



化学原理 A 第四次习题课

Schrödinger 方程与原子结构

王建平

2022 秋季学期
中国科学技术大学 化学物理系

目录

- ① 从经典力学到量子力学
- ② 定态 Schrödinger 方程
- ③ 一维势箱中的粒子

- ① 从经典力学到量子力学
- ② 定态 Schrödinger 方程
- ③ 一维势箱中的粒子

量子力学与化学

17 世纪晚期, Isaac Newton 提出了用于描述宏观物体运动的**经典力学**。20 世纪早期, 物理学家发现经典力学无法正确描述微小粒子的行为, 例如电子、原子核和分子。这些粒子的行为可以被**量子力学**描述。

量子化学将量子力学原理应用于化学问题, 并深刻影响了化学的各个分支学科。

- 物理化学工作者使用量子力学 (加上一定的统计力学) 来计算气体的热力学性质; 从理论上计算分子性质; 计算化学反应中过渡态的性质, 从而计算速率常数; 计算分子间相互作用; 以及处理固体中的键合。
- 有机化学工作者利用量子力学估计分子的相对稳定性、计算反应中间体的性质、研究化学反应机理、分析和预测核磁共振谱。
- 分析化学工作者广泛地使用光谱方法, 光谱中谱线对应的频率和强度只能用量子力学解释。

量子力学与化学

纳米材料的性质应该用量子力学描述。当一种材料的一个或多个尺寸降到 100 纳米以下 (特别是在 20 纳米以下) 时, 其光学、电子、化学和其他性质会与非纳米材料存在明显差异。一个维度在 1-100 nm 范围内的半导体或金属称为**量子阱**; 两个维度在 1-100 nm 范围内的半导体或金属是**量子线**; 三维情况的上述材料是**量子点**。

计算机运算速度的快速提高和分子计算新方法 (如密度泛函理论) 的发展, 使量子化学成为化学的所有领域的实用工具。

从经典力学到量子力学

在经典力学中，粒子运动满足 Newton 第二定律：

$$F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (1)$$

为了求解该方程，我们要进行两次积分。这将在解中引入两个任意的常数 c_1 和 c_2

$$x = g(t, c_1, c_2) \quad (2)$$

其中 g 是时间的函数，这里要确定有两个常数，所以需要更多的信息。

从经典力学到量子力学

为了用量子力学描述系统的**状态**，假设存在一个粒子坐标的函数 Ψ ，称为**状态函数**或**波函数**。由于状态通常会随时间而变化，所以 Ψ 也是时间的函数。对于一维空间的一个粒子，我们有 $\Psi = \Psi(x, t)$ 。波函数包含了一个系统的所有信息。对于量子力学系统，为了从当前状态计算出它的未来状态，我们需要一个方程告诉我们波函数如何随时间变化。对于单粒子一维系统，这个方程被假设为

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\Psi(x, t) \quad (3)$$

其中，常数 \hbar 定义为 $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$

波函数的物理意义

波函数包含系统的所有信息。在 Schrödinger 方程提出后不久，Max Born 假设：对于一个单粒子一维系统，

$$|\Psi(x, t)|^2 dx \quad (4)$$

给出在时间 t 时，在 x 和 $x + dx$ 之间的区域找到粒子的概率。在 (1.15) 中， $|\dots|$ 表示绝对值， dx 是 x 轴上的无穷小长度。函数 $|\Psi(x, t)|^2$ 是在 x 轴上的不同位置找到粒子的概率密度。

- ① 从经典力学到量子力学
- ② 定态 Schrödinger 方程
- ③ 一维势箱中的粒子

从含时 Schrödinger 方程到定态 Schrödinger 方程

含时 Schrödinger 方程很难求解，幸运的是，量子力学在化学上的多数应用并不需要求解这个方程。我们更多地使用更简单的与时间无关的定态 Schrödinger 方程。对于单粒子一维情形，我们将从含时 Schrödinger 方程给出定态 Schrödinger 方程。

我们首先讨论一种特殊情况：势能 V 不是时间的函数，而只依赖于 x 。如果系统不受任何依赖于时间的外力，这种情形成立。含时薛定谔方程可以给出：

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t) \quad (5)$$

分离变量法

含时 Schrödinger 方程可以写成时间函数和 x 函数的乘积：

$$\boxed{\Psi(x, t) = f(t)\psi(x)} \quad (6)$$

大写 Ψ 用于含时波函数，取含时 Schrödinger 方程的偏导数，我们有

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \frac{df(t)}{dt} \psi(x), \quad \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = f(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2}$$

