



量子化學 核心觀念牆

Particle in a Box × 算符 × 三大模型對照 | 大學部量子力學

核心觀念

波函數 ψ

$$\psi(x, t)$$

描述量子態的複數函數，本身不可直接觀測。

關鍵 含全部可知資訊

邊界 井壁處必為零

機率密度

$$P(x) = |\psi|^2$$

波函數取絕對值平方，才是粒子出現的機率密度。

歸一化 $\int |\psi|^2 dx = 1$

算符與本徵值

$$\hat{A}\psi = a\psi$$

可觀測量對應厄米算符，量測值為其本徵值。

動量 $\hat{p} = -i\hbar\partial_x$

能量量子化

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

邊界條件只允許特定駐波，能量因而離散。

量子數 $n = 1, 2, 3 \dots$

零點能

$$E_1 > 0$$

最低能量不為零，由測不準原理保證。

諧振子 $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$

三大量子模型

	一維位能井	量子諧振子	氫原子
能量	$\frac{n^2 h^2}{8mL^2}$	$(v + \frac{1}{2}) \hbar\omega$	$-\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$
零點能	$\frac{h^2}{8mL^2}$	$\frac{1}{2}\hbar\omega$	無
能階間距	漸疏	等距	漸密
束縛來源	剛性井壁	簡諧位能	庫侖位能

模型對照

口訣

解題口訣

- ▶ 箱小能高、n 平方跳、最低非零。
- ▶ 能量看 n^2 、機率看 $|\psi|^2$ 。
- ▶ 邊界條件逼出量子化。

常見陷阱

✗ 令 $n=0$ 當基態

為什麼錯 會得 $\psi \equiv 0$ ，代表沒有粒子，非物理。

正確想法 $n \geq 1$ ，基態是 $n=1$ 。

✗ $E_2 = 2E_1$

為什麼錯 能量正比 n^2 ，不是正比 n 。

正確想法 $E_2 = 4E_1$ ，能階隨 n^2 拉開。

✗ ψ 就是機率

為什麼錯 ψ 可為負值或複數，不能當機率。

正確想法 機率密度是 $|\psi|^2$ ，非負。

例題

整合 電子關在寬 $L = 1.0 \text{ nm}$ 的位能

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad \text{能階公式}$$

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} = 0.376 \text{ eV} \quad \text{代入 } n=1$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 3E_1 = 1.13 \text{ eV} \quad \begin{array}{l} 1 \rightarrow \\ 2 \text{ 躍} \\ \text{遷} \end{array}$$