

从经典力学出发理解微观粒子的波粒二象性和量子化

杨翠翠^{1,2}, 商波², 陈效华², 田维全^{2,*}

¹重庆理工大学理学院, 重庆 400054

²重庆大学化学化工学院, 重庆 401331

摘要: 有质量微观粒子的“波粒二象性”和“量子化”等是初学量子化学过程中必须理解但又难以理解的基本概念。本文以电子的能量方程和动量算符出发讨论微观粒子的波粒二象性、运动空间的限域化和能量的量子化, 推理得出限域导致量子化的结论。

关键词: 微观粒子; 能量方程; 波粒二象性; 动量算符; 势场作用; 运动量子化

中图分类号: G64; O6

Understanding the Wave-Particle Duality and Quantization of Confined Particles Starting from Classic Mechanics

Cuicui Yang^{1,2}, Bo Shang², Xiaohua Chen², Weiquan Tian^{2,*}

¹ College of Science, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China.

² College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, China.

Abstract: “Wave-particle duality” and “quantization” of microscopic particles with mass are fundamental concepts but challenging for beginners learning quantum chemistry. The wave-particle duality, space-confinement of motion and quantization of energy of microscopic particles are discussed based on the energy equation and momentum operator in the present work. A conclusion that confinement leads to quantization of microscopic particles is reached.

Key Words: Microscopic particles; Energy equation; Wave-particle duality; Momentum operator; Potential field interaction; Quantization of motion

经典力学认为宏观物体的运动是连续的, 空间运动轨迹是确定和连续的, 而微观粒子(基于原子和分子的物质科学最关心的微观粒子之一是电子)的运动空间和能量分立化在量子力学理论框架下是自然而然的事情。然而, 对于仅具有经典物理(具体指经典力学和电磁学)和大学化学(主要包括有机化学、无机元素化学和化学键基础知识)基础的初学者来说, 在学习量子力学、结构化学或量子化学相关课程时, 有些问题是难以理解但又必须思考的。例如, 原子的不同主层(由主量子数决定)和亚层(由次量子数决定)电子的运动为什么具有不同的空间分布? 其轨道能量为什么是不连续的? 电子的运动空间(或通俗所说的运动轨迹)的数学表达形式为什么通常采用三角函数的组合? 进一步的问题是什么因素决定了电子的空间分布? 电子的空间分布决定了系统(包括原子、分子及体材料)的物理、化学特性, 因此理解决定电子空间分布的基本原理和规律有助于进一步学习和研究物质的结构、

收稿: 2024-07-22; 录用: 2024-10-10; 网络发表: 2024-12-20

*通讯作者, Email: tianwq@cqu.edu.cn

基金资助: 重庆理工大学科研启动基金(2023ZDR022); 国家自然科学基金(21673025); 超分子结构与材料国家重点实验室开放项目(SKLSSM2023022); 重庆大学化学工程与技术学科水平提升计划; 重庆大学研究生重点课程资助(20210628)

性质、用途及其关联。本文注重对原理和概念逻辑性的理解(对一些原理和定理的严密推导请参考相关文献), 试图从经典力学的角度以及统计力学和量子力学的基本概念出发, 讨论理解微观粒子运动的空间和能量分布的分立化。在开始讨论前必须先解释为什么可以从宏观经典力学去类推(但不能简单照搬)微观量子力学的基本规律, 反之亦然, 从分析力学的角度去理解经典力学到量子力学的过渡则会更自然。

1 微观粒子的波粒二象性

在质量守恒和电荷守恒的前提下从经典力学过渡到量子力学, 可以用玻尔提出的“对应原理”来描述^[1], 即在微观和宏观尺度范围内的现象在各自范围内遵循各自的规律, 从微观尺度延伸到宏观尺度, 微观规律的结果应与宏观结果一致。随粒子的质量和尺寸增大到宏观尺度范围, 用微观规律和用宏观规律处理的结果应该一致, 进一步的理解就是宏观尺度的物理性质有其微观起源。基于对应原理, 我们从宏观物体的运动规律出发理解微观粒子的运动规律。

