

第三章 量子力学导论

- § 3.1 波粒二象性 德布罗意物质波
- § 3.2 波函数及其统计诠释
- § 3.3 不确定关系
- § 3.4 力学量的算符表示及其本征值方程
- § 3.5 薛定谔方程
- § 3.6 一维问题的薛定谔方程解
- § 3.7 氢原子的薛定谔方程解

第三章 量子力学初步

一、考核知识点

- 物质的二象性
- 测不准原理
- 波函数及其物理意义
- Schrodinger方程
- 量子力学对氢原子的描述

二、考核要求

1. 识记

- 物质的二象性
- Schrodinger方程
- 定态

2. 领会

- 测不准原理
- 波函数及其物理意义

3. 简明应用

- Schrodinger方程求解量子力学问题几个特例

4. 综合应用

- 量子力学对氢原子的描述

§ 3.1 波粒二象性 德布罗意物质波

- 1. 德布罗意假设
- 2. 德布罗意关系式
- 3. 德布罗意关系式的应用
- 4. 德布罗意关系式的实验验证

1. 德布罗意假设

光电效应和康普顿散射告诉人们光既有波的叠加—导致干涉、衍射的波动性，又具有质量、动量、能量和角动量—粒子的内禀属性的粒子性。

光具有波粒二象性，并由爱因斯坦关系式描述为

$$E = h \nu$$

$$P = h / \lambda,$$

1. 德布罗意假设

光的波粒二象性是否具有更深刻的普遍意义？法国人德布罗意反向思考了这一问题。

他指出：“在整个世纪以来，人们在辐射理论上，比起关注波动的研究方法来，是过于忽视了粒子的研究方法；在实物理论上，是否发生了相反的错误呢？是否我们关于粒子的图象想的太多，而过分忽略了波的图象呢？”

他将光的波粒二象性大胆地赋予了电子这样的实物粒子上，即承认实物粒子也具有波粒二象性。

2. 德布罗意关系式

德布罗意指出任何物体都伴随以波，不可能将物体的运动和波的传播分拆开来。这种波称德布罗意物质波。

德布罗意还给出了动量的为 P 的粒子所伴随波的波长 λ 与 P 的关系式，

这就是著名的德布罗意关系式。

$$\lambda = \frac{h}{P}$$

3. 德布罗意关系式的应用

(1) 若将德布罗意关系式应用与氢原子上，原子定态假设便和驻波联系起来，十分自然地给出角动量量子化条件。电子要想作稳定运动，电子回转一周的周长应为其波长整数倍，即

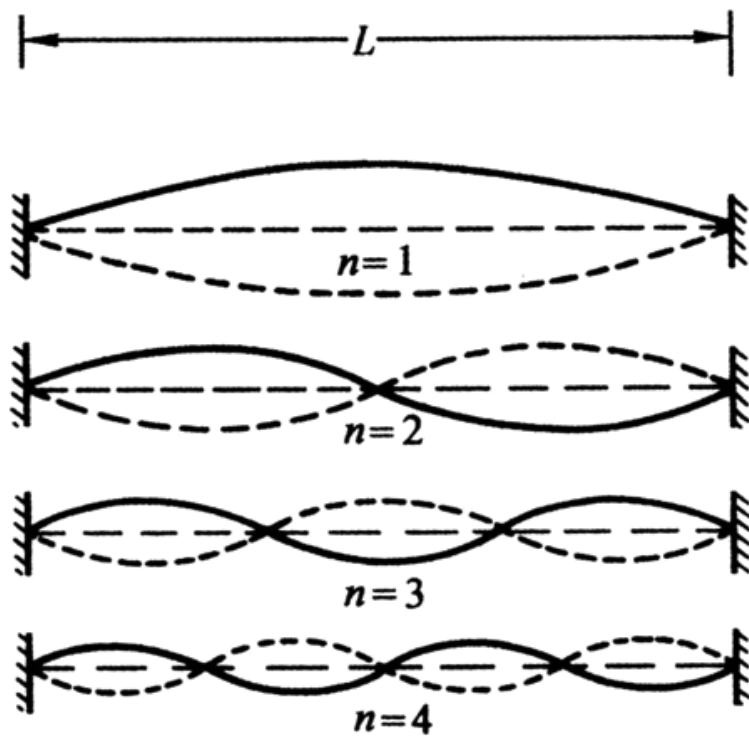
$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{p} = n \frac{h}{mv}, \quad n = 1, 2, \dots$$

于是有

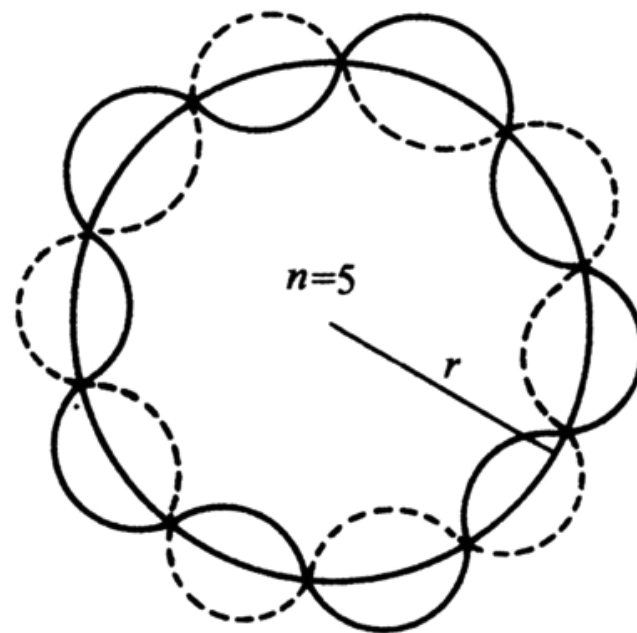
$$mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

这正是玻尔曾用过的角动量量子化条件。

3. 德布罗意关系式的应用



(a)



(b)

与定态联系的驻波

(2) 如果把

$$p = \frac{nh}{2\pi r} = \frac{n\hbar}{r}$$

代入氢原子总能量表达式中

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{n^2\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

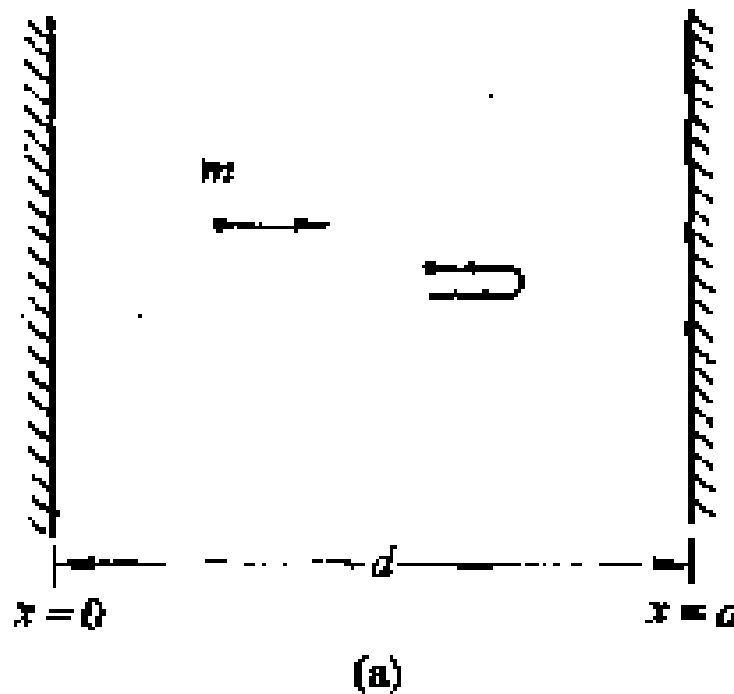
由 $dE/dr = 0$ 给出

$$r_n = \frac{\hbar^2}{m} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} n^2 = an^2 = 0.053 \times n^2 \text{ nm}$$

这正是玻尔的量子化的轨道半径。

(3) 考虑在刚性匣子中的运动粒子（如图）
粒子在匣中的动能为 $1/2mv^2$ ，运动周期
为 $2d/v$ ，按照物质波的观点，物质波来回
反射形成驻波，驻波波长满足

$$d = n\lambda / 2 = nh / 2p$$

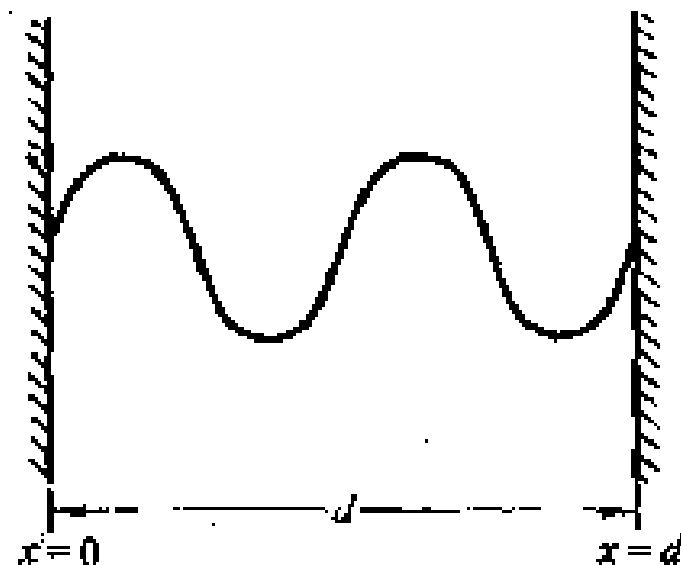


于是粒子的动量

$$p = nh / 2d$$

动能

$$E_k = p^2 / 2m = n^2 h^2 / 8md^2$$



(b)

一维刚性盒子
中的驻波

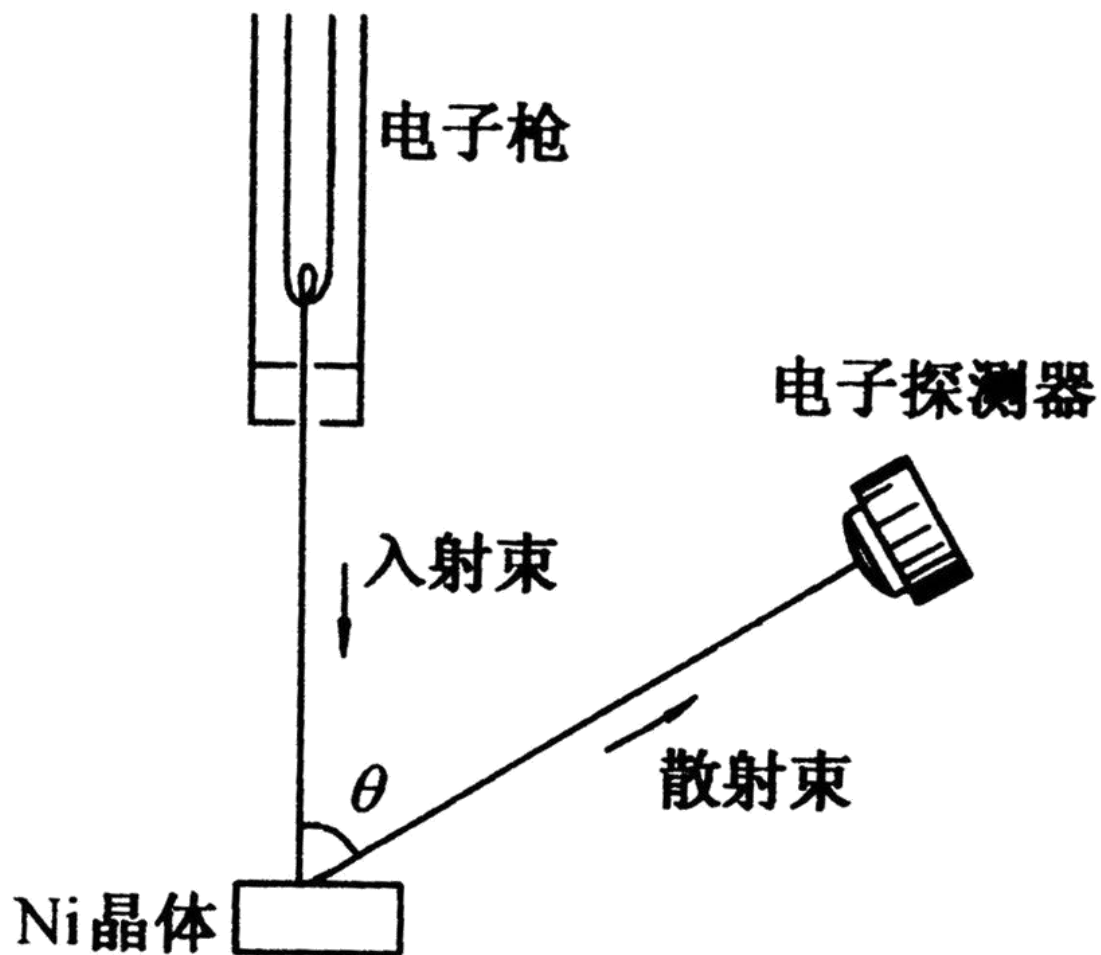
可见匣中的粒子的动量和能量都是量子化的，
定域的波必然导致量子化行为。

(4) 德布罗意关系式的实验验证

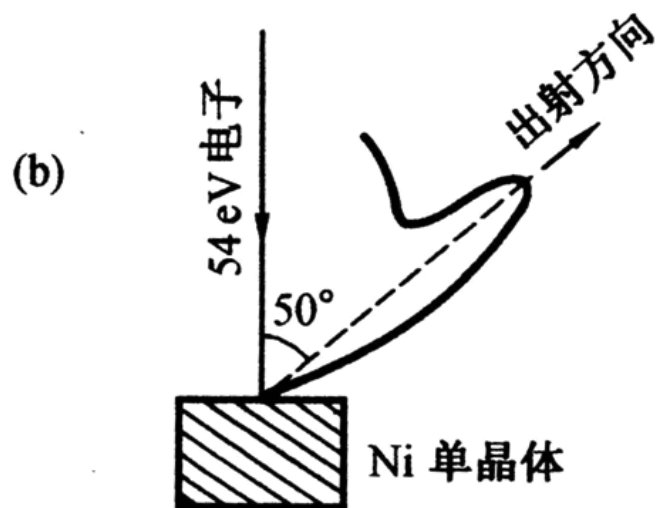
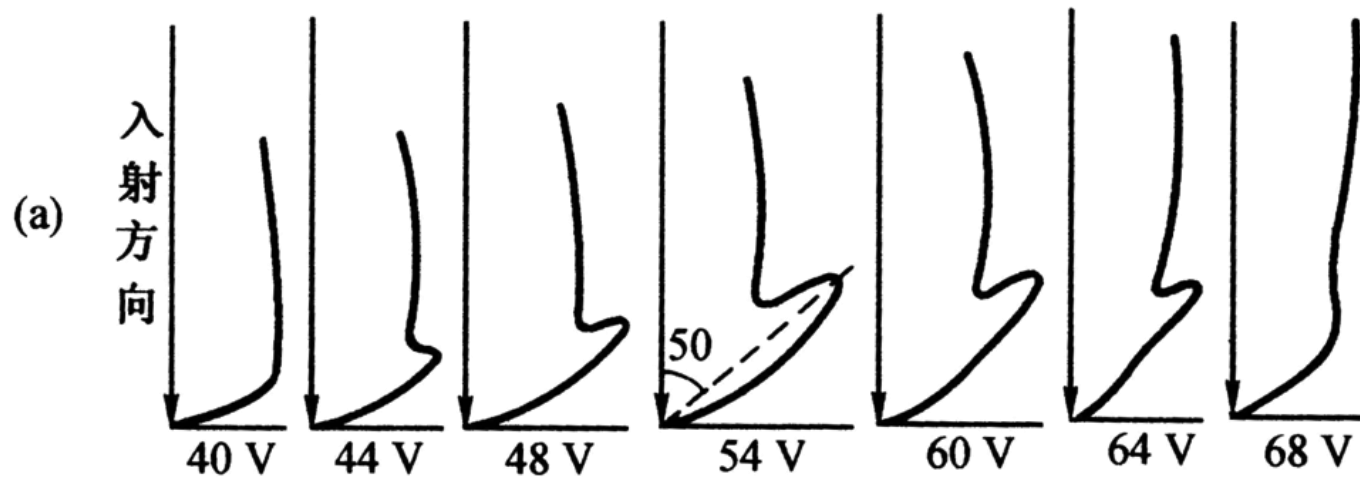
—戴维孙—革末实验

