左侧到达的粒子有振荡波函数，但在势垒内部波函数衰减而不是振荡。倘若势垒不是太宽，波函数出现在了右侧，但振幅减弱了；然后它一旦回到势能为零的区域会继续振荡。这种行为的结果是粒子有非零的概率通过势垒，而这是经典物理学所禁止的，因为粒子不能有超过

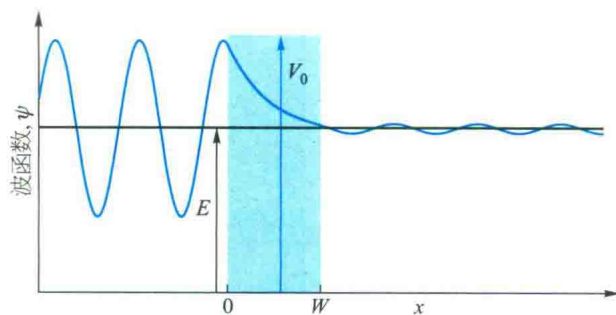


图 7D.9 遇到势垒的粒子的波函数。倘若这个势垒既不是太宽，也不是太高，则当波函数穿到右侧时，将是非零的

其总能量的势能。粒子穿进并可能通过经典禁区的能力称为**隧穿**（tunnelling）。

薛定谔方程可以用来计算一个质量为 m 的粒子从左侧入射到一宽度为 W 的矩形势垒的隧穿概率。在势垒的左侧（ $x < 0$ ），波函数是 $V = 0$ 的粒子的那些波函数。所以，由式（7D.2）有

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad k\hbar = (2mE)^{1/2} \quad \text{势垒左侧波函数} \quad (7D.15)$$

对于势垒区域（ $0 \leq x \leq W$ ），其中势能为常数值 V_0 ，其薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V_0\psi(x) = E\psi(x) \quad (7D.16)$$

倘若 $E < V_0$ ，方程（7D.16）的一般解是

$$\psi = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \quad \kappa\hbar = [2m(V_0 - E)]^{1/2} \quad \text{势垒内部波函数} \quad (7D.17)$$

可以通过将此解代入方程（7D.16）的左侧来进行验证。值得注意的重要特征是，式（7D.17）中的两个指数现在是实函数，不同于复函数，为 $V = 0$ 区域的振荡函数。对于势垒的右侧（ $x > W$ ），再次 $V = 0$ ，波函数是

$$\psi = A'e^{ikx} \quad k\hbar = (2mE)^{1/2} \quad \text{势垒右侧波函数} \quad (7D.18)$$

注意到在势垒的右侧，粒子只能向右移动。因此，只有 e^{ikx} 项有贡献，因为它对应于一个具有正的线性动量的粒子（向右移动）。

从左侧入射的粒子的完整波函数包括（图 7D.10）：

- 一个入射波（ Ae^{ikx} 对应正的线性动量）。
- 一个由势垒反射的波（ Be^{-ikx} 对应负的线性动量，向左运动）。

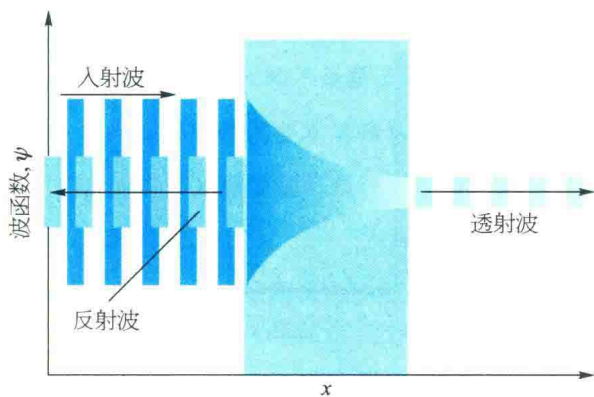


图 7D.10 当一个粒子从左侧入射到势垒上时，波函数包括一个代表向右线性动量的波，一个代表向左动量的反射分量，一个代表势垒内变化但不振荡的分量，以及一个代表势垒另一边向右移动的（弱）波

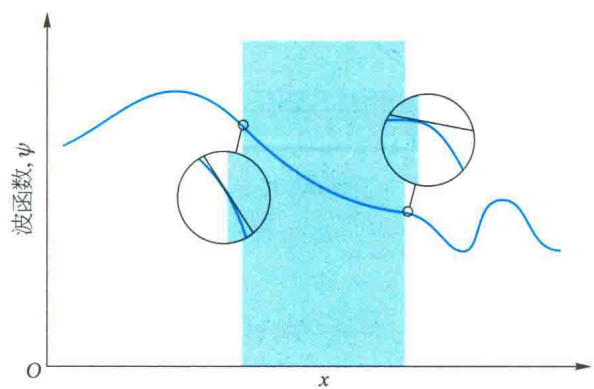


图 7D.11 在势垒的边界波函数和它的斜率必须是连续的。连续性的条件能够使波函数在三个区域交界处连接，由此，可以得到薛定谔方程的解中出现的系数之间的关系

物理
解释

- 势垒内指数变化的振幅 [式 (7D.17)]。
- 一个振荡波 [式 (7D.18)]，代表成功隧穿势垒后粒子向右传播。

在势垒的左侧 ($x < 0$)，一个粒子向正的 x 方向（向右）移动的概率正比于 $|A|^2$ ；穿过势垒后 ($x > W$)，它向右移动的概率正比于 $|A'|^2$ 。这两个概率的比值，即 $|A'|^2/|A|^2$ ，表示粒子隧穿过势垒的概率，称为**透射概率**（transmission probability） T 。

系数 A 、 B 、 C 和 D 的值可通过对波函数应用合格性的通常判据来找到。因为一个合格波函数在势垒边界（在 $x = 0$ 和 $x = W$ ）必须是连续的：

$$x = 0 \text{ 时: } A + B = C + D$$

$$x = W \text{ 时: } Ce^{\kappa W} + De^{-\kappa W} = A'e^{ikW} \quad (7D.19a)$$

它们的斜率（一阶导数）在这些位置也必须是连续的（图 7D.11）：

$$x = 0 \text{ 时: } i\kappa A - i\kappa B = \kappa C - \kappa D$$

$$x = W \text{ 时: } \kappa Ce^{\kappa W} - \kappa De^{-\kappa W} = i\kappa A'e^{ikW} \quad (7D.19b)$$

通过这四个方程 [式 (7D.19)] 直接但冗长的代数运算（见问题 P7D.12）后，可求得透射概率为

$$T = \left[1 + \frac{(e^{\kappa W} - e^{-\kappa W})^2}{16\varepsilon(1-\varepsilon)} \right]^{-1} \quad \text{透射概率 [矩形势垒]} \quad (7D.20a)$$

式中 $\varepsilon = E/V_0$ 。这个函数绘制在图 7D.12 中。图中也显示了 $E > V_0$ 的透射概率。透射概率具有以下性质：

- 对于 $E \ll V_0$ ， $T \approx 0$ ：当粒子的能量远低于势垒高度时，隧穿可以忽略。
- 随着 E 接近 V_0 ， T 增加：随着粒子能量的升高以匹配势垒的高度，隧穿概率也增加。
- 对于 $E > V_0$ ， T 接近 1，但事实上它不是立即达到 1，这意味着存在粒子被势垒反射的概率，即使根据经典力学它可以越过势垒。
- 对于 $E \gg V_0$ ， $T \approx 1$ ，正如经典预期的那样：当粒子的能量远高于势垒时，势垒对粒子来说是可忽视的。

物理
解释

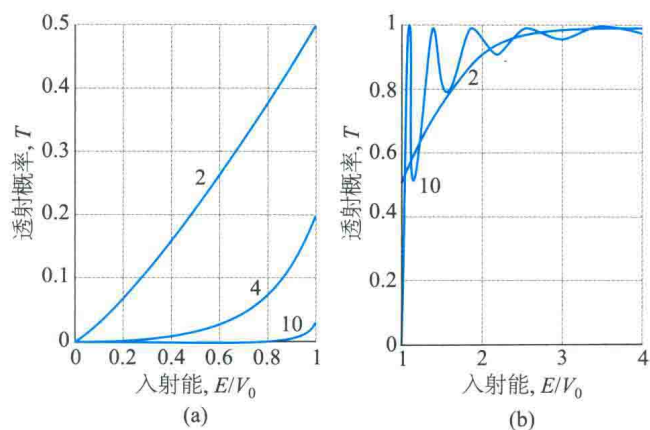


图 7D.12 通过矩形势垒的透射概率 T 。横轴是入射粒子的能量，表示为势垒高度的倍数。曲线用 $W(2mV_0)^{1/2}/h$ 的值标记
(a) $E < V_0$; (b) $E > V_0$

对于高且宽的势垒（意即 $\kappa W \gg 1$ ），式 (7D.20a) 可简化为

$$T \approx 16\varepsilon(1-\varepsilon)e^{-2\kappa W} \quad \text{矩形势垒 } \kappa W \gg 1 \quad (7D.20b)$$

透射概率随势垒厚度和 $m^{1/2}$ （因为 $\kappa \propto m^{1/2}$ ）呈指数下降。据此，轻的粒子比那些重的粒子更能够穿过势垒（图 7D.13）。隧穿对于电子和介子 ($m_\mu \approx 207 m_e$) 来说是非常重要的，对质子 ($m_p \approx 1840 m_e$) 中等重要；对更重的粒子则不太重要。

在化学中许多效应依赖于质子比氘核更容易隧穿的能力。质子转移反应的快速平衡也是质子

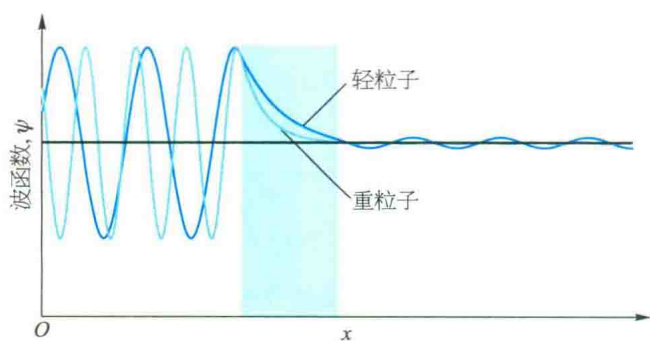


图 7D.13 在势垒内部，重粒子的波函数比重粒子的波函数衰减得更快。所以，轻粒子有更大的隧穿势垒的概率

穿过势垒并迅速从酸转移到碱的能力的一种显现。质子在酸性和碱性基团之间的隧穿也是一些酶催化反应机理的重要特征。

简要说明 7D.6

假设酸性氢原子的质子受限于某酸，其可以用高度为 2.000 eV 和长度为 100 pm 的势垒来表示。能量为 1.995 eV（对应于 0.319 5 aJ）的质子能够逃脱酸的概率可以用式（7D.20a）来计算，其中 $\varepsilon = E/V_0 = 1.995 \text{ eV}/2.000 \text{ eV} = 0.997 5$ ，以及 $V_0 - E = 0.005 \text{ eV}$ （对应于 $8.0 \times 10^{-22} \text{ J}$ ）。 κ 可由式（7D.17）给出：

$$\kappa = \frac{(2 \times 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 8.0 \times 10^{-22} \text{ J})^{1/2}}{1.055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}$$

$$= 1.55 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$$

由此得到

$$\kappa W = 1.55 \times 10^{10} \text{ m}^{-1} \times 100 \times 10^{-12} \text{ m} = 1.55$$

然后由式（7D.20a）可得

$$T = \left[1 + \frac{(e^{1.55} - e^{-1.55})^2}{16 \times 0.997 5 \times (1 - 0.997 5)} \right]^{-1}$$

$$= 1.97 \times 10^{-3}$$

与隧穿相关的一个问题是，在有限深度的正方形势阱中的粒子的问题（图 7D.14）。在势阱内，势能为零，且波函数振荡，正如无限深箱中的粒子一样。在边缘处，势能上升到一有限值 V_0 。如果 $E < V_0$ ，波函数在它穿进墙壁时衰减，就像当它进

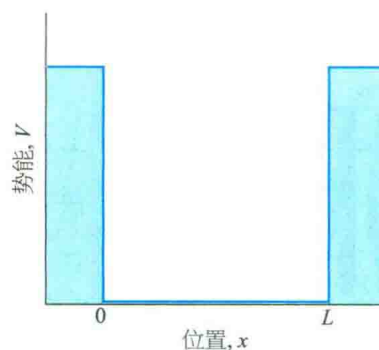


图 7D.14 一个具有有限深度的势阱

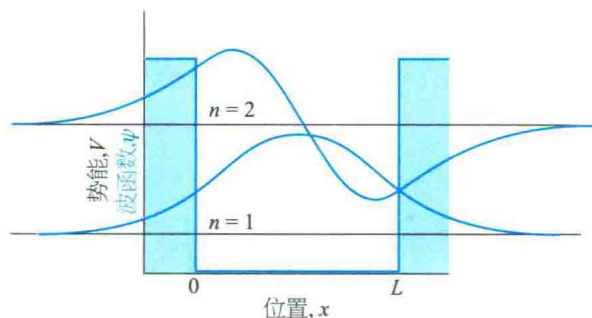


图 7D.15 图 7D.14 中所示势阱中粒子的两个最低约束能级的波函数

入势垒时一样。与在势垒的讨论中一样，波函数可通过确保它们和它们的斜率在势能的边缘处是连续的来找到。两个最低能量解示于图 7D.15 中。

对于一个有限深势阱，存在具有能量小于 V_0 的有限数量的波函数：它们被称为**束缚态**（bound states），意即粒子主要受限于势阱。对这个问题的薛定谔方程的详细考虑表明，束缚态的数量等于 N ，有

$$N-1 < \frac{(8mV_0L)^{1/2}}{h} < N \quad (7D.21)$$

式中 V_0 是势阱的深度， L 是势阱的宽度。这个关系式表明，若势阱越深越宽，则束缚态的数目就越大。随着深度变为无穷大，束缚态的数目也变为无穷大，如本专题中之前处理的箱中粒子那样。

概念清单

- ☐ 1. 自由粒子的平动能不是量子化的。
- ☐ 2. 满足**边界条件**的要求意味着只有某些波函数是合格的，并且限制可观测量，尤其是能量，为不连续值。
- ☐ 3. **量子数**是标记系统状态的整数（在某些情况下，是半整数）。
- ☐ 4. 箱中粒子具有**零点能**，即不能移去的最小能量。
- ☐ 5. **对应原理**指出，具有高量子数的量子力学结果应该与经典力学的预测一致。
- ☐ 6. 二维或三维箱中粒子的波函数是一维箱中粒子波函数的乘积。
- ☐ 7. 二维或三维箱中粒子的能量是在两个或三个一维箱中粒子能量的加和。
- ☐ 8. 如果 N 个波函数对应相同的能量，则能级是 N 重简并的。
- ☐ 9. 简并的出现是系统对称性的结果。
- ☐ 10. **隧穿**指穿入或通过经典的禁区。
- ☐ 11. 隧穿的概率随着势垒高度和宽度的增加而减小。
- ☐ 12. 轻粒子比重粒子更能隧穿势垒。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
自由粒子波函数和能量	$\psi_k = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad E_k = k^2\hbar^2/2m$	k 的所有值都是允许的	7D.2
箱中粒子			
一维:			
波函数	$\psi_n(x) = (2/L)^{1/2} \sin(n\pi x/L), \quad 0 \leq x \leq L$ $\psi_n(x) = 0, \quad x < 0, \quad x > L$	$n = 1, 2, \dots$	7D.6
能量	$E_n = n^2\hbar^2/8mL^2$		
二维:			
波函数	$\psi_{n_1, n_2}(x, y) = \psi_{n_1}(x)\psi_{n_2}(y)$ $\psi_{n_1}(x) = (2/L_1)^{1/2} \sin(n_1\pi x/L_1), \quad 0 \leq x \leq L_1$ $\psi_{n_2}(y) = (2/L_2)^{1/2} \sin(n_2\pi y/L_2), \quad 0 \leq y \leq L_2$	$n_1, n_2 = 1, 2, \dots$	7D.12a
能量	$E_{n_1, n_2} = (n_1^2/L_1^2 + n_2^2/L_2^2)\hbar^2/8m$		7D.12b
三维:			
波函数	$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \psi_{n_1}(x)\psi_{n_2}(y)\psi_{n_3}(z)$	$n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \dots$	7D.13a
能量	$E_{n_1, n_2, n_3} = (n_1^2/L_1^2 + n_2^2/L_2^2 + n_3^2/L_3^2)\hbar^2/8m$		7D.13b
透射概率	$T = [1 + (e^{kW} - e^{-kW})^2/16\varepsilon(1-\varepsilon)]^{-1}$ $T = 16\varepsilon(1-\varepsilon)e^{-2kW}$	矩形势垒 高且宽的矩形势垒	7D.20a 7D.20b

振动运动

► 为何需要学习这部分内容？

分子振动在热力学性质（如热容，专题 2A 和 13E）和化学反应速率（专题 18C）的解释中起重要作用。分子振动频率的解释和测量是红外光谱的基础（专题 11C 和 11D）。

► 核心思想是什么？

振动运动的能量是量子化的。

► 需要哪些预备知识？

应该知道如何用公式表达一个给定势能的薛定谔方程；也应该熟悉隧穿（专题 7D）和可观测量的期望值（专题 7C）的概念。

分子和固体中的原子围绕它们的平衡位置振动，如键的伸展、收缩和弯曲。这类运动的最简单模型是“谐振子”，本专题将对此详细介绍。

7E.1 谐振子

在经典力学中，谐振子（harmonic oscillator）是一个质量 m 的粒子，该粒子承受一个回复力，该力正比于它距离平衡位置的位移 x 。如在“化学家工具包 18”中所示，粒子以特征频率 ν 在平衡位

置附近振荡。粒子的势能是

$$V(x) = \frac{1}{2} k_f x^2 \quad \text{抛物线势能 (7E.1)}$$

式中 k_f 是力常数（force constant），它表征回复力的强度（图 7E.1），并以牛顿每米（ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ）表示。这种形式的势能称为“谐波势能”或“抛物线势能”。因此，谐振子的薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} k_f x^2 \psi(x) = E \psi(x) \quad \text{薛定谔方程 (7E.2)}$$

在 $x = \pm\infty$ 时，势能变为无穷大。因此，在这些极限下，波函数为零。但是，随着势能平稳上

化学家工具包 18 经典谐振子

谐振子由一个质量为 m 的粒子组成，该粒子承受“胡克（Hooke）定律”回复力，即正比于粒子距离平衡位置位移的一种力。对于一维系统，有

$$F_x = -k_f x$$

根据牛顿第二运动定律 [$F = ma = m \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right)$ ；参见专题 1B 中“化学家工具包 3”]，有

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -k_f x$$

如果 $t = 0$ 时， $x = 0$ ，一个解（通过代入上面的方程可以验证）是

$$x(t) = A \sin 2\pi \nu t \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_f}{m} \right)^{1/2}$$

这个解表明，粒子的位置以频率 ν （单位：Hz）进行谐波振荡（即像一个正弦函数那样）。振子的角频率是 $\omega = 2\pi \nu$ （单位：弧度每秒）。由此得出，经典谐振子的角频率是 $\omega = (k_f/m)^{1/2}$ 。

势能 V 与力通过式 $F = -dV/dx$ （专题 2A 中的“化学家工具包 6”）相关联。因此，对应于胡克定律回复力的势能是

$$V(x) = \frac{1}{2} k_f x^2$$

当粒子从平衡位置移开时，它的势能增加；因此，它的动能和速率降低。在某点，所有的能量是势能，且粒子在一转折点静止下来。然后，粒子反方向加速并通过平衡位置。找到粒子的最大概率就位于它移动最慢的地方，接近转折点。

经典振子的转折点 x_{tp} 出现在其势能 $\frac{1}{2} k_f x^2$ 等于其总能量的时候，所以有

$$x_{tp} = \pm \left(\frac{2E}{k_f} \right)^{1/2}$$

转折点随着总能量的增加而增加；用经典术语来说，随着单摆的摆动振幅或弹簧上质点的位移的增加而增加。

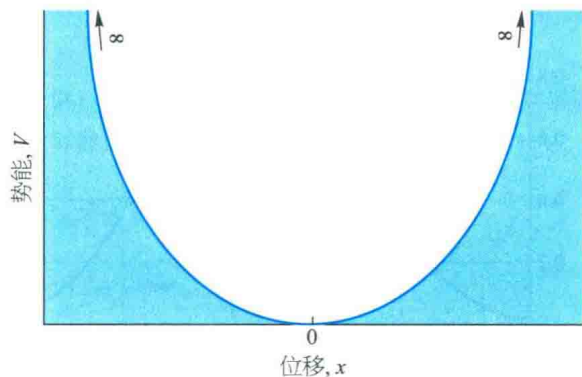


图 7E.1 谐振子的势能是抛物线函数 $V_{\text{HO}}(x) = \frac{1}{2}k_f x^2$, 其中 x 是距离平衡位置的位移。力常数 k_f 越大, 曲线越陡, 且曲线变得越窄

