

簡單量子系統

2017/3/17

自由粒子 (free particle)

所謂自由粒子是指不受任何位能影響，不受空間拘束的粒子。以一維空間為例，其薛丁格方程式為：

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) &= E\psi(x) \\ \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) &= \frac{-2mE}{\hbar^2} \psi(x) = -k^2 \psi(x) \end{aligned} \quad (1)$$

解微分方程式得

$$\begin{aligned} \psi(x) &= c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx} \\ E &= \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \end{aligned} \quad (2)$$

c_1 及 c_2 為任意常數，此處能量並無任何限制。從古典力學角度來看， $k^2 \hbar^2$ 為系統動量的平方。若 $c_2 = 0$

$$\hat{p}\psi(x) = -i\hbar \frac{d}{dx} c_1 e^{ikx} = k\hbar c_1 e^{ikx} \quad (3)$$

波函數為動量 operator 之 eigenfunction，eigenvalue 為 $k\hbar$ ，代表粒子往 $+x$ 方向運動，帶有 $k\hbar$ 的動量。由於動量值完全確定，依據不確定原理，粒子位置的不確定性為無窮大。這也可由機率密度得知

$$\psi(x)^* \psi(x) = |c_1|^2 \quad (4)$$

也就是說在 x 軸上所有地方出現的機率都是一樣的。在此系統中波函數無法被 normalize 因為系統不受任何空間及位能的限制。這是量子力學中的一個特例。由 (3) 式我們知道 ce^{ikx} 是動量 operator 的 eigenfunction，此函數可寫成三角函數的型態

$$e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx \quad (5)$$

且波長為

$$k\lambda = 2\pi$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi}{p/\hbar} = \frac{h}{p} \quad (6)$$

與 de Broglie 之理論相同。也就是說在量子系統中，當波函數為動量之 eigenfunction 時，動量與波長的關係滿足德布洛伊公式。若 $c_1 = 0$ 我們可以得到類似的結果，此時波函數代表粒子往 $-x$ 方向運動，帶有 $-k\hbar$ 的動量。

盒中粒子 (particle in a box)

量子化學理論中一個最簡單的實用系統為被限制在一個固定空間內運動的自由粒子。在一維空間的例子中我們假設粒子在長度為 L 的盒中運動，盒內位能為零，盒外位能為無窮大。在盒中粒子之薛丁格方程式與 (1) 式相同，為方便起見我們將 (2) 式改寫成

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx \quad (7)$$

由於粒子只會在盒內出現，盒外之波函數值應為零，但波函數必須連續，因此

$$\psi(0) = A = 0$$

$$\psi(L) = B \sin kL = 0 \quad (8)$$

$$kL = n\pi$$

但由 (2)

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad (9)$$

而其 normalized wavefunction 為

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x \quad (10)$$

因此，系統之能量為量子化，且與粒子質量及盒子長度平方成反比。由於在(1)式中 $k = 0$ 時無法得到合理的波函數 [$\psi(x) = 0$ at all x] 因此系統的能量永不為零，這其實也是為

滿足不確定原理的必然結果，因為此時粒子位置被限制在一定的範圍中， $\Delta x \neq \infty$ ，因此動量及動能不能為零，否則 $\Delta p = 0$ ， $\Delta x \Delta p = 0$ ，違反了不確定原理。

值得注意的是此波函數在盒中有 $n - 1$ 個節點，節點愈多能量愈高，這是所有量子系統中一個共同的性質。在此我們也看到能量量子化的起源是我們將粒子以位能井局限在空間中而為得到滿足適當之邊界條件所造成的，這也是所有量子系統中共同的性質。此外兩個相對於不同能量的波函數互為 orthogonal，即滿足如下式之性質：

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0, n_i \neq n_j \quad (11)$$

若我們考慮類似的三維空間的系統假設其邊長分別為 a, b, c ，則薛丁格方程式為：

$$\hat{H}\psi(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi(x, y, z) \quad (12)$$

由於粒子的運動在這三個方向是獨立的，我們可假設此系統的波函數可以寫成三個單一變數的函數的乘積

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (13)$$

將(12)帶入(11)並左右同除 ψ ，我們得到：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{X''}{X} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{Y''}{Y} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{Z''}{Z} = E \quad (14)$$

上式要能夠成立的條件是等號左邊三項都必須分別等於一個常數或能量分量，因此

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{X''}{X} = E_x, -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{Y''}{Y} = E_y, -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{Z''}{Z} = E_z \quad (15)$$