德布罗意曾指出由于**实物粒子的波粒二象性**，当加速后的电子穿过晶体时，将会发生**电子波的衍射现象**。

1925年戴维孙—革末在一次偶然的故事中将镍单晶化，电子穿过**镍单晶**时，观察到电子的衍射图象。



电子在晶体中衍射实验示意图



戴维孙—革末实验结果

当他们得知物质波的概念后，又精细地进行实验，将 54eV 的电子束（对应 $\lambda = 0.167\text{nm}$ ）直射在镍单晶上，按照布喇格衍射公式，

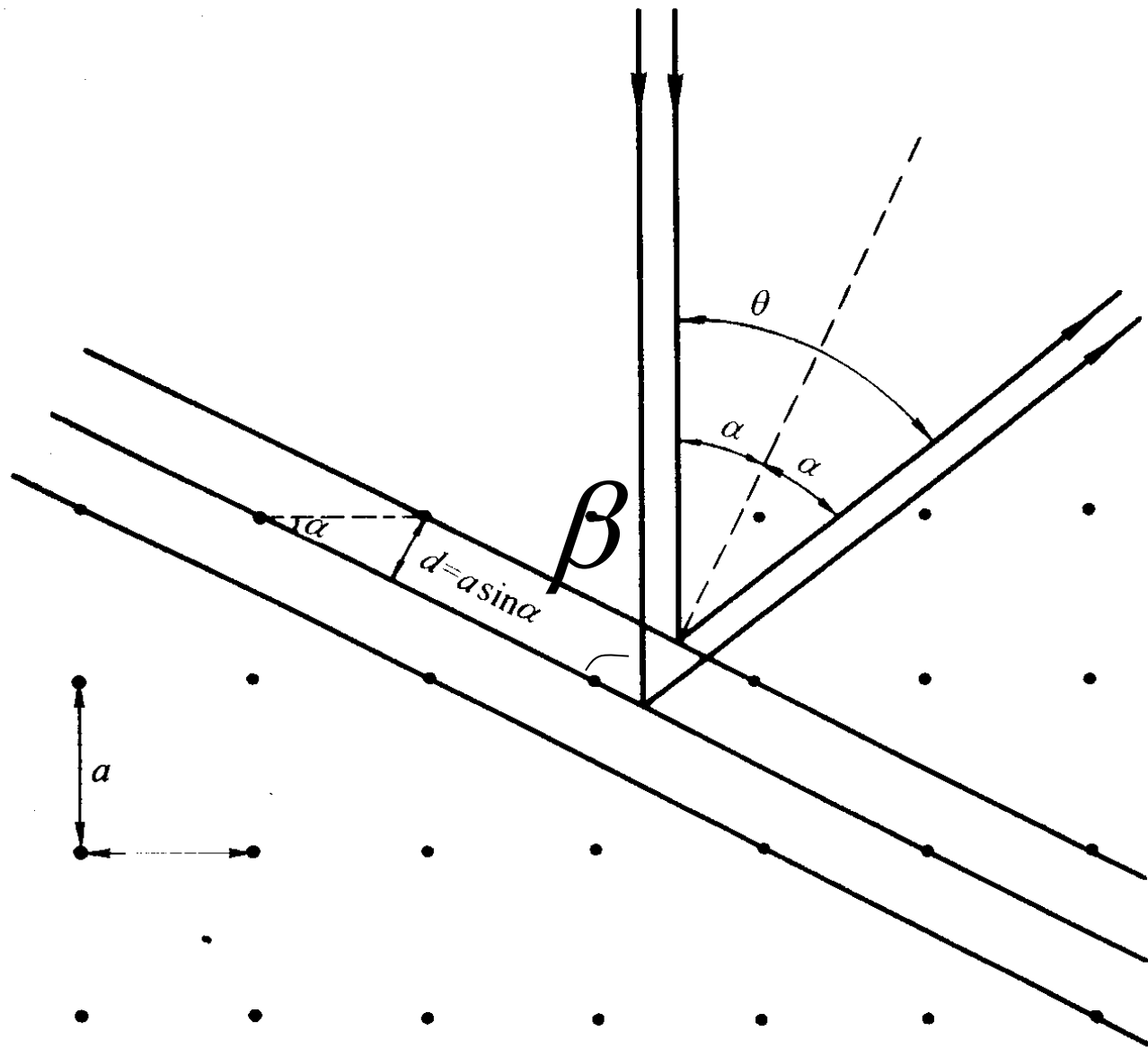
$$a \sin \theta = n \lambda$$

$$d = a \sin \theta,$$

$$2d \sin \beta = 2d \sin(90^\circ - \alpha) = n \lambda$$

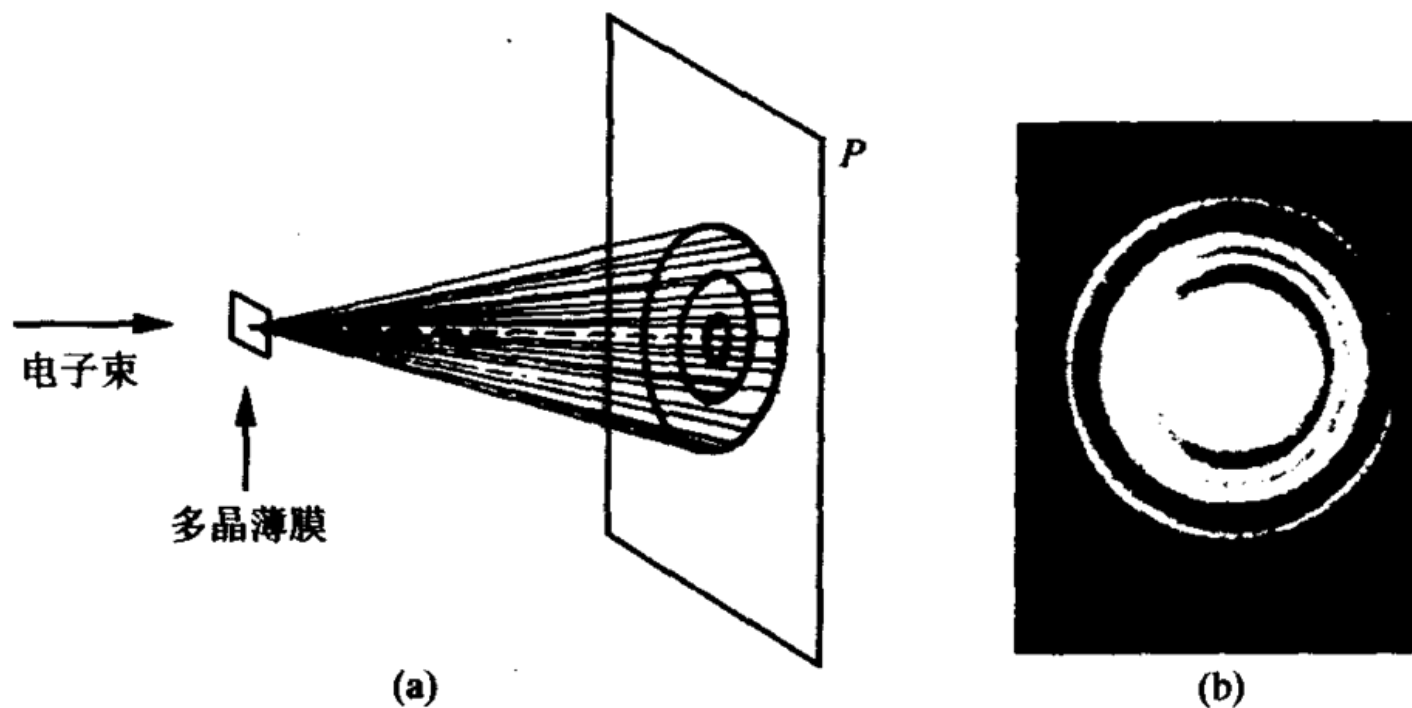
$$\theta = \sin(\lambda/a) = 50.9,$$

($\theta = 2\alpha$), 取 $a = 0.215 \text{ nm}$ (镍晶格常数), 算得它比实验测值 ($\theta = 50^\circ$) 差不到1度。(这个差值还是由于电子进入晶格内波长变小的缘故, 动量和能量在晶格中都会增大, 使衍射角 θ 小于 50.9° 。)

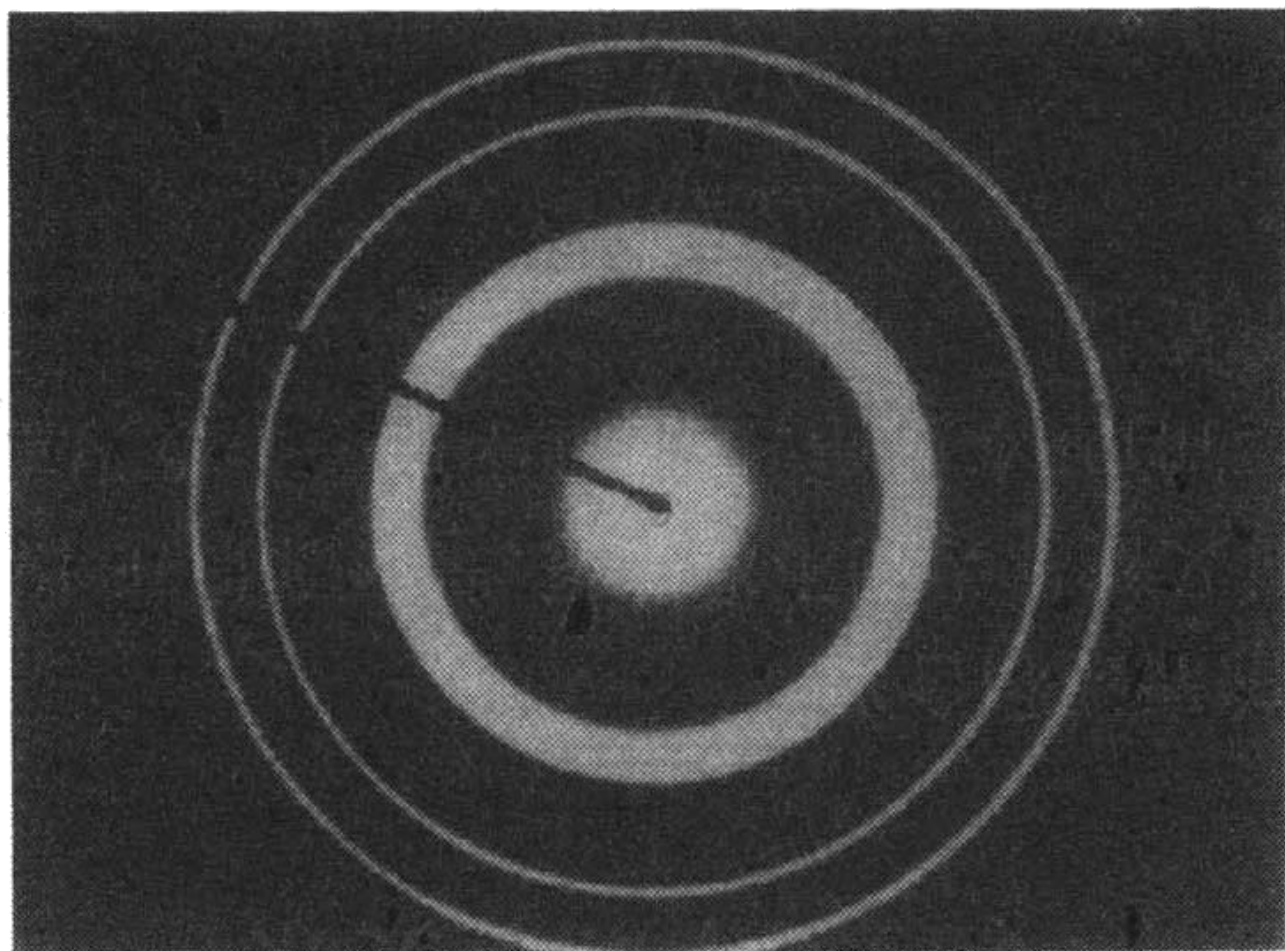


强“散射”是从间隔为 d 的布喇格平面族上的“反射引起的

同年汤姆逊给出电子穿过多晶薄膜的衍射图 (a)