宏观物体的总能量(E_T)等于动能(E_K)加上势能(E_V)

$$E_T = E_K + E_V \quad (1)$$

其中动能 $E_K = mv^2/2 = p^2/(2m)$, p 是体系的动量, $p = mv = mdr/dt$ 。以能量形式的运动方程可以写为

$$E_T = \frac{p^2}{2m} + E_V \quad (2)$$

势能 E_V 的具体形式根据具体问题而定。如果 $E_V = 0$, 则体系不受外力的作用, 其运动状态不发生改变。

基于对应原理和能量守恒与转换原理且不考虑相对论效应的前提下, 微观粒子以能量形式表达的运动方程也可以写为式(1)和(2)。根据海森堡不确定原理^[2], 微观粒子体系由于其运动的统计特性, 其位置和动量不可能被同时准确确定, 因此只能使用统计平均值来表征粒子的性质(宏观物体的位置 r 和动量 p 能同时有确定值是因为宏观物体的运动速度和动量变化的数量级远远大于普朗克常数, 由海森堡不确定原理导致的不确定性可以忽略不计)。微观粒子的动量不能写成 $p = mv = mdr/dt$, 但可以写成物理可测量所处状态的平均值形式 $\langle p \rangle = m\langle v \rangle = md\langle r \rangle/dt$ 。利用薛定谔方程^[3]、波函数归一化条件和微观粒子物理力学量平均值的计算方式^[4], 可以推导出动量在某个方向上(例如 x 方向)的平均值

$$\langle p_x \rangle = m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* (-i\hbar \frac{d}{dx}) \Psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{p}_x \Psi dx \quad (3)$$

这样就得到微观粒子的动量算符(算符是指作用在一个函数上得出另一个函数的运算符号或操作) $\hat{p}_x = -i\hbar d/dx$, 这样的推导需要利用薛定谔方程。如果不希望用到薛定谔方程, 可以通过系统平移性质与平移距离的关联进行推导理解动量算符的物理意义, 具体推导如下^[5]:

系统如果在 x 方向平移到 $x - a$ (假设 a 为无穷小位移), 通过Taylor级数展开可得

$$\begin{aligned} \Psi(x - a) &= \Psi(x) + (-a) \frac{d}{dx} \Psi(x) + \frac{(-a)^2}{2!} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + \dots \\ &= [1 + (-a) \frac{d}{dx} + \frac{1}{2!} (-a) \frac{d}{dx}^2 + \dots] \Psi(x) \\ &= e^{-a \frac{d}{dx}} \Psi(x) = e^{-\frac{i}{\hbar} a (-i\hbar \frac{d}{dx})} \Psi(x) = e^{-\frac{i}{\hbar} a \hat{p}_x} \Psi(x) \end{aligned} \quad (4)$$

即 $\Psi(x - a) = \exp[(-i/\hbar)a\hat{p}_x]\Psi(x)$, 体系在 $(x - a)$ 处的状态可以通过一个算符作用到 x 处的状态而得到, 这个算符就是动量算符 $\exp[(-i/\hbar)a\hat{p}_x]$ 。如果精确到一级近似, 则有

$$\Psi(x - a) = \Psi(x) - \frac{i}{\hbar} a \hat{p}_x \Psi(x) \quad (5)$$

即

$$-i\hbar \frac{\Psi(x-a) - \Psi(x)}{a} = -i\hbar \frac{d\Psi(x)}{dx} = \hat{p}_x \Psi(x), \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

在经典力学中动量反映了粒子系统随空间位置变化的趋势或能力, 从式(5)也能看到这种趋势。上述关于动量算符的推演在文献^[5]中有详细叙述。

有了动量算符 $\hat{p} = -i\hbar\partial/\partial r$, 可以得到动能算符 $\hat{E}_K = \hat{p}^2/(2m) = -\hbar^2\nabla^2/(2m)$ (∇^2 是Laplacian算符 $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$)。根据对应原理, 比照经典能量方程写出微观粒子算符形式的能量方程, 即薛定谔方程 $\hat{H}\Psi = E\Psi = (E_K + E_V)\Psi$ (可以通俗地理解为体系处于状态 Ψ 时的能量为 E , 即动能 E_K 和势能 E_V 之和), 其具体能量算符(类似哈密顿力学中的哈密顿算符, 因此也称为哈密顿算符)为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V} \quad (6)$$

