

量子力學基本原理

2021/4/22

由於所有以古典力學來解釋微觀粒子的運動的嘗試都無法成功，顯然我們需要一套全新的適用於微觀粒子系統的理論。現代量子力學的發展奠基於 1923-1927 年之間。法國物理學家德布洛伊 (Victor de Broglie) 於 1923-1924 年間由愛因斯坦的相對論及光子理論的類比提出物質波的概念：

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4 \quad (1)$$

光子的靜質量 (m_0) 為零，因此

$$E = pc = p\lambda\nu = h\nu \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3)$$

德布洛伊認為上式也適用於物質的粒子，這是一個革命性的創見，在此之前歷史上從來沒有人把物質看成是一種波動。德布洛伊的物質波理論於 1927 年藉由美國科學家 Davisson 和 Germer，以及英國物理學家 G. P. Thomson 的電子束的繞射實驗獲得證實。因此，物質也和輻射線一樣同時具有粒子及波動的性質，這個觀念對後來量子力學的發展以及我們對自然界的認識有著深遠的影響。

德國物理學家 Max Born 及 Werner Heisenberg 於 1924-1925 年提出量子矩陣力學，差不多同時英國物理學家 Paul A. M. Dirac 及奧地利物理學家 Erwin Schrödinger (薛丁格) 也以不同的方式提出了他們的量子理論。Schrödinger 後來證明這些看起來不同的方式在數學上都是等效的。在各種化學應用上，Schrödinger 的波動函數使用起來比較方便，因此這部分的介紹將以 Schrödinger 的理論為主。

量子力學是一門最基本的理論，無法由其他理論推導出來。因此我們由量子力學的幾個重要的基本假設出發：

假設一：一個量子系統的性質由其波函數(狀態函數) $\Psi(\mathbf{r},t)$ 完全決定，波函數為系統中所有粒子的位置及時間的函數，其本身的物理意義在於 $\Psi(\mathbf{r},t)^* \Psi(\mathbf{r},t) d\tau$ 正比於粒子在時間 t 出現在 $d\tau$ 空間範圍中的機率。

由此衍生出的對波函數的額外要求是：

1. 波函數必須是單值函數
2. 波函數必須連續
3. 波函數必須可被 Normalized。也就是說可將波函數乘上一個常數可使得它滿足：

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (4)$$

此時波函數的平方等於機率密度。這個條件也隱含了波函數的值必須是有限 (finite) 的要求。

假設二：相對於每一個古典力學可測之物理量，量子力學中都有一個相對的線性運算元 (linear operator)。

所謂的 operator 是一種數學運算，通常是作用在一函數上並將其轉變成另一種函數，如微分運算等。所謂的 linear operator 是指如滿足下式的 operator A

$$\hat{A}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \hat{A}f_1 + c_2 \hat{A}f_2 \quad (5)$$

其中 f_1, f_2 為任意函數， c_1, c_2 為任意線性組合係數。常見的量子力學 operators 如

$$\begin{aligned} \hat{x}f &= xf \\ \hat{p}_x f &= -i\hbar \frac{\partial f}{\partial x} \end{aligned} \quad (6)$$

等都為 linear operators。

假設三：對於物理量測量的結果必定為其相對應的運算元之 eigenvalues。

在滿足下式的條件下

$$\hat{A}f = af \quad (7)$$

a 稱為 operator A 的 eigenvalue 而 f 稱為 operator A 的 eigenfunction。這個假設是量子力學觀念的核心，它告訴我們量子系統中可被測量的量，其測量結

果必定為其相對的 operator 之其中一個 eigenvalue。因此，若 eigenvalues 是不連續的，則測量結果將發現此物理量為量子化的。此外，若系統的狀態函數為此 operator 之 eigenfunction 則每次測量的結果將為定值 (對應到此 eigenfunction 之 eigenvalue)，否則其結果將為包含各種 eigenvalues 的分佈。

假設四：測量物理量 A 許多次所得的平均值為

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \quad (8)$$

其中 Ψ 為 normalized 狀態函數。

顯然，若狀態函數剛好為 \hat{A} 之 eigenfunction 則平均值等於其對應之 eigenvalue。

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* a \Psi d\tau = a \int \Psi^* \Psi d\tau = a \quad (9)$$

假設五：狀態函數隨著時間的演進遵守薛丁格時間相關 (time-dependent) 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (10)$$

