

中国科学院大学研究生教材系列



量子化学教程

黄明宝 编著



科学出版社

中国科学院大学研究生教材系列

量子化学教程

黄明宝 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书内容有两大部分:量子力学基础和现代量子化学。在量子力学基础部分,讲授量子化学的各种方法所涉及的量子力学知识,有一个相对完整的体系和一定的深度。在现代量子化学部分,讲授目前正用于研究的最基本方法(从头算分子轨道理论方法 RHF 和 UHF)的完整理论,讲述考虑相关能的量子化学高级计算方法(CI, MCSCF(CASSCF), MRCI, MBPT)的理论以及密度泛函理论方法,使学生能够用现代量子化学计算方法来研究化学问题。

本书可作为高等院校的研究生、高年级本科生和教师的教学参考书。此外,也可供各学科进行量子化学计算的科研人员阅读和参考。本书以成熟的课堂讲稿为基础写成,有较好的数学和结构化学基础的读者可自学此书。

图书在版编目(CIP)数据

量子化学教程/黄明宝编著. —北京:科学出版社, 2015. 3

中国科技大学研究生教材系列

ISBN 978-7-03-043806-5

I. 量… II. 黄… III. 量子化学—研究生—教材 IV. O641.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 052584 号

责任编辑:张淑晓 唐保军/责任校对:张小霞

责任印制:赵 博/封面设计:耕者工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年3月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015年3月第一次印刷 印张:10 3/4

字数:217 000

定价:50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

量子化学是中国科学院大学的化学学科研究生的一门学科基础课。量子化学是用量子力学原理来研究化学问题。量子化学可用于研究分子的结构,化学反应机理,分子间相互作用和分子的各种性质等。化学学科的各二级学科的研究生都应该学习量子化学。新一代的化学家都应能应用量子化学的理论(如分子轨道理论)来分析和理解自己研究的问题,他们中的大部分人(如物理化学和有机化学二级学科)还要能够用现代量子化学的方法对自己实验研究的问题进行计算研究。

量子化学的主要基础是量子力学、线性代数和群论等。现代量子化学计算方法还要用到数值分析。考入中国科学院的化学学科研究生在本科的最后阶段都学过结构化学,所以都知道一点量子力学知识(如波函数、氢原子等),但一般都没有学很多学时的结构化学(因为同时在准备考研)。量子化学一般都没有学过。

我们现在的“量子化学”课程(60学时)内容有两大部分:量子力学基础和现代量子化学。在量子力学基础部分,要给学生讲授30多学时的量子力学知识,要讲量子化学的各种方法所涉及的量子力学知识,又要有一个相对完整的体系,要有一定的深度。在现代量子化学部分,要用近30学时讲授目前正用于研究的最基本的方法和几种高级方法的完整理论,使学生能够真正用现代量子化学计算方法来研究化学问题。

本书是为中国科学院化学学科研究生编写的一本量子化学教材,基于我多年来在中国科学技术大学和中国科学院大学讲课用的讲稿和近几年来被我不断更新的“讲义”。

编写本书所用的主要参考书有两本,即 I. N. Levine 的《量子化学》和 A. Szabo 和 N. S. Ostlund 的 *Modern Quantum Chemistry*。本书中的有些内容用到了我的导师(P. O. Lowdin)教给我的知识,这本书也算是我对导师的纪念。在本书的编写中,还参考了徐光宪、黎乐民、王德民的《量子化学》(中册)。

本书可作为高校研究生的参考书。欢迎中国科学院内外的读者批评指正。

黄明宝

2014年10月于中国科学院大学

目 录

前言

量子力学基础部分

第 1 章 薛定谔方程	3
1.1 薛定谔方程	3
1.2 箱中粒子	8
1.3 一维谐振子	13
第 2 章 算子	17
2.1 括号标记法	17
2.2 算子	18
2.3 算子的本征函数和本征值	22
2.4 算子和量子力学	23
2.5 平均值	24
2.6 厄米算子	26
第 3 章 角动量	31
3.1 几种物理量的同时测定	31
3.2 单粒子体系的角动量	35
3.3 角动量的阶梯算子法	41
第 4 章 氢原子	45
4.1 中心力问题	45
4.2 氢原子问题	47
4.3 两粒子刚性转子	51
第 5 章 量子力学的定理	53
5.1 按本征函数的展开	53
5.2 可对易算子的本征函数	55
5.3 测量和态的叠加	59
5.4 宇称算子, 投影算子理论	61
5.5 量子力学假设	64
第 6 章 近似方法	68
6.1 变分法	68