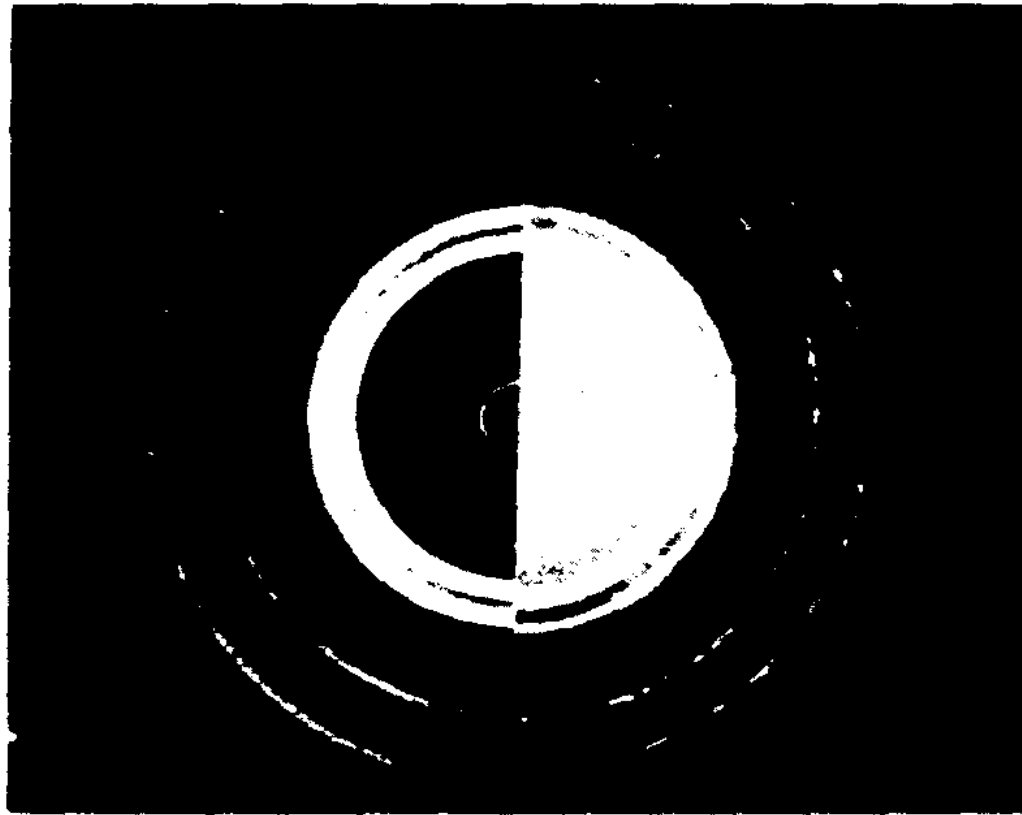


汤姆孙电子衍射实验
(a) 实验简图；(b) 衍射图样



(b) 电子在金 - 钌多晶上的衍射图象

下图是波长与 X 射线相同的电子衍射图与 X 光衍射图的比较



X 射线

电子

电子和 X 射线衍射图样对比图

§ 3.2 波函数及其统计诠释

- 1. 波函数的统计诠释
- 2. 波函数—几率幅的性质
- 3. 波函数统计意义的实验说明

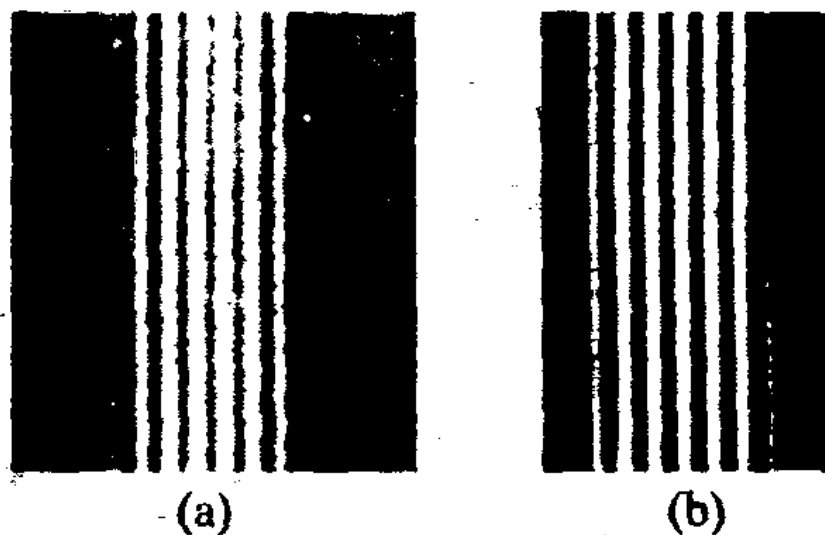
1. 波函数的统计诠释

德布罗意引入物质波，物质波需用波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 描述。物质波的波函数代表什么物理意义。1926 年玻恩提出波函数的几率解释。

波振幅的模方与该处发现粒子的几率成正比。

因此德布罗意波函数是几率幅。这个假设得到散射实验的支持，取得了人们认可，玻恩因此获得 1954 年诺贝尔物理奖。

1961年约恩还给出了电子的**单缝和多缝衍射图**



约恩孙电子衍射图样

(a) 双缝；(b) 四缝

随后人们从实验还发现**质子、中子、原子、分子都具有波动性**。德布罗意假设被大量事实证实，为此获1929年诺贝尔物理奖。

2. 波函数——几率幅的性质

首先指出，在量子力学中，引入波函数是用来描述量子系统状态的，所以波函数就是态函数。玻恩又赋予波函数以统计诠释，按照玻恩的观点：

波函数 $\Psi(x)$ 是概率波振幅，简称概率幅；

波函数的模方 $|\Psi(x)|^2 = \Psi^* \Psi$ 是几率密度
(*代表复共轭)；

2. 波函数——几率幅的性质

粒子出现在 $x_1 \sim x_2$ 间隔内的概率是

$$\int_{x_2}^{x_1} |\psi|^2 dx。$$

由于 $|\Psi|^2$ 代表粒子出现的几率密度，这意味着微观粒子的位置（坐标 x ）是随机的，只能由波函数给出坐标 x 的平均值

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx$$

相应的涨落(偏差)

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)(x - \bar{x})^2 \psi(x) dx$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)x^2\psi(x)dx - \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)x\psi(x)dx \right)^2$$

玻恩对波函数的统计诠释，还赋予波函数有如下一些基本性质：

(1)波函数是单值,连续,有限的;

(2)波函数满足归一化条件，即 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$

即全空间找到粒子的几率为1。

对于不归一的波函数如 $\psi'(x)$ ，总可以乘以一个常数 c 成 $c\psi'$ ，使 $c\psi'$ 归一， $c^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi'|^2 dx = 1$ 。即使这样波函数仍允许差一个 $e^{i\varphi}$ 因子。

就几率分布而言，重要的是相对几率分布，不难看出 $\psi(x)$ 与 $c\psi(x)$ (c 为常数) 所描述的相对几率分布是完全相同的，因为在空间两点 x_1 和 x_2 ，的相对几率为

$$\left| \frac{c\psi(x_1)}{c\psi(x_2)} \right|^2 = \left| \frac{\psi(x_1)}{\psi(x_2)} \right|^2$$

它们描述的相对概率是一样的。然而对于经典的波函数，这完全对应两种不同的状态。

让我们再回到对光的认识上，人们用光子概念出奇地解释了光电效应和康普顿效应，并发现了光的波粒二象性，即在上述的物理过程中光的能量和动量都是以一份一份进行交换的。

3. 波函数统计意义的实验说明

那么用光子观点将如何解释光波的波动性，如干涉和衍射现象呢？

为此人们减弱光强观察干涉和衍射这些代表波动性的现象。现代技术允许将光强减弱到每次只接收单个光子的精度，这称单光子干涉、衍射实验。

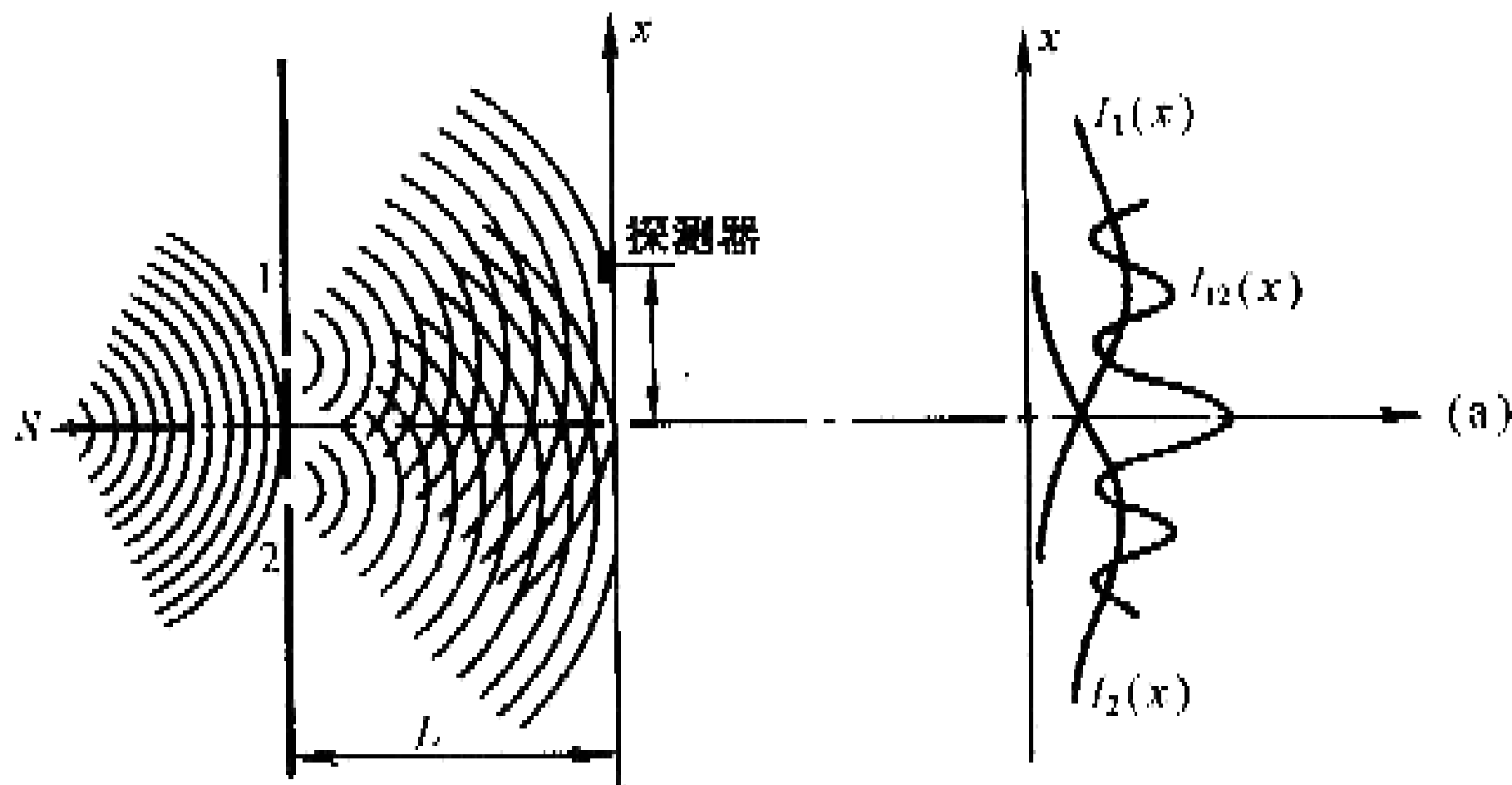
3. 波函数统计意义的实验说明

结果发现，在每次实验中每个光子的去向完全是随机的，然而当把长时间记录的大量的单光子图片拼集在一块时，发现这种集合图样正是用一束强光（大量光子）在瞬间显示的干涉图样。

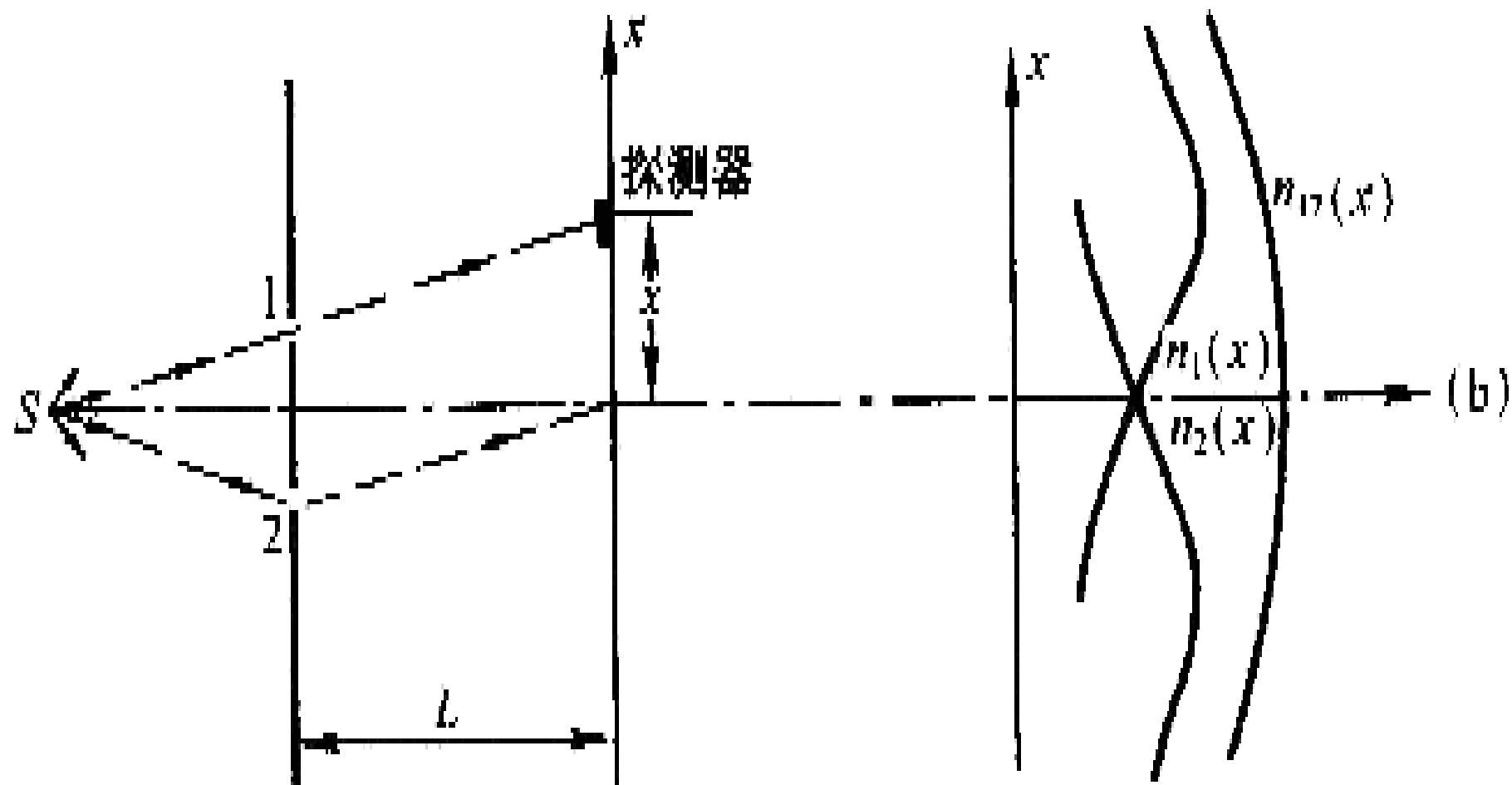
由一个**一个光子**在**多次实验**所表现出的总累积效果与**大量光子**在**一次实验**所表现出的**整体效果**完全一模一样，深刻地揭示出光的干涉，衍射**并不是不同光子间的相互作用的**结果，而是大量偶然事件**总体表现**出来的一种**统计行为**。