由前面一維空間的例子我們得知

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi}{a} x \quad (16)$$

y, z 方向的結果可依此類推，所以

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$$

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (17)$$

也就是說此系統包含三個獨立的一維空間系統，系統的波函數為各獨立系統波函數的乘積，而總能量則為各系統之和。此原理可廣泛適用於當系統之 Hamiltonian 可寫成數個獨立座標系統之和，例如獨立粒子群 (independent 或 noninteracting particles) 的情況。由 (16) 式系統的最低能量為

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right) \quad (18)$$

若系統中三個邊長相等 $a = b = c$ 則

$$E = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (19)$$

系統最低能量仍為 $(n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 1)$ ，但次低能量有三種情況： $(2, 1, 1)$, $(1, 2, 1)$ ，以及 $(1, 1, 2)$ 。這三種情況之波函數不同但能量相同，我們稱此現象為 (3-fold) degenerate。在量子系統中由於空間上的對稱性常常造成這種 degenerate 的現象。Particle in a box 常被拿來當作模擬在共軛化學系統中或奈米粒子中價電子能階躍遷的基礎模型。

例題一：請說明為何 (8)-(10) 式中 n 不能為零？

例題二：請畫出一維盒中粒子 $n = 1-3$ 的波函數及機率密度分佈。

例題三：請計算一維盒中粒子基態之 $\langle x \rangle$, $\langle p \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, $\langle p^2 \rangle$ 。

例題四：測量某一性質 A 的不準度可定義為 $\sigma_A = (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2)^{\frac{1}{2}}$ ，由上一題的結

果請證明不確定性原理 $\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$ 。

盒中粒子是一個理想上的模型，在真實系統中，位能不會突然變成無窮大，如果我們考慮在盒子的邊界外位能為一常數 V ，則系統的波函數在邊界處不需要為零，我們假設 $V > E$ ，也就是說當 $x > L$ 以及 $x < 0$ 時，系統的總能量低於位能 V ，則 (1) 式可改寫成

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

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \frac{2m(V - E)}{\hbar^2} \psi(x) = \kappa^2 \psi(x) \quad (20)$$

$$\kappa^2 \hbar^2 = 2m(V - E) > 0$$

所以在盒子以外的區域波函數可以寫成

$$\psi(x) = A e^{\kappa x} + B e^{-\kappa x} \quad (21)$$

由於波函數不能為無窮大，在 (21) 式中 $x > L$ 的區域 $e^{\kappa x}$ 項必須為零，在 $x < 0$ 的區域 $e^{-\kappa x}$ 項必須為零。因此，當總能量低於位能時，波函數不需要為零，但在這些區域內波函數的值呈 exponential decay，而且不會振盪。由於波函數平方代表機率振幅，量子力學的行為與古典力學顯著不同，因為在古典力學中 $V > E$ 是不容許的。如果盒子二側的位能障礙不是很寬，則粒子甚至有機會從盒中脫離出來，這就是所謂的量子力學穿隧效應 (Tunneling Effects)。穿隧效應在很多化學以及核子反應中扮演了非常重要的角色。由於波函數以 $e^{-\kappa x}$ 的方式 decay，因此穿隧的機率與粒子的能量，質量，以及能障的寬度都非常敏感。

一維空間之簡諧振盪 (1-D harmonic oscillator)

在古典力學中簡諧振盪是模擬許多物理現象的一種非常有用的模型，比如說對於彈簧系統運動的探討。在一維空間的系統中，我們通常假設系統的位能函數為一拋物線

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (22)$$

系統的振盪頻率可由牛頓運動定律推導出為

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (23)$$

而系統的總能量為

$$E = \frac{1}{2}kA^2 \quad (24)$$

其中 A 為最大振幅。經驗告訴我們最大振幅可為任意值，因此古典力學中簡諧振盪的能量是連續的。在量子系統中我們假設一個粒子被困於一個拋物線狀的位能井中，此系統的 stationary-state wavefunction 為下列薛丁格方程式之解

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi(x) = E\psi(x) \quad (25)$$

這是一個 second-order homogeneous 微分方程式，可利用數列法求解，而針對不同的 E 值有不同的解。但我們發現只有某一些 E 值所對應的解才能滿足波函數之值必須為有限 (finite) 的要求。這些 E 值為

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (26)$$

其中 v 為系統的量子數 ($v = 0, 1, 2, \dots$)。因此，量子系統中之簡諧運動的能量是量子化的，且最低能量(或振動零點能)為 $1/2 h\nu$ ，能階的間隔為 $h\nu$ 。由於此間隔通常為數千卡，在常溫下分子的振動態幾乎都是在基態。