其中 \hat{H} 為總能量的 operator 或稱為 Hamiltonian，其中包含了系統的動能及位能。對單一粒子一維空間的系統而言

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x, t) \quad (11)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x, T) \quad (12)$$

第一項代表粒子的動能，第二項代表位能。(11) 式看起來非常抽象而複雜，不過幸好在一般化學應用中我們並不需要直接使用到它。在大部分情況下，我們可以將它轉換成一個較容易處理的問題。以單一粒子在一維空間為例，我們先假設的狀態函數可寫成位置函數與一個時間函數的乘積

$$\Psi(x, t) = \psi(x) f(t) \quad (13)$$

帶入 (11) 式並左右同除上 Ψ 後可得

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\psi(x)} \hat{H}\psi(x) \quad (14)$$

若位能 V 中不包含時間項則 (14) 式中左邊僅為時間的函數而右邊僅為位置的函數，因此左右兩邊必須等於一個與位置時間都無關的常數，我們推測其為系統的總能量 E 。因此

$$f(t) = ce^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (15)$$

$$\Psi(x, T) = \psi(x) e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (16)$$

而從 (14) 式我們知道 $\psi(x)$ 可由下式求解獲得

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (17)$$

方程式 (17) 通常稱為與時間無關之薛丁格方程式。這也就是說在位能與時間無關且能量固定的系統中，狀態函數可寫成式 (16)，我們稱此為 **stationary state wavefunction**，因為系統的能量及其他性質不會隨著時間改變。而我們唯一需要做的是由 (17) 中解出 $\psi(x)$ 。量子化學中除了光譜原理外，大部分的內容都是在討論 **stationary state** 的現象。至於多維空間及多粒子系統的情況也非常類似，可由上述各式直接推演而得。量子力學主要是建立在上述幾個假設上，還有一些其他重要的假設會在接下來的課程中陸續介紹。

不確定原理 (uncertainty principle)

Heisenberg 在 1927 年提出了不確定原理，其中說明了我們無法同時非常精確的測量粒子的動量與位置

$$\Delta p \Delta x > \hbar \quad (18)$$

這並不是受限於測量的技術或方法，而是來自於量子力學的基本理論，這種不確定關係存在於各種不相容的 **operators** 之間，這將會在往後的課程中做進一步

的探討。不確定原理真正重要的意義在於明白的指出，一個量子力學系統中可以被知道的資訊是有限的，而且大部分測量的結果需要以機率的概念來解釋。許多知名的科學家如愛因斯坦及薛丁格對這種解釋感到難以接受，甚至有一派學說認為量子力學並不是一個最基礎的理論，有一些隱藏的變數(hidden variables)尚未被納入理論中，因而造成量子力學的非決定性(nondeterministic)，但目前所有的實驗結果似乎都顯示量子力學的對物理現象的解釋是正確的，hidden variables 應該並不存在。

其實，不確定性原理並不只存在於動量與位置的關係上，如果 A, B 是二個物理量，我們定義 A, B 的 commutator 為:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (19)$$

則我們可以證明

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \Psi d\tau \right| \quad (20)$$

其中， Ψ 是 normalized wavefunction。因此，只要 $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ ，不確定性原理的關係就會存在，以 x 和 p_x 為例

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (21)$$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (22)$$

Hermitian Operator

量子力學中的 operator 除了要是線性之外還必須是 Hermitian。所謂的 Hermitian operator 是指滿足下式的要求的 operator

$$\int f^* \hat{A} g d\tau = \int g (\hat{A} f)^* d\tau \quad (23)$$

f, g 為任意 well-behaved 函數。這其實也是物理量平均值為實數的必要條件。除此之外，Hermitian operator 還有兩個重要的性質，第一，Hermitian operator 的 eigenvalue 為實數，這顯然是量子力學中的 operator 所必須要有的性質。在

(23)中若 $f=g$ 且 f 為 \hat{A} 之 eigenfunction，eigenvalue 為 a ，則

$$a \int f^* f d\tau = a^* \int f f^* d\tau \quad (24)$$

$$a = a^*$$

因此，eigenvalue a 必須為實數。在 (23) 中我們若假設 f, g 都為 \hat{A} 之 eigenfunctions，eigenvalues 分別為 a, b ，則

$$\begin{aligned} b \int f^* g \, d\tau &= a \int g f^* \, d\tau \\ (b - a) \int g f^* \, d\tau &= 0 \\ \text{if } a \neq b, \int f^* g \, d\tau &= 0 \end{aligned} \quad (25)$$