如果将频率为 ν 的光波看作是具有能量 $(h\nu)$ 光子的集合，那么光强 I 或光波振幅的模方等于光子能量 $h\nu$ 与光子通量密度的乘积，这样光波振幅模方 $|\Psi(x)|^2$ 可理解为光子出现在某处的几率密度。

如果将对光波的这种认识移植到德布罗意物质波上，那么对玻恩赋予波函数统计诠释也就不难理解了。人们用同样的思想进行电子的双缝干涉实验。

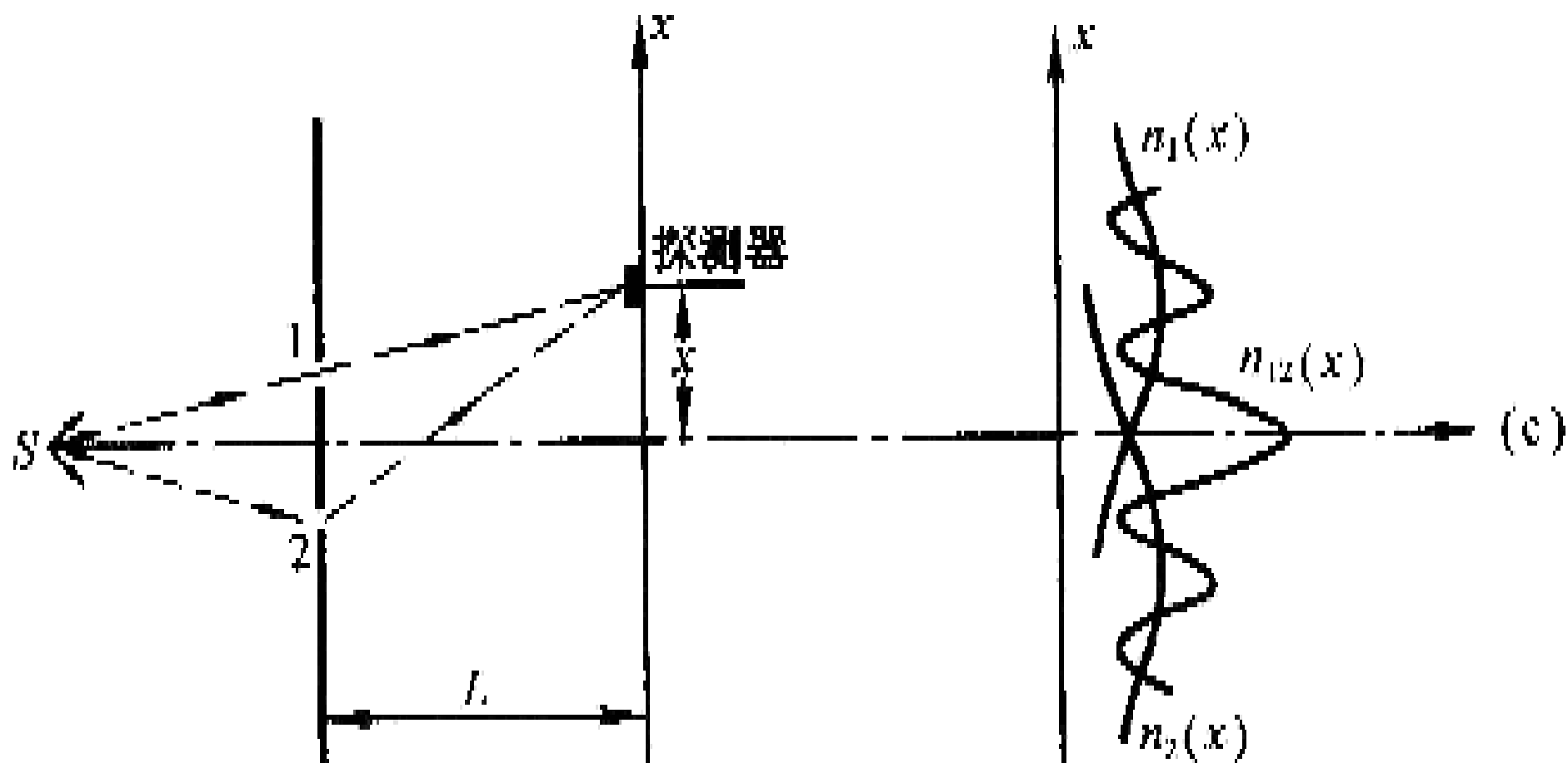


光束的两缝干涉图样



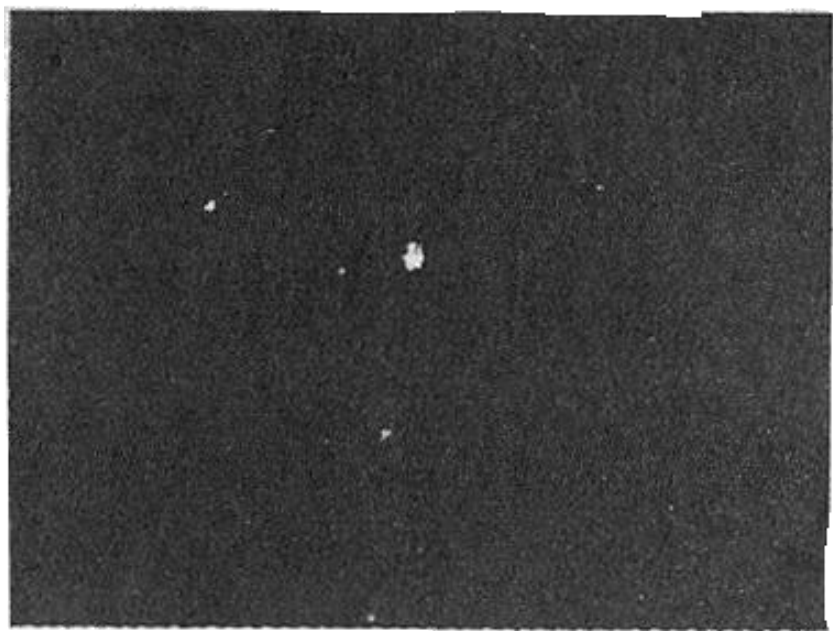
子弹穿过双孔的分布图

在屏上的电子强度分布图

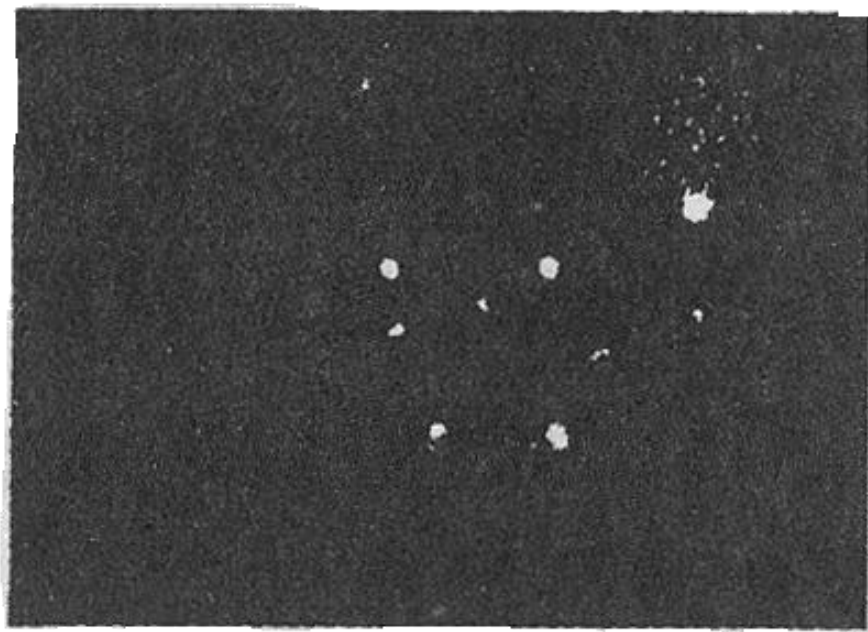


双缝干涉实验示意图

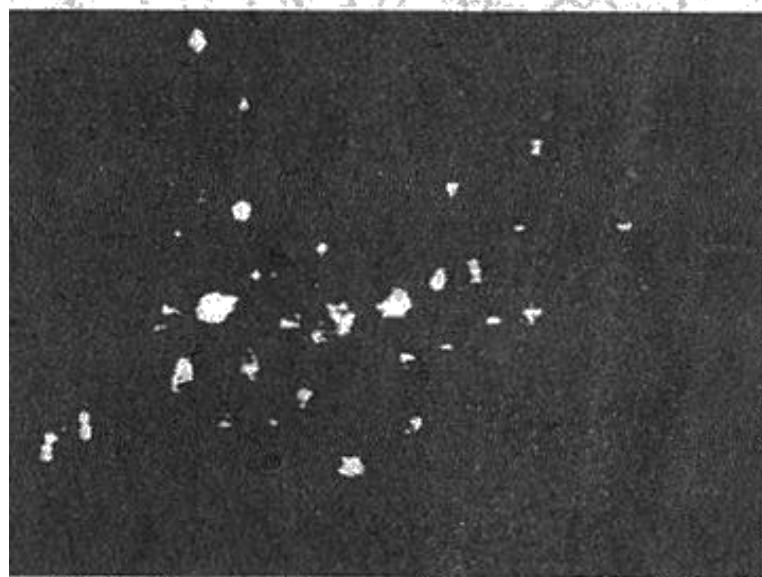
为了理解电子干涉图样是怎么形成的，人们也用单个电子进行实验，六张电子双缝干涉的比较图，图(a)是仅一个电子通过双缝在屏上出现的图样，图（b）是几个电子通过双缝后的干涉图样。



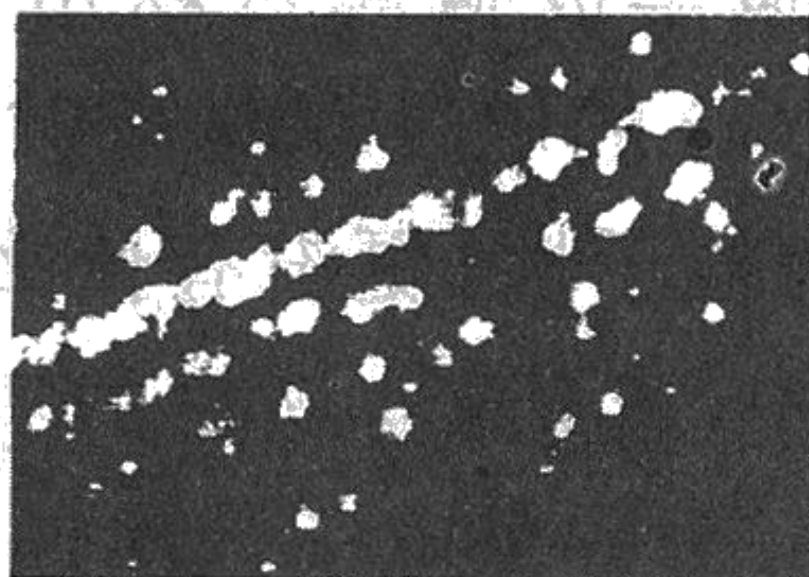
(a)



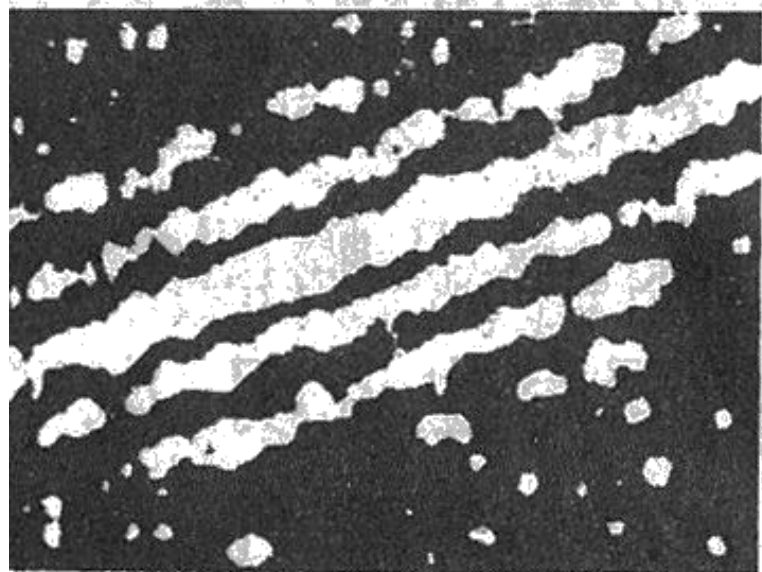
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

图（c）是少电子通过双缝后的干涉图样，
图（d）和（e）和（f）则是更多的电子通过双缝后形成的干涉图样。

这些干涉图说明这样一个事实：就单个电子而言，出现何处是随机的(粒子性)，但大量电子通过双缝后总体表现出一种统计规律（波动性），显示出干涉图样。量子力学正是描述这种统计行为的。

既然微观粒子服从统计规律，为什么不引入几率直接进行描述，却要借用波函数——几率幅来描述呢？

按照几率论，一个事件假若有两种可能发生，其几率分别是 P_1 和 P_2 ，那么该事件出现的几率是 $P = P_1 + P_2$ 。

显然这种几率相加不会出现干涉效应，不显示微观粒子的波动性，完全是经典的描述图象。代之，若一个事件有两种可能发生的几率幅 Ψ_1 和 Ψ_2 ，该事件发生的几率幅是 Ψ_1 和 Ψ_2 之叠加，即 $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$ ，

那么相应的几率是

$$\begin{aligned} P &= |\psi|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2 \\ &= |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \psi_1^* \psi_2 + \psi_1 \psi_2^* \end{aligned}$$

上式中的后两项代表相干项，显示出波动性。所以微观世界的统计规律是几率幅相加律(不是经典几率直接相加)。

物理学大师费曼把几率幅叠加称为“量子力学的第一原理”。他这样写到“如果一个事件可能有几种方式实现，则该事件的几率幅就是各种单独实现的几率幅之和，于是出现了干涉”。显示了波动性。

波函数是几率幅，波函数又是描述量子体系的态函数，所以波的叠加就是态的叠加。波的叠加导致了干涉、衍射的波动性。

态的叠加更深刻的含义是，如果态 Ψ_1 是系统的一个可能态， Ψ_2 也是系统的另一个可能态，那么 $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ 也是系统的可能态。

这个态既不完全然是 Ψ_1 ，也不完全是态 Ψ_2 。
而是它们各占几率为 $|c_1|^2 + |c_2|^2$ 的混合态。
这种混合态导致了量子干涉效应。也导致了
了在叠加态下测量结果的不确定性。