6.2	线性变分方法	70
6.3	微扰理论方法(非简并微扰理论)	75
6.4	氢原子基态能级的近似处理	79
第7章	电子自旋和泡利原理	84
7.1	电子自旋	84
7.2	阶梯算子理论用于电子自旋角动量	86
7.3	泡利原理	89
7.4	氢原子	91

现代量子化学部分

第8章	多电子波函数和算子	97
8.1	电子问题	98
8.2	轨道, Slater 行列式	100
8.3	Slater 定则	103
8.4	从自旋轨道向空间轨道的过渡	106
8.5	Slater 定则的推导	109
第9章	Hartree-Fock 近似和从头计算法	114
9.1	Hartree-Fock 方程	115
9.2	限制性的闭壳层 HF 方法, Roothaan 方程	121
9.3	非限制性的开壳层 HF 方法, Pople-Nesbet 方程	131
9.4	基函数集	136
第10章	量子化学高级计算方法	138
10.1	相关能和量子化学高级计算方法	138
10.2	N -电子基函数集	138
10.3	组态相互作用方法	141
10.4	多种 CI 变种的简介	144
10.5	多体微扰理论方法	145
第11章	化学问题的理论计算研究	153
11.1	分子构型的计算研究	154
11.2	化学反应的计算研究	155
11.3	从头计算量子化学软件	156
11.4	密度泛函理论	157

各章习题	163
-------------	------------

量子力学基础部分

第 1 章 薛定谔方程

由于结构化学课程中已讲过薛定谔方程,本书不再去讲述量子力学的历史背景,直接讲量子力学的内容。

1.1 薛定谔方程

1.1.1 波函数

薛定谔(Schrödinger)方程是体系的状态函数即波函数所要满足的微分方程。我们首先来看波函数。

波函数:在量子力学中,体系的状态用坐标和时间的函数 Ψ 来描述,这个函数称为状态函数或波函数,它包含了关于体系的可确定的全部信息。

本书所讲的量子力学,有 8 个基本假设,波函数是假设之一。对波函数的上述定义(假设)中提到的说法作如下解释。

“体系的状态”:一个体系可以处于不同的状态,如氢原子体系可以处于基态(能量最低),也可以处于激发态。一个体系的不同的状态要用不同的波函数来描述。如果在行文中看到“体系的波函数”,那是指体系基态的波函数。

一维空间中单粒子体系(各状态)的波函数为 $\Psi(x, t)$;三维空间中单粒子体系的波函数为 $\Psi(x, y, z, t)$ 或 $\Psi(r, \theta, \varphi, t)$;三维空间中 n -粒子体系的波函数为 $\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n, t)$ 。如果要考虑微观粒子的自旋,波函数还要含有自旋坐标(见第 7 章)。

“可确定的全部知识”:可以理解为,有了波函数,可计算出体系的(某个状态的)各种性质的测量值(平均值)。

一般来说,波函数是实变量复函数。玻恩假设波函数的复数模的平方 $|\Psi(x, t)|^2 = \Psi(x, t) \cdot \Psi^*(x, t)$ 给出时刻 t 在 x 处粒子出现的几率密度,而 $|\Psi(x, t)|^2 dx$ 表示时刻 t 时在 x 与 $(x+dx)$ 之间找到粒子的几率。在整个空间,粒子出现的几率为 1,则有

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1 \quad (1.1)$$

这就是波函数的“归一化”。从数学上讲,对 $|\Psi(x, t)|^2$ 关于 x 积分后,还应是 t 的函数,现在积分结果与 t 无关,这表示在任何时刻 t 都是“归一的”。

1.1.2 含时间的薛定谔方程

含时间的薛定谔方程(简称含时 S-方程)是量子力学假设之一。以一维空间单粒子为例来说明,波函数 $\Psi(x, t)$ 要满足该体系的含时薛定谔方程,即

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \cdot \Psi(x, t) \quad (1.2)$$