分离变量法

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{df(t)}{dt} \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} f(t) \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) f(t) \psi(x)$$
$$-\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) \quad (7)$$

两边同时除以 $f\psi$ 。一般地，我们可以令上式两边均等于一个 x 和 t 的函数，注意到上式左边与 x 无关，右边与 t 无关，所以上式两边均等于常数 E 。

分离变量法

令上式左边等于 E ，我们得到

$$\frac{df(t)}{f(t)} = -\frac{iE}{\hbar} dt$$

两边关于 t 积分

$$\ln f(t) = -\frac{iEt}{\hbar} + C$$

其中 C 是任意积分常数，因此

$$f(t) = e^C e^{-iEt/\hbar} = A e^{-iEt/\hbar}$$

这里用任意常数 A 代替 e^C ，由于在函数 $\psi(x)$ 中 A 可以被认为是 $f(t)$ 的因子，故可以省略。

分离变量法

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

令右边等于 E

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)} \quad (8)$$

上式是质量为 m 的单粒子一维运动的**定态 Schrödinger 方程**。

由于 E 以 $[E - V(x)]$ 的形式出现，因此 E 与 V 具有相同的量度，即能量量度。事实上，我们假设 E 是系统的能量。

因此，对于势能仅为 x 的函数的情况，存在如下形式的波函数

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(x) \quad (9)$$

分离变量法

在上面的推导中，我们假设 E 是一个实数，所以 $E = E^*$ 。

因此，对于波函数，概率密度由 $|\Psi(x, t)|^2$ 给出，且不随时间变化。这种状态被称为**定态**。由于物理上重要的量是 $|\Psi(x, t)|^2$ ，并且由于对于定态 $|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x, t)|^2$ ，函数 ψ 通常被称为**定态波函数**。

Schrödinger 方程包含两个未知数：允许的能量 E 和允许的波函数 ψ 。为了求解两个未知数，除了要求 ψ 满足 Schrödinger 方程外，我们还需要对 ψ 施加附加条件（称为边界条件）。边界条件决定了允许的能量，因为只有 E 的某些值才允许 ψ 满足边界条件。

- ① 从经典力学到量子力学
- ② 定态 Schrödinger 方程
- ③ 一维势箱中的粒子

一维势箱中的粒子

一维势箱指的体系的势能函数在 x 轴上除了在长度为 l 的线段上为 0 以外，在其他所有地方都是无穷大的。这样的体系在物理上看起来不合理，但可以成功地应用于某些共轭分子。为了研究方便，可以把原点设置在线段左端。

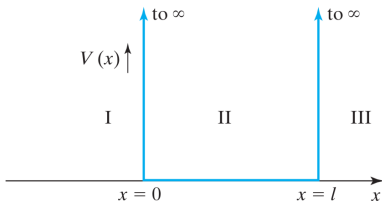


图 1: 一维势箱中粒子的势能函数 $V(x)$ 。

一维势箱中的粒子

我们要考虑三个区域，对于区域 I 和区域 III，势能 V 趋于无穷，故定态 Schrödinger 方程为

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

与 ∞ 相比， E 可以被忽略

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

因此可以解得箱外粒子的波函数 ψ 为 0

$$\psi_I = 0, \quad \psi_{III} = 0 \tag{10}$$

一维势箱中的粒子

对于区域 II, x 在 0 和 l 之间, 势能 $V = 0$, Schrödinger 方程为

$$\frac{d^2\psi_{\text{II}}}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi_{\text{II}} = 0 \quad (11)$$

m 是粒子的质量, E 是它的能量。对于常系数线性齐次二阶常微分方程, 辅助方程给出

$$s^2 + 2mE\hbar^{-2} = 0$$

$$s = \pm(-2mE)^{1/2}\hbar^{-1} \quad (12)$$

$$s = \pm i(2mE)^{1/2}/\hbar \quad (13)$$

这里 $i = \sqrt{-1}$, 可以给出通解

$$\psi_{\text{II}} = c_1 e^{i(2mE)^{1/2}x/\hbar} + c_2 e^{-i(2mE)^{1/2}x/\hbar} \quad (14)$$

一维势箱中的粒子

暂时做如下代换

$$\theta \equiv (2mE)^{1/2}x/\hbar$$
$$\psi_{II} = c_1 e^{i\theta} + c_2 e^{-i\theta}$$

因为 $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$, 且
 $e^{-i\theta} = \cos(-\theta) + i \sin(-\theta) = \cos \theta - i \sin \theta$, 这是因为

$$\boxed{\cos(-\theta) = \cos \theta, \quad \sin(-\theta) = -\sin \theta} \quad (15)$$