升而不是突然变为无穷大 (就像箱中粒子那样), 波函数平滑地减小到零而不是突然变为零。边界条件 $\psi(\pm\infty) = 0$ 意味着只有某些薛定谔方程的解是合格的。因此, 谐振子的能量是量子化的。

(a) 能级

式 (7E.2) 是微分方程的标准形式, 且它的解是数学上所熟知的¹。边界条件所允许的能量是

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad \omega = (k_f/m)^{1/2} \quad \text{能级} \quad (7E.3)$$

($v = 0, 1, 2, \dots$)

式中 v 是振动量子数 (vibrational quantum number)。注意, 能量取决于 ω , ω 与经典振子的角频率 (见“化学家工具包 18”) 对质量和力常数有相同的依赖性, 并且当力常数大和质量小时, ω 值较高。对于所有的 v , 相邻能级的间隔是

$$E_{v+1} - E_v = \hbar\omega \quad (7E.4)$$

因此, 能级形成间距为 $\hbar\omega$ 的匀梯 (图 7E.2)。对于宏观物体 (具有大的质量), 能量间隔 $\hbar\omega$ 小到可以忽略不计。但是, 对于质量与一个原子的质量相当的物体, 能量间隔是显著的。

最低能级 (即 $v = 0$ 时) 的能量, 不为零:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad \text{零点能} \quad (7E.5)$$

零点能存在的物理原因与箱中粒子的相同 (专题 7D)。粒子是受限的, 所以它的位置并不是

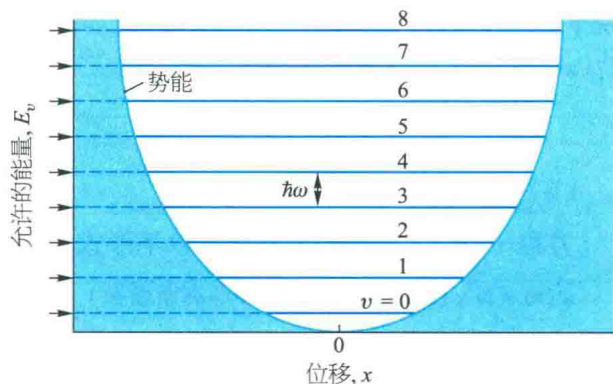


图 7E.2 谐振子的能级是以均匀间隔分布的, 间隔为 $\hbar\omega$, 其中 $\omega = (k_f/m)^{1/2}$ 。即使在最低能态, 谐振子的能量仍大于零

完全不确定的。因此, 它的动量和动能不能为零。零点能的经典解释是, 量子振子永远不会完全静止, 因此有动能。此外, 因为它离开平衡位置的运动产生势能, 故它也有非零的势能。

在抛物线势中振荡的粒子的模型被用来描述双原子分子 AB (及多原子分子, 专题 11D) 的振动。在这种情况下, 两个原子随着它们之间的键的拉伸和收缩而移动, 且质量 m 替换为有效质量 (effective mass) μ , 即

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{有效质量 [双原子分子]} \quad (7E.6)$$

当 A 比 B 质量大得多时, 在分母中的 m_B 可以忽略不计, 有效质量为 $\mu \approx m_B$, 即较轻原子的质量。在这种情况下, 只有轻原子运动, 而重原子充当一固定的锚。

简要说明 7E.1

¹H³⁵Cl 的有效质量是

$$\mu = \frac{m_H m_{\text{Cl}}}{m_H + m_{\text{Cl}}} = \frac{1.0078 m_u \times 34.9688 m_u}{1.0078 m_u + 34.9688 m_u} = 0.9796 m_u$$

其接近氢原子的质量。键的力常数是 $k_f = 516.3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。根据式 (7E.3) 和 $1\text{N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$, 并用 μ 代替 m , 得到

$$\omega = \left(\frac{k_f}{\mu}\right)^{1/2} = \left(\frac{516.3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{0.9796 \times 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}}\right)^{1/2} = 5.634 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

或 (除以 2π 后) 89.67 THz 。因此, 相邻能级的间隔 [式 (7E.4)] 是

$$E_{v+1} - E_v = 1.05457 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 5.634 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 5.941 \times 10^{-20} \text{ J}$$

或 59.41 zJ , 约 0.37 eV 。这个能级间隔对应于 $36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这

¹ 对于细节, 请参见原著者编写的 *Molecular quantum mechanics* (2011, 牛津大学出版社) 一书。

在化学上是有意义的。这个分子振子的零点能 [式 (7E.5)] 是 29.71 zJ, 对应于 0.19 eV 或 18 kJ · mol⁻¹。

(b) 波函数

方程 (7E.2) 的合格解都具有以下形式:

$$\psi(x) = N \times (x \text{ 的多项式}) \times (\text{钟形高斯函数})$$

其中 N 是归一化常数。高斯函数是形式为 e^{-x^2} 的钟形函数 (图 7E.3)。波函数的精确形式是

$$\psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2} \tag{7E.7}$$

$$y = \frac{x}{\alpha} \quad \alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk_f} \right)^{1/4}$$

$H_v(y)$ 是埃尔米特多项式 (Hermite polynomial), 这些多项式的形式及其性质列在表 7E.1 中。注意前几个埃尔米特多项式是相当简单的, 如 $H_0(y) = 1$ 和 $H_1(y) = 2y$ 。作为一类称为“正交多项式”函数的成员, 埃尔米特多项式具有一系列重要的性质, 可使大量量子力学计算以相对轻松的方式来完成。

基态 ($v = 0$) 的波函数是

$$\psi_0(x) = N_0 e^{-y^2/2} = N_0 e^{-x^2/2\alpha^2} \tag{7E.8a}$$

并且对应的概率密度是

$$\psi_0^2(x) = N_0^2 e^{-y^2} = N_0^2 e^{-x^2/\alpha^2} \tag{7E.8b}$$

表 7E.1 埃尔米特多项式

v	$H_v(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$

注: 埃尔米特多项式是下面这个微分方程的解:

$$H_v'' - 2yH_v' + 2vH_v = 0$$

其中撇号表示微分。它们满足递推关系式:

$$H_{v+1} - 2yH_v + 2vH_{v-1} = 0$$

一个重要的积分是

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_v H_\nu e^{-y^2} dy = \begin{cases} 0 & (v' \neq v) \\ \pi^{1/2} 2^v v! & (v' = v) \end{cases}$$

波函数和概率密度示于图 7E.4 中。概率密度在 $x = 0$ 处, 即平衡位置, 有最大值, 但是围绕这个位置散布开。曲率与动能一致, 是非零的, 且传播情况与势能一致, 也是非零的, 因此产生零点能。

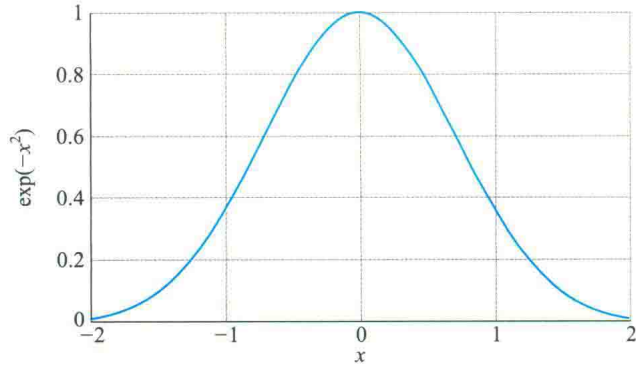


图 7E.3 高斯函数 $f(x) = e^{-x^2}$ 的曲线图

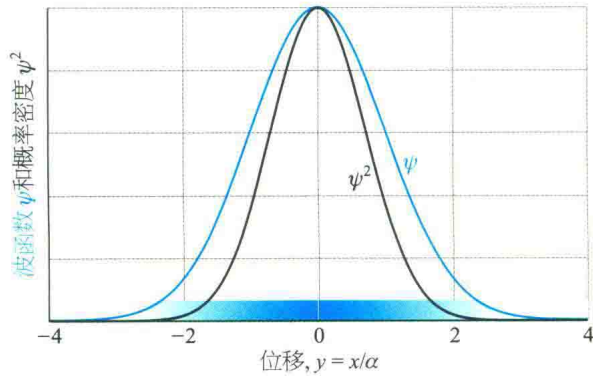


图 7E.4 谐振子最低能态的归一化波函数和概率密度 (同时用阴影显示)

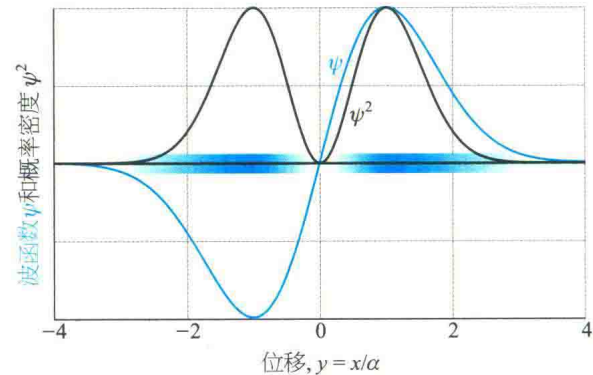


图 7E.5 谐振子第一激发态的归一化波函数和概率密度 (同时用阴影显示)

第一激发态 ($v = 1$) 的波函数是

$$\psi_1(x) = N_1 2y e^{-y^2/2} = N_1 \left(\frac{2}{\alpha} \right) x e^{-x^2/2\alpha^2} \tag{7E.9}$$

这个波函数在零位移 ($x = 0$) 处有一个节点, 且概率密度在 $x = \pm a$ 处有最大值 (图 7E.5)。

例题 7E.1 确认某波函数是薛定谔方程的解

确认基态波函数 [式 (7E.8a)] 是薛定谔方程 [式 (7E.2)] 的一个解。

整理思路 将式 (7E.8a) 中给出的波函数代入式 (7E.2), 并看到方程的左侧生成了右侧; 使用式 (7E.7)

中 α 的定义。确认这个因子乘以右侧波函数与式(7E.5)相一致。

解: 首先,通过连续两次微分,得到基态波函数的二阶导数:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dx} N_0 e^{-x^2/2\alpha^2} &= -N_0 \left(\frac{x}{\alpha^2} \right) e^{-x^2/2\alpha^2} \\ \frac{d^2}{dx^2} N_0 e^{-x^2/2\alpha^2} &= \frac{d}{dx} \left[-N_0 \left(\frac{x}{\alpha^2} \right) e^{-x^2/2\alpha^2} \right] \\ &= \frac{d(fg)}{dx} = f \frac{dg}{dx} + g \frac{df}{dx} \\ &= -\frac{N_0}{\alpha^2} e^{-x^2/2\alpha^2} + N_0 \left(\frac{x}{\alpha^2} \right)^2 e^{-x^2/2\alpha^2} \\ &= -(1/\alpha^2) \psi_0 + (x^2/\alpha^4) \psi_0\end{aligned}$$

然后,将这个表达式和 $\alpha^2 = (\hbar^2/mk_f)^{1/2}$ 代入式(7E.2)的左侧,然后变为

$$\frac{(\hbar/2)(k_f/m)^{1/2}}{2m \left(\frac{\hbar^2}{m k_f} \right)^{1/2}} \psi_0 - \frac{k_f/2}{2m \left(\frac{\hbar^2}{m k_f} \right)^{1/2}} x^2 \psi_0 + \frac{1}{2} k_f x^2 \psi_0 = E \psi_0$$

因此有(关注蓝色项)

$$\frac{\hbar}{2} \left(\frac{k_f}{m} \right)^{1/2} \psi_0 - \frac{1}{2} k_f x^2 \psi_0 + \frac{1}{2} k_f x^2 \psi_0 = E \psi_0$$

蓝色项消去,留下

$$\frac{\hbar}{2} \left(\frac{k_f}{m} \right)^{1/2} \psi_0 = E \psi_0$$

由此得出, ψ_0 是谐振子薛定谔方程的一个解,能量为 $E = \frac{1}{2} \hbar (k_f/m)^{1/2}$,与式(7E.5)的零点能一致。

自测题 7E.1 确认式(7E.9)中的波函数是方程(7E.2)的一个解,并计算它的能量。

$$\frac{1}{2} \hbar \omega = E_0$$

几个波函数的形状如图7E.6所示,相应的概率密度示于图7E.7中。这些概率密度表明,随着量子数的增加,最高概率的位置向经典转折点(见“化学家工具包18”)迁移。这种行为是对应原理(专题7D)的另一个例子,即在高质量数时,经典行为从量子行为中浮现出来。

波函数有如下特征:

- 当任一方向的位移增加时,高斯函数迅速衰减为零,所以所有的波函数在大的位移处都趋近零:粒子不太可能在大的位移处被发现。
- 波函数在经典转折点之间振荡,但在它们之外则无振荡而衰减。
- 指数 y^2 正比于 $x^2(mk_f)^{1/2}$,所以对于大质量和强回复力(刚性弹簧),波函数衰减得更快。

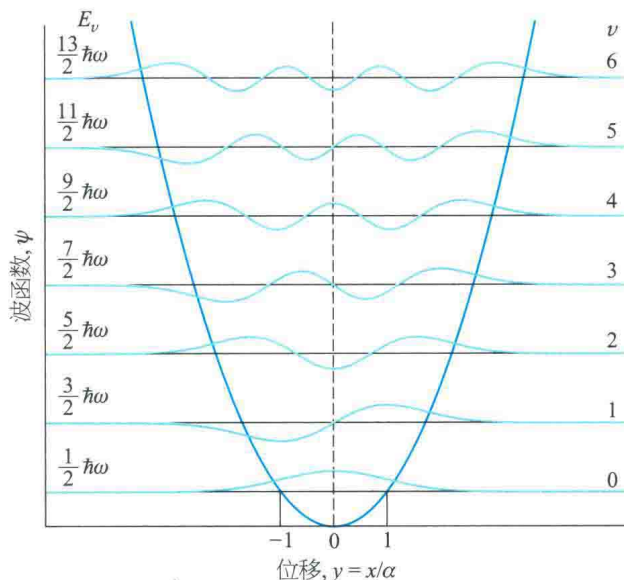


图7E.6 谐振子的前七个态的归一化波函数。注意节点的数目等于 v 。偶数 v 的波函数是关于 $y=0$ 对称的,奇数 v 的波函数则是反对称的。显示的波函数叠加在势能函数上,每个波函数的水平轴设置在相应的能量处

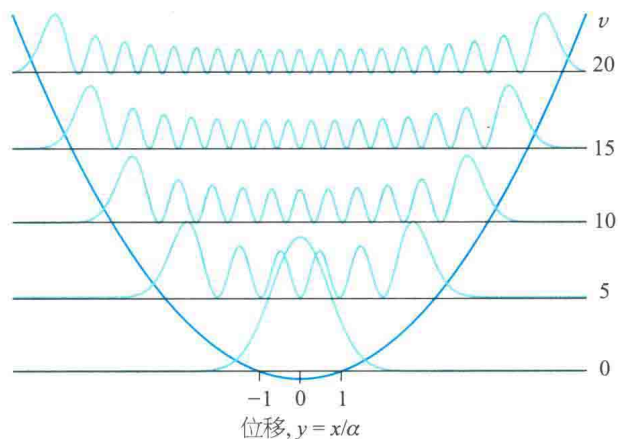


图7E.7 谐振子 $v=0, 5, 10, 15$ 和20对应状态的概率密度(注意最高概率密度的区域是如何随着 v 的增加移向经典运动的转折点的)

- 随着 v 的增加,在大的位移处埃尔米特多项式变得更大(以 x^n 的形式),所以波函数在高斯函数衰减到零之前变大:其结果是,波函数随着 v 的增加传播到更大的范围(图7E.6)。

例题 7E.2 将谐振子的波函数归一化

找到谐振子波函数的归一化常数。

整理思路 可通过计算 $|\psi|^2$ 在整个空间的积分,然后从式(7B.3) [$N=1/(\int \psi^* \psi d\tau)^{1/2}$] 找到归一化常数,从而将波函数归一化。于是归一化的波函数等于 $N\psi$ 。在这个一维问题中,体积元是 dx ,积分从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 。波函数用量纲为1的变量 $y = x/\alpha$ 来表示,所以首先通过 $dx = \alpha dy$ 将积分用 y 表示。所需积分在表7E.1中给出。

解: 未归一化的波函数是

$$\psi_v(x) = H_v(y) e^{-y^2/2}$$

因此,由表 7E.1 中给出的积分,可得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \psi_v dx = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \psi_v dy = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} H_v^2(y) e^{-y^2} dy = \alpha \pi^{1/2} 2^v v!$$

式中 $v! = v(v-1)(v-2)\cdots 1$, 以及 $0! \equiv 1$, 所以有

$$N_v = \left(\frac{1}{\alpha \pi^{1/2} 2^v v!} \right)^{1/2} \quad \text{归一化常数} \quad (7E.10)$$

注意,对于每个 v 值, N_v 是不同的。

自测题 7E.2 通过对积分的精确计算,证明 ψ_1 和 ψ_2 是正交的。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \psi_2 dx = 0$$

7E.2 谐振子的性质

一个性质的平均值可通过计算相应算符的期望值来计算 [式 (7C.11)], 对于归一化的波函数为 $\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi dx$ 。对于谐振子,有

$$\langle \Omega \rangle_v = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \hat{\Omega} \psi_v dx \quad (7E.11)$$

当代入具体的波函数时,积分可能看起来很可怕,但埃尔米特多项式有很多简化计算的特性。

(a) 平均值

对于处于量子数为 v 的状态的谐振子,式 (7E.11) 可用来计算平均位移 $\langle x \rangle$ 及均方位移 $\langle x^2 \rangle$ 。

如何完成? 7E.1 计算谐振子 x 和 x^2 的平均值

计算 $\langle x \rangle$ 和 $\langle x^2 \rangle$ 所需积分的计算可以通过认识问题的对称性及使用埃尔米特多项式的特殊性质来简化。

步骤1 使用对称性论证来找出平均位移

平均位移 $\langle x \rangle$ 预期是零,因为谐振子的概率密度是关于零对称的;也就是说,正的位移和负的位移有相等的概率。

步骤2 通过计算必要的积分来确认结果

x 的平均值,更正式地说, x 的期望值是

$$\langle x \rangle_v = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* x \psi_v dx = N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} (H_v e^{-y^2/2}) x (H_v e^{-y^2/2}) dx$$

$$\begin{aligned} & \boxed{x = \alpha y \quad dx = \alpha dy} \\ & \downarrow \\ & \alpha^2 N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} y (H_v e^{-y^2/2})^2 dy \end{aligned}$$

被积函数是奇函数,因为当 $y \rightarrow -y$ 时,它改变符号

(平方项不改变符号,但是 y 会)。奇函数在对称区间的积分必然为零,所以有

$$\langle x \rangle_v = 0 \quad (\text{对所有 } v) \quad \text{平均位移} \quad (7E.12a)$$

步骤3 找出均方位移

均方位移,即 x^2 的期望值,是

$$\langle x^2 \rangle_v = N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} (H_v e^{-y^2/2}) x^2 (H_v e^{-y^2/2}) dy$$

$$\begin{aligned} & \boxed{x = \alpha y \quad dx = \alpha dy} \\ & \downarrow \\ & \alpha^3 N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} (H_v e^{-y^2/2}) y^2 (H_v e^{-y^2/2}) dy \end{aligned}$$

通过使用表 7E.1 中的递推关系式 (重排为 $yH_v = vH_{v-1} + \frac{1}{2}H_{v+1}$), 可以扩展因子 y^2H_v 。将重排后的递推关系式乘以 y 后,变为

$$y^2 H_v = v y H_{v-1} + \frac{1}{2} y H_{v+1}$$

接下来,对 yH_{v-1} 和 yH_{v+1} 再用递推关系式 (用 $v-1$ 或 $v+1$ 代替 v):

$$y H_{v-1} = (v-1) H_{v-2} + \frac{1}{2} H_v$$

$$y H_{v+1} = (v+1) H_v + \frac{1}{2} H_{v+2}$$

由此可得

$$\begin{aligned} y^2 H_v &= v y H_{v-1} + \frac{1}{2} y H_{v+1} \\ &= v[(v-1)H_{v-2} + \frac{1}{2}H_v] + \frac{1}{2}[(v+1)H_v + \frac{1}{2}H_{v+2}] \\ &= v(v-1)H_{v-2} + (v+\frac{1}{2})H_v + \frac{1}{4}H_{v+2} \end{aligned}$$