\hat{V} 为势能算符。有了哈密顿算符, 就可以理解微观粒子在各种情形的运动规律, 动能算符是普适性算符, 随具体环境变化的是微观粒子的势能算符 \hat{V} 。假定微观粒子就是电子, 在不发生质能转换并忽略万有引力相互作用及相对论效应的前提下, 势能由电磁相互作用主导, 即电子在特定电磁场(具体电磁场可以是原子、分子或体材料产生的, 也可以是外加电磁场)中运动。微观粒子的薛定谔方程可写为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}\right)\Psi = E\Psi \quad (7)$$

在公式(7)中, 由于动能算符的普适性, 体系的状态(函数) Ψ 及相应的能量 E 则由势能算符确定。基于这个微观粒子的运动基本方程, 可以从概念上理解密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的Hohenberg-Kohn第一定理^[6](存在性定理: 体系的势场 V 确定体系的电子分布, 这里涉及维里定理, 体系的电子分布即为体系的状态, 体系的状态用电子密度表示)。因此只要知道 V 的具体表达式, 就可以求解电子的薛定谔方程。求解薛定谔方程的途径较多, 主要包括基于波函数(wave function)的从头算(*ab initio*)和基于电子密度的密度泛函理论(计算物理与计算材料领域习惯称基于密度泛函理论的方法为第一性原理方法)。为了讨论电子运动的空间特性和能量特性, 本文拟采取基于波函数的薛定谔方程进行分析讨论。

在公式(7)中, 如果势能算符为零($\hat{V} = 0$), 自由电子不受外场的作用, 假设电子在一维空间运动(三维空间运动可以据此类推), 其薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi = E\Psi \quad (8)$$

即

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - E\right)\Psi = 0 \quad (9)$$

公式(9)是典型的具有常数 E 的二阶常微分方程, 有标准解^[7,8], 其通解为

$$\Psi = c_1 e^{\frac{ix}{\hbar}\sqrt{2mE}} + c_2 e^{-\frac{ix}{\hbar}\sqrt{2mE}} \quad (10)$$

自由粒子的波函数显示了微观粒子运动的波属性(运动函数的波动形式是否表示微观粒子运动的波动属性仍然有不同的理解^[7]), 动量算符 \hat{p} 从经典的时间演变属性 $m\mathbf{dr}/dt$ 到微观粒子的空间演变属性 $-i\hbar\partial/\partial x$ 自然而然导致了微观粒子运动的波动属性, 势场 V 的加入(即电子在具体势场中运动)不改变粒子的波动属性。至此, 动量算符从宏观到微观的表示形式的转换体现了微观粒子运动的波粒二象性(动量和动能直接体现了微观粒子的粒子性)。

由于含时间的薛定谔方程(从经典波方程推导得出^[3])

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}\right)\Psi \quad (11)$$

及动量算符表达式 $(-i\hbar\partial/\partial x)$ ^[3]已经完成了系统状态从随时间演变 $i\hbar\partial\Psi/\partial t$ 到随空间演变 $(-\hbar^2\nabla^2/(2m) + V)\Psi$ 的转换, 这个转换过程隐含了动量算符从经典的时间属性 $\partial/\partial t$ 到微观粒子的空间属性

$\partial/\partial x$ 的演变及微观粒子运动的统计属性^[2],也表达了波动性(运动的波的周期属性)和粒子性(运动的动量的空间力学属性)的关联,即动量算符的空间分布特性的表示形式关联了微观粒子运动的粒子性与波动性(动量本身代表粒子性,有动量算符的运动方程的解具有波的性质)。这和统计力学中在给时间内系统的运动行为和力学量的时间统计平均(时间积分)等价于系统在这个时间范围内运动行为在运动空间统计平均(空间积分)的思想(遍历性)有相似之处,即时间表现形式与空间表现形式的描述等价。简而言之,微观粒子的薛定谔方程本身就已经将微观粒子的运动波动化了,微观粒子运动的粒子化来源于动能算符与动量算符的关联(即动量属性和能量属性),即波粒二象性在薛定谔方程中已经完全体现出来。图1中的(1)和(2)明显展示了自由电子和箱中粒子运动的波动性。