一维势箱中的粒子

$$\begin{aligned}\psi_{\text{II}} &= c_1 \cos \theta + ic_1 \sin \theta + c_2 \cos \theta - ic_2 \sin \theta \\ &= (c_1 + c_2) \cos \theta + (ic_1 - ic_2) \sin \theta \\ &= A \cos \theta + B \sin \theta\end{aligned}$$

这里 A 和 B 是新的任意常数，因此

$$\psi_{\text{II}} = A \cos \left[\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x \right] + B \sin \left[\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x \right] \quad (16)$$

一维势箱中的粒子

现在我们可以通过边界条件计算 A 和 B 。假设波函数是连续的；这意味着波函数的值在 x 轴上不会有突变。如果 ψ 在 $x = 0$ 处连续，那么 ψ_I 和 ψ_{II} 在 $x = 0$ 处极限相等。

$$\begin{aligned}\lim_{x \rightarrow 0} \psi_I &= \lim_{x \rightarrow 0} \psi_{II} \\ 0 &= \lim_{x \rightarrow 0} \left\{ A \cos \left[\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x \right] + B \sin \left[\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x \right] \right\} \\ 0 &= A\end{aligned}$$

这是因为

$$\boxed{\sin 0 = 0, \quad \cos 0 = 1} \quad (17)$$

一维势箱中的粒子

$A = 0$, 方程 (2.15) 可以改写为

$$\psi_{II} = B \sin \left[(2\pi/h)(2mE)^{1/2}x \right] \quad (18)$$

代入 $x = l$ 处的连续性条件, 可得

$$B \sin \left[(2\pi/h)(2mE)^{1/2}l \right] = 0 \quad (19)$$

这里 B 不能取 0, 否则将使波函数处处为零, 因此

$$\sin \left[(2\pi/h)(2mE)^{1/2}l \right] = 0$$

一维势箱中的粒子

正弦函数取 0 时, x 可取 $0, \pm\pi, \pm2\pi, \pm3\pi, \dots = \pm n\pi$, 因此

$$\left[(2\pi/h)(2mE)^{1/2}l \right] = \pm n\pi \quad (20)$$

式中, $n=0$ 对应 $E=0$, 这时, 辅助方程的两个根相等, 无法得到完整的 Schrödinger 方程的解。为了找到完整的解, 当 $E=0$ 时, 得到 $d\psi_{II}/dx = c$, $d^2\psi_{II}/dx^2 = 0$ 。积分得 $\psi_{II} = cx + d$, 其中 c 和 d 是常数。边界条件为 $x=0$ 处 $\psi_{II} = 0$, 因此 $d=0$, 另一个边界条件是: 当 $x=l$ 时 $\psi_{II} = 0$, 那么 $c=0$ 。因此, 对于 $E=0$, $\psi_{II} = 0$, 因此 $E=0$ 不被允许, 从而不存在 $n=0$ 。

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (21)$$

一维势箱中的粒子

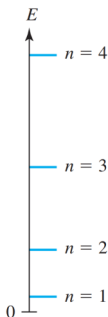


图 2: 一维势箱中粒子的前四个能层

只有上式给出的能量允许 ψ 满足连续性边界条件，同时这让我们得出结论：能量值是量子化的。这与经典结果（箱中粒子可以有任何非负能量）形成了鲜明的对比。其中，能量最低的状态称为**基态**。能量高于基态能量的态为**激发态**。（在经典力学中，箱中粒子的能量最低值为 0：经典粒子在盒子里静止不动，动能和势能都为零。）

一维势箱中的粒子

例

一个质量为 2.00×10^{-26} g 的粒子位于长度为 4.00 nm 的一维势箱中。计算当这个粒子从 $n = 3$ 能层跃迁到 $n = 2$ 能层时发射出光子的频率和波长。

根据能量守恒定律，发射光子的能量 $h\nu$ 等于两个态能量的差值

$$h\nu = E_{\text{upper}} - E_{\text{lower}} = \frac{n_u^2 h^2}{8ml^2} - \frac{n_l^2 h^2}{8ml^2}$$
$$\nu = \frac{(n_u^2 - n_l^2) h}{8ml^2} = 1.29 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

其中 u 和 l 代表高能层和低能层。使用 $\lambda\nu = c$ 得到 $\lambda = 2.32 \times 10^{-4}$ m

参考文献

- [1] 无机化学 (第二版). 张祖德. 中国科学技术大学出版社
- [2] *Quantum Chemistry(11th edition)*. Ira N. Levine



Thanks for Your Attention!

Any Questions?