将这个结果代入积分,可得

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle_v &= \alpha^3 N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} (H_v e^{-y^2/2}) \overbrace{[v(v-1)H_{v-2} + (v+\frac{1}{2})H_v + \frac{1}{4}H_{v+2}]}^{y^2 H_v} e^{-y^2/2} dy \\ &= \alpha^3 N_v^2 v(v-1) \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} H_v H_{v-2} e^{-y^2/2} dy}_0 + \alpha^3 N_v^2 (v+\frac{1}{2}) \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} H_v H_v e^{-y^2/2} dy}_{\pi^{1/2} 2^v v!} + \alpha^3 N_v^2 \frac{1}{4} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} H_v H_{v+2} e^{-y^2/2} dy}_0 \\ &= \alpha^3 N_v^2 (v+\frac{1}{2}) \pi^{1/2} 2^v v! \end{aligned}$$

利用表 7E.1 中的信息,三个积分中的每一个都得以计算。因此,注意到式 (7E.10) 中 N_v 的表达式,有

$$\langle x^2 \rangle_v = \frac{\alpha^3 (v+\frac{1}{2}) \pi^{1/2} 2^v v!}{\alpha \pi^{1/2} 2^v v!} = (v+\frac{1}{2}) \alpha^2$$

最后,由于 $\alpha^2 = (\hbar^2 / m k_f)^{1/2}$, 故

$$\boxed{\langle x^2 \rangle_v = (v+\frac{1}{2}) \frac{\hbar}{(m k_f)^{1/2}}} \quad \text{均方位移} \quad (7E.12b)$$

$\langle x \rangle_v$ 的结果表明,振子在 $x=0$ 的两侧被找到的可能性相同 (就像一个经典振子)。 $\langle x^2 \rangle_v$ 的结果显示,均方位移随着 v 的增加而增加。根据图 7E.7 中的概率密度,这

种增加是显而易见的, 并且对应于经典谐振子的振幅随其能量增加而变得更大。

谐振子的平均势能, 即 $V = \frac{1}{2} k_f x^2$ 的期望值, 现在可以这样来计算:

$$\langle V \rangle_v = \frac{1}{2} \langle k_f x^2 \rangle_v = \frac{1}{2} k_f \langle x^2 \rangle_v = \frac{1}{2} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \left(\frac{k_f}{m} \right)^{1/2}$$

或者

$$\langle V \rangle_v = \frac{1}{2} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \text{平均势能} \quad (7E.13a)$$

因为在量子数为 ν 的状态时总能量是 $(\nu + \frac{1}{2}) \hbar \omega$, 故

$$\langle V \rangle_v = \frac{1}{2} E_v \quad \text{平均势能} \quad (7E.13b)$$

总能量是势能和动能的加和, 即 $E_v = \langle V \rangle_v + \langle E_k \rangle_v$ 。因此, 谐振子的平均动能是

$$\langle E_k \rangle_v = E_v - \langle V \rangle_v = E_v - \frac{1}{2} E_v = \frac{1}{2} E_v \quad \text{平均动能} \quad (7E.13c)$$

谐振子的平均势能和平均动能是相等的 (因此, 二者都是总能量的一半); 这一结果是维里定理 (virial theorem) 的一个特例:

如果一个粒子的势能具有 $V = ax^b$ 的形式, 那么它的平均势能和平均动能可通过下式相关联:

$$2\langle E_k \rangle = b\langle V \rangle \quad \text{维里定理} \quad (7E.14)$$

对于一个谐振子, $b = 2$, 故 $\langle E_k \rangle_v = \langle V \rangle_v$ 。维里定理是建立一些有用结果的捷径, 且在其他地方 (如专题 8A 中) 也有应用。

(b) 隧穿

量子振子可能在 $V > E$ 的位移处被发现, 这是经典物理学禁止的, 因为它们对应于负的动能。也就是说, 谐振子能够隧穿到经典禁止的位移处。如例题 7E.3 中所示, 对于谐振子的最低能态, 有大约 8% 的可能性在经典禁止的位移 (两个方向之一) 处发现谐振子。这些隧穿概率与谐振子的力常数和质质量无关。

例题 7E.3 计算谐振子的隧穿概率

计算在经典禁止的区域发现基态谐振子的概率。

整理思路 通过将势能等于谐振子的总能量, 找出经典转折点 x_{tp} (此处动能变为零) 的表达式。然后, 通过在 x_{tp} 和无穷大之间积分 $\psi^2 dx$, 可以计算出在 x_{tp} 外的位移处发现谐振子的概率:

$$P = \int_{x_{tp}}^{\infty} \psi_v^2 dx$$

由于对称性, 在经典禁止的区域从 $-x_{tp}$ 到 $-\infty$ 发现粒子的概率是相同的。

解: 根据经典力学, 谐振子的转折点 x_{tp} 出现在当其势能 $\frac{1}{2} k_f x^2$ 等于其总能量时。当那个能量是某个允许的值 E_v 时, 有

$$E_v = \frac{1}{2} k_f x_{tp}^2$$

因此, 转折点在 $x_{tp} = \pm \left(\frac{2E_v}{k_f} \right)^{1/2}$

积分 P 中的积分变量最好以 $y = x/\alpha$ [其中 $\alpha = (\hbar^2/mk_f)^{1/4}$] 来表达。通过使用这些替换, 加上 $E_v = (\nu + \frac{1}{2}) \hbar \omega$, 转折点可由下式给出:

$$y_{tp} = \frac{x_{tp}}{\alpha} = \left[\frac{2(\nu + \frac{1}{2}) \hbar \omega}{\alpha^2 k_f} \right]^{1/2} = (2\nu + 1)^{1/2}$$

$\omega = (k_f/m)^{1/2}$

对于最低能态 ($\nu = 0$), $y_{tp} = 1$, 则该点以外的概率是

$$P = \int_{x_{tp}}^{\infty} \psi_0^2 dx = \alpha \int_1^{\infty} \psi_0^2 dy = \alpha N_0^2 \int_1^{\infty} e^{-y^2} dy$$

$dx = \alpha dy$

$$\text{其中 } N_0 = \left(\frac{1}{\alpha \pi^{1/2} 2^0 0!} \right)^{1/2} = \left(\frac{1}{\alpha \pi^{1/2}} \right)^{1/2}$$

$2^0 = 1; 0! = 1$

因此有

$$P = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_1^{\infty} e^{-y^2} dy$$

积分必须是数值计算 (通过使用数学软件), 等于 0.139。由此得 $P = 0.079$ 。

说明 对于处在量子数 $\nu = 0$ 的状态的谐振子, 其大量观测的 7.9% 以内, 粒子将在 (正的) 经典转折点外被发现。在负的禁止位移处, 粒子将以相同的概率被发现。在经典禁区内发现谐振子的总概率约是 16%。

自测题 7E.3 对于处在量子数 $\nu = 1$ 的状态的谐振子, 计算其在经典禁区被发现的概率。需要使用数学软件来计算积分。

°950'0 = d : 零晨

在经典禁区发现谐振子的概率随着 ν 的增加而快速降低, 并且当 ν 趋近无穷大时完全消失, 正如对应原理所期待的那样。宏观振子 (如钟摆) 处在量子数很高的状态, 所以隧穿概率可完全忽略不计, 且经典力学是可靠的。然而, 分子正常处于其振动基态, 对其而言, 这个概率非常显著, 且经典力学是不合适的。

概念清单

- ☐ 1. 量子力学谐振子的能级是均匀间隔的。
- ☐ 2. 量子力学谐振子的波函数是**埃尔米特多项式**和高斯（钟形）函数的乘积。
- ☐ 3. 量子力学谐振子有**零点能**，即不可移去的最小能量。
- ☐ 4. 在经典禁止的位移处发现量子力学谐振子的概率对于振动基态($\nu = 0$)较为显著，但概率会随着 ν 的增加而迅速降低。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
能级	$E_\nu = (\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad \omega = (k_f/m)^{1/2}$	$\nu = 0, 1, 2, \dots$	7E.3
零点能	$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$		7E.5
波函数	$\psi_\nu(x) = N_\nu H_\nu(y) e^{-y^2/2}$ $y = x/\alpha \quad \alpha = (\hbar^2/mk_f)^{1/4}$	$\nu = 0, 1, 2, \dots$	7E.7
归一化常数	$N_\nu = (1/\alpha\pi^{1/2}2^\nu\nu!)^{1/2}$		7E.10
平均位移	$\langle x \rangle_\nu = 0$		7E.12a
均方位移	$\langle x^2 \rangle_\nu = (\nu + \frac{1}{2})\hbar/(mk_f)^{1/2}$		7E.12b
维里定理	$2\langle E_k \rangle = b\langle V \rangle$	$V = ax^b$	7E.14

转动运动

► 为何需要学习这部分内容？

角动量是描述原子和分子的电子结构及解释分子光谱的核心。

► 核心的思想是什么？

转体的能量、角动量和角动量的方向是量子化的。

► 需要哪些预备知识？

应知道量子力学的假设和边界条件的作用（专题 7C 和 7D）。有关转动描述的背景信息及其坐标系统在三个化学家工具包中给出。

在化学中经常遇到转动运动，包括原子的电子结构，因为电子绕核做轨道运动（在量子力学意义上）且在它们的轴上自旋。分子也转动，转动态之间的跃迁影响光谱的形貌，并且它们的检测可提供有关分子结构的有价值信息。

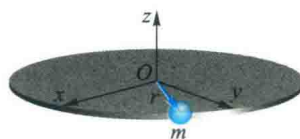


图 7F.1 环上一个粒子在 xy 平面内围绕半径 r 的圆周路径自由运动

7F.1 二维转动

考虑一个质量为 m 的粒子，该粒子受限在 xy 平面内半径为 r 的圆圈形路径（一个“环”）中运动，势能不变，可将其取为零（图 7F.1）；此时，能量全部为动能。薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi(x, y) = E \psi(x, y) \quad (7F.1)$$

其中，粒子限定在恒定半径 r 的一条路径上。该方程最好以圆柱坐标 r 和 ϕ ($z=0$) 来表示（化学家工具包 19），因为它们反映了系统的对称性。在圆柱坐标中，有

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (7F.2)$$

但是，因为路径的半径是固定的，所以对于 r 的导数（蓝色）可以舍去。然后只剩下式（7F.2）中的最后一项，则薛定谔方程变为

化学家工具包 19 圆柱坐标

对于具有圆柱对称性的系统，最好使用 r 、 ϕ 和 z 的圆柱坐标（示意图 1），有

$$x = r \cos \phi \quad y = r \sin \phi$$

其中

$$0 \leq r \leq \infty \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad -\infty \leq z \leq +\infty$$

体积元是

$$dr = r dr d\phi dz$$

对于平面内的运动， $z=0$ ，体积元是

$$dr = r dr d\phi$$

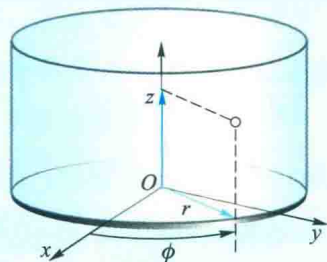


示意图 1

化学家工具包 20 角动量

角速度 (angular velocity) ω 是角度位置的变化率, 以弧度每秒 ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$) 来表示。在一个圆周内, 有 2π 个弧度。所以, 每秒 1 周与每秒 2π 弧度是相同的。为方便起见, 弧度 “rad” 经常被省去, 于是角速度的单位表示为 s^{-1} 。

其他角度性质的表达式可通过类比线性运动的相应方程 (专题 1B 中 “化学家工具包 3”) 来得到。这样, 通过类比线性动量的大小 ($p = mv$), 角动量 (angular momentum) J 的大小 J 被定义为

$J = I\omega$
 I 是物体的转动惯量 (moment of inertia), 代表物体对于旋转状态变化的阻力。相同的方式, 质量则代表物体对于平动状态变化的阻力。对于转动分子, 转动惯量定义为

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

式中 m_i 是原子 i 的质量, r_i 是它距离旋转轴的垂直距离 (示意图 1)。对于在半径为 r 的环上运动的、质量为 m 的点粒子, 绕旋转轴的转动惯量是

$$I = mr^2$$

因此, 转动惯量的 SI 单位是 $\text{kg} \cdot \text{m}^2$, 角动量的单位是 $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

角动量是矢量, 即同时具有大小和方向的物理量 (参见专题 7D 中 “化学家工具包 17”)。对于三维空间的旋转, 角动量具有三个分量: J_x 、 J_y 和 J_z 。对于在半径为 r 、围绕 z 轴的圆形路径上 (因此受限于 xy 平面内) 运动的粒子, 角动量矢量仅指向 z 方向 (示意图 2), 于是它仅有的分量是

$$J_z = \pm pr$$

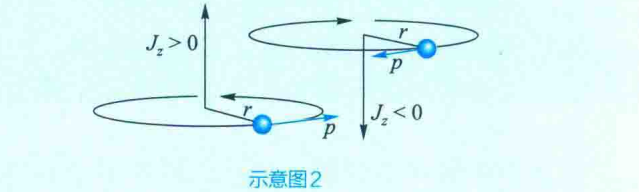
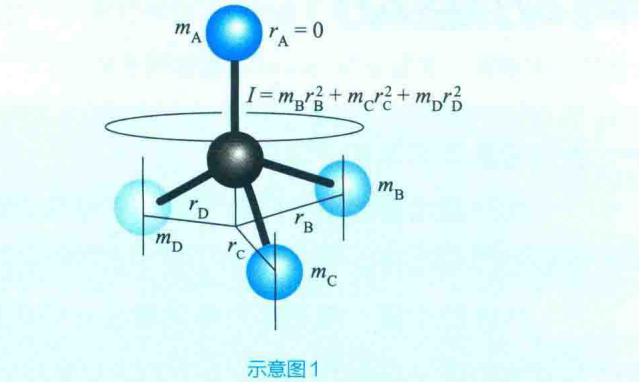
式中 p 是任意时刻 xy 平面内线性动量的大小。当 $J_z > 0$ 时, 粒子沿顺时针方向 (从下往上看) 运动; 当 $J_z < 0$ 时, 运动则是逆时针方向的。相比于相同质量但运动很慢的粒子, 在圆圈上高速移动的粒子有更高的角动量。具有高角动量的物体 (如飞轮) 需要强大的制动力 (更确切地说, 是一种强大的 “扭矩”) 才能使其停顿下来。

当位于一般方向时, 角动量矢量 J 的分量是
$$J_x = yp_z - zp_y \quad J_y = zp_x - xp_z \quad J_z = xp_y - yp_x$$

式中 p_x 是任意时刻线性动量在 x 方向上的分量, 类似地, p_y 和 p_z 则是在其他方向上的分量。角动量矢量平方的大小可表

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2\psi(\phi)}{d\phi^2} = E\psi(\phi) \tag{7F.3a}$$

偏微分已经被一个全微分所取代, 因为现在 ϕ 是唯一的变量。 mr^2 项是转动惯量, $I = mr^2$ (参见 “化学家工具包 20”), 因此薛定谔方程变为



示为
$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$$

通过类比线性运动的表达式 ($E_k = \frac{1}{2} mv^2 = p^2/2m$), 转体的动能是

$$E_k = \frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{J^2}{2I}$$

对于给定的转动惯量, 高的角动量对应着高的动能。可以验证, 转动能的单位是焦耳 (J)。

m 和 I 、 v 和 ω , 以及 p 和 J 分别在平动和转动情况中有类似的作用, 它们提供了一种创建和回想方程的现成方法。这些类似总结如下:

平动		转动	
性质	意义	性质	意义
质量, m	抵抗力的作用	转动惯量, I	抵抗扭转力 (扭矩) 的作用
速率, v	位置的变化率	角速度, ω	角度的变化率
线性动量 p 的大小	$p = mv$	角动量 J 的大小	$J = I\omega$
平动动能 E_k	$E_k = \frac{1}{2} mv^2 = p^2/2m$	转动动能 E_k	$E_k = \frac{1}{2} I\omega^2 = J^2/2I$

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\psi(\phi)}{d\phi^2} = E\psi(\phi) \tag{7F.3b}$$

薛定谔方程 [环上粒子]

(a) 薛定谔方程的解

找到方程 (7F.3b) 解的最直接方式是将已知的一般解应用于这种二阶微分方程, 并证明它确

实满足方程。然后,通过施加相关的边界条件,找到许可的解和能量。

如何完成? 7F.1 对于环上的粒子,找到薛定谔方程的解

方程 (7F.3b) 的解是

$$\psi(\phi) = e^{im_l\phi}$$

其中,到目前为止, m_l 是一个任意的无量纲的数 (符号将在后面解释)。这不是最通用的解 [最通用的解是 $\psi(\phi) = Ae^{im_l\phi} + Be^{-im_l\phi}$], 但是, 此处上述解已足够适用了。

步骤1 验证这个函数满足方程

要验证 $\psi(\phi)$ 是一个解, 注意到

$$\frac{d^2}{d\phi^2} e^{im_l\phi} = \frac{d}{d\phi} (im_l) e^{im_l\phi} = (im_l)^2 e^{im_l\phi} = -m_l^2 \underbrace{e^{im_l\phi}}_{\psi} = -m_l^2 \psi$$

然后

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\psi}{d\phi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I} (-m_l^2 \psi) = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I} \psi$$

其具有常数 $\times \psi$ 的形式, 所以给出的波函数确实是一个解, 并且相应的能量是 $m_l^2 \hbar^2 / 2I$ 。

步骤2 施加恰当的边界条件

波函数必须是单值的要求意味着**环形边界条件** (cyclic boundary condition) 的存在, 即要求波函数在一次完整的旋转后必须是相同的: $\psi(\phi + 2\pi) = \psi(\phi)$ (图 7F.2)。在这种情况下, 有

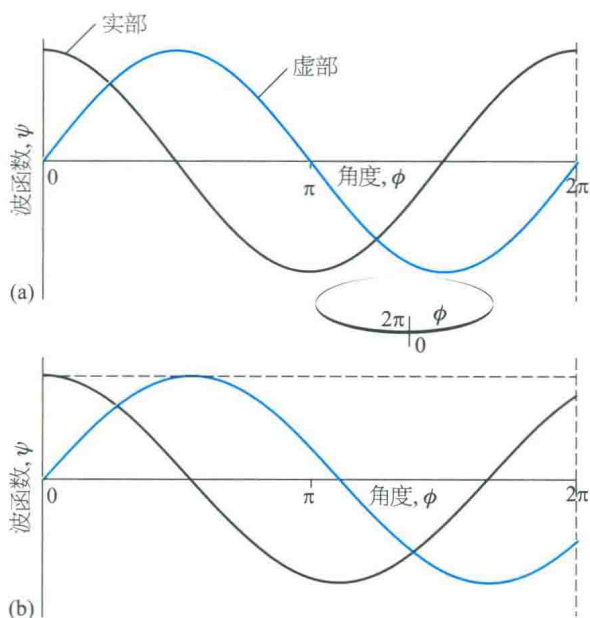


图 7F.2 环上粒子薛定谔方程的两个可能解。圆周已被打开成一条直线; 在 $\phi=0$ 和 $\phi=2\pi$ 处的点是等同的。(a) 解 $e^{i\phi} = \cos\phi + i\sin\phi$ 是合理的, 因为经过一个完整的循环后, 波函数具有相同的值。(b) 解 $e^{0.9i\phi} = \cos(0.9\phi) + i\sin(0.9\phi)$ 是不合理的, 因为它的实部和虚部的值在点 $\phi=0$ 和 $\phi=2\pi$ 处不是相同的

$$\begin{aligned}\psi(\phi+2\pi) &= e^{im_l(\phi+2\pi)} = e^{im_l\phi} e^{2\pi im_l} \\ &= \psi(\phi) e^{2\pi im_l} = \psi(\phi) (e^{i\pi})^{2m_l}\end{aligned}$$

由于 $e^{i\pi} = -1$, 这个关系式等价于

$$\psi(\phi+2\pi) = (-1)^{2m_l} \psi(\phi)$$

环形边界条件 $\psi(\phi + 2\pi) = \psi(\phi)$ 要求 $(-1)^{2m_l} = 1$; 对于 m_l 为任何正的或者负的整数值, 包括零, 这个要求都是满足的。

步骤3 将波函数归一化

通过找到由式 (7B.3) [$N = (\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx)^{-1/2}$] 给出的归一化常数 N , 一维波函数可被归一化。在这种情况下, 波函数仅取决于角度 ϕ , 且积分范围是 $\phi = 0 \sim 2\pi$, 故归一化常数是

$$N = \frac{1}{\left(\int_0^{2\pi} \psi^* \psi d\phi\right)^{1/2}} = \frac{1}{\left(\int_0^{2\pi} \underbrace{e^{-im_l\phi} e^{im_l\phi}}_1 d\phi\right)^{1/2}} = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}}$$

归一化的波函数和相应的能量用整数 m_l (扮演量子数的角色) 标记, 因此是

$$\begin{aligned}\psi_{m_l}(\phi) &= \frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}} \\ E_{m_l} &= \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I} \quad (m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)\end{aligned} \quad \text{环上粒子的波函数和能级} \quad (7F.4)$$