解 (22) 式所得的波函數的一般型態為

$$\begin{aligned} \psi_v(x) &= N_v H_v(x) e^{-\alpha x^2/2} \\ N_v &= \left(\frac{1}{2^v v!}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \\ \alpha &= \left(\frac{km}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (27)$$

N_v 為 normalization constant， $H_v(x)$ 是一個最高次為 v 的奇或偶次多項式，或稱為 Hermite polynomial。為簡化符號，我們設 $y = \alpha^{1/2}x$ ，則 (27) 式可寫成

$$\psi_v(y) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2} \quad (28)$$

而 $H_v(y)$ 可由下式得出

$$\begin{aligned}
H_0 &= 1 \\
H_1 &= 2y \\
H_2 &= 4y^2 - 2 \\
H_{v+1} &= 2y H_v - 2v H_{v-1}
\end{aligned}
\tag{29}$$

高次之 Hermite polynomial 可由 (29) 式中推導出。由 (27)–(29)

$$\begin{aligned}
\psi_0 &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-y^2/2} \\
\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} 2y e^{-y^2/2} \\
\psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (4y^2 - 2) e^{-y^2/2} \\
\psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{48}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (8y^3 - 12y) e^{-y^2/2}
\end{aligned}
\tag{30}$$

基態的波函數為一個 Gaussian 函數，沒有節點，在伸長量為零時有最大值，激發態波函數的最大或最小值會出現在較大伸長或壓縮量的地方，節點數等於 v 。值得注意的是在古典力學之轉折點 (turning points)

$$y_{\text{tp}} = (2v + 1)^{1/2} \tag{31}$$

也就是位能等於總能量的位置，波函數並不為零，也就是說系統有可能存在於位能大於總能量的區域 (Classical Forbidden Region)。

Harmonic oscillation 也常被用來模擬化學分子的振動。將質量 m 改為相對質量

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{32}$$

以上公式都可直接適用於描述雙原子分子的振動 (m_1, m_2 分別為雙原子分子中二個原子的質量)。

式 (22)，(26) 對低能量的振動是還不錯的假設，但在考慮高能階的振動時，化學鍵的斷裂必須納入考慮，也就是隨著鍵長增加，能量會到達一個定值 (鍵能)，不會一直增加上去。一種合理且常用的位能曲線型態為所謂的 Morse potential:

$$V(x) = D_e \left(1 - e^{-ax}\right)^2$$

$$a = \left(\frac{k}{2D_e}\right)^{1/2} \quad (33)$$

其中 D_e 為鍵能， k 為彈力常數（在平衡點位能對鍵長的二次微分）。若在 (25) 式中使用此位能函數，經過繁瑣的求解過程，我們可以得到以下的能量 eigenvalues:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu - \frac{\left[\left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu\right]^2}{4D_e} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu x_e \quad (34)$$

$$x_e = \frac{h\nu}{4D_e} = \frac{ha^2}{8\pi^2\nu\mu}$$

x_e 通常稱為 anharmonic constant。由 (34) 可以看出，零點能為

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu - \frac{1}{4}h\nu x_e \quad (35)$$

且能階差會隨著量子數增大而變小:

$$E_{v+1} - E_v = h\nu - 2h\nu x_e(v+1) \quad (36)$$

實用上較常見的做法是由實驗光譜中直接得到 ν 與 x_e 。

比如說 H_2 分子，

$$\tilde{\nu} = 4403.2 \text{ cm}^{-1}, \tilde{\nu} x_e = 121.3 \text{ cm}^{-1} \quad (37)$$

例題一：請證明 (30) 式中的波函數 ($v = 0$) 為薛丁格方程式 (25) 的解，其 eigenvalues 為何？

例題二：請證明 (31) 式

例題三：請計算量子簡諧運動中粒子出現在 Classical Forbidden Region 的機率。請將此機率對 v 做圖 ($v = 0-10$)。

例題四： H_2 分子之振動頻率約為 4400 cm^{-1} ，請計算其彈力常數及振動零點能，並請估計 D_2 分子之振動頻率。

例題五：若假設雙原子分子在平衡點位能對鍵長的二次微分為 k ，請證明 (33) 式中之 a 值公式。

例題六：由 Eqs. (34)-(37) 請求出氫分子的最低五個振動能階以及能階差，並與 harmonic oscillator 做比較。

二維空間的旋轉

一粒子在二維空間中的動能 operator 以極座標可寫成

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (38)$$

當粒子被限制在一圓環上運動時， r 為定值；若系統並無位能，則薛丁格方程式為

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi = E\psi \quad (39)$$

$I = mr^2$ 為轉動慣量。此方程式之解為

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \phi} \\ m_l &= \pm \sqrt{\frac{2IE}{\hbar^2}} \end{aligned} \quad (40)$$