总之，从微观客体的波粒二象性，人们悟出了波函数的统计意义。

波函数的统计诠释又把波粒二象性有机地联系起来；几率幅即波函数的模方 $|\Psi|^2$ 代表微观粒子出现的几率密度，。

而几率幅即波函数的叠加，导致干涉、衍射等效应，显示出波动性

几率幅有两大特征量：模和相位，而后者在量子力学中伴演着重要的角色。

§ 3.3 不确定关系

- 1. 不确定关系
- 2. 不确定关系的例举

1. 不确定关系

接受了波函数的统计诠释，完全摒弃于经典粒子的轨道概念，即排除了粒子每时每刻有确定的位置和确定的动量。

$|\psi(x)|^2 dx$ 表示粒子出现在 $x \sim x + dx$ 间隔的概率，所以由波函数只能给出粒子位置的平均值 \bar{x} 及其偏差 $\overline{\Delta x^2}$ ，同样对粒子的动量也只能知道其统计平均值 \bar{p}_x 及其涨落 $\overline{\Delta p_x^2}$ 。

1. 不确定关系

海森伯还进一步指出，平均偏差 $\Delta x \Delta p_x$ 乘积有一个最小的限制，即

这个关系称**不确定关系**。

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

不确定关系十分有用，利用这个简单的不确定关系式，常常可以方便地对一些物理量作出数量级上的估算。

这是量子力学的又一条重要规律。它定量地揭示了粒子坐标和动量的不确定度。这样经典的轨道概念在这里完全失去了意义，不确定关系是波粒二象性的必然结果。

按照波函数的统计诠释，可以证明任何两个不对易的力学量，在任何量子态下的平均涨落都有相应的不确定关系。时间和能量的不确定关系是：

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

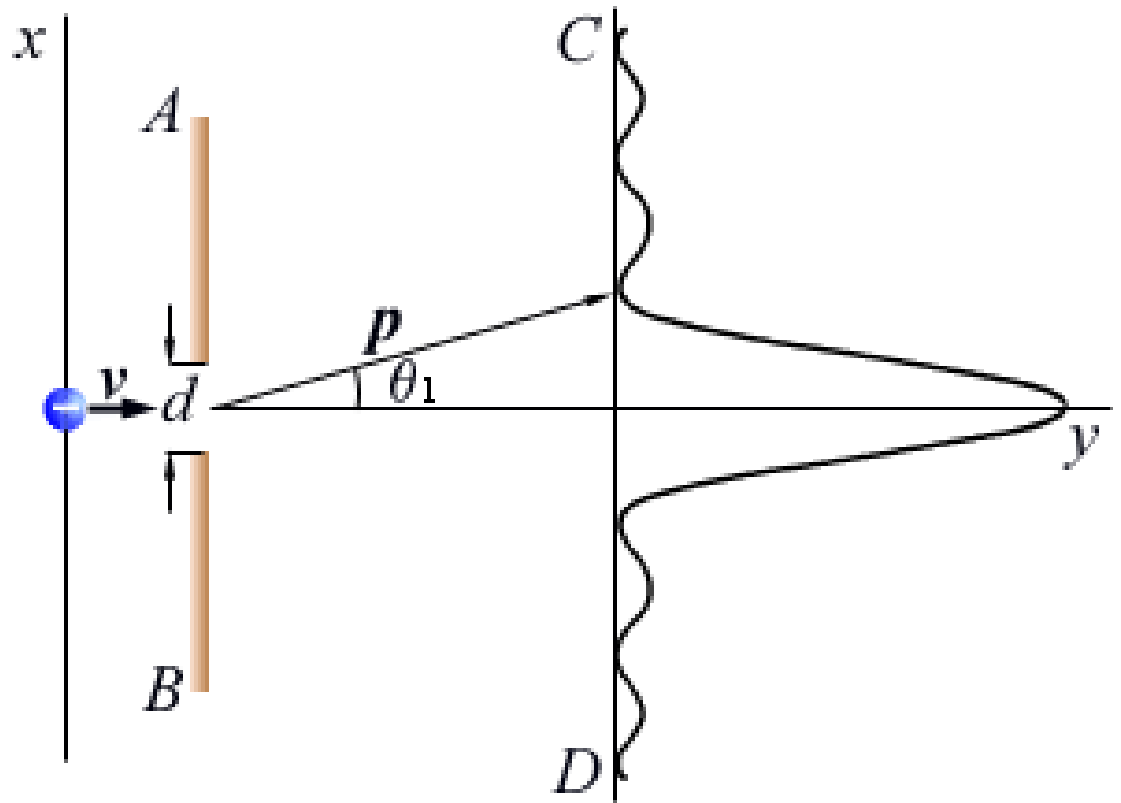
2. 不确定关系的例举

例题1 讨论单缝衍射的不确定关系

位置的不确定，

由缝宽模 $\Delta x = d$

给出。



2. 不确定关系的例举

x 方向的动量不确定度 Δp_x 用衍射一级极小的半角宽度表示, 即 $\theta_1 = \Delta p_x / p, p \approx p_o$

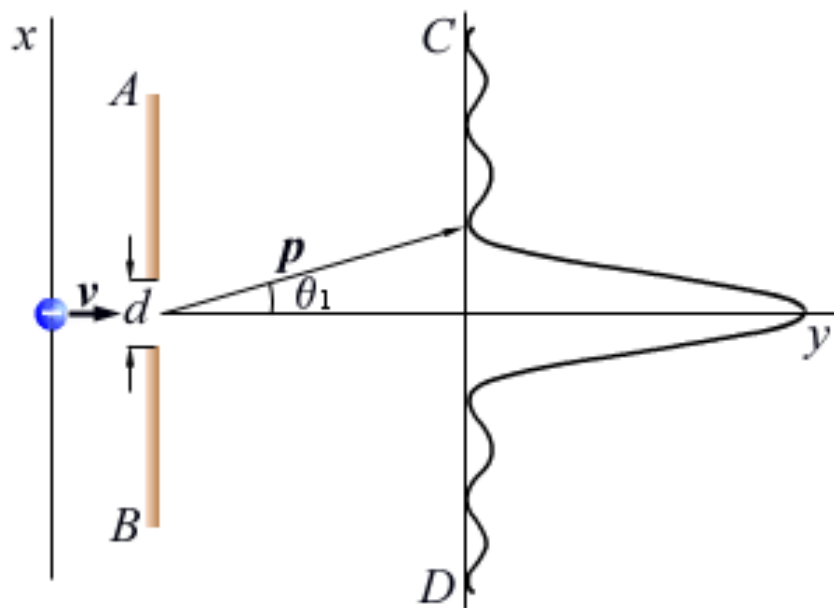
p_o 是入射光子动量。

按照波衍射理论, 第一级衍射极小的角位置为

$$\theta_1 = \frac{\lambda}{d}$$

于是有

$$\Delta x \Delta p_x \approx \lambda p_o = h$$



例题2 在 β 衰变中，若电子是从原子核中逃逸出来的，试估计它在核中的动能

解：对于数量级为 10^{-14}m 大小的核，位置的不确定度取为

$$\Delta x = 10^{-14} \text{m}$$

按照不确定关系，动量不确定度为

$$\Delta p \sim \frac{\hbar}{10^{-14} \text{m}} \sim 10^{-20} \text{kg} \frac{\text{m}}{\text{s}} \sim p$$

动能约为

$$E_k = \sqrt{c^2 p^2 + m_o^2 c^4} - m_o c^2 \sim 20\text{Mev}$$

通常 β 衰变的动能远小于该值。所以简单的估算排除了电子在核内的可能性。

在原子核内只能存放质子和中子。

电子可以被束缚在线度为 0.05nm 的原子内是可能的。

例题3 估算宏观物体的不确定性

以高尔夫球为例，一个质量 45g 的高尔夫球，以 40m/s 的速度飞行，如果动量的不确定度是 1%，位置的不确定度可估算为

$$\Delta x = \frac{6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{45 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 40 \text{ m/s} \times 1\%} \sim 4 \times 10^{-32} \text{ m}$$

数值是极其微小的，因此，球类运动员大可不必为球的波动性而担忧。

例题4 光谱线的自然宽度

原子所发射的光是由电子在两个能级之间跃迁产生的。如果两个能级有确定的值，那么由频率条件将得到有确定频率(或波长)的谱线。

由于处在激发态能级上的电子寿命 (Δt) 有限，按照不确定关系，这意味着能级存在着一定的能级宽度 ΔE ，

这导致辐射光谱不再是单一频率，而有一定频率宽度，称谱线自然宽度。

如果激发态的寿命为 $\Delta t = 10^{-8} \text{s}$ 。

$$\begin{aligned}\Delta E &\geq \frac{\hbar}{2\Delta t} = \frac{\hbar c}{2\Delta t c} \\ &= \frac{197 \times 10^{-15} \times 10^6}{2 \times 10^{-8} \times 3 \times 10^8} (\text{eV}) = 3.3 \times 10^{-8} \text{eV}\end{aligned}$$

谱线的自然宽度为

$$\begin{aligned}\Delta \nu &= \Delta E / h \\ &= 3.3 \times 10^{-8} \text{eV} / 4.14 \times 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{s} \approx 8.0 \text{MHz}.\end{aligned}$$

不过能级的寿命常受外界条件影响。

总之应用不确定关系的例子不胜枚举，它是微观世界中的一条基本规律。

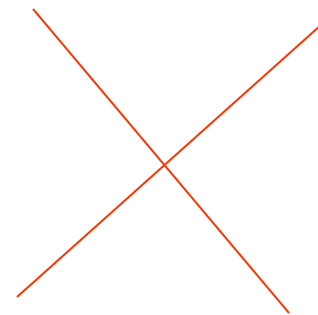
§ 3.4 力学量的算符表示及其本征值方程

- 1. 力学量算符的引出
- 2. 力学量算符的表示及其本征值方程

1. 力学量算符的引出

一个问题是如何在坐标表象的态函数 $\psi(x)$ 中求粒子的动量 p_x 的平均值。显然照搬公式是不行的，因为若写成

$$\overline{p_x} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) p_x(x) \psi(x) dx$$



式中 $p_x(x)$ 是在坐标取 x 值的动量值。海森伯不确定关系指出这是不可能的， $p_x(x)$ 是没有意义的。

1. 力学量算符的引出

必须引入动量(表象)波函数 $\phi(p)$, $|\phi(p)|^2 dp$ 是粒子动量在 $p \sim p + dp$ 间隔内的几率, 那么动量的平均值方可写成

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(p) p \phi(p) dp$$

其形式与

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx \quad \text{相同。}$$

但又出现了一个问题，如果物理量既含动量又含坐标，如能量 $E = p^2/2m + V(x)$ ，如何求能量的平均值呢？

必须给出一个更一般的表达式。其实 $\Psi(x)$ 和 $\Phi(p_x)$ 之间有一种变换关系——傅立叶变换，即

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p_x) e^{ip_x x / \hbar} \frac{dp_x}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$
$$\phi(p_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-ip_x x / \hbar} \frac{dx}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

$$\begin{aligned}
\overline{p_x} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(p_x) p_x \phi(p_x) d(p_x) \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-ip_x x/h} \frac{dx}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right]^* p_x \phi(p_x) d(p_x) \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} p_x e^{ip_x x/h} \phi(p_x) \frac{dp_x}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right] dx
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\overline{p_x} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \left[\psi^*(x) e^{ip_x x/\hbar} dx \right] p_x \phi(p_x) dp_x \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{ip_x x/\hbar} \right) \phi(p_x) \frac{dp_x}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right] dx \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \left[\int \phi(p_x) e^{ip_x x/\hbar} \frac{dp_x}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right] dx \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) dx
\end{aligned}$$

在推导公式时，利用了如下算符作用关系：

$$\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)e^{ip_x x/\hbar} = p_x e^{ip_x x/\hbar}$$

如果把动量 p_x 改换成算符形式 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ ，
那么用坐标表象的波函数 $\Psi(x)$ ，也可求动量的
平均值。上推导还给出动量算符 p_x 的本征
值方程式：

$$\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)e^{ip_x x/\hbar} = p_x e^{ip_x x/\hbar}$$

2.力学量算符的表示及其本征值方程

量子力学与经典力学相比有两个显著的区别，一个是专门引入态函数(波函数)描述体系的状态，另一个是用算符表示力学量。在坐标表象中即在 $\Psi(x)$ 中求动量的平均值,须把 p_x 换成算符形式

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

类似的

$$p_y \rightarrow \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$$
$$p_x \rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

2. 力学量算符的表示及其本征值方程

动量的算符是

$$\mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$$

动能的算符是

$$E_k = \frac{p^2}{2m} \rightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

在坐标表象中，凡 x 函数的力学量，其算符就是本身。如势能 $V(x)$ 的算符就是 $V(x)$ 。这样总能量(动能加势能)的算符是

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

在经典力学中，由位置矢量和动量可组合成其他力学量，如角动量力学量 $L = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 。在量子力学里，相应的角动量算符是

$$\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}} = \mathbf{r} \times (i\hbar \nabla) = i\hbar \mathbf{r} \times \nabla$$

在直角坐标系中

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}) \\ \hat{L}_y &= z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}) \\ \hat{L}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})\end{aligned}$$

在球坐标系 (r, θ, ϕ) 中，借助于直角坐标和球坐标之间的如下关系（见下图）

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

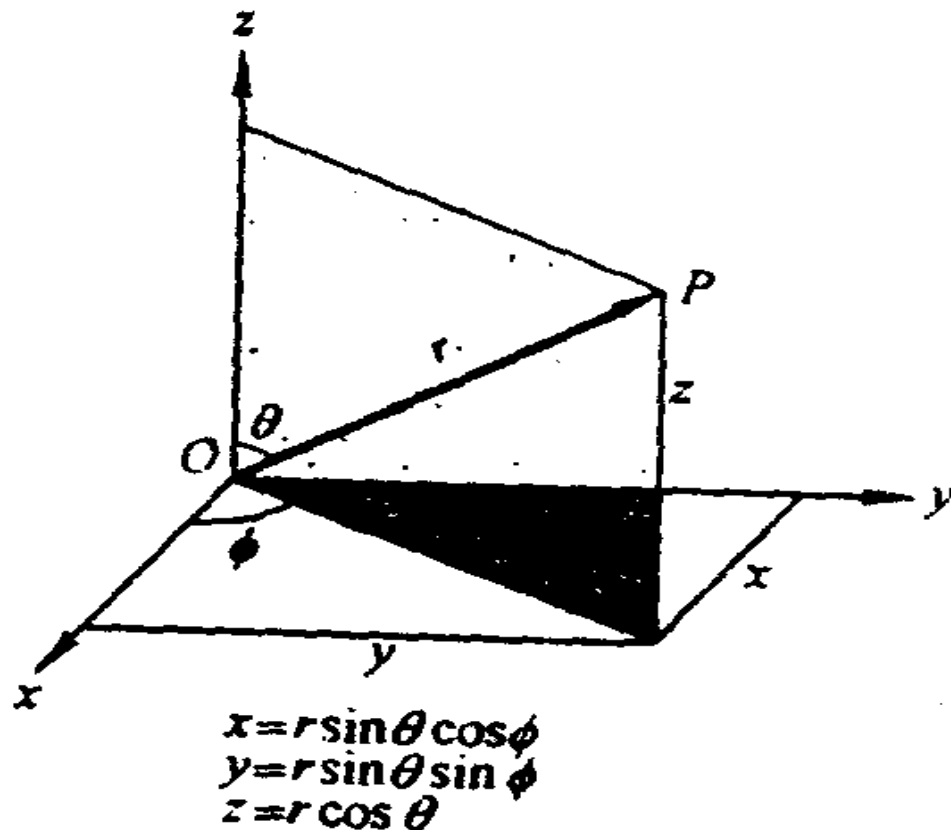
$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\cos \theta = \frac{z}{r}$$

$$\tan \phi = \frac{y}{x}$$



球坐标系

不难给出角动量各分量表达式

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= i\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\end{aligned}$$