除了 $m_l = 0$ 的能级外, 每个能级都是二重简并的, 因为能量对 m_l^2 的依赖关系意味着有两个 m_l 值 (如 +1 和 -1) 对应着相同的能量。

实用小贴士 注意, 当引用 m_l 值时, 一个好的做法是总是给出其正、负号, 即使 m_l 是正的。因此, 写为 $m_l = +1$, 而不是 $m_l = 1$ 。

(b) 角动量的量子化

经典认为, 围绕环形路径运动的粒子所拥有的“角动量”类似于在直线上运动的粒子所具有的线性动量 (“化学家工具包 20”)。尽管通常角动量表示为矢量 $\mathbf{J}$, 当考虑**轨道角动量** (orbital angular momentum), 即粒子围绕空间中一个固定点的角动量时, 它标记为 $\mathbf{L}$ 。可以证明, 角动量也出现在量子力学系统中, 包含环上的粒子, 但是其大小仅受限于不连续的值。

如何完成? 7F.2 证明角动量是量子化的

如专题 7C 中所解释的, 一个性质的一次测量结果是对应算符的本征值之一。因此, 第一步是要识别对应

于角动量的算符，然后识别它的本征值。

步骤1 为角动量构建算符

因为粒子被限制在 xy 平面上，它的角动量是沿 z 轴方向。所以，只需要考虑这个分量。根据“化学家工具包20”，轨道角动量的 z 分量是

$$l_z = xp_y - yp_x$$

式中 x 和 y 指定位置， p_x 和 p_y 是粒子线性动量的分量。通过用相应的算符替换 x 、 y 、 p_x 和 p_y 来形成角动量的算符[专题7C： $\hat{q}=q\times$ 及 $\hat{p}_q=(\hbar/i)\partial/\partial q$ ，其中 $q=x$ 和 y]，即得

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad \text{角动量 } z \text{ 分量算符} \quad (7F.5a)$$

在圆柱坐标（参见“化学家工具包19”）中，这个算符变为

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\phi} \quad (7F.5b)$$

步骤2 验证波函数是这个算符的本征函数

要确定式(7F.4)中的波函数是否是 $\hat{l}_z$ 的本征函数，可将 $\hat{l}_z$ 作用到波函数上：

$$\hat{l}_z \psi_{m_l} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\phi} e^{im_l\phi} = \frac{\hbar}{i} im_l e^{im_l\phi} = m_l \hbar \psi_{m_l}$$

波函数是角动量的一个本征函数，具有本征值 $m_l \hbar$ 。

总之：

$$\left| \begin{array}{l} \hat{l}_z \psi_{m_l}(\phi) = m_l \hbar \psi_{m_l}(\phi) \\ m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{array} \right| \quad \hat{l}_z \text{ 的本征函数} \quad (7F.6)$$

由于 m_l 受限于不连续的值，所以角动量的 z 分量是量子化的。当 m_l 是正值时，角动量的 z 分量是正的（从下往上看时，沿顺时针方向旋转）；当 m_l 是负值时，角动量的 z 分量是负的（从下往上看时，沿逆时针方向旋转）。

到目前为止，这些结果的重要特征：

- 能量是量子化的，因为 m_l 受限于整数。
- m_l 以它的平方出现意味着转动的能量与转动的方向（ m_l 的正、负号）无关，像物理学上期望的那样。
- 除了 $m_l=0$ 的状态，所有的能级都是二重简并的；转动可以相同的能量顺时针或逆时针进行。
- 没有零点能：粒子可以是静止的。
- 随着 m_l 的增加，波函数以更短的波长振荡，因此曲率变大，对应于动能的增加（图7F.3）。
- 正如专题7D中指出的那样，一个复函数的波函数代表运动的一个方向，取它的复共轭反转这个方向。 $m_l > 0$ 和 $m_l < 0$ 的波函数是彼此的复共轭，因此它们对应于相反方向上的运动。

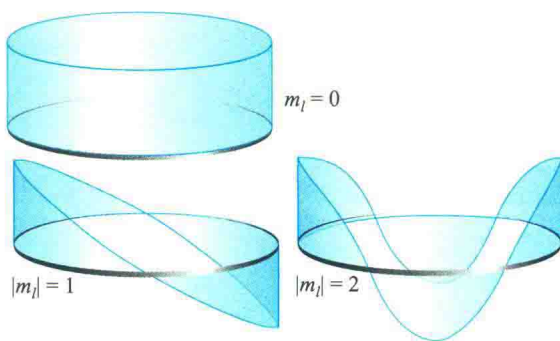


图7F.3 一个环上粒子波函数的实部。随着能量的增加，节点数和曲率也增加

由式(7F.4)的波函数所预测的概率密度围绕圆环是均匀分布的：

$$\begin{aligned} \psi_{m_l}^* \psi_{m_l} &= \left[\frac{e^{-im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}} \right]^* \left[\frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}} \right] \\ &= \left[\frac{e^{-im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}} \right] \left[\frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}} \right] = \frac{1}{2\pi} \end{aligned}$$

角动量和角位置是一对互补的可观测量（鉴于专题7C中的定义），且不能以任意精度同时指定它们，是不确定原理的另一个例子。在这种情况下，角动量的 z 分量是确切知道的（ $m_l \hbar$ ）；但是，粒子在环上的位置是完全未知的，这可由均匀的概率密度反映出来。

例题 7F.1 使用环上粒子模型

对于环形、共轭分子系统，环上粒子是一个粗糙但具说明性的模型。将苯中的 π 电子处理为六个碳原子的圆环上自由移动的粒子，并计算一个 π 电子激发所需要的最小能量。苯中碳碳键长是140 pm。

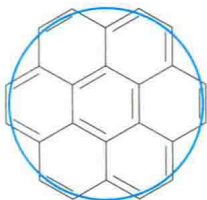
整理思路 因为每个碳原子贡献一个 π 电子，故有六个电子要容纳。每个状态被两个电子占据，故只有 $m_l = 0, +1, -1$ 的状态是被占据的（最后两个是简并的）。激发所需的最小能量对应着电子从 $m_l = +1$ （或 -1 ）的状态到 $m_l = +2$ （或 -2 ）的状态的跃迁。用式(7F.4)及电子的质量，来计算状态的能量。六边形可以内切进一个圆环内，圆环半径等于六边形的边长，故取 $r = 140$ pm。

解：根据式(7F.4)， $m_l = +1$ 和 $m_l = +2$ 的状态之间的能量间隔是

$$\begin{aligned} \Delta E = E_{+2} - E_{+1} &= (4-1) \times \frac{(1.055 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (1.40 \times 10^{-10} \text{ m})^2} \\ &= 9.35 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

因此，激发一个电子所需的最小能量是0.935 aJ或563 kJ·mol⁻¹。这个能量间隔对应着频率为1410 THz（1 THz = 10¹² Hz）和波长为213 nm的吸收；这类跃迁的实验值是260 nm。这样一个粗糙的模型不可能期望给出定量上的一致性，但这个值至少有正确的数量级。

自测题 7F.1 用环上粒子模型来计算激发六苯并苯 $C_{24}H_{12}(1)$ 中一个 π 电子所需的最小能量。假设环的半径是苯中碳碳键长的三倍，并且电子被限制在分子的边缘。



1 六苯并苯(蓝色为模型环)

答案: 从 $m_l = +3$ 到 $m_l = +4$ 的跃迁 $\Delta E = 0.0147 \text{ eV}$ 或 $8.83 \times 10^{-11} \text{ J}$

7F.2 三维转动

现在, 考虑可以在半径为 r 的球体表面上自由移动的、质量为 m 的粒子。

(a) 波函数和能级

在球表面上的粒子的势能是处处相同的, 可以取为零。因此, 薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E\psi \quad (7F.7a)$$

式中三个二阶导数的加和, 记为 ∇^2 , 被称为“拉

普拉斯算符”:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{拉普拉斯算符} \quad (7F.7b)$$

为了利用系统的对称性, 改为球极坐标(“化学家工具包 21”)是恰当的, 此时拉普拉斯算符变为

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \Lambda^2$$

式中对余纬角 θ 和方位角 ϕ 的导数被合并进 Λ^2 中, 被称为“勒让德算符”, 表示为

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

在当前的情况下, r 是固定的。因此, 拉普拉斯算符中对 r 的导数可以忽略, 只留下 Λ^2/r^2 项。于是, 薛定谔方程变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \psi(\theta, \phi) = E\psi(\theta, \phi)$$

分母中的 mr^2 项可以被认为是粒子的转动惯量 I , 故薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \Lambda^2 \psi(\theta, \phi) = E\psi(\theta, \phi) \quad \text{薛定谔方程 [球上粒子]} \quad (7F.8)$$

有两个环形边界条件要满足。第一个与二维的情况相同, 当围绕赤道完成一周时波函数必须

化学家工具包 21 球极坐标

通常, 通过使用球极坐标 (spherical polar coordinates) 可使具有球对称系统 (如原子) 的数学处理大大简化 (示意图 1)。它们是: 距原点的距离 (半径) r 、余纬角 θ 和方位角 ϕ 。这些坐标的范围是 (以弧度表示角度, 示意图 2): $0 \leq r \leq +\infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$ 。

笛卡儿坐标和极坐标通过下面几个式子相关联:

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta$$

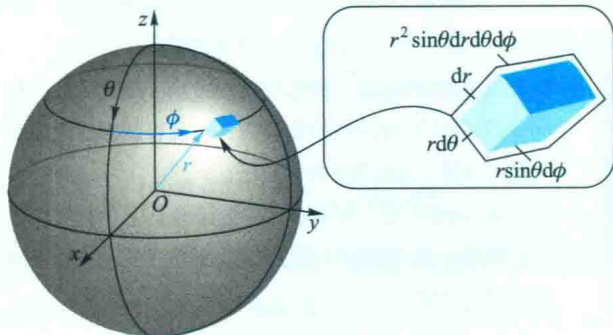


示意图 1

在笛卡儿坐标中的体积元是 $d\tau = dx dy dz$, 而在球极坐标中, 它变为

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

因此, 在极坐标中, 一个函数 $f(r, \theta, \phi)$ 在整个空间的积分具有以下形式:

$$\int f d\tau = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} f(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

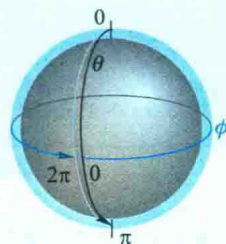


示意图 2

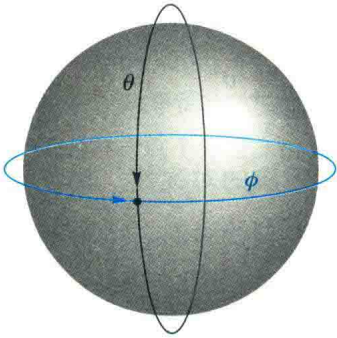


图 7F.4 球表面上粒子的波函数必须满足两个环形边界条件，这个要求导致了其角动量状态的两个量子数

连接起来，由 ϕ 指定。第二个是类似的要求，即波函数必须在环绕极点时连接起来，由 θ 指定。这两个条件显示在图 7F.4 中。可以再次证明，满足这些条件的要求导致了能量和角动量都是量子化的结论。

如何完成？ 7F.3 对于一个球上的粒子，找出薛定谔方程的解

球谐函数 (spherical harmonics) $Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$ (表 7F.1) 是数学家所熟知的，并且是下方方程的解¹：

$$\Lambda^2 Y_{l,m_l}(\theta,\phi) = -l(l+1)Y_{l,m_l}(\theta,\phi), \quad (7F.9)$$

$(l = 0, 1, 2, \dots; \quad m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l)$

这些函数满足两个环形边界条件，且是归一化的。

表 7F.1 球谐函数

l	m_l	$Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
	± 1	$\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2\theta - 1)$
	± 1	$\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\phi}$
	± 2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3\theta - 3 \cos\theta)$
	± 1	$\mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^2\theta - 1) \sin\theta e^{\pm i\phi}$

1 有关如何使用变量分离的步骤来找到球谐函数的形式的细节，请参阅本书网站上“深入了解3”的第一部分。

续表

l	m_l	$Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$
± 2		$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \cos\theta e^{\pm 2i\phi}$
	± 3	$\mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3\theta e^{\pm 3i\phi}$

步骤 1 证明球谐函数是薛定谔方程的解
根据式 (7F.8)，可得

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \Lambda^2 Y_{l,m_l}(\theta,\phi) = \overbrace{l(l+1)}^E \frac{\hbar^2}{2I} Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$$

因此，球谐函数是薛定谔方程的解，能量为 $E = l(l+1)\hbar^2 / 2I$ 。注意能量只依赖于 l 而不依赖于 m_l 。

步骤 2 证明波函数也是角动量 z 分量的本征函数
角动量 z 分量的算符是 $\hat{L}_z = (\hbar/i)\partial/\partial\phi$ 。根据表 7F.1，注意到每个球谐函数都有 $Y_{l,m_l}(\theta,\phi) = e^{im_l\phi} f(\theta)$ 的形式。于是，可得

$$\begin{aligned} \hat{L}_z Y_{l,m_l}(\theta,\phi) &= \hat{L}_z e^{im_l\phi} f(\theta) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\phi} e^{im_l\phi} f(\theta) = m_l \hbar e^{im_l\phi} f(\theta) \\ &= m_l \hbar Y_{l,m_l}(\theta,\phi) \end{aligned}$$

因此， $Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$ 是 $\hat{L}_z$ 的本征函数，本征值为 $m_l \hbar$ 。
总之， $Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$ 是球上粒子薛定谔方程的解，对应的能量为

$$E_{l,m_l} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

$l = 0, 1, 2, \dots; \quad m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$

能级
[球上粒子]

(7F.10)

整数 l 和 m_l 现在被识别为量子数： l 是轨道角动量量子数 (orbital angular momentum quantum number)， m_l 是磁量子数 (magnetic quantum number)。能量由 l 单独指定，但是，对于每个 l 值，可有 $(2l+1)$ 个 m_l 的值。所以，每个能级是 $(2l+1)$ 重简并的。每个波函数也是 $\hat{L}_z$ 的本征函数，因此对应角动量 z 分量的一个确定值 $m_l \hbar$ 。

图 7F.5 显示了 $l = 0 \sim 4$ 和 $m_l = 0$ 对应的球谐函数的表现形式。对波函数的不同符号使用了不同的颜色，以强调角度节点 (波函数经过零的点) 的位置。可见：

- 对于 $m_l = 0$ 的波函数，没有围绕 z 轴的角度节点。 $l = 0$ 和 $m_l = 0$ 对应的球谐函数没有节点：它在表面的任意位置具有恒定值，且相当于静止粒子。
- 对于 $m_l = 0$ 的状态，角度节点的数目等于 l 。随着节点数目的增加，波函数变得更加弯曲，且粒子的动能随着曲率的增加而增加。

物理解释

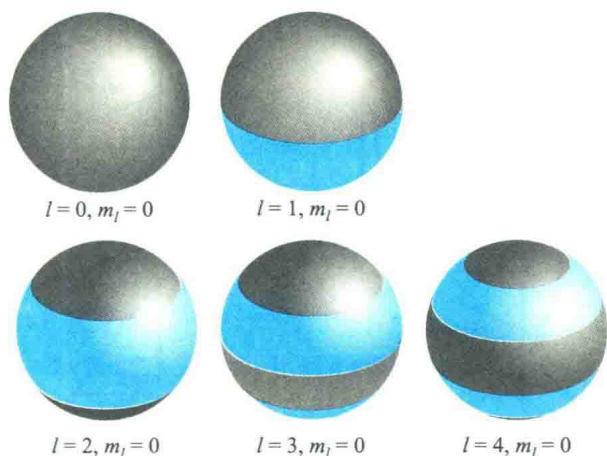


图 7F.5 球面上一个粒子的波函数的一种表示, 强调角度节点的位置: 蓝色和灰色阴影对应不同的波函数符号。注意, 节点的数目随着 l 值的增加而增加。所有这些波函数都对应于 $m_l = 0$; 一条围绕球体垂直 z 轴的路径不会穿过任何节点

根据式 (7F.10), 可知

- 因为 l 受限于非负的整数值, 能量是量子化的。
- 能量与 m_l 的值无关, 因为能量与转动的方向无关。
- 有 $(2l+1)$ 个不同的波函数 (每个 m_l 值有一个) 对应着相同的能量, 故具有量子数 l 的能级是 $(2l+1)$ 重简并的。
- 没有零点能: $E_{0,0} = 0$ 。

物理
解释

例题 7F.2 使用转动能级

要发展一个双原子分子转动的模型, 球体上的粒子是一个好的起点。将 $^1\text{H}^{127}\text{I}$ 的转动处理为一个氢原子绕着一个静止的 I 原子转动 (这是一个好的一级近似, 由于 I 原子很重以至于它几乎不动), 键长是 160 pm。计算 $^1\text{H}^{127}\text{I}$ 的最低四个转动能级的能量和简并度。最低的两个转动能级之间跃迁的频率是多少?

整理思路 转动惯量是 $I = m_{\text{H}} R^2$, 其中 $R = 160 \text{ pm}$, 转动能级由式 (7F.10) 给出。当描述一个分子的转动能级时, 通常用 J 而不是 l 标记角动量量子数; 因此, 简并度是 $2J+1$ (类似于 $2l+1$)。两个转动能级之间的跃迁, 可由光子的发射或者吸收引起, 其频率由玻尔频率条件给出 (专题 7A, $h\nu = \Delta E$)。

解: 转动惯量是

$$I = \underbrace{m_{\text{H}}}_{1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}} \times \underbrace{R^2}_{(1.60 \times 10^{-12} \text{ m})^2} = 4.29 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

于是, 得到

$$\frac{\hbar^2}{2I} = \frac{(1.055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{2 \times 4.29 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2} = 1.30 \times 10^{-22} \text{ J}$$

或 0.130 zJ。绘制以下表格, 其中摩尔能量可通过将各个能量乘以阿伏加德罗常数得到:

J	E/J	$E/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	简并度
0	0	0	1
1	0.260	156	3
2	0.780	470	5
3	1.56	939	7

两个最低转动能级 ($J=0$ 和 1) 之间的能量间隔是 $2.60 \times 10^{-22} \text{ J}$, 它对应的光子的频率是

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{2.60 \times 10^{-22} \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 3.92 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \stackrel{\text{Hz}}{=} 392 \text{ GHz}$$

说明 这个频率的辐射属于电磁波谱的微波区域, 所以微波光谱可用于研究分子转动 (专题 11B)。因为跃迁频率取决于转动惯量, 并且频率可以非常精确地测量, 所以微波光谱是测定键长的一种非常精确的技术。

自测题 7F.2 $^2\text{H}^{127}\text{I}$ 中两个最低转动能级之间跃迁的频率是多少? (假设键长与 $^1\text{H}^{127}\text{I}$ 的相同, 且碘原子是静止的。)

^2H 961 : 2.55

(b) 角动量

根据经典力学 (“化学家工具包 20”), 在环上旋转的粒子的动能是 $E_k = J^2/2I$, 其中 J 是角动量的大小。通过将这个关系式与式 (7F.10) 比较, 得出角动量大小的平方是 $l(l+1)\hbar^2$, 故角动量的大小是

$$J = [l(l+1)]^{1/2} \hbar \quad \text{角动量的大小} \quad (7F.11)$$

$$(l = 0, 1, 2, \dots)$$

球谐函数也是 $\hat{L}_z$ 的本征函数, 本征值为

$$J_z = m_l \hbar \quad \text{角动量的 } z \text{ 分量} \quad (7F.12)$$

$$(m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l)$$

所以, 角动量的大小和 z 分量都是量子化的。

简要说明 7F.1

在三维中旋转的任一物体的四个最低转动能级对应 $l = 0, 1, 2, 3$ 。通过使用式 (7F.11) 和式 (7F.12) 可以构建下表:

l	角动量大小 / $\hbar$	简并度	角动量的 z 分量 / $\hbar$
0	0	1	0
1	$2^{1/2}$	3	0, ± 1
2	$6^{1/2}$	5	0, $\pm 1, \pm 2$
3	$12^{1/2}$	7	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$

(c) 矢量模型

对于给定的 l 值, m_l 受限于 $0, \pm 1, \dots, \pm l$ 这些值, 这一结果意味着角动量关于 z 轴的分量——

对绕该轴转动的总角动量的贡献——只可能取 $(2l+1)$ 个值。如果角动量表示为一个长度为 $[l(l+1)]^{1/2}$ 的矢量，则这个矢量必须这样定向，以使它在 z 轴上的投影是 m_l ，并且它只能有 $(2l+1)$ 个方向，而不是一个经典转体的、连续的方向范围（图 7F.6）。显著含义是