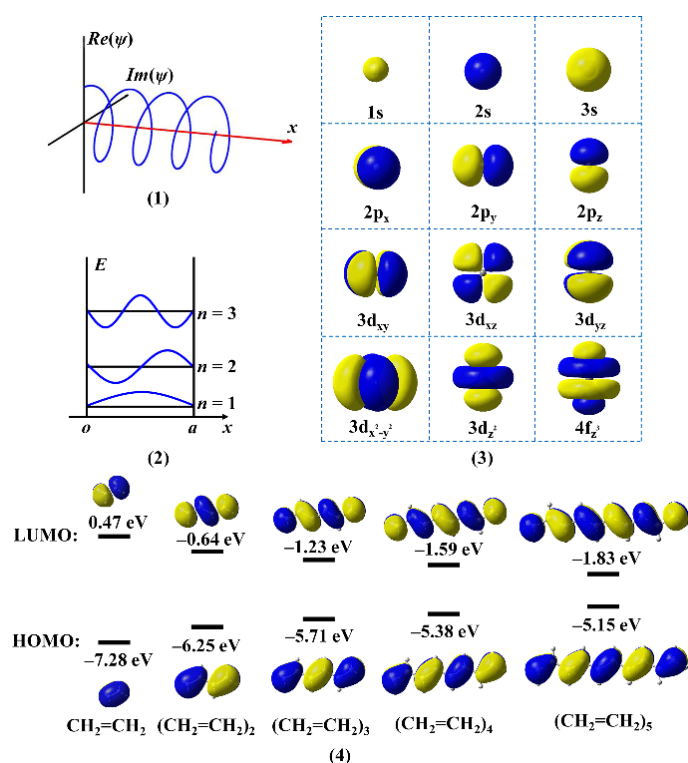


图1 (1) 自由电子的波函数示意图,波动性的展示;(2) 一维势箱粒子的波函数示意图,运动空间分立化和轨道能量量子化;(3) B3LYP/cc-PV6Z水平下预测的碳原子具有代表性的原子轨道示意图,运动空间分立化和原子轨道能量量子化;(4) B3LYP/6-31G(d,p)水平下预测的乙烯链随共轭长度($n = 1-5$)变化的前线分子轨道示意图

2 微观粒子运动的量子化

上述内容从动量算符和薛定谔方程出发讨论了微观粒子波粒二象性的由来,但微观粒子运动(包括运动空间和能量分布)的分立化(即量子化)还没讨论。从公式(10)的解可以得到体系的能量 E ,现在讨论 E 的性质和取值, E 是不是可以取分立值,什么条件可以取分立值, E 取分立值时波函数应该有什么特征。

由于 $\Psi\Psi^*dr$ 表示在 dr 空间范围内找到粒子的几率(在整个运动空间找到粒子的总几率应该是确定的),因此自由微观粒子的波函数在空间的分布($r \rightarrow \pm\infty$)应该是有限的(但波函数的归一化存在困难^[7,8]),波函数的空间分布有限性要求 $\sqrt{2mE}$ 为实数,即体系的能量 E 必须为非负数。除此外,对能量 E 取值没有额外的限制,能量 E 可以取任意非负实数,即体系的能量分布可以是连续的。由此可见,微观粒子的能量不是自然而然分立(量子化)的,即微观粒子运动的量子化需要条件。

如果对自由运动的微观粒子施加一个势场 V (微观粒子与势场的相互作用),此时微观粒子的运

动遵循公式(7)。由于势场 V 一般是位置的函数, 此时的薛定谔方程可写为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V - E\right)\Psi = 0 \quad (12)$$

公式(12)不再是一个二阶常微分方程, 很难得到其解析解, 方程的解(微观粒子的运动行为)随势场 V 的具体形式而变化, 但其解仍然具有波动函数属性。为了示范性地展示势场 V 对微观粒子运动行为和能量分布的影响, 我们通过几个特殊势场 V (一维无限深势阱和单中心势场)中微观粒子的薛定谔方程的求解去理解微观粒子运动的空间限域性和相应能量分布的分立化(量子化)情形。

一维无限深势阱是一种简单但物理图像清晰的势能模型, 在一维空间加上势场而得, 即在一定的空间范围内微观粒子感受到的势场 V 为零(例如 $0 < x < L$), 在此区域外($0 \geq x$ 或 $x \geq L$) V 为无穷大(∞), 即

$$V(x) = 0 \quad (0 < x < L), \quad V(x) = \infty \quad (0 \geq x \text{ 或 } x \geq L) \quad (13)$$