角动量平方算符在球坐标系的表示是

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

力学量算符有一个重要的性质，即**代表力学量的两个算符的乘积一般是不对易的**。用符号的对易关系：

$$[\hat{G}, \hat{F}] = \hat{G}\hat{F} - \hat{F}\hat{G} \text{ 表示 } \hat{G}, \hat{F}$$

若 $[\hat{G}, \hat{F}] = 0$ 两个算符对易，即满足交换率；

若 $[\hat{G}, \hat{F}] \neq 0$ 两个算符不对易。

很容易证明

$$[x, \hat{p}_x] = [y, \hat{p}_y] = [z, \hat{p}_z] = i\hbar$$

$$[x, \hat{p}_y] = [x, \hat{p}_z] = [y, \hat{p}_x] = [y, \hat{p}_z] = [z, \hat{p}_x] = [z, \hat{p}_y] = 0$$

利用上关系式和角动量直角坐标分量算符的表达式,也不难证明

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}] = 0, \text{例如} [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

在数学上,算符 $\hat{\theta}$ 的一般定义是, 当它作用到一个函数 f 上后, 可以把 f 映射为另一个函数 g , 即

$$\hat{\theta}f = g$$

当函数 f 与 g 只差一个常数 λ 时,

$$\hat{\theta}f = \lambda f$$

该方程称函数 f 的**本征方程**

f 称本征函数, 一组数 λ 称**本征值**。

能量的本征方程是

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

角动量平方算符的本征方程是

$$\hat{L}^2 Y_l(\theta, \phi) = a Y_l(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l(\theta, \phi)$$

角动量 \hat{L} 沿 z 方向的分量算符 $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$

本征方程是

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \Phi(\phi) = m\hbar \Phi(\phi)$$

自旋角动量的本征方程是

$$\begin{aligned}\hat{S}\chi &= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\chi \\ \hat{S}_z\chi &= \pm\frac{1}{2}\hbar\chi\end{aligned}$$

§ 3.5 薛定谔方程

薛定谔方程是量子力学的基本动力学方程，它在量子力学中的地位和作用相当于牛顿力学中的牛顿方程，电磁学中的麦克斯韦方程。

它描述了量子系统状态的演化规律。下面用一种直观的方法引出薛定谔方程。

考察质量为 m ，动量为 p ，能量为 $E=p^2/2m$ 的自由粒子的一维运动，它对应的德布罗意波是波矢为 k 圆频率为 ω 的平面波，即

$$\psi(x, t) = \psi_0 e^{i(kx - \omega t)}$$

式中的 $k = 2\pi/\lambda, \omega = 2\pi\nu$

§ 3.5 薛定谔方程

按照德布罗意关系式 $\lambda = h/p$ 和关系式 $E = h\nu$, 自由运动的粒子的动量 p_n 和能量 E 与平波面波矢 k 和圆频率 ω 有如下关系

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{h}{\lambda} = \hbar k \\ E &= h\nu = \hbar\omega \end{aligned}$$

于是德布罗意平面波可改写为

$$\psi(x, t) = \psi_o e^{i(p_x x - Et)/\hbar}$$

这个德布罗意波函数就是描述具有确定能量和动量的自由粒子运动的态函数。不难看出，若要从这个态函数中提取粒子的动能，动量信息，则必须用时间和空间坐标的微分算符作用其上方可给出，即

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi &= E \psi \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi &= p_x \psi \end{aligned}$$

对于非相对论自由粒子能量—动量关系式

$$E = \frac{p_x^2}{2m} \text{ 或 } \hbar\omega = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$$

也可以通过如下算符作用在波函数 $\psi(x,t)$ 上

得到
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x,t)$$

该式就是自由粒子一维运动的波方程, 将其推广到三维情况, $E=p^2/2m$ 波动方程是

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r},t)$$

式中 $\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ 是拉普拉斯算符.

如果粒子在势场 $V(\mathbf{r},t)$ 中作三维运动,粒子的总能量是

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r},t)$$

相应的波方程应该是

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r},t) \right] \psi(\mathbf{r},t) \equiv \hat{H} \psi(\mathbf{r},t)$$

式中 \hat{H} 称哈密顿算符, 该式就是**薛定谔方程**,

该方程是线性齐次方程, 因而它保证了波函数(即态函数)的叠加性。

如果势场不显含时间 t ，即 $V=V(\mathbf{r})$ ，那么薛定谔方程成为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t)$$

仔细观察上式两边，不难发现方程的左边只含对时间微商的运算，而右边只涉及对空间微商的运算，故可取分离变量式，即

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) f(t)$$

并将其代入上式后,得到如下等式

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E$$

式中 E 是既不依赖时间又不依赖空间坐标的常量(能量)。由上式分离出

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) = E f(t)$$

它的解是

$$f(t) = f_0 e^{-iEt/\hbar}$$

因此波函数具有形式

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar}$$

其中波函数的空间部分满足

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} + V(r) \right] \psi(r) = E \psi(r) \text{ 或 } \hat{H} \psi = E \psi$$

式中 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$ 称定态薛定谔方程

一般说来该方程不是对任意的 E (能量) 值才有解，只对一系列特定、分立值才有解，故这些特定的 E 值可以用整数 n 编序成 E_n ，表明能量是量子化的。可见能量量子化自然蕴含在薛定谔方程中。

方程 $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ 正是能量本征方程。

E_n 是系统的一切可能的能量本征值，即常称的能级。 ψ_n 是本征值 E_n 对应的本征函数或本征态。

力学量能量用哈密顿算符表示；哈密顿算符有本征方程，通过求解该方程给出力学系统的一切可能的能量本征值及对应的本征函数，这是量子力学的基本假设。

求解能量本征方程是量子力学最主要的任务。

§ 3.6 一维问题的薛定谔方程解

下面我们从能量本征方程，即定态薛定谔方程出发，讨论几个典型的一维定态问题。

- 1. 一维无限深势阱 分立谱
- 2. 一维势垒散射问题 隧道效应

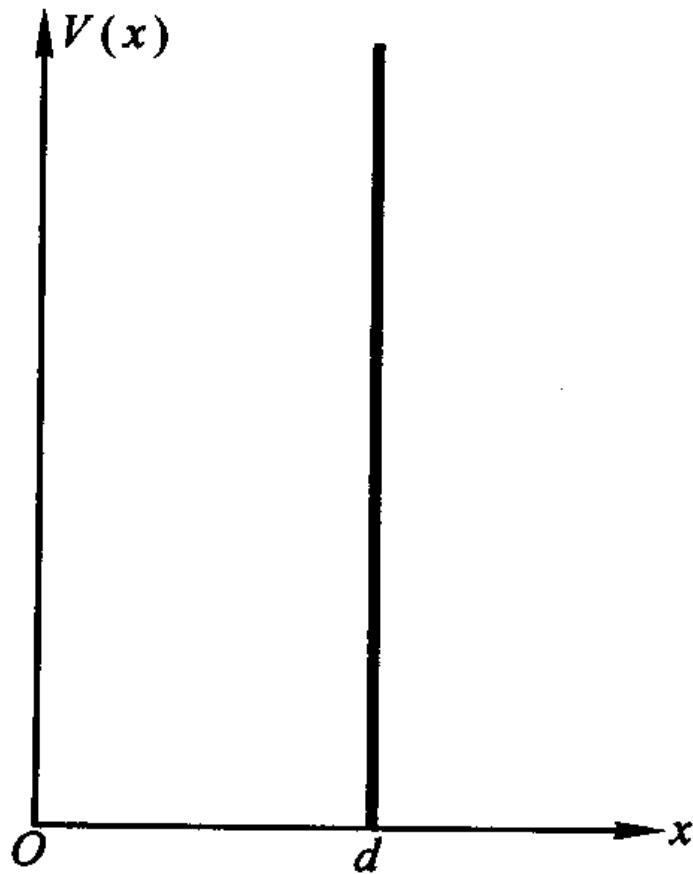
这些例子简单，数学处理方便，定量分析结果明显，揭示出诸多量子化行为，十分有助于理解量子力学的基本概念，有助于认识量子体系的基本特征，也为进一步研究复杂问题奠定了基础。

1. 一维无限深势阱 分立谱

考虑一个理想情况——粒子在无限深势阱中的运动。用这个简单例子可以说明能量量子化是怎么自然地出现在量子体系中的。将势阱表示为

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < d \\ \infty, & x \leq 0, x \geq d \end{cases}$$

1. 一维无限深势阱 分立谱



一维无限深势阱

在势阱内 ($0 < x < d$), 定态薛定谔方程
(能量本征方程)可以写

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0$$

m 是粒子质量, $E > 0$, 令

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \text{ 或 } k = \sqrt{2mE} / \hbar$$

方程化为

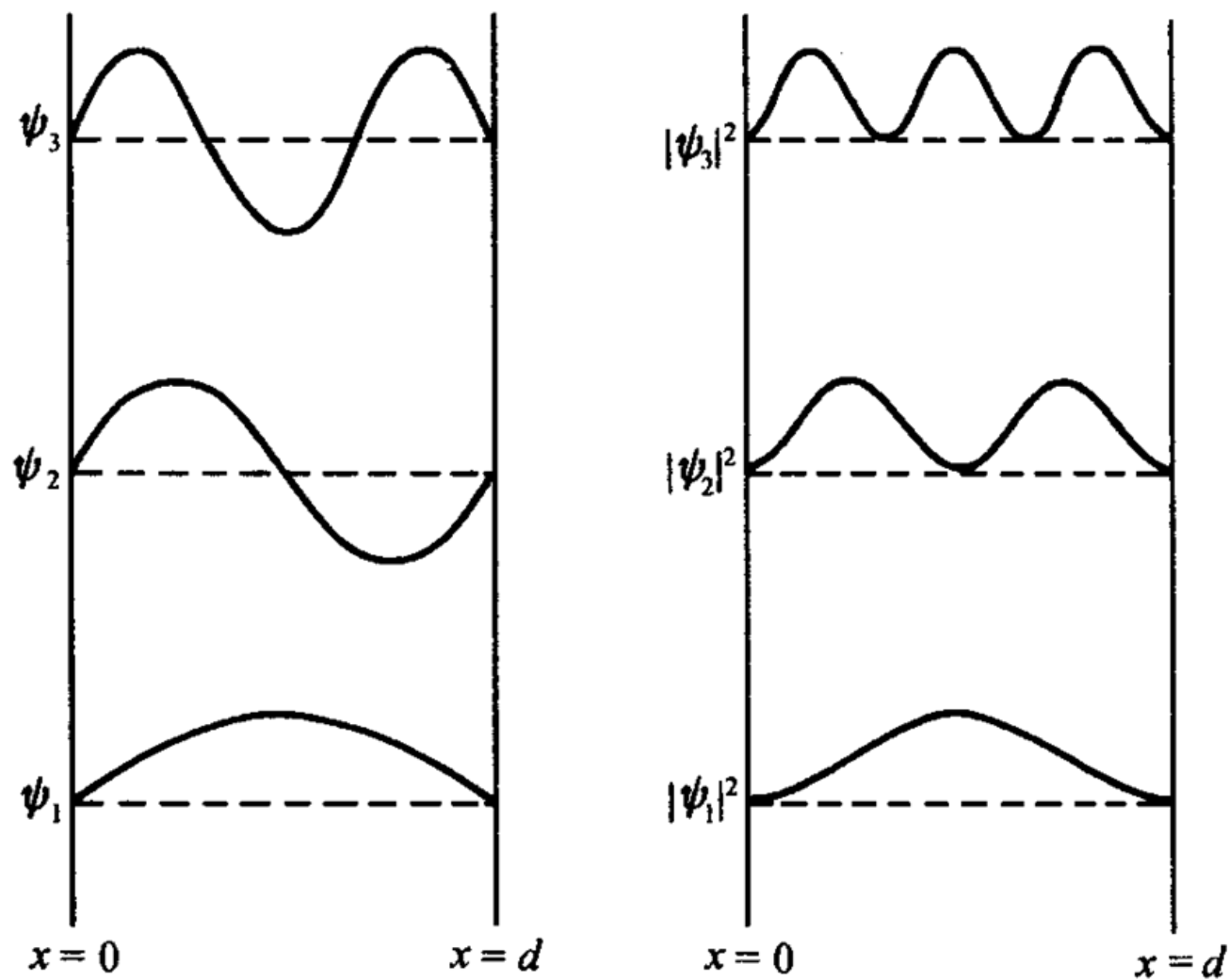
$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + k^2 \psi = 0$$

它类似于谐振子方程, 其一般解是

$$\psi(x) = A \sin(kx + \varphi)$$

式中 A 和 φ 为待定常数。

在势阱外($x \leq 0, x \geq d$)由于势壁无限高, 从物理上考虑, 粒子是不会出现在该区域内的。按照波函数的统计诠释, 阱壁上和阱外的波函数应为零。



粒子在一维无限深势阱中的波函数及几率

基于波函数的连续性要求，应有： $\psi(x=0)=0$
和 $\psi(d)=0$ 由这一对边界条件，可给出常数 k
和 ψ ，事实上由 $\psi(0)=0$ ，给出 $\psi=0$ ；由
 $\psi(d)=0$ ，要求： $kd = n\pi, n = 1, 2, 3\cdots$

n 取零 ($n=0$)，给出 $\psi \equiv 0$ ，无物理意义， n 取
负值，也给不出新的波函数，所以 n 应取 1 以
上的整数。从而给出的能量本征值(能级)为

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2md^2} n^2 = \frac{h^2}{8md^2} n^2 \quad n = 1, 2, 3 \cdots$$

上式说明，并非任何能量值对应的波函数都能满足边值条件，只有当能量取上式给出的分立能值时，相应的波函数或本征态才是可接受的合理解。

这就自然地给出了能量量子化， E_n 是能量本征值， ψ_n 是能量本征态函数。

另一个常数 A 由波函数(几率幅)的归一化条件给出。

$$\int_0^d |\psi_n|^2 dx = \int_0^d A^2 \sin^2(n\pi x / d) dx = A^2 \frac{d}{2} \equiv 1$$