一个转体的取向是量子化的。

对于某些指定的轴（例如，被外加电场或磁场的方向所定义的一个轴），量子力学的结果是一个转体不能采取任意取向，这称为空间量子化（space quantization）。

前面的讨论已提及角动量的 z 分量，而没有涉及 x 分量和 y 分量。这个省略的原因可通过检验三个分量的算符找到，每个由如式（7F.5a）中的一项给出¹：

$$\begin{aligned}\hat{l}_x &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{l}_y &= \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{l}_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)\end{aligned}\quad \text{角动量算符} \quad (7F.13)$$

这些表达式的每一个都能用与式（7F.5a）相同的方式导出，就是将角动量分量的经典表达式转化为它们的量子力学对等式。三个算符之间的对易关系（问题 P7F.9）是

$$\begin{aligned}[\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= i\hbar \hat{l}_z \\ [\hat{l}_y, \hat{l}_z] &= i\hbar \hat{l}_x \\ [\hat{l}_z, \hat{l}_x] &= i\hbar \hat{l}_y\end{aligned}\quad \text{角动量对易关系} \quad (7F.14)$$

因为三个算符不对易，它们代表互补可观测测量（专题 7C）。因此，任何一个分量已知越精确，则另外两个就越不确定。只有一个角动量分量有可能是精确的，所以如果 l_z 被精确指定（如在之前的讨论中），则 l_x 和 l_y 都不能确定。

对于角动量大小的平方，算符是

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \quad \text{角动量大小的平方算符} \quad (7F.15)$$

1 实际上，每个都是 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{p}$ 矢量乘积 $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 的一个分量，并用它们的对等算符代替 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{p}$ 。

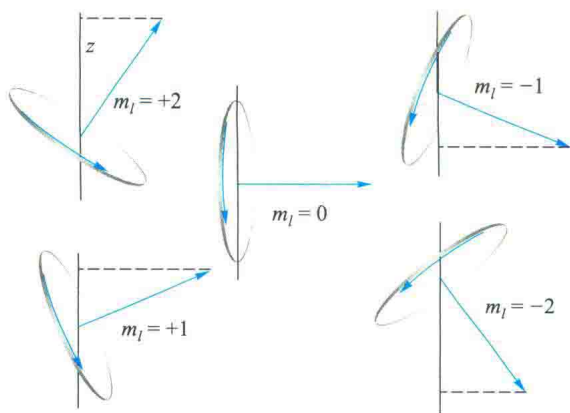


图 7F.6 当 $l=2$ 时，角动量的允许取向。这种表示太过于确定，因为矢量的方位角方向（其绕 z 轴的角度）是不确定的

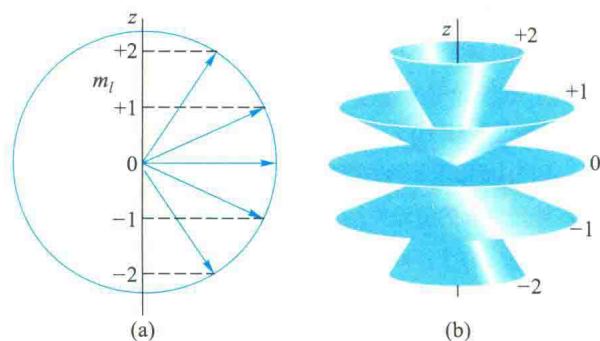


图 7F.7 (a) 图 7F.6 的总结。然而，因为围绕 z 轴矢量的方位角是不确定的，一个更好的表示如 (b) 所示，其中，每个矢量位于其锥体不确定的方位角上

这个算符与所有三个分量都对易（问题 P7F.11）：

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_q] = 0 \quad q = x, y \text{ 和 } z \quad \text{角动量算符的对易子} \quad (7F.16)$$

由此得出，角动量平方的大小和其中的一个分量（通常是 z 分量），都能够准确指定。因此，图 7F.6 中的图像，也总结在图 7F.7 (a) 中，给出了一个关于系统状态的虚假印象，因为它暗示了 x 分量和 y 分量也具有确切值。更好的图像必须反映出不可能指定 l_x 和 l_y ，如果 l_z 是已知的话。

角动量的矢量模型（vector model）使用如图 7F.7(b) 中的图像。锥体是以边长为 $[l(l+1)]^{1/2}$ 个单位绘制的，代表了角动量的大小。每个锥体都在 z 轴上有一个确定的投影（ m_l 个单位），表示精确已知的 l_z 值。矢量在 x 和 y 轴上的投影，即对应于 l_x 和 l_y 的值，是不确定的：表示角动量的矢量可以被认为是它的尖端位于锥体口上的任何一点。这种情况不应该被认为是围绕锥体扫过；当图形被允

许要传达更多的信息时，模型的那一方面会被增加（专题 8B 和 8C）。

简要说明 7F.2

如果一个转动分子的波函数给定为一球谐函数 $Y_{3,+2}$ ，那么角动量就可以表示为一个锥体：

- 边长为 $12^{1/2}$ （代表 $12^{1/2}\hbar$ 的大小）；
- 在 z 轴上的投影是 $+2$ （代表 z 分量为 $+2\hbar$ ）。

概念清单

- ☐ 1. 在二维或三维转动的粒子的能量和角动量是量子化的；量子化的结果来自波函数要满足**环形边界条件**的要求。

☐ 2. 除了最低能级 ($m_l = 0$) 外，在二维转动的粒子的所有能级都是二重简并的。

☐ 3. 对于一个转动的粒子，没有零点能。

☐ 4. 不可能以任意精度同时指定粒子的角动量和位置。

☐ 5. 对于一个在三维转动的粒子，环形边界条件意味着角动量的大小和 z 分量是量子化的。
- ☐ 6. **空间量子化**是指量子力学结果，即相对于某个指定轴，一个转体不能采取任意取向。

☐ 7. 角动量的三个分量是彼此互补的可观测量。

☐ 8. 由于表示角动量分量的算符不对易，只有角动量的大小和其中一个分量能被以任意精度同时指定。

☐ 9. 在角动量的**矢量模型**中，角动量表示为一个锥体，其边长是 $[l(l+1)]^{1/2}$ ，在 z 轴上的投影是 m_l 。矢量可以被认为是其顶端位于锥体口上的一个不确定的点。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
环上粒子的波函数	$\psi_{m_l}(\phi) = e^{im_l\phi} / (2\pi)^{1/2}$	$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$	7F.4
环上粒子的能量	$E_{m_l} = m_l^2 \hbar^2 / 2I$	$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ $I = mr^2$	7F.4
环上粒子角动量的 z 分量	$m_l \hbar$	$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$	7F.6
球上粒子的波函数	$\psi(\theta, \phi) = Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$	Y 是一球谐函数（表 7E.1）	
球上粒子的能量	$E_{l,m_l} = l(l+1) \hbar^2 / 2I$	$l = 0, 1, 2, \dots$	7F.10
角动量的大小	$[l(l+1)]^{1/2} \hbar$	$l = 0, 1, 2, \dots$	7F.11
角动量的 z 分量	$m_l \hbar$	$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$	7F.12
角动量对易关系式	$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z$		7F.14
	$[\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar \hat{l}_x$		
	$[\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar \hat{l}_y$		
	$[\hat{l}^2, \hat{l}_q] = 0, q = x, y, z$		7F.16

主题 7 量子理论——讨论题、练习题、问题及综合题

专题 7A 量子力学的起源

讨论题

D7A.1 总结导致引入量子力学的证据。

D7A.2 解释普朗克如何引入量子化以说明黑体辐射的性质。

D7A.3 解释爱因斯坦如何引入量子化以说明低温下热容的特性。

D7A.4 解释波粒二象性的含义，并总结其产生的后果。

练习题

E7A.1(a) 计算 298 K 时，黑体最大辐射强度所对应的波长和频率。

E7A.1(b) 计算 2.7 K 时，黑体最大辐射强度所对应的波长和频率。

E7A.2(a) 某物体在 2000 cm^{-1} 处有最大的辐射强度。假设该物体是黑体，计算它的温度。

E7A.2(b) 某物体在 282 GHz ($1\text{ GHz} = 10^9\text{ Hz}$) 处有最大的辐射强度。假设该物体是黑体，计算它的温度。

E7A.3(a) 计算 298 K 时一个单原子非金属固体的摩尔热容，其特征是爱因斯坦温度为 2 000 K。结果以 $3R$ 的倍数表示。

E7A.3(b) 计算 500 K 时一个单原子非金属固体的摩尔热容，其特征是爱因斯坦温度为 300 K。结果以 $3R$ 的倍数表示。

E7A.4(a) 计算以下激发中涉及的量子的能量：(i) 周期为 1.0 fs 的电子振荡，(ii) 周期为 10 fs 的分子振动，(iii) 周期为 1.0 s 的钟摆。以 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位表示结果。

E7A.4(b) 计算以下激发中涉及的量子的能量：(i) 周期为 2.50 fs 的电子振荡，(ii) 周期为 2.21 fs 的分子振动，(iii) 周期为 1.0 ms 的平衡轮。以 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位表示结果。

E7A.5(a) 对于以下波长的辐射，计算一个光子的能量和每摩尔光子的能量：(i) 600 nm (红色)，(ii) 550 nm (黄色)，(iii) 400 nm (蓝色)。

E7A.5(b) 对于以下波长的辐射，计算一个光子的能量和每摩尔光子的能量：(i) 200 nm (紫外光)，(ii) 150 pm (X 射线)，(iii) 1.00 cm (微波)。

E7A.6(a) 计算一个静止的 H 原子将被加速达到的速率，如果它吸收了练习题 7A.5(a) 中用的每一个光子。

E7A.6(b) 计算一个静止的 ^4He 原子 (质量为 $4.002\,6\,m_u$) 将被加速达到的速率，如果它吸收了练习题 7A.5(b) 中用的每一个光子。

E7A.7(a) 钠灯发出黄光 (550 nm)。如果它的功率是：(i) 1.0 W，(ii) 100 W，它每秒发射多少光子？

E7A.7(b) 用于读取 CD 的激光器发射波长为 700 nm 的红光。

如果它的功率是：(i) 0.10 W，(ii) 1.0 W，它每秒发射多少光子？

E7A.8(a) 金属铯的功函是 2.14 eV。当照射光的波长分别为 (i) 700 nm 和 (ii) 300 nm 时，计算逸出电子的动能和速率。

E7A.8(b) 金属铷的功函是 2.09 eV。当照射光的波长分别为 (i) 650 nm 和 (ii) 195 nm 时，计算逸出电子的动能和速率。

E7A.9(a) 质量为 5.0 g 的萤火虫，以完全向后的方向发出红光 (650 nm)，功率为 0.10 W。10 年后，它被加速到多大的速率？假设释放到自由的空间，且假设它还活着。

E7A.9(b) 质量为 10.0 kg 的光子动力宇宙飞船，以完全向后的方向发射波长为 225 nm 的辐射，功率为 1.50 kW。10 年后，它被加速到多大的速率？假设释放到自由的空间。

E7A.10(a) 电子从静止必须被加速到多大的速率，才能使它有 100 pm 的德布罗意波长？所需要的加速电势差是多少？

E7A.10(b) 质子从静止必须被加速到多大的速率，才能使它获得 100 pm 的德布罗意波长？所需要的加速电势差是多少？

E7A.11(a) 为了使一个电子具有 3.0 cm 的德布罗意波长，其速率必须被加速到多大？

E7A.11(b) 为了使一个质子具有 3.0 cm 的德布罗意波长，其速率必须被加速到多大？

E7A.12(a) “精细结构常数” α 在物质的结构中起着特殊的作用，其近似值为 $1/137$ 。以 αc (其中 c 是光速) 移动的电子的德布罗意波长是多少？

E7A.12(b) 计算波长为 350 nm 的光子的线性动量。为了使一个氢分子具有相同的线性动量，则所需的移动速率是多少？

E7A.13(a) 计算德布罗意波长：(i) 质量为 1.0 g，移动速率为 $1.0\text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ；(ii) 质量相同，移动速率为 $100\text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ；(iii) 移动速率为 $1\,000\text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ (室温下的典型速率) 的 He 原子。

E7A.13(b) 计算电子的德布罗意波长，其从静止加速，通过的电势差为：(i) 100 V；(ii) 1.0 kV；(iii) 100 kV。

问题

P7A.1 计算一空腔内部 650 nm 到 655 nm 范围内的能量密度：(a) 25 °C，(b) 3 000 °C。对于这一相对小的波长范围，能谱密度 $\rho(\lambda, T)$ 在 λ_1 和 λ_2 之间的积分可以近似为 $\rho(\lambda, T) \times (\lambda_2 - \lambda_1)$ 。

P7A.2 计算一空腔内部 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 到 $1\,010\text{ cm}^{-1}$ 范围内的能量密度：(a) 25 °C，(b) 4 K。

P7A.3 证明：在长波长，普朗克分布还原为瑞利 - 金斯定律。

P7A.4 普朗克分布最大值处的波长 λ_{max} 可以通过求解 $d\rho(\lambda, T)/d\lambda = 0$ 找到。将 $\rho(\lambda, T)$ 对 T 求微分，并证明最大值的条件可以表示为 $xe^x - 5(e^x - 1) = 0$ ，其中 $x = hc/\lambda kT$ 。这个方程没有解析

解，但是数值方法给出 $x = 4.965$ 作为一个解。用这个结果确认维恩定律，即 $\lambda_{\text{max}} T$ 是一常数，导出常数的表达式，并将它与本书中引用的值进行比较。

P7A.5 对一黑体，温度和发射最大值的波长 λ_{max} 由维恩定律，即 $\lambda_{\text{max}} T = hc/4.965 k$ ，相关联；参见问题 7A.4。在一系列温度下，测量了来自一电热容器中一个小针孔的 λ_{max} 值，结果如下。推导普朗克常量的值。

$\theta/^\circ\text{C}$	1 000	1 500	2 000	2 500	3 000	3 500
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	2 181	1 600	1 240	1 035	878	763

P7A.6 太阳能以 $343 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 的功率密度撞击地球大气层的顶部。约 30% 的此能量被直接反射回太空。地球 - 大气层系统吸收剩余的能量, 并以 $5.672 \times 10^{-8} (T/\text{K})^4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 的黑体辐射将其再次辐射进太空, 其中 T 是温度。假设这种重新分配已达到平衡, 地球的平均黑体温度是多少? 计算来自地球黑体辐射的最大值对应的波长。

P7A.7 通过在所有波长积分能谱密度, 可得到黑体辐射的总能量密度 [式 (7A.2)]。对于普朗克分布, 计算这个积分。通过进行 $x = hc/\lambda kT$ 的替换, 该计算最容易被完成; 同时需要积分 $\int_0^\infty [x^3/(e^x - 1)] dx = \pi^4/15$ 。然后, 导出斯特藩 - 玻耳兹曼定律, 即黑体辐射的总能量密度与 T^4 成正比, 并找到比例系数。

P7A.8 在普朗克推导黑体辐射分布定律之前, 维恩在经验上发现了一种密切相关的分布函数, 它与实验结果非常接近但不完全一致, 即 $\rho(\lambda, T) = (a/\lambda^5) e^{-b/\lambda kT}$ 。此公式在长波长处与普朗克分布有小的偏离。(a) 找到普朗克分布的一种形式, 使其

适用于短波长 [提示: 考虑 $(e^{hc/\lambda kT} - 1)$ 项在此限制下的行为]。(b) 将 (a) 中的表达式与维恩的经验公式相比较, 然后确定常数 a 和 b 。(c) 在全部波长, 对维恩的经验表达式 $\rho(\lambda, T)$ 进行积分, 并证明其结果与斯特藩 - 玻耳兹曼定律一致 (提示: 用 $x = hc/\lambda kT$ 的替换来计算积分, 然后参考资源部分)。(d) 证明维恩的经验表达式与维恩定律相一致。

P7A.9 太阳表面的温度大约是 5800 K 。假设人眼已进化到其最敏感的光的波长对应于太阳辐射能量分布的最大值, 指出人眼最敏感的光的颜色。

P7A.10 爱因斯坦频率通常用等价温度 θ_E 表示, $\theta_E = h\nu/k$ 。确认 θ_E 具有温度的量纲, 并用 θ_E 表示爱因斯坦方程的高温形式的有效性判据。对于 (a) 金刚石, $\nu = 46.5 \text{ THz}$, (b) 铜, $\nu = 7.15 \text{ THz}$, 计算它们的 θ_E 。用这些值计算每种物质在 25°C 时的摩尔热容, 结果用 $3R$ 的倍数表示。

专题 7B 波函数

讨论题

D7B.1 描述波函数如何概括系统的动态性质, 以及如何预测这些性质。

D7B.2 解释概率振幅、概率密度和概率之间的关系。

D7B.3 识别玻恩解释对合格波函数的限制。

练习题

E7B.1(a) 电子在长度为 L 的区域 (即从 $x = 0$ 到 $x = L$) 的一个可能波函数是 $\sin(2\pi x/L)$ 。将这个波函数归一化。

E7B.1(b) 电子在长度为 L 的区域的一个可能波函数是 $\sin(3\pi x/L)$ 。将这个波函数归一化。

E7B.2(a) 在 $-\infty \leq x \leq \infty$ 和 $a > 0$ 条件下, 将波函数 e^{-ax^2} 归一化。必要的积分参考资源部分。

E7B.2(b) 在 $0 \leq x \leq \infty$ 和 $a > 0$ 条件下, 将波函数 e^{-ax^2} 归一化。

E7B.3(a) 下列哪个函数能被归一化? (x 的范围均从 $x = -\infty$ 到 ∞ , 且 a 是一个正的常数): (i) e^{-ax^2} ; (ii) e^{-ax} 。这些函数中的哪一个是合格波函数?

E7B.3(b) 下列哪个函数能被归一化? (x 的范围均从 $x = -\infty$ 到 ∞ , 且 a 是一个正的常数): (i) $\sin(ax)$; (ii) $\cos(ax)e^{-x^2}$ 。这些函数中的哪一个是合格波函数?

E7B.4(a) 对于练习题 E7B.1(a) 中描述的系统, 在 $x = L/2$ 处的 dx 范围内找到电子的概率是多少?

E7B.4(b) 对于练习题 E7B.1(b) 中描述的系统, 在 $x = L/6$ 处的 dx 范围内找到电子的概率是多少?

E7B.5(a) 对于练习题 E7B.1(a) 中描述的系统, 在 $x = L/4$ 和 $x = L/2$ 之间找到电子的概率是多少?

E7B.5(b) 对于练习题 E7B.1(b) 中描述的系统, 在 $x = 0$ 和

$x = L/3$ 之间找到电子的概率是多少?

E7B.6(a) 描述一个在 x 和 y 方向都自由运动的粒子波函数的量纲是什么?