对方程的解 $\Psi(x, t)$ 有归一化要求,即

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1$$

方程中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h 为普朗克(Planck)常量 ($6.6 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$)^①; $i = \sqrt{-1}$; m 为粒子的质量; $V(x, t)$ 是体系的势能函数。

引进哈密顿算子(算子即算符):

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \quad (1.3)$$

含时薛定谔方程(1.2)可写作

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = H \Psi(x, t) \quad (1.4)$$

1.1.3 不含时间的薛定谔方程——定态薛定谔方程

1. 分离变量处理

仍以一维空间单粒子体系为例。

如果 $V(x, t) = V(x)$, 即势能函数不含时间, 我们可对含时 S-方程作如下的分离变量处理。

设 $\Psi(x, t) = f(t)\psi(x)$, 代入含时 S-方程(1.2)

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

原方程(1.2)中的偏导数变成了各函数因子的常导数。将上式的等号两边同时除以 $f(t)\psi(x)$,

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{f'(t)}{f(t)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi''(x)}{\psi(x)} + V(x) \quad (1.5)$$

^① $1 \text{ erg} = 1 \text{ dyn} \cdot \text{cm} = 10^{-7} \text{ J}$ 。

式(1.5)等号两端相等的两部分应等于一个函数,这个函数原则上应含有 x 和 t , 记为 $E(x, t)$ 。因式(1.5)右端部分不含 t , $E(x, t)$ 也不含 t ; 因式(1.5)左端部分不含 x , $E(x, t)$ 也不含 x 。最终断定 $E(x, t) = E$ 是不含 x , 也不含 t 的常数。这一推理过程表达在式(1.6)中。分离变量方法在本书中还要多次使用,推理过程都是类似的。

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{f'(t)}{f(t)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi''(x)}{\psi(x)} + V(x) = E(x, t) = E \quad (1.6)$$

由式(1.6)的第一和第四部分的相等得到微分方程

$$\frac{df(t)}{dt} = -\frac{iE}{\hbar} f(t) \quad (1.7)$$

解得

$$f(t) = A e^{-\frac{iE}{\hbar} t} \quad (A \text{ 为常数})$$

由式(1.6)的第二和第四部分的相等得到微分方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (1.8)$$

这样从含时 S-方程得到两个微分方程,即(1.7)(关于时间变量)和(1.8)(关于(所有的)坐标变量)。解方程(1.8)(需要知道 $V(x)$ 的具体形式)得到 $\psi(x)$ 和 E 。从而得到在势能不含时间情况下的含时 S-方程的解

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \cdot e^{-\frac{iE}{\hbar} t} \quad (1.9)$$

原 $f(t)$ 中的常数 A 进入 $\psi(x)$, 只保留它的指数部分。

2. 不含时间的薛定谔方程——定态 S-方程

在势能函数不含时间的条件下,对含时 S-方程进行上述分离变量处理后,得到的关于 $\psi(x)$ ($\psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$) 的方程(1.8),称为不含时间的薛定谔方程,又叫定态 S-方程。利用式(1.3)的哈密顿算子 H 的定义(V 中不再含 t), 定态 S-方程(1.8)可写作

$$H\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.10)$$

对应于式(1.9)的波函数,考察几率密度:

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= \Psi(x, t) \Psi^*(x, t) = \psi(x) \cdot e^{-\frac{iE}{\hbar} t} \cdot \psi^*(x) \cdot e^{\frac{iE}{\hbar} t} \\ &= e^0 \cdot \psi(x) \cdot \psi^*(x) = |\psi(x)|^2 \end{aligned}$$

可见在势能不含时间的情况下,几率密度不随时间而变,所以称为“定态”;对 Ψ 的归一化从而变为对 ψ 的归一化:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