由於波函數必須為單一值，因此

$$\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi) \quad (41)$$

由此， m_l 必須為整數，而能量為量子化：

$$E = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I} \quad (42)$$

其中 $m_l \hbar$ 為系統之角動量。這也可以從 z-component 角動量之 operator 得出

$$\hat{L}_z \psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \psi = m_l \hbar \psi \quad (43)$$

除了 $m_l = 0$ 之外，其他所有能階都是 doubly degenerate。由於我們在 stationary state 中可以完全指定角動量之值，根據測不確定原理，我們將完全不知道粒子的位置。這也可由波函數的機率分佈看出

$$\psi^* \psi = \frac{1}{2\pi} = \text{constant} \quad (44)$$

三維空間的旋轉

一粒子在三維空間中的動能 operator 以球座標可寫成

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda}^2 \right) \quad (45)$$

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

當粒子被限制在一球殼上運動時， r 為定值；若系統並無位能，則薛丁格方程式可簡化為

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \hat{\Lambda}^2 \psi = E \psi \quad (46)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \hat{\Lambda}^2$$

其中 \hat{L}^2 為三度空間角動量的 operator。此旋轉系統之薛丁格方程式比較複雜，我們在此只對波函數做定性的描述。此系統的解我們稱為 spherical harmonics，是由一個 θ 的函數及一 ϕ 的函數之乘積所組成：

$$\psi(\theta, \phi) = Y_{l, m_l}(\theta, \phi) = \Theta_{l, m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi) \quad (47)$$

l, m_l 為兩個量子數，其物理意義為

$$\begin{aligned}
\hat{L}^2 Y_{l,m_l}(\theta, \phi) &= l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \\
\hat{L}_z Y_{l,m_l}(\theta, \phi) &= m_l \hbar Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \\
m_l &= -l, -l+1, \dots, l-1, l \\
E &= \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}
\end{aligned}
\tag{48}$$

其中 L 代表角動量，角動量量子數 l 可為零或正整數。因此，系統之靜態波函數也同時為角動量平方及 z 方向角動量 operator 的 eigenfunction，因此 l 又稱為角動量量子數。

此系統中不但能量及角動量為量子化的，而且角動量在 z 軸上的投影 ($m_l \hbar$) 也是量子化，這相當於侷限了角動量的方向，有人稱此為 space quantization。式 (47) 中的 Θ 函數是 $\sin \theta$ 及 $\cos \theta$ 的 l 次多項式，亦稱為 associated Legendre functions，而 Φ 函數則與上述二維旋轉的波函數 (40) 相同。由於系統能量只與 l 值有關，但每一個 l 值對應到 $2l+1$ 個 m_l 值，因此系統帶有 $(2l+1)$ fold degeneracy。本系統可應用到雙粒子之旋轉運動。若兩個粒子在旋轉的過程中之間的距離 r 不改變，我們稱其為剛體轉動 (rigid rotor)，而此處粒子在 3-D 球殼上的運動為描述剛體轉動很好的模型。實驗上若能由微波光譜中測得雙原子分子不同能階間的能量差，則可推得 I 值乃至於鍵長 r 。常用到的一些 normalized Θ 函數如下

$$\begin{aligned}
\Theta_{0,0} &= \frac{\sqrt{2}}{2} \\
\Theta_{1,0} &= \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta \\
\Theta_{1,\pm 1} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \\
\Theta_{2,0} &= \frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
\Theta_{2,\pm 1} &= \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta \\
\Theta_{2,\pm 2} &= \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta
\end{aligned}
\tag{49}$$

例題一： 請估計雙原子分子的轉動光譜會出現再那一個波段？請證明雙原子分子的轉動光譜 ($\Delta l = \pm 1$) (以頻率做圖) 成等間格的的譜線。

例題二： 雙原子分子 $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ 的最低二個旋轉能階之能量差為 3.246×10^{-23} J. 請計算 CS 分子的鍵長 (in Å, $^{32}\text{S} = 31.972$ amu).

例題三：請證明 $Y_{0,0}$ ， $Y_{1,0}$ ，以及 $Y_{1,\pm 1}$ 為 Eq. (46) 之解，其 eigenvalues 為何？

Spherical harmonics 函數的用途很廣，任何球型對稱的系統的波函數都會包含這種函數，包括我們在下一章將要介紹的類氫原子。我們將會證明類氫原子波函數在各種角度上的分布完全由 Y_{l,m_l} 決定。

胡維平

國立中正大學

化學暨生物化學系

© Copyright 2015