如果仅考虑在 $0 < x < L$ 区间内, 微观粒子的薛定谔方程仍然是公式(8), 其解为式(10), 即为一维空间中自由粒子的运动。为了讨论方便, 可将式(8)粒子的波函数改写为^[9]

$$\Psi = A\sin\left(\frac{x}{\hbar}\sqrt{2mE}\right) + B\cos\left(\frac{x}{\hbar}\sqrt{2mE}\right) \quad (14)$$

当考虑到边界条件 $V(x) = \infty$ ($0 \geq x$ 或 $x \geq L$), 粒子在 $x \leq 0$ 或 $x \geq L$ 时的能量(动能加势能)为无穷大。而粒子的能量不可能无穷大, 即粒子不可能出现在 $x \leq 0$ 或 $x \geq L$ 的区域, 因此当 $x \leq 0$ 或 $x \geq L$ 时粒子的波函数为零, 波函数的连续性要求粒子在 $x = 0$ 或 $x = L$ 处的波函数也为零。

$\Psi = 0$ ($x = 0$)要求式(14)中 $B = 0$, 得

$$\Psi = A\sin\left(\frac{x}{\hbar}\sqrt{2mE}\right) \quad (15)$$

当 $x = L$ 时, $\Psi = 0$, 则得 $L/(\hbar\sqrt{2mE}) = n\pi$, 即

$$E = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2mL^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (16)$$

把 $E = n^2\hbar^2\pi^2/(2mL^2)$ 代入粒子波函数得

$$\Psi = A\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (17)$$

从式(16)得知微观粒子在一维箱中的能量为包含正整数 n 的分立值, 不再像自由粒子的能量是连续变化的值。式(17)表明微观粒子的运动空间也是随正整数 n 而分立化。图1中的(2)是电子在一维势阱中的波函数, 由于有势阱的限制, 电子的运动(波函数分布)满足一定的边界条件, 电子的能量出现了分立性的分布, 同时其运动的波动性特征也非常明显。微观粒子在一维无限深势阱的运动很自然地可以推广到三维无限深势阱, 即有势阱作用的微观粒子的运动具有分立(量子化)性的特征。

原子中电子围绕原子核运动, 相对于电子, 原子核就构成了电子的单中心势场, 因此中心势场模型代表了电子在原子核外运动。为了简单起见, 假定原子核外只有一个电子, 这类模型包括了氢原子和类氢离子。氢原子和类氢离子定态薛定谔方程的求解在大部分量子化学或结构化学教科书中有详细介绍^[9], 吉林大学封继康教授曾对不用特殊函数求解氢原子和类氢离子单电子波函数进行了详细讨论^[10]。

假设原子核不动, 电子围绕原子核运动, 原子核对于电子的势场 $V = -Ze^2/r$, r 为电子到原子核的距离, Z 为原子的正电荷量, e 为电子电量。氢原子和类氢离子中电子定态薛定谔方程可写为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} - E\right)\Psi = 0 \quad (18)$$

采用球坐标、经过变量分立, 求解得到径向和角度部分的解, 最终可以得到电子在特定原子轨道(电子定态薛定谔方程的解)中的能量为

$$E_n = -R\frac{Z^2}{n^2} \quad (19)$$

其中 R 是里德堡(Rydberg)能量(13.6 eV), n 是主量子数(在解径向薛定谔方程引入的正整数, 原子轨道的主层量子数)。中心势场的引入导致电子(可推广到一般微观粒子, 微观粒子的势场也可以不同)的能量取值分立化, 即量子化, 其相应的运动空间(原子轨道)也出现相应的空间分布的分立化(限域化)。电子在中心势场(即原子)中运动空间的分立性更加明显(图1中的(3))。

比较一维无限深势阱中微观粒子和氢原子及类氢离子的电子运动轨道的能量表达式(式(16)和式(19))发现一维无限深势阱模型中微观粒子的能量为正, 而氢原子和类氢离子中电子的能量为负。这是因为一维无限深势阱模型中微观粒子没有受到势场的吸引, 粒子只有动能, 能量没有降低。在氢原子和类氢离子中, 电子受到原子核的吸引使其能量降低。