给出 $A = \sqrt{2/d}$,于是归一化波函数为

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{d}} \sin\left(\frac{n\pi x}{d}\right) & 0 < x < d \\ 0 & x \leq 0, x \geq d \end{cases}$$

由这个简单的例子可了解到量子体系的许多特征:

(1) 体系的能量是量子化的能级, 它由整数 n 表征, n 又称能量量子数。能级的分布 $E_n = E_1 n^2$; $E_1 = \hbar^2/8ma^2$ 称基态能 ($n=1$)。这表明量子体系的最低能量不为零, 所以又称零点能。

这与经典粒子截然不同。这个零点能量还可由不确定关系给出。

能级之间的间隔(在这些间隔内的能量是禁戒的)是不均匀的, $\Delta E_n = (2n+1)E_1$ 。

对于高能态 $\Delta E_n \approx 2nE_1$, 能量间隔的相对值为 $\Delta E_n/E_n \approx 2/n$ 。

如果 d 很大, E_1 很小, 而且能级间距也很小, 能级十分密集。

(2) 与 E_1 对应的本征态 $\psi_1 = \sqrt{\frac{a}{2}} \sin \frac{\pi x}{a}$ 称基态，除 $x=0, a$ 外，基态无节点； $n \geq 2$ 的态称激发态。

第一激发态 $\Psi_2(n=2)$ 有一个节点，高的激发态有多个节点， Ψ_n 态有 $n-1$ 个节点。

节点的出现意味着本征态对应的德布罗意波呈驻波形式，

节点多意味波长短，频率高，能量大。驻波、节点是量子化的表现。

(3) 能量量子数 n 从1可取至 ∞ ，这意味着能量本征值 E_n 对应一切可测值，其对应的能量本征函数构成一组完备集合，即任何一个 x 坐标的其它函数都可以由这组完备集合展开表示。

这就是说由完备本征态的线性叠加可以表示任何态函数。这就是量子力学的态叠加。

还不难验证，由量子数 m 和 n 标志的本征态 ψ_m 和 ψ_n ，满足正交归一条件(自证):

$$\int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{mn} = \begin{cases} 0, & m \neq n \\ 1, & m = n \end{cases}$$

本征态的正交归一性可以通过笛卡尔直角坐标系中基矢 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 的正交性来理解： $\mathbf{i} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{k} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{i} = 0$ ， $\mathbf{i} \cdot \mathbf{i} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = 1$ 。这种类比还可以把任何态用完备正交本征态的展开理解为态矢量在这组基矢(无限多)空间的投影表示。

(4) 如果把坐标原点 0 取在势阱中心，那么无限深势阱具有反演对称性，即 $U(x)=U(-x)$ ，那么波函数将分成两类。

$$\psi_n = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{d}} \cos\left(\frac{n\pi x}{d}\right), n = 1, 3, 5, \dots & |x| < \frac{d}{2} \\ \sqrt{\frac{2}{d}} \sin\left(\frac{n\pi x}{d}\right), n = 2, 4, 6, \dots & |x| < \frac{d}{2} \\ 0 & |x| < \frac{d}{2} \end{cases}$$

一类经 $x \rightarrow -x$ 变换后改变符号，称**奇函数**；另一类经 $x \rightarrow -x$ 变换后，不改变符号，称**偶函数**，即

$$\psi(x) = -\psi(-x), \psi(x) = \psi(-x)$$

在量子力学中特别用宇称一词来表征波函数的这种反演对称性。

奇函数对应的态称**奇宇称态**，偶函数对应的态称**偶宇称态**，分别用宇称量子数 -1 和 $+1$ 标记。

波函数的宇称性是势函数反演对称性的必然结果。

例题 若粒子在 $[0, d]$ 范围、无限深势阱作一维运动，其状态由波函数 $\psi(x) = A \sin \frac{\pi x}{d} (0 < x < d)$ 描述。求 (1) 归一化常数 A ; (2) 概率密度 ρ , 及最大的概率密度; (3) $[0, d/2]$ 之间粒子出现的概率; (4) $\bar{x}, \overline{x^2}, \overline{p_x}, \overline{p_x^2}$; (5) 由 $\Delta x = \sqrt{\overline{x^2} - \bar{x}^2}$ 和 $\Delta p_x = \sqrt{\overline{p_x^2} - \bar{p_x}^2}$, 验证不确定关系 $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar / 2$; (6) 求基态能。

解:(1)由归一化条件

$$\int_0^d A^2 \sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right) dx = A^2 \int_0^d \frac{1}{2}(1 - \cos 2\pi x / d) dx = A^2 \frac{d}{2} \equiv 1$$

所以

$$A = \sqrt{\frac{2}{d}}$$

(2)概率密度 $\rho(x) = |\psi(x)|^2 = \frac{2}{d} \sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right)$

$$\rho(x) = \frac{2}{d} (1 - \cos 2\pi x / d) / 2 = \frac{1}{d} (1 - \cos 2\pi x / d)。$$

由 $d\rho/dx=0$ 得： $2\pi x/d=\pi, x=d/2, \rho_{\max}=\frac{2}{d}$

$$\begin{aligned}(3) P &= \int_0^{\frac{d}{2}} \frac{2}{d} \sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right) dx \\&= \int_0^{\frac{d}{2}} \frac{2}{d} \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2\pi x}{d}\right) dx \\&= \frac{1}{d} \cdot \frac{d}{2} = \frac{1}{2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (4) \bar{x} &= \int_0^d \left[\sqrt{\frac{2}{d}} \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right) \right]^* x \sqrt{\frac{2}{d}} \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right) dx \\
 &= \int_0^d \frac{1}{d} x \left(1 - \cos \frac{2\pi x}{d} \right) dx = \frac{d}{2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \overline{x^2} &= \int_0^d \left[\sqrt{\frac{2}{d}} \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right) \right]^* x^2 \sqrt{\frac{2}{d}} \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right) dx \\
 &= \int_0^d \frac{1}{d} x^2 \left(1 - \cos \frac{2\pi x}{d} \right) dx = \frac{d^2}{3} - \frac{d^2}{2\pi^2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \overline{p_x} &= \int_0^d \left[\frac{2}{d} \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right) \right] \left[\left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \sin \frac{\pi x}{d} \right] dx \\
 &= \left(-i\hbar \frac{\pi}{d} \right) \int_0^d \frac{2}{d} \sin \frac{\pi x}{d} \cos \frac{\pi x}{d} dx = 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\overline{p_x^2} &= \int_0^d \left[\frac{2}{d} \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right) \right] \left[\left(-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) \sin \frac{\pi n}{d} \right] dx \\ &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{d^2} \int_0^d \frac{2}{d} \sin \frac{\pi x}{d} dx = \frac{\pi^2 \hbar^2}{d^2}\end{aligned}$$

$$(5) \overline{\Delta x^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2 = \frac{d^2}{3} - \frac{d^2}{2\pi^2} - \frac{d^2}{4} = \frac{d^2}{2\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right) > \left(\frac{d}{2\pi} \right)^2$$

$$\overline{\Delta p_x^2} = \overline{p_x^2} - \overline{p_x}^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{d^2}$$

$$\text{所以 } \Delta x \Delta p_x > \frac{d}{2\pi} \frac{\pi \hbar}{d} = \frac{\hbar}{2}$$

(6)基态能可由以下三种方法求得:

$$(a) \hat{H}\psi_1(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \left(\sqrt{\frac{2}{d}} \sin \frac{\pi x}{d} \right) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{d^2} \left(\sqrt{\frac{2}{d}} \sin \frac{\pi x}{d} \right) = E_1 \psi_1(x)$$

$$\text{所以 } E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2md^2} = \frac{h^2}{8md^2}$$

$$(b) \text{由 } E_1 = \frac{p_1^2}{2m} = \frac{k^2 h^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2md^2} = \frac{h^2}{8md^2} \left(p_1 = \frac{h}{\lambda_1} = \hbar k_1 = \frac{\hbar \pi}{d} \right)$$

$$(c) \text{由不确定关系 } \Delta x \Delta p > \frac{\hbar}{2}, \text{ 取 } \Delta x \Delta p = \frac{h}{2}, \text{ 令 } \Delta x = d, \text{ 所以 } \Delta p = \frac{h}{2d}$$

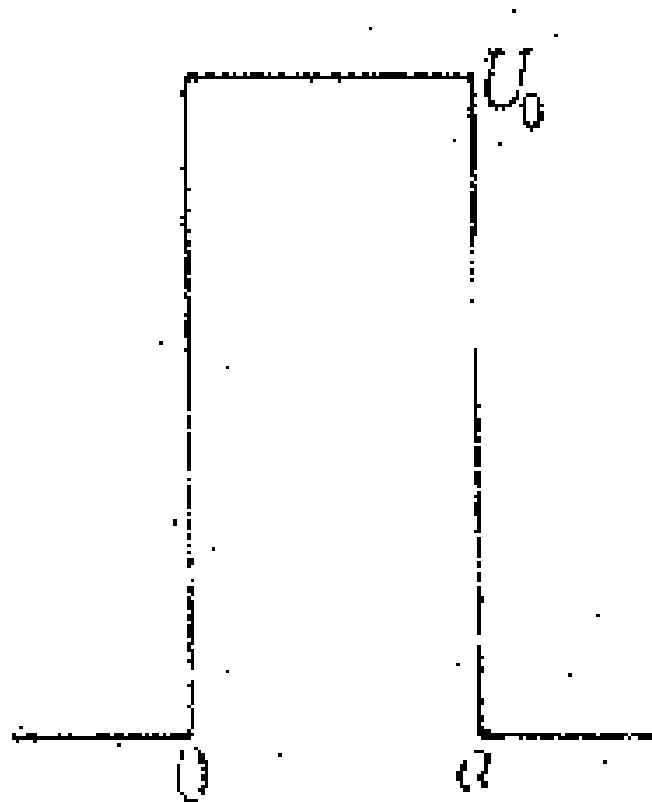
$$E_1 = \frac{p^2}{2m} = \left(\frac{h}{2d} \right)^2 / 2m = \frac{h^2}{8md^2}$$

2. 隧道效应

我们考虑粒子在势能为

$$U(x) = \begin{cases} 0 & x < 0, x > a \\ U_0 & 0 < x < a \end{cases}$$

方势垒中的运动，势能曲线如下图所示。



(a) 方势垒

粒子通过一维方势垒的运动是一般散射问题基础。

所谓散射问题是指一定动量 p 和一定能量 E 的粒子经过势场，在势场力作用下偏离原入射方向，被散射在各个方向上。粒子被一维方势垒的散射，只出现在两个方向上——透射和反射方向。

一维散射问题归结为求粒子经方势垒后的透射系数 $|t|^2$ 和反射系数 $|r|^2$ 。它们分别定义为粒子的透射几率流密度 $J_{\text{透}}$ 与入射几率流密度 $J_{\text{入}}$ 之比。

反射几率流密度 $J_{\text{反}}$ 与入射几率流密度 $J_{\text{入}}$ 之比:

$$|t|^2 = \frac{J_{\text{透}}}{J_{\text{入}}} \quad |r|^2 = \frac{J_{\text{反}}}{J_{\text{入}}}$$

几率流密度是粒子几率密度与速度的乘积, 即

$$J = \frac{p}{m} |\psi|^2$$

假设入射粒子的能量为 E , 被势垒散射后能量保持不变, 那么可认为体系的状态是定态, 几率流密度仅取决 $|\psi|^2$, 于是问题完全归结求定态波函数上。

将整个空间从**左到右分成三个区域**，在势垒内外三个区域的能量本征方程分别是

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_1}{dx^2} &= E\psi_1, \quad x < 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2}{dx^2} + U_o\psi_2 &= E\psi_2, \quad 0 < x < a \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_3}{dx^2} &= E\psi_3, \quad x > a \end{aligned}$$

$$\text{令} \quad k^2 = 2mE / \hbar^2, \quad \kappa^2 = 2m(U_o - E) / \hbar^2$$

方程组化为

$$\begin{aligned}\frac{d^2\psi_{1,3}}{dx} + k^2\psi_{1,3} &= 0, x < 0, x > a \\ \frac{d^2\psi_2}{dx} - \kappa^2\psi_2 &= 0, 0 < x < a\end{aligned}$$

其一般解是

$$\begin{aligned}\psi_{1,3} &= A_{1,3}e^{ikx} + B_{1,3}e^{-ikx}, x < 0, x > a \\ \psi_2 &= Ce^{\kappa x} - De^{-\kappa x}, 0 < x < a\end{aligned}$$

为了简化计算，不妨取粒子从**左边** ($x < 0$) **入射**的波**振幅为1**；反射波的**振幅为** r ，即 $A_1=1$ ， $B_2= r$ ；

在 $x > a$ ，粒子仅有透射波，令其**振幅为** t ，即 $A_3= t$, $B_3= 0$ 。

于是

$$\begin{aligned}\psi_1(x) &= e^{ikx} + re^{-ikx}, & x < 0 \\ \psi_2(x) &= Ce^{\kappa x} - De^{-\kappa x}, & 0 < x < a \\ \psi_3(x) &= te^{ikx}, & x > a\end{aligned}$$

由波函数在边界上 $x=0$ 上的衔接条件:

$$\psi_1(0) = \psi_2(0), \frac{d\psi_1}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{d\psi_2}{dx} \Big|_{x=0}$$

$$1 + r = C + D$$

$$\frac{ik}{K}(1 - r) = C - D$$

在 $x=a$ 处, 应满足边界条件

$$\psi_2(a) = \psi_3(a), \quad \frac{d\psi_2}{dx} \Big|_{x=a} = \frac{d\psi_3}{dx} \Big|_{x=a}$$

从而给出

$$Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} = te^{ikx}$$

$$Ce^{\kappa x} - De^{-\kappa x} = \frac{ik}{K} te^{ikx}$$

联立上四个方程组，消去C，D后，给出

$$T = |t|^2 = \frac{4k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa\alpha) + 4k^2\kappa^2}$$

$$= \frac{4E(U_o - E)}{U_o^2 \sinh^2\left(\frac{\sqrt{2m(U_o - E)a}}{\hbar}\right) + 4E(U_o - E)}$$

$$R = |r|^2 = \frac{(k^2 + \kappa^2) \sinh^2(\kappa\alpha)}{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa\alpha) + 4k^2\kappa^2}$$

$$= \frac{U_o^2 \sinh^2\left(\frac{\sqrt{2m(U_o - E)a}}{\hbar}\right)}{U_o^2 \sinh^2\left(\frac{\sqrt{2m(U_o - E)a}}{\hbar}\right) + 4E(U_o - E)}$$