E7B.6(b) 在 $x = 0$ 和 $x = L$ 之间自由运动的粒子的波函数是 $(2/L)^{1/2} \sin(\pi x/L)$; 确认这个波函数具有期望的量纲。

E7B.7(a) 想象一个在 x 方向自由运动的粒子。对于此粒子, 下列哪个波函数是合格的? 对于每种情况, 都要给出接受或拒绝这个函数的原因。(i) $\psi(x) = x^2$; (ii) $\psi(x) = 1/x$; (iii) $\psi(x) = e^{-x^2}$ 。

E7B.7(b) 想象一个受限在环的圆周上移动的粒子 (“环上粒子”), 它的位置可用 $0 \sim 2\pi$ 内的角度 ϕ 来描述。对于此粒子, 下列哪个波函数是合格的? 对于每种情况, 都要给出接受或拒绝这个函数的原因。(i) $\cos \phi$; (ii) $\sin \phi$; (iii) $\cos(0.9 \phi)$ 。

E7B.8(a) 对于练习题 E7B.1(a) 中描述的系统, 概率密度有最大值时, x 是什么值或哪些值? 定位波函数中任何节点的位置。只需要考虑 $x = 0$ 到 $x = L$ 的范围。

E7B.8(b) 对于练习题 E7B.1(b) 中描述的系统, 概率密度有最大值时, x 是什么值或哪些值? 定位波函数中任何节点的位置。只需要考虑 $x = 0$ 到 $x = L$ 的范围。

问题

P7B.1 想象一个受限在环的圆周上移动的粒子 (“环上粒子”), 它的位置可用在 0 到 2π 范围内的角度 ϕ 来描述。找出下列波函数的归一化常数: (a) $e^{i\phi}$; (b) $e^{im_i\phi}$, 其中 m_i 是整数。

P7B.2 对于问题 P7B.1 中描述的系统, 找出下列波函数的归一化常数: (a) $\cos \phi$; (b) $\sin m_i \phi$, 其中 m_i 是整数。

P7B.3 粒子被限制在 $0 \leq x \leq L_x$ 和 $0 \leq y \leq L_y$ 的二维区域。针对

$L_x = L_y = L$ 的情况, 将以下函数归一化: (a) $\sin(\pi x/L_x) \sin(\pi y/L_y)$; (b) $\sin(\pi x/L) \sin(\pi y/L)$ 。

P7B.4 对于二维中的系统, 将波函数 $e^{-ax^2} e^{-by^2}$ 归一化, 其中 $a > 0$, $b > 0$, 且 x 和 y 允许的范围均为 $-\infty$ 到 ∞ 。相关积分参考资源部分。

P7B.5 假设在某系统中, 沿一维 ($0 \leq x \leq \infty$) 自由运动的粒子可用未归一化的波函数 $\psi(x) = e^{-ax}$ (式中 $a = 2 \text{ m}^{-1}$) 来描述。在

$x \geq 1\text{ m}$ 的距离处发现粒子的概率是多少？提示：在使用波函数计算概率之前，需要将波函数归一化。

P7B.6 假设在某系统中，沿 x （没有限制）自由运动的粒子可用未归一化的波函数 $\psi(x) = e^{-ax^2}$ （式中 $a = 0.2\text{ m}^{-2}$ ）来描述。使用数学软件计算在 $x \geq 1\text{ m}$ 距离处发现粒子的概率。

P7B.7 限制在 x 方向 0 和 L 之间的粒子的一个归一化波函数是 $\psi = (2/L)^{1/2} \sin(\pi x/L)$ 。假设 $L = 10.0\text{ nm}$ 。计算粒子在下列范围的概率：（a） $x = 4.95 \sim 5.05\text{ nm}$ ，（b） $x = 1.95 \sim 2.05\text{ nm}$ ，（c） $x = 9.90 \sim 10.00\text{ nm}$ ，（d） $x = 5.00 \sim 10.00\text{ nm}$ 。

P7B.8 限制在 x 方向 0 和 L 之间及在 y 方向 0 和 L 之间（即边长为 L 的方格）的粒子的一个归一化波函数是 $\psi = (2/L) \sin(\pi x/L) \sin(\pi y/L)$ 。发现粒子在沿 x 方向的 x_1 和 x_2 之间及沿 y 方向的 y_1 和 y_2 之间的概率是

$$P = \int_{y=y_1}^{y=y_2} \int_{x=x_1}^{x=x_2} \psi^2 dx dy$$

计算粒子在下列范围的概率：（a） $x = 0 \sim L/2$ 及 $y = 0 \sim L/2$ （即方格底部左侧四分之一）；（b） $x = L/4$ 及 $x = 3L/4$ ， $y = L/4$ 和 $y = 3L/4$ 之间（即中心在 $x = y = L/2$ 、边长为 $L/2$ 的方格）。

P7B.9 氢原子的归一化基态波函数是 $\psi(r) = (1/\pi a_0^3)^{1/2} e^{-r/a_0}$ ，其中 $a_0 = 53\text{ pm}$ （玻尔半径）， r 是离核的距离。（a）计算在以核为中心的、半径为 1.0 pm 的球体内的某处发现电子的概率。（b）现在，假设同样的球体位于 $r = a_0$ 处，则电子在其内的概率是多少？可以将电子在位置 r 处的小体积 δV 内的概率近似为 $\psi(r)^2 \delta V$ 。

P7B.10 化学键中的原子围绕平衡键长振动。进行振动运动的原子可用波函数 $\psi(x) = N e^{-x^2/2a^2}$ 来描述，其中 a 是常数，且 $-\infty \leq x \leq \infty$ 。（a）找出归一化常数 N 。（b）用数学软件计算在 $-a \leq x \leq a$ 内发现粒子的概率 [结果用误差函数 $\text{erf}(x)$ 表示]。

P7B.11 假定问题 P7B.10 中的振动原子可用波函数 $\psi(x) = N x e^{-x^2/2a^2}$ 来描述，则找出原子的最概然位置。

专题 7C 算符和可观测量

讨论题

D7C.1 如何解释波函数的曲率？

D7C.2 描述量子力学中算符和可观测量之间的关系。

D7C.3 用波包的性质来解释位置和线性动量之间的不确定关系式。

练习题

E7C.1(a) 构建具有势能 $V(x) = \frac{1}{2} k_f x^2$ （其中 k_f 是常数）的粒子的势能算符。

E7C.1(b) 构建具有势能 $V(x) = D_e (1 - e^{-ax})^2$ （其中 D_e 和 a 是常数）的粒子的势能算符。

E7C.2(a) 识别下列函数哪些是算符 d/dx 的本征函数？（i） $\cos(kx)$ ，（ii） e^{ikx} ，（iii） kx ，（iv） e^{-ax^2} 。若是则给出相应的本征值。

E7C.2(b) 识别下列函数哪些是算符 d^2/dx^2 的本征函数？（i） $\cos(kx)$ ，（ii） e^{ikx} ，（iii） kx ，（iv） e^{-ax^2} 。若是则给出相应的本征值。

E7C.3(a) 形式为 $\sin(n\pi x/L)$ （其中 $n = 1, 2, 3, \dots$ ）的函数，是长度为 L 的区域（ $x = 0$ 和 $x = L$ 之间）中的波函数。证明： $n = 1$ 和 2 对应的两个波函数是正交的；可在资源部分中找到必要的积分。提示：对于整数 n ，有 $\sin(n\pi) = 0$ 。

E7C.3(b) 对于练习题 E7C.3(a) 中相同的系统，证明： $n = 2$ 和 4 对应的两个波函数是正交的。

E7C.4(a) 形式为 $\cos(n\pi x/L)$ （其中 $n = 1, 3, 5, \dots$ ）的函数，可以被用作限制在 $x = -L/2$ 和 $x = +L/2$ 之间区域粒子波函数的模型。积分限制在 $-L/2$ 到 $+L/2$ 范围，因为这个范围以外波函数是零。证明： $n = 1$ 和 3 对应的两个波函数是正交的；可在资源部分中找到必要的积分。

E7C.4(b) 对于与练习题 E7C.4(a) 中相同的系统，证明： $n = 3$ 和 5 对应的两个波函数是正交的。

E7C.5(a) 想象一个受限在环的圆周上移动的粒子（“环上粒子”），它的位置可以用在 0 到 2π 范围内的角度 ϕ 来描述。这个系统的波函数形式为 $\psi_{m_l}(\phi) = e^{im_l\phi}$ （其中 m_l 是整数）。证明： $m_l = +1$ 和 $+2$ 对应的两个波函数是正交的。提示：注意 $(e^{ix})^* = e^{-ix}$ 及 $e^{ix} = \cos x + i \sin x$ 。

E7C.5(b) 对于与练习题 E7C.5(a) 中相同的系统，证明： $m_l = +1$ 和 -2 对应的两个波函数是正交的。

E7C.6(a) 在长度为 L 的区域内的电子可用 $x = 0$ 到 $x = L$ 范围内归一化的波函数 $\psi(x) = (2/L)^{1/2} \sin(2\pi x/L)$ 来描述。这个范围以外波函数是零。计算 $\langle x \rangle$ 。必要的积分可在资源部分中找到。

E7C.6(b) 对于与练习题 E7C.6(a) 中相同的系统，当波函数是 $\psi(x) = (2/L)^{1/2} \sin(\pi x/L)$ 时，求解 $\langle x \rangle$ 。

E7C.7(a) 在长度为 L 的一维区域内的电子可用在 $x = 0$ 到 $x = L$ 范围内归一化的波函数 $\psi(x) = (2/L)^{1/2} \sin(2\pi x/L)$ 来描述。这个范围以外波函数是零。电子动量的期望值可从式（7C.11）得到，其在本例中是

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= \frac{2}{L} \int_0^L \sin(2\pi x/L) \hat{p}_x \sin(2\pi x/L) dx \\ &= \frac{2\hbar}{iL} \int_0^L \sin(2\pi x/L) \frac{d}{dx} \sin(2\pi x/L) dx \end{aligned}$$

计算微分，然后是积分，并得到 $\langle p_x \rangle$ 。必要的积分可在资源部分中找到。

E7C.7(b) 对于与练习题 E7C.7(a) 中相同的系统，针对归一化波函数是 $\psi(x) = (2/L)^{1/2} \sin(\pi x/L)$ 的情况，计算 $\langle p_x \rangle$ 。

E7C.8(a) 对于在练习题 E7C.5(a) 中描述的“环上粒子系统”，算符 $\hat{\Omega}$ 表达的量的期望值可由下式给出：

$$\Omega_{m_l} = \int_0^{2\pi} \psi_{m_l}^*(\phi) \hat{\Omega} \psi_{m_l}(\phi) d\phi$$

式中 $\psi_{m_l}(\phi)$ 是归一化的波函数 $\psi_{m_l}(\phi) = (1/2\pi)^{1/2} e^{im_l\phi}$ （ m_l 是一整数）。计算由角度 ϕ 指定的位置的期望值；先针对 $m_l = +1$ 的情况，然后针对整数 m_l 的一般情况。

E7C.8(b) 对于练习题 E7C.8(a) 中描述的系统，计算由算符 $(\hbar/i) d/d\phi$ 表达的角动量期望值。先针对 $m_l = +1$ 的情况，然后针对整数 m_l 的一般情况。

E7C.9(a) 计算质量为 500 g 的球的速率的最小不确定度，已

知其位置在球棒上某一点的 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 范围内。质量为 5.0 g 的一颗子弹的位置的最小不确定度是多少？已知其速率在 $350.000\text{ }00\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $350.00001\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间。

E7C.9(b) 一个电子被限制在长度与一个原子直径（大约 100 pm ）相同数量级的线性区域内。计算其位置和速率的最小不确定度。

问 题

P7C.1 识别下列函数哪个是反演算符 $\hat{i}$ 的本征函数？反演算符具有做 $x\rightarrow-x$ 替换的作用：(a) x^3-kx , (b) $\cos kx$, (c) x^2+3x-1 。确定相关 $\hat{i}$ 的本征值。

P7C.2 在长度为 L 的一维区域内的电子可以用在 $x=0$ 到 $x=L$ 范围内的波函数 $\psi_n(x)=\sin(n\pi x/L)$ （其中 $n=1, 2, \dots$ ）来描述。这个范围以外波函数是零。通过考虑下面的积分来确认这些函数的正交性：

$$I=\int_0^L \sin(n\pi x/L)\sin(m\pi x/L)dx$$

(a) 用等式 $\sin A \sin B = \frac{1}{2} [\cos(A-B) - \cos(A+B)]$ 将被积函数改写为两项的加和。(b) 考虑 $n=2, m=1$ 的情况，在 $x=0$ 到 $x=L$ 范围内绘制出(a)中识别的两项的单独示意图。(c) 利用余弦函数的性质来论证，在两种情况下，在曲线和 x 轴之间包围的面积均是零，因此积分是零。(d) 针对任意的 n 和 $m(n \neq m)$ ，将论证推广。

P7C.3 证实动能算符 $-(\hbar^2/2m)d^2/dx^2$ 是厄米算符。提示：使用与本书中相同的方法，但因为涉及二阶导数，需要分部积分两次；可以假设当 $x\rightarrow\pm\infty$ 时波函数的导数趋于零。

P7C.4 一个粒子的角动量所对应的算符是 $(\hbar/i)d/d\phi$ （其中 ϕ 为角度）。对于这样一个系统，算符 $\hat{\Omega}$ 是厄米算符的判断是

$$\int_0^{2\pi} \psi_i^*(\phi) \hat{\Omega} \psi_j(\phi) d\phi = \left[\int_0^{2\pi} \psi_j^*(\phi) \hat{\Omega} \psi_i(\phi) d\phi \right]^*$$

证明： $(\hbar/i)d/d\phi$ 是厄米算符。提示：使用与本书中相同的方法，波函数必须是单值的，故 $\psi_i(\phi)=\psi_i(\phi+2\pi)$ 。

P7C.5 (a) 证明：两个厄米算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的加和也是厄米算符。提示：首先将适当的积分分为两项，然后应用厄米性的定义。(b) 证明：厄米算符与其自身的乘积也是厄米算符。首先考虑积分

$$I=\int \psi_i^* \hat{\Omega} \hat{\Omega} \psi_j d\tau$$

回想 $\hat{\Omega}\psi_j$ 只是另一个函数，故积分可以被视为

$$I=\int \psi_i^* \hat{\Omega} \overbrace{(\hat{\Omega}\psi_j)}^{\text{一个函数}} d\tau$$

现在，应用厄米性定义并完成证明。

P7C.6 计算由下列归一化波函数描述的、一个粒子线性动量 p_x 的期望值（在每种情况中， N 是恰当的归一化常数，不必算出）：(a) $N e^{ikx}$, (b) $N \cos(kx)$, (c) $N e^{-ax^2}$ ，其中每个函数中 x 的范围为 $-\infty$ 到 $+\infty$ 。

P7C.7 在一维 x ($0 \leq x \leq \infty$) 自由移动的一个粒子在由归一化

E7C.10(a) 某质子的速率是 $0.45\text{ Mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。如果其动量的不确定度被降低到 $0.010\text{ }0\%$ ，则其必须容忍的位置的不确定度是多少？

E7C.10(b) 某电子的速率是 $995\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 。如果其动量的不确定度被降低到 $0.001\text{ }00\%$ ，则其必须容忍的位置的不确定度是多少？

波函数 $\psi(x)=a^{1/2}e^{-ax/2}$ （其中 a 是常数）描述的状态中，计算位置算符的期望值。

P7C.8 线性加速器中的一个电子的归一化波函数是 $\psi=(\cos\chi)e^{ikx}+(\sin\chi)e^{-ikx}$ ，式中 χ 是参数。(a) 线性动量为 $+\hbar k$ 的电子的概率是多少，(b) 如果是 $-\hbar k$ 呢？(c) 如果 90% 确定电子具有线性动量 $+\hbar k$ ，则波函数将具有什么形式？(d) 计算电子的动能。

P7C.9 (a) 证明厄米算符的期望值是实数。提示：从期望值的定义开始，然后对它应用厄米性的定义。(b) 证明：如果一个算符能够写为一个厄米算符的平方，则这个算符的期望值是正的。提示：从算符 $\hat{\Omega}\hat{\Omega}$ 的期望值的定义开始，认识到 $\hat{\Omega}\psi$ 是一个函数，然后应用厄米性的定义。

P7C.10 假设一维区域中一个电子的波函数是 $\cos nx$ 函数的线性组合。(a) 用数学软件或电子表格程序来构建如下余弦函数的叠加：

$$\psi(x)=\frac{1}{N}\sum_{k=1}^N \cos(k\pi x)$$

式中引入常数 $1/N$ （不是归一化常数）是为了使叠加具有相同的总的大小。在屏幕的中心设 $x=0$ ，并在那里建立叠加；考虑范围 $x=-1$ 到 $x=+1$ 。(b) 探讨概率密度 $\psi^2(x)$ 如何随着 N 的值变化。(c) 计算波包的方均根位置，即 $\langle x^2 \rangle^{1/2}$ 。(d) 确定观测到给定动量的概率。

P7C.11 一个粒子处于由归一化波函数 $\psi(x)=(2a/\pi)^{1/4}e^{-ax^2}$ （其中 a 是常数， $-\infty \leq x \leq \infty$ ）所描述的状态中。(a) 计算期望值 $\langle x \rangle$ 、 $\langle x^2 \rangle$ 、 $\langle p_x \rangle$ 和 $\langle p_x^2 \rangle$ ；必要的积分可在资源部分中找到。(b) 用这些结果来计算 $\Delta p_x = (\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2)^{1/2}$ 和 $\Delta x = (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)^{1/2}$ 。(c) 验证乘积 $\Delta p_x \Delta x$ 的值与不确定原理的预测相一致。

P7C.12 一个粒子处于由归一化波函数 $\psi(x)=a^{1/2}e^{-ax/2}$ （其中 a 是常数， $-\infty \leq x \leq \infty$ ）所描述的状态中。计算位置和动量算符的对易子的期望值。

P7C.13 计算算符的对易子：(a) d/dx 和 $1/x$ ，(b) d/dx 和 x^2 。提示：依据书中的方法，针对(a)的情况，有 $(d/dx)(1/x)\psi$ 和 $(1/x)(d/dx)\psi$ ； ψ 是 x 的一个函数，故用乘法法则来计算一些导数是必要的。

P7C.14 计算算符 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$ 的对易子，其中 $\hat{a}=(\hat{x}+i\hat{p}_x)/2^{1/2}$ ， $\hat{a}^+=(\hat{x}-i\hat{p}_x)/2^{1/2}$ 。

P7C.15 计算对易子：(a) $[\hat{H}, \hat{p}_x]$ 和(b) $[\hat{H}, \hat{x}]$ ，其中 $\hat{H}=\hat{p}_x^2/2m + \hat{V}(x)$ 。选取(i) $V(x)=V_0$ 常数，(ii) $V(x)=\frac{1}{2}k_f x^2$ 。提示：参见问题P7C.13的提示。

专题7D 平动运动

讨论题

D7D.1 解释受限于一维箱内部的粒子量子化的物理起源。

D7D.2 描述在二维和三维箱中粒子的解中显现的一维箱中粒子解的特征。在二维和三维箱中出现,但没有在一维箱中出现的特征是什么?

练习题

E7D.1(a) 计算由波函数 e^{ikx} ($k = 3 \text{ nm}^{-1}$) 描述的自由电子的线性动量和动能。

E7D.1(b) 计算由波函数 e^{-ikx} ($k = 5 \text{ nm}^{-1}$) 描述的自由质子的线性动量和动能。

E7D.2(a) 对于一个具有动能 20 J、质量为 2.0 g、向左移动的粒子,写出其波函数。

E7D.2(b) 对于一个质量为 1.0 g、以 $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 速率向右移动的粒子,写出其波函数。

E7D.3(a) 对于处于长度为 1.0 nm 箱中的电子,计算下列能级之间的能量间隔,以 J、 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、eV、 cm^{-1} 表示: (i) $n = 2$ 和 $n = 1$, (ii) $n = 6$ 和 $n = 5$ 。

E7D.3(b) 对于处于长度为 1.50 nm 箱中的一个电子,计算下列能级之间的能量间隔,以 J、 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、eV、 cm^{-1} 表示: (i) $n = 3$ 和 $n = 2$, (ii) $n = 7$ 和 $n = 6$ 。

E7D.4(a) 对于一维箱中的粒子,证明波函数 ψ_1 和 ψ_2 是正交的。必要的积分可在资源部分中找到。

E7D.4(b) 对于一维箱中的粒子,证明波函数 ψ_1 和 ψ_3 是正交的。

E7D.5(a) 在长度为 L 的箱中,对于波函数 (i) ψ_1 和 (ii) ψ_2 , 计算粒子在 $0.49L$ 和 $0.51L$ 之间被发现的概率。可以假设波函数在这个范围内是常数,因此概率是 $\psi^2 \delta x$ 。

E7D.5(b) 在长度为 L 的箱中,对于波函数是 (i) ψ_1 和 (ii) ψ_2 的情况,计算粒子在 $0.65L$ 和 $0.67L$ 之间被发现的概率。可以采取与练习题 E7D.5(a) 中相同的近似。

E7D.6(a) 对于在长度为 L 的箱中的粒子,绘制对应于最低能量状态的波函数,并在同一图上绘制相应的概率密度。不计算任何积分,解释为什么 x 的期望值等于 $L/2$?

E7D.6(b) 不计算任何积分,对于在长度为 L 的箱中的一个粒子,其处于 $n = 2$ 波函数的情况,指出 x 的期望值,并解释答案是如何得出的。提示:考虑在练习题 E7D.6(a) 中用的方法。

E7D.7(a) 对于在长度为 L 的箱中的粒子,绘制对应于 $n = 1$ 状态的波函数,并在同一图上绘制相应的概率密度。不计算任何积分,解释为什么对于这个波函数, x^2 的期望值不等于 $(L/2)^2$?

E7D.7(b) 对于在长度为 L 的箱中的粒子,绘制对应于 $n = 1$ 状态的波函数,并在同一图上绘制相应的概率密度。对于这个波函数,解释你是否会期望 x^2 的期望值大于或小于 x 期望值的平方。

E7D.8(a) 一个电子受限于长度为 L 的正方形势箱。当势箱的长度是多少时,电子的零点能等于其静止质量能量 $m_e c^2$? 用参数 $\lambda_c = h/m_e c$, 即电子的“康普顿(Compton)波长”,表示结果。

E7D.8(b) 对于边长为 L 的立方势箱的情况,重复练习题 E7D.8(a) 的问题。

D7D.3 解释量子力学隧穿的物理起源。为什么隧穿对电子和质子转移过程的机理较对诸如 $\text{AB} + \text{C} \longrightarrow \text{A} + \text{BC}$ (其中 A、B、C 是大分子基团) 这样的基团转移反应的机理更有可能贡献?

E7D.9(a) 对于长度为 L 的箱中的粒子,其处于 $n = 3$ 的状态,概率密度在什么位置有最大值? 什么位置的概率密度为零?