以后我们会看到,方程(1.10)中的 H 算子是能量所对应的量子力学算子, E 是 H 算子的本征值,是能量。定态有固定的能量 E 。

我们以上(本节 1 和 2)这样做的前提是:体系的势能函数不含时间。以后,我们总是处理定态 S-方程(简称 S-方程),称 $\psi(x)$ 为波函数。

3. 三维空间中 n -粒子体系的定态 S-方程

先给出三维空间中单粒子体系的定态 S-方程:

$$H\psi = E\psi$$

其中,

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

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

∇^2 为拉普拉斯(Laplace)算子; $\psi = \psi(x, y, z)$ 。

归一化条件为

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1$$

其中, $|\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz$ 的含义是在 $x - (x + dx)$, $y - (y + dy)$ 和 $z - (z + dz)$ 间找到粒子的几率。

三维空间中 n -粒子体系的定态 S-方程为

$$H\psi = E\psi$$

其中,

$$H = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$$

归一化条件为

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_n dy_n dz_n = 1$$

简写为

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1$$

在简写的积分中,一个积分号代表 $3n$ 个积分号,并省去上下限; $d\tau$ 代表 $dx_1 \cdots dz_n$ 。 $|\psi|^2 d\tau$ 的含义是在 $x_1-(x_1+dx_1)$, $y_1-(y_1+dy_1)$ 和 $z_1-(z_1+dz_1)$ 间找到粒子 1, 同时在 $x_2-(x_2+dx_2)$, $y_2-(y_2+dy_2)$ 和 $z_2-(z_2+dz_2)$ 间找到粒子 2, $\cdots$, 同时在 $x_n-(x_n+dx_n)$, $y_n-(y_n+dy_n)$ 和 $z_n-(z_n+dz_n)$ 间找到粒子 n 的几率。

4. 对波函数 $\psi(x)$ 的数学要求

要求波函数单值、连续、平方可积,不处处为零。这是与波函数(模的平方)的几率密度假设相关联的。要求代表物理量的量子力学算子的本征函数(见第2章)满足单值、连续、平方可积及处处不为零。满足这些要求的函数是“品优”的。

对于连续本征值谱的情况(如自由粒子、氢原子的非束缚态),相应的波函数不是平方可积的。本课程不涉及连续谱。

1.1.4 本征值问题的解

定态 S-方程 $H\psi = E\psi$ 在数学上表现为算子 H 的本征方程,能量 E 和波函数 ψ 分别为 H 算子的本征值和本征函数。

1. 定态 S-方程作为本征方程的解法及解

由定态 S-方程(微分方程)和对 ψ 的数学要求,同时解出一对对本征值和本征函数(波函数):

$$\begin{aligned} E_1, E_2, \cdots, E_i, \cdots \\ \psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_i, \cdots \end{aligned}$$

每对 (E_i, ψ_i) 都有 $H\psi_i = E_i\psi_i$ ($i=1, 2, \cdots$)。

H 算子是对应于体系的。若已知体系的粒子和势能,就能写出体系的 H 算子。一个体系可以有不同的状态,这些状态对应于这个体系的 H 算子的各本征函数 ψ_i (波函数)。

2. 简并性

若 m ($m \geq 2$) 个线性独立的本征函数(波函数)对应于同一个本征值,我们就说有简并性, m 称为简并度。

线性独立(线性无关)的概念在线性代数中已讲过。本书换一种更实用的说法。线性独立的 m 个函数(不为零)是这样的函数: m 个函数中的任一个都不能用其他的一个、两个或 $(m-1)$ 个函数的线性组合来表示。

例如

$$\begin{array}{ccccccc} E_1, E_2, & & E_3, & & E_4, & & \cdots \\ \psi_1, \psi_2, & & \psi_{31}, \psi_{32}, \psi_{33}, & & \psi_4, & & \cdots \end{array}$$

有 $H\psi_{31}=E_3\psi_{31}$, $H\psi_{32}=E_3\psi_{32}$ 和 $H\psi_{33}=E_3\psi_{33}$, ψ_{31} , ψ_{32} 和 ψ_{33} 是线性独立的。即 $H\psi_{ij}=E_i\psi_{ij}$, $i=3, j=1, 2, 3$ 。我们看到, E_3 是一个简并能级(简并本征值), 简并度 $m=3$ 。