因此，對應到不同 eigenvalues 之 Hermitian operator 的 eigenfunctions 互為 orthogonal。另外一個比較抽象的性質是：一個 Hermitian operator 的所有 eigenfunctions 構成一個 complete set，也就是說任何一個 well-behaved 函數 F 都可表示成這些 eigenfunctions f_i 的線性組合：

$$F = \sum_i c_i f_i \quad (26)$$

而係數 c_i 可由下式求得

$$c_i = \int f_i^* F \, d\tau \quad (27)$$

這個性質在高等量子力學理論中扮演著非常重要的角色。

例題一：請找出 momentum operator p_x 和位置 operator 的 eigenfunctions，它們的 eigenvalues 有什麼限制嗎？

例題二：假設 $H\psi_n = E_n\psi_n$, ($E_1 \neq E_2$) 請證明 $\Psi = c_1 \psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \psi_2 e^{-iE_2 t/\hbar}$ 也是 Eq. (11) 的解，如何 normalize 此波函數？測量此系統能量的期望值為何？

例題三：假設 $\hat{A}\phi_n = a_n\phi_n$ 為一 nondegenerate 系統，請將波函數用 A 之 eigenfunctions 展開，並以展開係數以及 A 之 eigenvalues 來表示測量 A 性質的期望值。

例題四：請由 Eq. (6) 和 Eq. (20) 證明 Eq. (21) 和 Eq. (22)。

Variational Principle

大部分量子化學系統的薛丁格方程式非常複雜，我們通常需要使用一些近似法來求解。一種非常重要的方法稱為 Variational Method，它所根據的理論是對任意 well-behaved 函數 ϕ

$$W = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0 \quad (28)$$

E_0 為基態能量。也就是說我們可以任意變換我們所猜測的波函數，由 (28) 式所得之能量 W 永遠比真正的基態能量為高。通常的做法是將一些可調的參數置於我們所猜測的波函數 ϕ 中，然後藉著有系統的變化這些參數使得 (28) 式所得之值最小，此時之 W 為系統基態能量之估計值，而 ϕ 則為此系統之近似波函數。式 (28) 看來很神奇，但其實很容易證明。由 (26) 式我們理論上可將 ϕ 以真正的靜態波函數展開

$$\begin{aligned} H\psi_i &= E_i\psi_i \\ \phi &= \sum_i c_i\psi_i \end{aligned} \quad (29)$$

將 (29) 帶入 (28) 並應用 (25) 我們發現當基態函數是唯一時 (nondegenerate)

$$\begin{aligned} W &= \frac{\int \sum_i c_i^* \psi_i^* \hat{H} \sum_j c_j \psi_j d\tau}{\int \sum_i c_i^* \psi_i^* \sum_j c_j \psi_j d\tau} \\ &= \frac{\int \sum_i c_i^* \psi_i^* \sum_j c_j E_j \psi_j d\tau}{\int \sum_i c_i^* \psi_i^* \sum_j c_j \psi_j d\tau} \quad (30) \\ &= \frac{\sum_i c_i^* c_i E_i}{\sum_i c_i^* c_i} \geq \frac{\sum_i c_i^* c_i E_0}{\sum_i c_i^* c_i} = E_0 \end{aligned}$$

當 $\phi = \psi_0$ 時等號成立。因此， W 永遠大於等於系統之最低能量。

Perturbation Theory

另一個常用的近似法稱為 perturbation theory。其精神在於若有一個相似但較簡單的系統的解是已知的

$$\begin{aligned}\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} &= E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \\ \hat{H} &= \hat{H} + \hat{H}'\end{aligned}\quad (31)$$

此系統與真實系統的差別為 \hat{H}' ，則我們可藉由此已知的解以及這兩個系統的差異去逼近較複雜的系統之解

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_n &= E_n\psi_n \\ E_n &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \\ \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots\end{aligned}\quad (32)$$

其中能量及波函數的各次修正項理論上均可藉由 zeroth-order 之解及 \hat{H}' 求得。

比如說

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (33)$$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (34)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (35)$$

高次校正量的運算更為複雜，在此省略。在實際應用上，一次及二次修正量的使用最為常見。

胡維平

國立中正大學

化學暨生物化學系

© Copyright 2021