E7D.9(b) 对于长度为 L 的箱中的粒子,其处于 $n = 5$ 的状态,概率密度在什么位置有最大值? 什么位置的概率密度最小?

E7D.10(a) 对于长度为 L 的箱中的粒子,写出能级 E_n 的表达式。然后,当势箱的长度增加到 $1.1L$ 时(即增加了 10%),写出类似的表达式 E'_n 。计算 $(E'_n - E_n)/E_n$, 即势箱伸长造成的能量变化的分数。

E7D.10(b) 重复练习题 E7D.10(a) 中的计算。但是,这一次是针对边长为 L 的立方势箱,且边长减少到 $0.9L$ 的情况(即减少了 10%)。

E7D.11(a) 对于在长度为 L 的一维势箱中的一个质量为 m 的粒子,找到对应 n 值的表达式,以使得相邻能级的间隔等于热运动的平均能量 ($\frac{1}{2}kT$)。针对 298 K 时长度为 1 cm 的势箱中的一个氦原子的情况,计算 n 的值。

E7D.11(b) 对于在长度为 L 的一维势箱中的质量为 m 的粒子,找到对应 n 值的表达式,以使得能级的能量等于热运动的平均能量 ($\frac{1}{2}kT$)。针对 298 K 时长度为 0.1 cm 的势箱中的一个氩原子的情况,计算 n 的值。

E7D.12(a) 对于在边长为 L 的方形势箱中的粒子,如果波函数具有 $n_1 = 2$ 、 $n_2 = 2$,则在什么位置(或哪些位置),概率密度有最大值? 另外,描述波函数中节点的位置。

E7D.12(b) 对于在边长为 L 的方形势箱中的粒子,如果波函数具有 $n_1 = 1$ 、 $n_2 = 3$,则在什么位置(或哪些位置),概率密度有最大值? 另外,描述波函数中节点的位置。

E7D.13(a) 对于在边长为 $L_1 = L$ 和 $L_2 = 2L$ 的矩形势箱中的粒子,找到与 $n_1 = n_2 = 2$ 的状态相简并的状态(提示:需要尝试一些可能的 n_1 和 n_2 的值)。这个简并度与对称性相关吗?

E7D.13(b) 对于在边长为 $L_1 = L$ 和 $L_2 = 2L$ 的矩形势箱中的粒子,找到与 $n_1 = 2$ 、 $n_2 = 8$ 的状态相简并的状态。对于 $L_1 = L$ 和 $L_2 = \sqrt{2}L$ 的矩形势箱,你预期会有简并态吗? 解释你的推理。

E7D.14(a) 考虑立方势箱中的粒子,某能级的能量是最低能级能量的 3 倍,则该能级的简并度是多少?

E7D.14(b) 考虑立方势箱中的粒子。某能级的能量是最低能级能量的 $\frac{14}{3}$ 倍,则该能级的简并度是多少?

E7D.15(a) 假设两个半导体之间的连接处可以表示为高度 2.0 eV、长度 100 pm 的势垒。计算能量为 1.5 eV 的电子的透射概率。

E7D.15(b) 假设一个酸性氢原子的质子受限於酸中,该酸可以表示为高度为 2.0 eV 和长度为 100 pm 的势垒。计算能量为 1.5 eV 的质子能够从酸中逸出的概率。

问 题

P7D.1 对于在长度为5.0 cm的一维容器中的O₂分子, 计算其两个最低能级之间的间隔。300 K时, n 值是多少时分子的能量达到 $\frac{1}{2}kT$? 这个能级与相邻的下一个能级的间隔是多少?

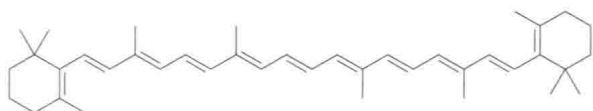
P7D.2 一个氮分子受限体积为1.00 m³的立方势箱中。
(a) 假设分子在300 K时拥有的能量等于 $\frac{3}{2}kT$, 则对于这个分子, $n=(n_x^2+n_y^2+n_z^2)^{1/2}$ 的值是多少? (b) 能级 n 和 $n+1$ 之间的能量间隔是多少? (c) 分子的德布罗意波长是多少?

P7D.3 对于在一维势阱中、处于 $n=1$ 状态的粒子, 计算 x 和 x^2 的期望值。

P7D.4 对于在一维势阱中、处于 $n=2$ 状态的粒子, 计算 p_x 和 p_x^2 的期望值。

P7D.5 当 β -胡萝卜素(1)在体内被氧化时, 它分裂成两半并形成两个视黄醛(维生素A)分子, 视黄醛是在视网膜中负责视力的色素前驱体。视黄醛的共轭系统由11个C原子和一个O原子组成。在视黄醛的基态中, 每个能级(直到 $n=6$)被两个电子占据。假设平均核间距离为140 pm, 计算: (a) 基态和第一激发态之间的能量间隔; 在第一激发态中, 一个电子占据了 $n=7$ 的状态。(b) 这两个状态之间跃迁所需辐射的频率。(c) 用你的结果, 选择括号中的词语, 来生成预测线性多烯吸收光谱中频率迁移的规律:

随着共轭原子数目(增加/降低), 一个线性多烯的吸收光谱迁移到(更高/更低)频率。



1 β -胡萝卜素

P7D.6 考虑一个质量为 m 的粒子, 受限长度为 L 的一维势箱并处于归一化波函数为 ψ_n 的状态中。(a) 不计算任何积分, 解释为什么 $\langle x \rangle = L/2$ 。(b) 不计算任何积分, 解释为什么 $\langle p_x \rangle = 0$ 。(c) 导出 $\langle x^2 \rangle$ 的表示式(必要的积分可在资源部分中找到)。(d) 对于一个势箱中的粒子, 可由 $E_n = n^2 h^2 / 8mL^2$ 给出能量, 并且因为势能是零, 全部能量都是动能。用这一观测结果, 不计算任何积分, 解释为什么 $\langle p_x^2 \rangle = n^2 h^2 / 4L^2$ 。

P7D.7 这个问题需要问题P7D.6中得到的 $\langle x \rangle$ 、 $\langle x^2 \rangle$ 、 $\langle p_x \rangle$ 和 $\langle p_x^2 \rangle$ 的结果。根据专题7C, 位置的不确定性是 $\Delta x = (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)^{1/2}$, 线性动量的不确定性是 $\Delta p_x = (\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2)^{1/2}$ 。(a) 用来自问题P7D.6的结果, 得到 Δx 和 Δp_x 的表达式。(b) 找到乘积 $\Delta x \Delta p_x$ 的表达式。(c) 证明: 对于 $n=1$ 和 $n=2$, 来自(b)的结果与海森伯不确定原理相符, 并且推断对于 $n \geq 1$ 也成立。

P7D.8 一个粒子受限长度为 L 的一维势箱中运动。如果粒子是经典行为, 那么它只是在势箱中来回弹跳, 以恒定速率运动。(a) 解释为什么经典粒子的概率密度 $P(x)$ 是 $1/L$ 。提示: 在势箱中发现粒子的总概率是多少? (b) 解释为什么 x^n 的平均值是 $\langle x^n \rangle = \int_0^L P(x) x^n dx$ 。(c) 通过计算这样一个积分, 得到 $\langle x \rangle$ 和 $\langle x^2 \rangle$ 。(d) 对于一个量子粒子, $\langle x \rangle = L/2$ 及 $\langle x^2 \rangle = L^2 (\frac{1}{3} - 1/2n^2 \pi^2)$ 。将这些表达式与你在(c)中已经得到的表达式相比较, 回想起对应性原理, 指出对于非常大的量子数, 量子力学的预测接近经典力学的预测。

P7D.9 (a) 对于在边长为 L_1 、 L_2 和 L_3 的三维矩形势箱中质量为

m 的粒子, 建立其薛定谔方程。证明薛定谔方程是可分离的。

(b) 证明波函数和能量可由三个量子数来定义。(c) 将(b)中的结果具体应用于一个在边长 $L = 5$ nm的立方势箱中运动的电子, 绘制类似于图7D.2的能量图, 并且注明前15个能级。注意能级可能是简并的。(d) 将(c)部分的能级图与长度 $L = 5$ nm的一维势箱中电子的能级图相比较。与在一维势箱中的情况相比, 在立方势箱中, 能级分布是变得更密还是更疏?

P7D.10 在书中, 一维势箱中粒子的问题涉及将粒子限制在 $x=0$ 到 $x=L$ 的范围内。这个问题探讨了类似的情况, 其中势能在 $x=-L/2$ 和 $x=+L/2$ 之间是零, 而在其他地方为无穷大。(a) 确定适用于这种情况的边界条件。(b) 证明对于具有零势能的区域, $\cos kx$ 是薛定谔方程的解, 找到满足边界条件的 k 值, 从而推导出相应能量的一个表达式。绘制三个具有最低能量的波函数。(c) 重复这个过程, 但这次用试探波函数 $\sin(k'x)$ 。(d) 将在(b)和(c)中得到的整组能量与粒子被限制在0和 L 之间的情况进行对比, 它们是否相同? (e) 将波函数归一化(必要的积分在资源部分中)。(f) 不计算任何积分, 解释为什么对于两组波函数都有 $\langle x \rangle = 0$ 。

P7D.11 许多生物电子转移反应, 例如那些与生物能量转换相关的反应, 可以看作是由蛋白质结合的辅助因子(如细胞色素、醌、黄素和叶绿素)之间的电子隧穿所引起的。这种隧穿发生在通常超过1.0 nm的距离上, 即将电子供体与受体分开的蛋白质部位。对于供体和受体的一特定结合, 电子隧穿的速率与透射概率成正比, 具有 $\kappa \approx 7$ nm⁻¹ [式(7D.17)]。两个辅助因子之间电子隧穿的速率随着它们之间距离从2.0 nm变化到1.0 nm将增加多少倍? 可以假设势垒是这样一种情况, 符合式(7D.20b)。

P7D.12 导出式(7D.20a), 即概率的表达式, 并证明当 $\kappa W \gg 1$ 时, 它可还原为式(7D.20b)。通过要求波函数和它的一阶导数在势垒边界处是连续的, 如式(7D.19a)和式(7D.19b)所表达的那样, 来进行推导。

P7D.13 一个质量为 m 的粒子在一维运动, 运动区域分三段: 1是 $-\infty < x \leq 0$, $V=0$; 2是 $0 \leq x \leq W$, $V=V_2$; 3是 $W \leq x < \infty$, $V=V_3$ 。另外, $V_3 < V_2$ 。在区域1中, 波函数是 $A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}$; $e^{ik_1 x}$ 代表在势垒 V_2 上的入射波, $e^{-ik_1 x}$ 代表反射波。在区域2中, 波函数是 $A_2 e^{k_2 x} + B_2 e^{-k_2 x}$ 。在区域3中, 波函数只有向前的分量 $A_3 e^{ik_3 x}$, 它代表一个已经横贯势垒的粒子。考虑一种情况, 其中粒子的能量 E 大于 V_3 但小于 V_2 , 因此, 区域2代表一个势垒。透射概率 T 是区域3振幅的平方模量与入射振幅平方模量之比, 即 $T = |A_3|^2 / |A_1|^2$ 。(a) 通过施加波函数和它的斜率在区域边界必须是连续的要求, 导出 T 的表达式。通过从一开始就假设 $A_1 = 1$, 可以简化计算。(b) 证明当 $V_1 = V_3 = 0$ 时, 在高、宽势垒限制中, 对于 T 的这个方程还原为式(7D.20b)。(c) 当 $V_3 = 0$, $W = 50$ pm和 $E = 10$ kJ·mol⁻¹时, 在势垒范围为 $E < V_2 < 2E$ 中, 绘制质子隧穿的概率图。

P7D.14 高度为 V 的势垒从 $x=0$ 延伸到正的 x 。在该势垒内部, 归一化的波函数是 $\psi = Ne^{-\kappa x}$ 。计算: (a) 粒子在势垒内部的概率, (b) 粒子进入势垒的平均穿透深度。

P7D.15 使用数学软件或电子表格程序进行以下操作: (a) 绘制势箱中一个粒子的概率密度($n=1, 2, \dots, 5$ 和 $n=50$)。得到

的图形如何说明对应性原理？(b) 对于一个通过高度为 V 的势垒的 (i) 氢分子、(ii) 质子和 (iii) 电子，将透射概率 T 对 E/V 作图。(c) 对于一个限制在矩形表面上、具有下列状态的粒子，用数学软件生成波函数的三维图。(i) $n_1 = 1, n_2 = 1$,

最低能态，(ii) $n_1 = 1, n_2 = 2$ ，(iii) $n_1 = 2, n_2 = 1$ ，(iv) $n_1 = 2, n_2 = 2$ 。对于波函数中节线的数目，导出其作为 n_1 和 n_2 值的一个函数的规律。

专题 7E 振动运动

讨论题

D7E.1 描述谐振子的振动能级间隔随质量和力常数的变化。

D7E.2 谐振子的量子力学描述以何种方式在量子数时与其经

典描述相融合？

D7E.3 可将零点振动能的存在归结于什么量子力学原理？

练习题

E7E.1(a) 对于由一个质量为 $2.33 \times 10^{-26} \text{ kg}$ 和力常数为 $155 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 的粒子所组成的谐振子，计算其零点能。

E7E.1(b) 对于由一个质量为 $5.16 \times 10^{-26} \text{ kg}$ 和力常数为 $285 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 的粒子所组成的谐振子，计算其零点能。

E7E.2(a) 对于有效质量为 $1.33 \times 10^{-25} \text{ kg}$ 的谐振子，相邻能级之差是 4.82 zJ 。计算此谐振子的力常数。

E7E.2(b) 对于有效质量为 $2.88 \times 10^{-25} \text{ kg}$ 的谐振子，相邻能级之差是 3.17 zJ 。计算此谐振子的力常数。

E7E.3(a) 对于一个有效质量等于质子质量 ($1.0078 m_p$) 和力常数为 $855 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 的谐振子，计算激发其相邻两能级之间跃迁所需光子的波长。

E7E.3(b) 对于一个有效质量等于氧原子质量 ($15.9949 m_p$) 和力常数为 $544 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 的谐振子，计算激发其相邻两能级之间跃迁所需光子的波长。

E7E.4(a) 对于量子数 $v = 0$ 和 1 的谐振子，绘制其波函数的形式。使用对称性的论据来解释为什么这两个波函数是正交的 (不计算任何积分)。

E7E.4(b) 对于量子数 $v = 1$ 和 2 的谐振子，绘制其波函数的形式。使用对称性的论据来解释为什么这两个波函数是正交的 (不计算任何积分)。

E7E.5(a) 假设 $^{35}\text{Cl}_2$ 分子的振动等价于力常数为 $k_f = 329 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 的谐振子的振动，这个分子的零点振动能是多少？用

$m(^{35}\text{Cl}) = 34.9688 m_p$ 。

E7E.5(b) 假设 $^{14}\text{N}_2$ 分子的振动等价于力常数为 $k_f = 2293.8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 的谐振子的振动，这个分子的零点振动能是多少？用 $m(^{14}\text{N}) = 14.0031 m_p$ 。

E7E.6(a) 一个谐振子的经典转折点出现在所有能量是势能的位移处，即当 $E_v = \frac{1}{2} k_f x_{tp}^2$ 时。对于质量为 m_p 、以力常数 $k_f = 1000 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 进行简谐运动的粒子，计算 $v = 0$ 状态的能量，从而找到经典转折点之间的间隔。对于 $k_f = 100 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 的谐振子，重复上述计算。

E7E.6(b) 重复练习题 E7E.6(a) 中的计算，但针对第一激发态 ($v = 1$)。以典型键长 110 pm 的百分数表示结果。

E7E.7(a) 具有 (i) $v = 3$ 和 (ii) $v = 4$ 的谐振子波函数中，分别有多少个节点？

E7E.7(b) 具有 (i) $v = 5$ 和 (ii) $v = 35$ 的谐振子波函数中，分别有多少个节点？

E7E.8(a) 定位 $v = 2$ 的谐振子波函数的节点。(以坐标 y 表示结果。)

E7E.8(b) 定位 $v = 3$ 的谐振子波函数的节点。

E7E.9(a) 对于 $v = 1$ 的谐振子状态，概率密度在什么位移处有最大值？(以坐标 y 表示你的答案。)

E7E.9(b) 对于 $v = 3$ 的谐振子状态，概率密度在什么位移处有最大值？

问题

P7E.1 如果双原子 AB 的振动用谐振子来模拟，振动频率由 $\omega = (k_f/\mu)^{1/2}$ 给出，其中 μ 是有效质量，即 $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ 。如果原子 A 被同位素取代 (如 ^2H 代替 ^1H)，那么，力常数保持相同将是一个比较好的近似，为什么？提示：带电荷物种的数量是否有任何变化？(a) 当对原子 A 进行同位素取代，因而其质量从 m_A 变化到 m'_A 时，证明：A' B 的振动频率 $\omega_{A'B}$ 可以用 AB 的振动频率 ω_{AB} 表示为 $\omega_{A'B} = \omega_{AB} (\mu_{AB}/\mu_{A'B})^{1/2}$ ，其中 μ_{AB} 和 $\mu_{A'B}$ 分别是 AB 和 A' B 的有效质量。(b) $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的振动频率是 $5.63 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 。计算 (i) $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ 和 (ii) $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ 的振动频率。使用整数相对原子质量。

P7E.2 在尝试这些计算之前，请参阅问题 P7E.1。现在，考虑在双原子分子 AB 中原子 B 的质量比原子 A 的大得多的情况。(a) 证明：对于原子 A 的同位素取代，振动频率之比是 $\omega_{A'B} \approx \omega_{AB} (m_A/m'_A)^{1/2}$ 。(b) 用这个表达式计算 $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的振动频率 ($^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的振动频率是 $5.63 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$)。(c) 将结果与在问题

P7E.1 中得到的值进行比较。(d) 在有机分子中通常观察到，当 ^1H 被 ^2H 取代时，C—H 伸缩频率降低了约 0.7 的因子。请解释此观察结果。

P7E.3 $^1\text{H}_2$ 的振动频率是 131.9 THz 。 $^2\text{H}_2$ 和 $^3\text{H}_2$ 的振动频率是多少？对这个估算用整数相对原子质量。

P7E.4 CO 键中的力常数是 $1857 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。计算 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 和 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ 的振动频率 (用 Hz 表示)。在这个计算用整数相对原子质量。

P7E.5 在红外光谱中，通常观察到从 $v = 0$ 到 $v = 1$ 振动能级的跃迁。如果将此跃迁模拟为谐振子，所涉及的光子的能量是 $h\omega$ ，其中 ω 是振动频率。(a) 证明此能量对应的光子辐射的波数 $\tilde{\nu}$ 可由 $\tilde{\nu} = \omega/2\pi c$ 给出，其中 c 是光速。(b) $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的振动频率是 $\omega = 5.63 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ；计算 $\tilde{\nu}$ 。(c) 导出用 $\tilde{\nu}$ 表示的力常数 k_f 的表达式。(d) 对于 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ，在 2170 cm^{-1} 处观察到了 $v = 0 \rightarrow 1$ 的跃迁。计算力常数，并对 $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$ 计算发生相应吸收所在的波

数。在这个计算用整数相对原子质量。

P7E.6 在尝试这些计算之前,请参阅问题P7E.5。下面的数据给出一些双原子分子 $v=0 \rightarrow 1$ 跃迁的波数(波数以 cm^{-1} 为单位)。计算键的力常数,并以刚性递增的顺序排列它们。

	$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	$^1\text{H}^{81}\text{Br}$	$^1\text{H}^{127}\text{I}$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$
σ/cm^{-1}	2990	2650	2310	2170	1904

P7E.7 一氧化碳与蛋白质肌红蛋白的血红素(亚铁血红素)基团的 Fe^{2+} 强烈结合。通过使用问题P7E.6中的数据及进行以下的假设,估算与肌红蛋白键合的CO的振动频率。这些假设是:与血红素基团结合的原子是固定的;与C原子或O原子相比,蛋白质在质量上是无限大的;C原子与 Fe^{2+} 结合,且CO与蛋白质的结合不改变CO键的力常数。

P7E.8 在问题P7E.7中的四个假设,最后两个是可疑的。假设前两个假设仍然是合理的,并且可以随意使用一定量的肌红蛋白、一种合适的缓冲液(让蛋白质可以悬浮其中)、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ 和一台红外光谱仪。假设同位素取代不影响CO键的力常数,描述一组实验:(a)可证明哪个原子(C还是O)与肌红蛋白的血红素基团结合,并且(b)对于肌红蛋白键合的一氧化碳,可测定CO键的力常数。