3. 有关定理

定理 如果有 $H\psi_j=E\psi_j, j=1, 2, \cdots, m$ (即 E 为简并本征值, 简并度为 m , 式中的足码 i 已省略), 则 $\varphi = \sum_{j=1}^m c_j \psi_j$ 也是 H 的对应于相同本征值 E 的本征函数。

$$\text{证明: } H\varphi = H \sum_{j=1}^m c_j \psi_j = \sum_{j=1}^m c_j H\psi_j = \sum_{j=1}^m c_j E\psi_j = E \sum_{j=1}^m c_j \psi_j = E\varphi.$$

证明中用了 H 算子的线性(见第 2 章)。该定理对其他线性算子(A)对应于同一简并本征值的简并本征函数也成立。

例如(接“2”中例), $\varphi = \psi_{31} - 4\psi_{32} + 2\psi_{33}$ 也是 H 的本征函数, 本征值也是 E_3 。这里不能说简并度变为了 4, 因 $(\psi_{31}, \psi_{32}, \psi_{33}, \varphi)$ 4 个函数不是线性独立的(见上述关于“线性独立”的说法)。

这条定理告诉我们: 对于一个简并度为 m 的简并本征值, 不同的人可能会得到不同的一套(m 个)线性独立的本征函数, 即甲可能得到 $(\psi_{31}, \psi_{32}, \psi_{33})$, 而乙可能得到 $(\varphi_{31}, \varphi_{32}, \varphi_{33})$ 。

这条定理还告诉我们: 如果我们得到线性算子 A 的简并本征值 a 的一个本征函数 $\varphi (A\varphi = a\varphi)$, 那么 φ 可能不是现有的那套简并本征函数 $\{\psi_i | i=1, 2, \cdots, m\}$ 中的任一个, 但它一定可以写作 $\varphi = \sum_{i=1}^m c_i \psi_i$ (在本书以后的很多重要定理的证明中, 将会用到这句话)。

1.2 箱中粒子

本节讲箱中粒子的定态 S -方程的解。因在“结构化学”中已讲过, 这里只是简述解的过程和讨论结果。

1.2.1 一维箱中粒子

一维箱中单粒子体系的定态 S -方程 $H\psi=E\psi$ 可写作

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (1.11)$$

其中势能函数 $V(x)$ 是这样的: $-\infty < x \leq 0$ (I 区), $V(x) = \infty$; $0 < x < l$ (II 区), $V(x) = 0$; $l \leq x < \infty$ (III 区), $V(x) = \infty$ 。II 区为“箱内”, I 区和 III 区为“箱外”。

1. 分区解方程(1.11)

在 I 区和 III 区内, 方程(1.11)变为

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - \infty) \psi = 0$$

可以断定 $\psi_I = 0$, $\psi_{III} = 0$ 。

在 II 区内, 方程(1.11)变为

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_{II} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi_{II} = 0 \quad (1.12)$$

设

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \quad (1.13)$$

得到方程(1.12)的通解

$$\psi_{II} = A \cos kx + B \sin kx \quad (1.14)$$

2. 考虑对 $\psi(x)$ 的数学要求

$\psi(x)$ 应是连续的, 所以 $\psi_{II}(0) = 0$ 和 $\psi_{II}(l) = 0$, 得到下列两个等式:

$$A \cos k \cdot 0 + B \sin k \cdot 0 = 0, \quad A \cos kl + B \sin kl = 0$$

由第一个等式推得 $A = 0$, 于是第二个等式变为 $B \sin kl = 0$ 。如果让 $B = 0$, 则 $\psi(x)$ 在整个 x 轴上处处为零, 这不符合“数学要求”。所以只有使 $\sin kl = 0$, 于是得到

$$k = \frac{n\pi}{l}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

从而通过式(1.13)得到能量本征值

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

把 k 值代入式(1.14) (A 已等于零), 得到 $\psi_{II} = B \sin \frac{n\pi}{l} x$ 。通过归一化计算

(具体方法见 2.1 节), 得到归一化常数 $B = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2}$ 。

3. 最后结果

把定态 S-方程写成

$$H\psi_n = E_n\psi_n, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

能量本征值为

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad (1.15)$$

波函数(本征函数)为

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi}{l}x, & 0 < x < l \\ 0, & x \leq 0, x \geq l \end{cases} \quad (1.16)$$