一维直链共轭多烯就是一个典型的 π 电子一维无限深势阱(石墨烯纳米片可以看作是二维无限深势阱), 垂直于共轭多烯分子骨架的共轭 π 轨道构成了碳的 $2p_z$ 电子的一维运动空间, 分子链的两端边缘形成了势能无穷大的界限使碳的 $2p_z$ 电子只能在共轭 π 轨道中运动(此时忽略碳原子核对 $2p_z$ 电子在分子链方向运动的影响)(图1中的(4))。通过式(16)可知, 随共轭分子链的增长($2p_z$ 电子的增多), 相同量子数 n 的分子轨道的能量随链长增长而变小, 用一维无限深势阱模型可以定性判断一维直链共轭多烯 π 分子轨道能量随链长和电子数目变化的大致规律。由于没考虑到原子核对电子的吸引, 共轭多烯 π 分子轨道能量为正值, 不符合实际情况, 因此原子核对电子的吸引必须考虑。处理这种情形的较简单模型是休克尔(Hückel)分子轨道方法^[11-13]。

通过微观粒子在中心势场和一维无限深势阱的薛定谔方程分析表明微观粒子由于势场作用引起波函数满足特定的边界条件导致微观粒子运动(空间和能量)分立(量子化), 即波动性的运动受到限制引起微观粒子运动空间和能量分布的分立化, 简而言之, 势场作用导致微观粒子运动的量子化。

电子在分子中受多个原子核的吸引和其余电子的排斥, 其运动空间和能量分布的分立性也很明显, 但更加复杂(图1中的(4))。对于多原子分子, 电子可以看作是在多个原子核形成的势场中运动, 其具体空间运动形式(分子轨道)和能量表达形式随具体的分子构象变化, 但其运动仍然保持量子化特性。分子中电子的运动可以通过引入近似求解薛定谔方程, 具体求解方法可以分为以波函数为变量的从头算理论及方法和以电子密度为变量的密度泛函理论及方法。

3 结语

本论文从动量算符和薛定谔方程出发基于海森堡不确定原理讨论了有质量微观粒子的波粒二象性、运动空间的分立化(限域化)和能量的量子化。通过分析推理出微观粒子的波粒二象性是其固有属性(在薛定谔方程中引入动量算符和动能算符), 但其运动的量子化是由于具有波粒二象性的微观粒子受到势场作用导致的, 即微观粒子运动的量子化需要条件。正是由于其量子化特征随势场作用而变化, 导致了不同元素和不同物质具有不同的物理及化学性质, 即势场作用(还包括控制微观粒子运动的基本特性和规律, 比如量子力学基本公设、宇称和对称性等)是以微观粒子(质子、中子、电子及其构成的原子)为基本组成单元的世界纷繁多样性的起源, 也是依照物质基本作用原理并通过不同元素种类及数量制备新物质的理论依据。根据需要, 通过调控势场作用(元素种类、数量、空间结构)来制备功能材料满足社会需要并促进社会发展是物质科学的中心任务。

参 考 文 献

- [1] Bohr, N. *Philos. Mag.* **1913**, 26, 857.
- [2] Heisenberg, W. *Z. Phys.* **1927**, 42, 172.
- [3] Schrödinger, E. *Phys. Rev.* **1926**, 28, 1049.
- [4] 顾樵. 量子力学. 北京: 科学出版社, 2014: 6.
- [5] 朱栋培. 量子力学基础. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2012: 8.

- [6] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, 864B.
- [7] 罗光. 重庆师范大学学报, **2014**, *31*, 77.
- [8] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, 6th ed.; Pearson Inc., Upper Saddle River, NJ, USA, 2008, pp. 30–31.
- [9] 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学(上册). 北京: 科学出版社, 2007.
- [10] 封继康. 单电子原子结构(研讨一种不用特殊函数的解). 长春: 吉林大学出版社, 1992: 3.
- [11] Hückel, E. *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204.
- [12] Hückel, E. *Z. Phys.* **1931**, *72*, 310.
- [13] Hückel, E. *Z. Phys.* **1932**, *76*, 628.