P7E.9 形式为 e^{-gx^2} 的函数是某谐振子薛定谔方程[式(7E.2)]的解,只要 g 选择正确。在这个问题中,你会获得 g 的正确形式。(a)首先将 $\psi = e^{-gx^2}$ 代入式(7E.2)的左侧,并计算二阶导数。(b)你会发现,一般来说,得到的表达式不是常数 $\times \psi$ 的形式,暗示 ψ 不是方程的解。但是,通过选择 g 值使得 x^2 项相互消去,可得到一个解。找出 g 所需的形式及相应的能量。(c)确认这样得到的函数确实是谐振子的基态,如在式(7E.7)中引用的那样,并且它具有式(7E.3)所预期的能量。

P7E.10 用变量 y 和参数 α 写出谐振子基态波函数的归一化形式。(a)写出为了找到平均位移 $\langle y \rangle$ 所需要计算的积分,然后用对称性论据来解释为什么这个积分等于零。(b)计算 $\langle y^2 \rangle$ (必要的积分可在资源部分中找到)。(c)对第一激发态重复上述过程。

P7E.11 谐振子动能的期望值最容易通过维里定理找到。但是,在这个问题中,借助于表7E.1中给出的埃尔米特多项式的性质,可以通过计算动能算符的期望值,直接找到它。(a)写出用 x 表示的动能算符 $\hat{T}$,并证明它可以用变量 y [在式(7E.7)中引入的]重写,且频率 ω 为

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\hbar\omega \frac{d^2}{dy^2}$$

对于量子数为 v 的谐振子波函数,这个算符的期望值是

$$\langle T \rangle_v = -\frac{1}{2}\hbar\omega\alpha N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_v e^{-y^2/2} \frac{d^2}{dy^2} H_v e^{-y^2/2} dy$$

式中 N_v 是归一化常数[式(7E.10)], α 在式(7E.7)中定义(α 项来自 $dx = \alpha dy$)。(b)计算二阶导数,然后使用性质 $H_v'' - 2yH_v' + 2vH_v = 0$ (其中撇号表示导数)用 H_v 重写导数(应该能够消除所有导数)。(c)现在,按照书中的说明进行,通过应用性质 $H_{v+1} - 2yH_v + 2vH_{v-1} = 0$ 来重写形式为 yH_v 的项;需要应用两次。(d)最后,用表7E.1中给出的埃尔米特多项式的积分性质来计算积分,并由此获得书中引用的结果。

P7E.12 用表7E.1中给出的埃尔米特多项式的性质,计算谐振子的 $\langle x^3 \rangle_v$ 和 $\langle x^4 \rangle_v$ 值;按照书中使用的方法。

P7E.13 使用例题7E.3中相同的方法,计算处在第一激发态的谐振子在经典禁区被发现的概率。需要用数学软件来计算适当的积分。将得到的结果与基态的情况比较,并评论其中的差异。

P7E.14 使用例题7E.3中相同的方法,计算处在 $v=0, 1, \dots, 7$ 状态的谐振子在经典禁区被发现的概率。需要用数学软件来计算最终的积分。将概率作为 v 的函数作图,并依据对应性原理解释这个结果。

P7E.15 一个分子的振动态之间的光谱跃迁强度与在所有空间积分 $\int \psi_v^* x \psi_v dx$ 的平方成正比。使用表7E.1中给出的埃尔米特多项式之间的关系式,证明允许的跃迁只能是那些 $v' = v \pm 1$ 的跃迁,并计算这些情况下的积分。

P7E.16 在乙烷中,一个 CH_3 基团相对于其邻近基团转动的势能可表示为 $V(\phi) = V_0 \cos(3\phi)$ 。证明对于小的位移,基团的运动是谐波的,并导出从 $v=0$ 到 $v=1$ 的激发能的表达式[提示:对 $\cos(3\phi)$ 用一级数展开]。随着激发增加到高量子数,预期能级和波函数将怎样变化?

P7E.17 (a)不计算任何积分,解释为什么对于谐振子的所有状态有 $\langle x \rangle_v = 0$? (b)使用物理学论据,解释为什么 $\langle p_x \rangle_v = 0$ 。(c)式(7E.13c)给出 $\langle E_k \rangle_v = \frac{1}{2}E_v$ 。已知动能可由 $p^2/2m$ 给出,请找出 $\langle p_x^2 \rangle_v$ 的表达式。(d)由专题7C可知,位置的不确定性 Δx 可由 $\Delta x = (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)^{1/2}$ 给出。同样地,动量的不确定性为 $\Delta p_x = (\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2)^{1/2}$ 。找到 Δx 和 Δp_x 的表达式($\langle x^2 \rangle_v$ 的表达式在文中给出)。(e)找到 $\Delta x \Delta p_x$ 乘积的表达式,并证明满足海森伯不确定原理。(f)哪个状态的 $\Delta x \Delta p_x$ 乘积是一最小值?

P7E.18 使用数学软件或者电子表格程序,通过绘制 $v=0 \sim 5$ 的埃尔米特多项式 $H_v(y)$,借此对谐振子波函数中节点的起源有所了解。

专题 7F 转动运动

讨论题

D7F.1 讨论受限于环上运动粒子能量量子化的物理起源。

D7F.2 描述在球面上粒子解中出现的环上粒子解的特征。什么

概念适用于后者,但不适用于前者?

D7F.3 描述量子力学中角动量的矢量模型。它抓住了哪些特性?

练习题

E7F.1(a) 一个分子的转动可以表示为球面上移动的粒子的运动。计算当 $l=1$ 时角动量的大小及角动量沿 z 轴的可能分量。以 $\hbar$ 的倍数表示结果。

E7F.1(b) 一个分子的转动可以表示为球面上移动的、具有角动量子数 $l=2$ 的粒子的运动。计算其角动量的大小及角动量沿 z 轴的可能分量。以 $\hbar$ 的倍数表示结果。

E7F.2(a) 对于环上粒子, (i) $m_l = 0$ 和 (ii) $m_l = +3$ 的波函数, 在其实部和虚部各有多少节点? 在两种情况中, 找到任何节点出现处所在的 ϕ 值。

E7F.2(b) 对于环上粒子, (i) $m_l = +1$ 和 (ii) $m_l = +2$ 的波函数, 在其实部和虚部各有多少节点? 在两种情况中, 找到任何节点出现处所在的 ϕ 值。

E7F.3(a) 环上粒子运动的波函数具有形式 $\psi = Ne^{im_l\phi}$ 。计算归一化常数 N 。

E7F.3(b) 环上粒子运动的波函数也能写为 $\psi = N \cos(m_l\phi)$, 其中 m_l 是整数。计算归一化常数 N 。

E7F.4(a) 通过考虑积分 $\int_0^{2\pi} \psi_{m_l}^* \psi_{m_l'} d\phi$ (其中 $m_l \neq m_l'$), 证实具有不同量子数 m_l 值的环上粒子的波函数是相互正交的。

E7F.4(b) 通过考虑积分 $\int_0^{2\pi} \cos m_l \phi \cos m_l' \phi d\phi$ (其中 $m_l \neq m_l'$), 证实环上粒子的波函数 $\cos m_l \phi$ 和 $\cos m_l' \phi$ 是正交的。提示: 要计算积分, 首先应用等式 $\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A+B) + \cos(A-B)]$ 。

E7F.5(a) 一个质子被限制在围绕一固定点、半径为 100 pm 的环上转动, 计算其最小激发能 (即第一激发态和基态之间的能量差)。

E7F.5(b) 对于前面一个练习题中描述的系统, 当在 25 °C 时转动能等于经典平均能量 (即等于 $\frac{1}{2} kT$) 时, 计算相应 $|m_l|$ 的值。

E7F.6(a) CH_4 分子的转动惯量是 $5.27 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, 使它开始转动所需的最小能量是多少?

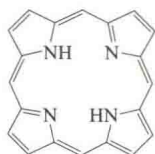
E7F.6(b) SF_6 分子的转动惯量是 $3.07 \times 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, 使它开始转动所需的最小能量是多少?

E7F.7(a) 使用练习题 E7F.6(a) 中的数据, 计算将 CH_4 分子从 $l = 1$ 的状态激发到 $l = 2$ 的状态所需的能量。

E7F.7(b) 使用练习题 E7F.6(b) 中的数据, 计算将 SF_6 分子从 $l = 2$ 的状态激发到 $l = 3$ 的状态所需的能量。

问题

P7F.1 环上粒子是电子环绕卟啉环 (2) 运动的一个有用模型, 卟啉环为共轭大环, 是形成血红素 (亚铁血红素) 基团和叶绿素的结构基础。这个基团可以模拟成一个半径 440 pm 的圆环, 其中在共轭系统中有 22 个电子沿其周边运动。在分子的基态, 每个状态被两个电子占据。(a) 计算在最高占据能级中一个电子的能量和角动量。(b) 计算能引发最高占据和最低未占据能级之间跃迁的辐射频率。



2 卟啉环

P7F.2 考虑以下波函数: (i) $e^{i\phi}$, (ii) $e^{-2i\phi}$, (iii) $\cos \phi$ 和 (iv) $(\cos \chi)e^{i\phi} + (\sin \chi)e^{-i\phi}$, 它们中的每一个都描述环上的一个粒子。(a) 确定是否每个波函数都是角动量 z 分量算符 $\hat{L}_z = (\hbar/i)(d/d\phi)$ 的本征函数; 如果函数是本征函数, 给出本征值。(b) 对于那些不是本征函数的函数, 计算 L_z 的期望值 (首先需要归一化波函数)。(c) 重复这个过程, 但这次是针对动能, 动能的算符是 $-(\hbar^2/2I)(d^2/d\phi^2)$ 。(d) 在这些波函数中, 哪些描

E7F.8(a) 当 CH_4 分子以它的最小能量转动时, 其角动量的大小是多少?

E7F.8(b) 当 SF_6 分子以它的最小能量转动时, 其角动量的大小是多少?

E7F.9(a) 绘制矢量图来表示状态: (i) $l = 1, m_l = +1$, (ii) $l = 2, m_l = 0$ 。

E7F.9(b) 对于 $l = 6$ 的粒子的所有允许状态, 绘制矢量图。

E7F.10(a) 对于球谐函数 $Y_{3,0}$, 有多少角节面? 它们在哪些 θ 值出现?

E7F.10(b) 基于图 7F.5 中的节面, 对于球谐函数 $Y_{4,0}$, 预期有多少角节面? 在 $\theta = 0$ 有节面吗?

E7F.11(a) 考虑球谐函数 $Y_{1,+1}$ 的实部, 角节面出现在哪些 ϕ 值处? 这些角节面也可描述为平面: 识别相应平面的位置 (例如, $\phi = 0$ 的角节面是 xz 平面)。对虚部做同样的事。

E7F.11(b) 考虑球谐函数 $Y_{2,+2}$ 的实部, 角节面出现在哪些 ϕ 值处? 识别相应平面的位置。对虚部重复这个过程。

E7F.12(a) $J = 3$ 的分子转动的简并度是多少?

E7F.12(b) $J = 4$ 的分子转动的简并度是多少?

E7F.13(a) 绘制比例图, 类似于图 7F.7 (a), 以表示以下状态: (i) $l = 1, m_l = -1, 0, +1$; (ii) $l = 2$ 和 m_l 的所有可能值。

E7F.13(b) 绘制比例图, 类似于图 7F.7 (a), 以表示以下状态: (i) $l = 0$; (ii) $l = 3$ 和 m_l 的所有可能值。

E7F.14(a) 导出表示 z 分量 $m_l = +1$ (即它的最大值) 的角动量 l 的矢量和 z 轴之间角度的表达式。对 $l = 1$ 和 $l = 5$, 这个角度是多少?

E7F.14(b) 导出表示 z 分量 $m_l = +1$ 的角动量 l 的矢量和 z 轴之间角度的表达式。在 l 变得非常大的极限时, 这个角度采取什么值? 依据对应性原理, 解释此结果。

述确定角动量的状态? 哪些描述确定动能的状态?

P7F.3 在半长轴为 a 和 b 的椭圆环上粒子的薛定谔方程是可分离的吗? 提示: 虽然 r 随角度 ϕ 变化, 但两者通过 $r^2 = a^2 \sin^2 \phi + b^2 \cos^2 \phi$ 相关联。

P7F.4 计算在三维空间自由旋转的 $^1\text{H}^{127}\text{I}$ 的前四个转动能级的能量; 它的转动惯量 $I = \mu R^2$, 其中 $\mu = m_{\text{H}} m_{\text{I}} / (m_{\text{H}} + m_{\text{I}})$ 和 $R = 160 \text{ pm}$ 。对这个计算使用整数相对原子质量。

P7F.5 考虑三个球谐函数 $Y_{0,0}$, $Y_{2,-1}$ 和 $Y_{3,+3}$ 。(a) 对每个球谐函数, 将取自表 7F.1 的函数的明确形式代入式 (7F.8) (球体上粒子的薛定谔方程) 的左侧, 并确认这个函数是方程的一个解; 给出相应的本征值 (能量), 并证明它与式 (7F.10) 一致。(b) 同样地, 证明每个球谐函数是 $\hat{L}_z = (\hbar/i)(d/d\phi)$ 的本征函数, 并给出每种情况中的本征值。

P7F.6 确认取自表 7F.1 的 $Y_{1,+1}$ 是归一化的。需要用相关体积元在全部空间积分 $Y_{1,+1}^* Y_{1,+1}$:

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} Y_{1,+1}^* Y_{1,+1} \overbrace{\sin \theta d\theta d\phi}^{\text{体积元}}$$

P7F.7 确认取自表 7F.1 的 $Y_{1,0}$ 和 $Y_{1,+1}$ 是正交的。你需要用相关体积元在全部空间积分 $Y_{1,0}^* Y_{1,+1}$:

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} Y_{1,0}^* Y_{1,+1} \sin\theta d\theta d\phi$$

体积元

提示：对计算积分有用的一个结果是 $(d/d\theta)\sin^3\theta = 3\sin^2\theta\cos\theta$ 。

P7F.8 (a) 证明 $\psi = c_1 Y_{1,0} + c_2 Y_{1,-1}$ (c_1 和 c_2 是任意系数) 是 Λ^2 的一个本征函数, 具有本征值 $-l(l+1)$ 。提示：对 ψ 应用 Λ^2 并使用式 (7F.9) 中给出的性质。(b) 球谐函数 $Y_{1,+1}$ 和 $Y_{1,-1}$ 是复函数 (见表 7F.1), 但因为它们是 Λ^2 的简并本征函数, 它们的任何线性组合也都是一个本征函数, 如在 (a) 中证明的。证明：组合 $\psi_a = -Y_{1,+1} + Y_{1,-1}$ 和 $\psi_b = i(Y_{1,+1} + Y_{1,-1})$ 是实函数。(c) 证明 ψ_a 和 ψ_b 是正交的 (需要用相关体积元来积分, 见问题 P7F.7)。(d) 将 ψ_a 和 ψ_b 归一化。(e) 识别这个函数中的角节面及它们对应的平面。(f) ψ_a 是 $\hat{l}_z$ 的本征函数吗? 讨论你的答案的意义。

P7F.9 (a) 在这个问题中, 将建立式 (7E.14) 中给出的角动量 x 、 y 和 z -分量算符 [在式 (7E.13) 中定义] 之间的对易关系。为了正确运算这些算符, 想象它们作用在某任意函数 f 上是有帮助的: f 是什么不重要, 并且在证明的结尾它可被简单地消掉。考虑 $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = \hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x$ 。考虑第一项在某任意函数 f 上的作用, 并计算

$$\hat{l}_x \hat{l}_y f = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(x \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial z} \right)$$

下一步是把括号相乘, 这样做时需要注意操作的顺序。(b) 对对易子 $\hat{l}_x \hat{l}_y f$ 中的其他项重复这个过程。(c) 结合 (a) 和 (b) 的结果, 以便于计算 $\hat{l}_x \hat{l}_y f - \hat{l}_y \hat{l}_x f$; 应该发现许多项消除了。确认得到的最终表达式确实是 $i\hbar \hat{l}_z f$, 其中 $\hat{l}_z$ 在式 (7E.13) 中给出。(d) 式 (7E.13) 中的定义通过 x 、 y 和 z 的循环置换是彼此相关联的。也就是说, 通过 $x \rightarrow y$ 、 $y \rightarrow z$ 和 $z \rightarrow x$ 的置换, 可从一个定义移到下一个: 确认这的确属实。(e) 相同的循环置换可以

应用于这些算符的对易子。从 $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z$ 开始, 证明循环置换产生式 (7F.14) 中的其他两个对易子。

P7F.10 证明：对于一个氢原子, $\hat{l}_z$ 和 $\hat{l}^2$ 都与哈密顿算符对易。这个结果的意义是什么? 首先要注意的是 $\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$ 。然后证明 $[\hat{l}_z, \hat{l}_q^2] = [\hat{l}_z, \hat{l}_q] \hat{l}_q + \hat{l}_q [\hat{l}_z, \hat{l}_q]$, 然后使用式 (7F.14) 中的角动量对易关系。

P7F.11 从式 (7F.13) 中给出的算符 $\hat{l}_z$ 的定义开始, 证明：在球极坐标中它可表示为 $\hat{l}_z = -i\hbar \partial/\partial\phi$ 。提示：需要用球极坐标来表示笛卡尔坐标; 参考“化学家工具包 21”。

P7F.12 限制在球形空腔内的一个粒子是讨论球形金属纳米粒子电子性质的起点。这里, 需要以一系列步骤证明: 半径为 R 的球形空腔内的一个电子的 $l=0$ 能级是量子化的, 且由 $E_n = n^2 \hbar^2 / 8m_e R^2$ 给出。(a) 在半径为 a 的球形空腔内自由运动的一个粒子的哈密顿算符是

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2, \text{ 其中 } \nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \Lambda^2$$

证明：薛定谔方程可以分离为径向和角度分量。也就是说, 首先写成 $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$, 其中 $R(r)$ 仅取决于粒子距球体中心的距离, $Y(\theta, \phi)$ 是球谐函数。然后, 证明薛定谔方程可以分为两个方程, 一个是针对 $R(r)$ 的径向方程, 另一个是针对 $Y(\theta, \phi)$ 的角度方程。(b) 考虑 $l=0$ 的情况。通过微分证明, 径向方程的解具有以下形式:

$$R(r) = (2\pi a)^{-1/2} \frac{\sin(n\pi r/a)}{r}$$

(c) 现在, 继续证明 (通过确认适当的边界条件) 允许的能量由 $E_n = n^2 \hbar^2 / 8ma^2$ 给出。用 m_e 代替 m , 用 R 代替 a , 这就是上面给出的能量等式。

主题7 量子理论

综合题

I7.1 一颗因过小和过冷而不能发光的星体被 S. Kulkarni 等人发现 [*Science*, 1478(1995)]。物体的光谱显示甲烷的存在, 而据作者所说, 甲烷不会在远高于 1000 K 的温度下存在。根据该星体对一伴星的引力影响, 计算出星体的质量大约是木星质量的 20 倍。这个星体被认为是棕矮星, 是迄今发现的最冷的星体。(a) 推导温度 T 时, 反应 $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{石墨}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G^\circ$ 的表达式。通过使用资源部分表中的数据, 求 298 K 时 $\Delta_r H^\circ$ 和 $\Delta_r S^\circ$, 然后通过使用热容数据, 将这些值转换为任一温度 T 下的值, 热容数据也来自表中 (假设热容不随温度而变)。(b) 找出温度值, 当高于该值时, $\Delta_r G^\circ$ 变为正值。(相关方程的解不能得到解析解, 因此使用数学软件得到数值解或绘制图形)。你的结果是否证实了甲烷不能在比 1000 K 高得多的温度下存在的断言? (c) 假设星体在 1000 K 表现为一个黑体, 则计算其最大辐射处的波长。(d) 估算星体在光谱的可见区域 (420 nm 到 700 nm 之间) 发射的能量密度的分数。[可以假设,

在 $\Delta\lambda$ 波长范围内, 将普朗克分布的积分近似为 $\rho(\lambda, T)\Delta\lambda$ 是合理的。]

I7.2 描述源自纳米级尺寸而在宏观物体找不到的特性。

I7.3 解释为什么势箱中粒子和谐振子是量子力学系统的有用模型? 它们可以用来代表哪些化学上重要的系统?

I7.4 假设 1.0 mol 完美气体分子都占据立方势箱的最低能级。(a) 为了使箱子的体积改变 ΔV , 必须做多少功? (b) 如果分子全部占据 $n \neq 1$ 的状态, 功会不同吗? (c) 这个讨论与专题 2A 中讨论的膨胀功的表达式有什么相关性? (d) 你能识别绝热和等温膨胀之间的区别吗?

I7.5 对于 (a) 长度为 L 的势箱中的粒子, 以及 (b) 谐振子的基态, 计算 $\Delta x = (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)^{1/2}$ 和 $\Delta p_x = (\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2)^{1/2}$ 。参照不确定原理, 讨论这些量。

I7.6 对于处于一般量子态 (分别为 n 和 ν) 的 (a) 势箱中的粒子, 以及 (b) 谐振子, 重复 I7.5 中的计算和讨论。