4. 讨论

在这里,我们看到的过程是:先解微分方程(S-方程),再考虑对 ψ 的数学要求,解得一组组的 (E_n, ψ_n) ,最后把 ψ_n 归一化。用到的对 ψ 的数学要求有: ψ 连续(虽然势能不连续,但仍要求 ψ 连续)和 ψ 不处处为零。

量子数 n 取 $1, 2, 3, \dots$ 。 $n=1$ 对应于基态(能量最低的态),基态能量为 $E_1 = \frac{h^2}{8ml^2}$ 。 n 不能取零,因为 $\psi_0 \equiv 0$ ($\psi(x)$ 将在整个 x 轴上处处为零); n 不能取负整数,因为 $\psi_{-n}(x) = -\psi_n(x)$,两者仅差一个负号,无意义。

1.2.2 三维箱中粒子

三维箱中单粒子体系的定态 S-方程 $H\psi = E\psi$ 写作

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (1.17)$$

其中势能函数是这样的:

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, & \text{在区间} \begin{cases} 0 < x < a \\ 0 < y < b \\ 0 < z < c \end{cases} \quad (\text{箱内}) \\ \infty, & \text{在别处} \quad (\text{箱外}) \end{cases}$$

1. 结果

三维箱中单粒子体系的定态 S-方程的解为

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (1.18)$$

$$\psi(x, y, z) = \begin{cases} \left(\frac{8}{abc} \right)^{1/2} \sin \frac{n_x \pi}{a} x \cdot \sin \frac{n_y \pi}{b} y \cdot \sin \frac{n_z \pi}{c} z, & \text{箱内} \\ 0, & \text{箱外} \end{cases} \quad (1.19)$$

能量本征值 E 和波函数(本征函数) ψ 中都含有量子数 n_x, n_y 和 n_z 。其中, $n_x = 1, 2, 3, \dots; n_y = 1, 2, 3, \dots; n_z = 1, 2, 3, \dots$ 。三个量子数彼此独立变化。

考虑 $a=b=c$ 时的情况。此时 $E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ 。当 $(n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 1), E_{111} = \frac{3h^2}{8ma^2}$ (基态), 基态的波函数为 ψ_{111} 。 $E_{211} = E_{121} = E_{112} = \frac{6h^2}{8ma^2}$, 即第二个能级为三重简并能级, 三个线性独立的波函数是 ψ_{211}, ψ_{121} 和 ψ_{112} 。可以看到简并现象与高对称性有关。

2. 关于解法的讨论

设三维单粒子体系的定态 S-方程为

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

分离变量方法告诉我们, 如果 H 可写成三个一维 H 算子的和, 即 $H = H_x + H_y + H_z$, 则有规则:

$$\begin{cases} \psi = f(x) \cdot g(y) \cdot h(z) \\ E = E_x + E_y + E_z \end{cases} \quad (1.20)$$

其中等号后的各个部分来自解 $H_x f(x) = E_x f(x)$, $H_y g(y) = E_y g(y)$ 和 $H_z h(z) = E_z h(z)$ 。这样就把一个三维的问题化为 3 个一维问题: “能量相加, 波函数相乘”。注意“一维 H 算子”的含义, 如 H_x , 它只含有关于 x 的导数和只含有 x 的函数(势能)。

证明: 考虑二维单粒子的定态 S-方程 $H\psi(x, y) = E\psi(x, y)$ 。设 H 能被写成两个一维 H 算子的和, 即 $H = H_x + H_y$, 这样就将 $\psi(x, y)$ 写成两个因子之积 $\psi(x, y) = f(x)g(y)$, 代入定态 S-方程得

$$(H_x + H_y)f(x)g(y) = Ef(x)g(y)$$

应用算子加和的定义(见第 2 章), 有

$$H_x f(x)g(y) + H_y f(x)g(y) = Efg$$

由于 $g(y)$ 对 H_x 来说是常数, $f(x)$ 对 H_y 来说也是常数, 所以有

$$gH_x f + fH_y g = Efg$$

将上式等号两边同时除以 $f(x)g(y)$ 得