不难看出 $R + T = 1$ ，这正是几率守恒要

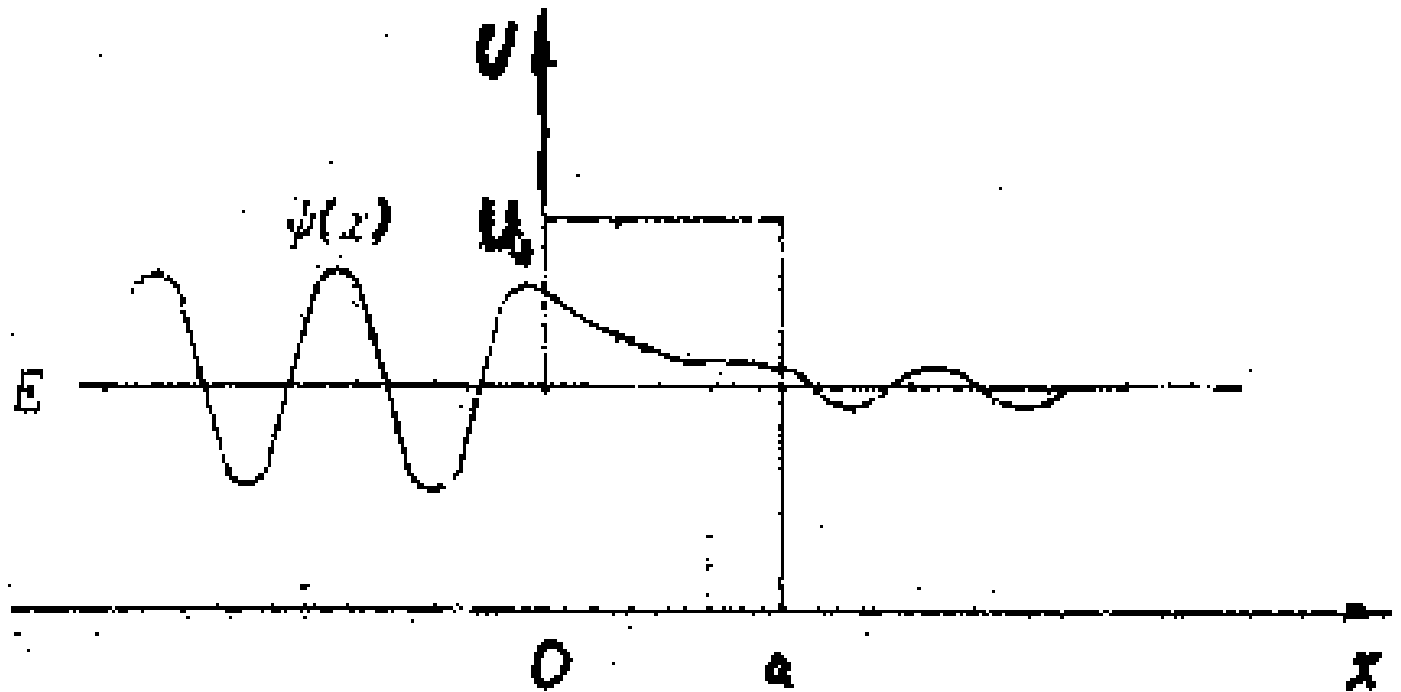
如果 $\kappa\alpha \gg 1$, $\sinh \kappa\alpha = (e^{\kappa\alpha} + e^{-\kappa\alpha}) / 2 \approx e^{\kappa\alpha} / 2$,

于是透射系数为

$$T \approx \frac{16E(U_o - E)}{U_o^2} e^{-2\kappa\alpha}$$

它指出在 $E < U_o$ 的情况下，粒子有一定的几率可穿越一定厚度的势垒，其隧穿概率随势垒厚度 a 的增加按指数律衰减。

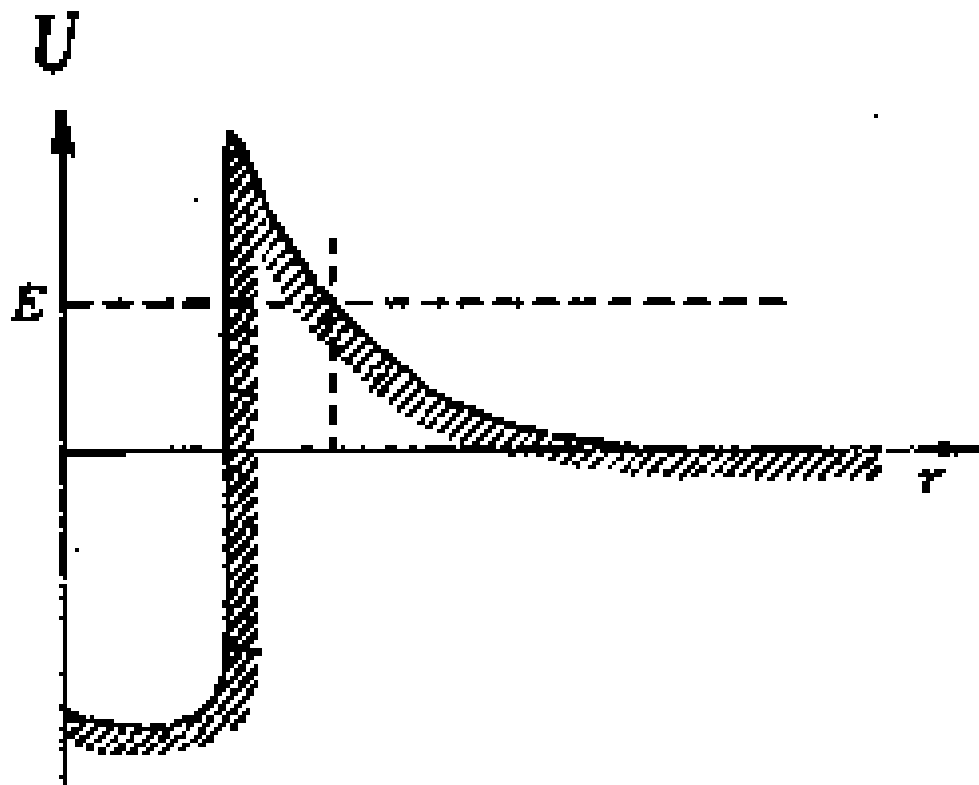
粒子从垒的一侧进入 $U_0 > E$ 垒区并出现在另一侧，在量子力学中称**势垒穿透或隧道效应**，它是粒子**波动性**的表现，图(b)描绘了粒子穿透势垒的波动图象。



(b) 势垒穿透的隧道效应

3. 量子隧道效应举例

在微观世界内，隧道效应的例子很多，而且
在高技术领域内也有许多重要的应用。



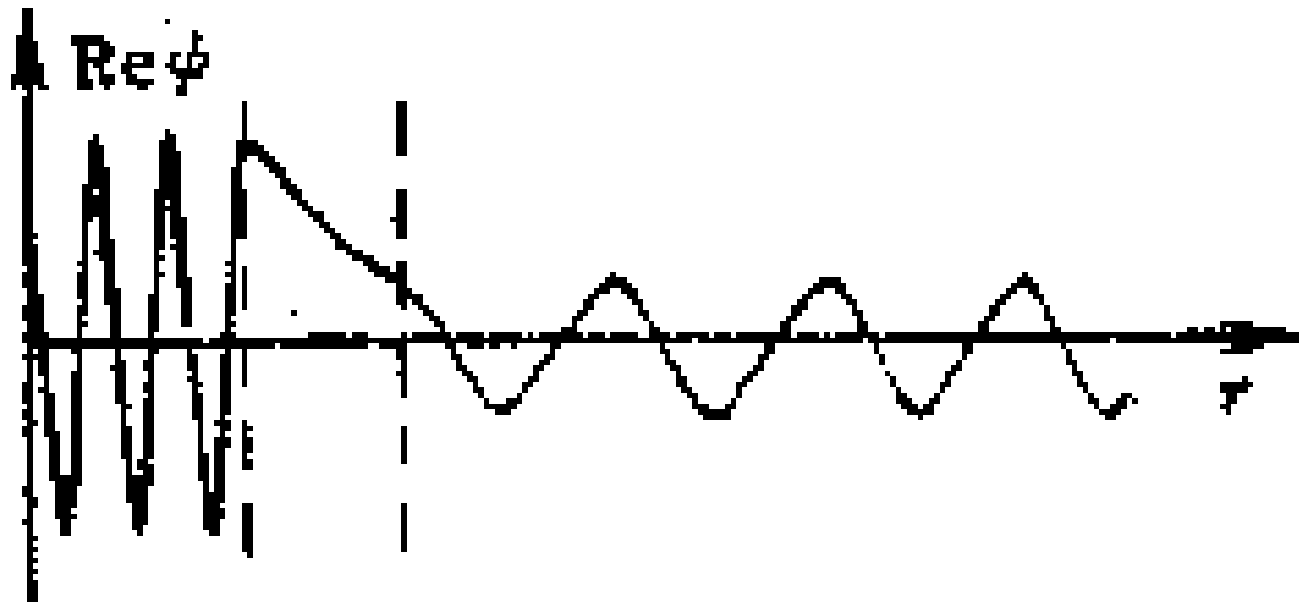
3. 量子隧道效应举例

(1) α 衰变

从放射性核中逃逸出 α 粒子称 α 衰变。核内 α 粒子在核力作用下，处于很低负势阱中的某一能级上。在核外核力为零(短程力)仅受库仑静电斥力作用，在核边界上形成很高的势垒。势垒的高度取决于母核的 Ze 和它的半径 R 。例如 ^{212}Po 核 ($Z=84, R=5\text{fm}$) 库仑势的高度为 $U_0=26\text{MeV}$ 。

从 ^{212}Po 核衰变出的 α 粒子动能为 $E=8.78\text{MeV}$ 。这说明 α 粒子是通过隧道效应穿墙而过的。

3. 量子隧道效应举例



α 衰变

(2)热核反应

热核反应是隧道效应的又一个例子。两个轻核(如氘核)聚变在一起会放出核能。实现该过程的主要阻碍是两个带正电的核在靠近时将产生巨大的库仑斥力。

这个斥力形成一个高势垒，阻止它们接近。

以氘核为例，这个势垒高度为 144KeV 。若按经典考虑，每个氘核至少要有 72KeV 的动能。

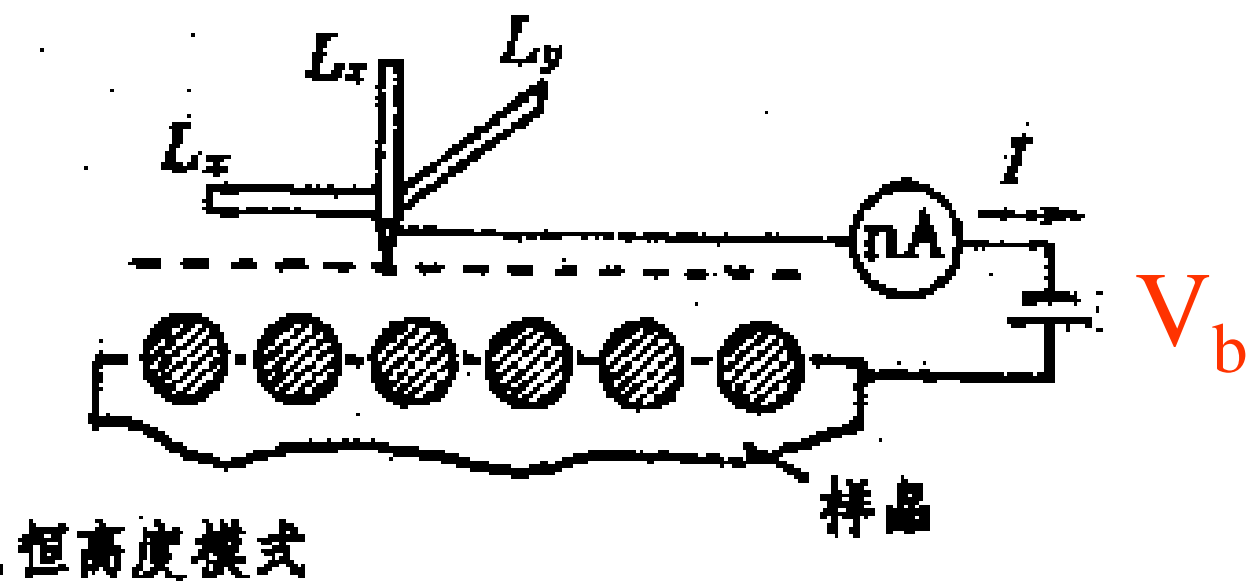
如果从粒子的平均动能 $3kT/2$ 来获得
72KeV 的动能，相应的温度为 $T=6 \times 10^8\text{K}$ 。

但氘核可以通过隧穿过程进行聚合，所要求的动能会少一些，对应的温度可降至 10^8K 。

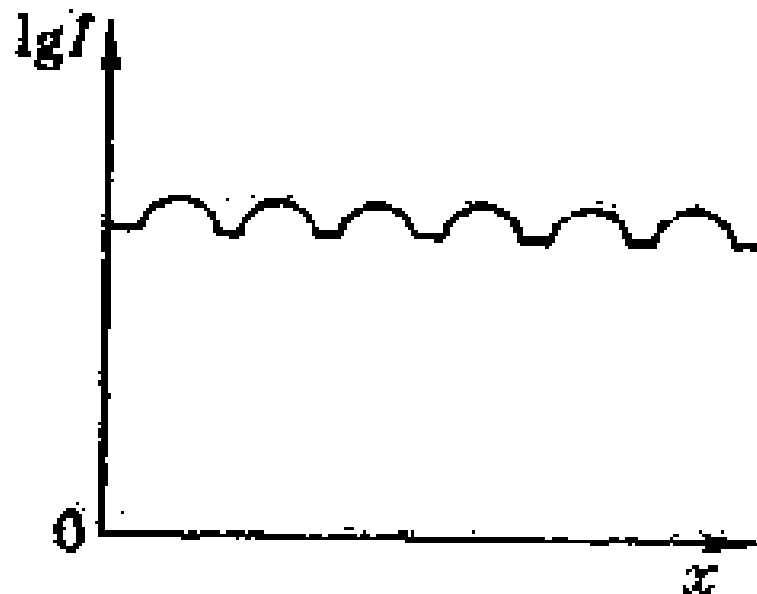
此外麦克斯韦速度分布律中还有**远大于平均动能 $3kT/2$** 的粒子存在，这也是有利聚合的另一个因素。

(3)隧道扫描显微镜

隧道效应的一个重要应用是**扫描隧道显微镜**。如右图所示，电子利用隧穿本领从探针越过势垒到达待测材料表面，形成**隧道电流**，记录这种**电流**可以获得**表面状态**的信息。由于这种技术的应用，使人们能够对**单个原子**进行操作。但扫描隧道显微镜只能用于**导体**，**半导体**。与之配套的还有**原子力显微镜**、**激光力显微镜**、**磁力显微镜**、**扫描近场光学显微镜**等。



扫描隧道显微镜工作原理图



§ 3.7 氢原子薛定谔方程解

氢原子是一百多种元素中最简单的一种原子，它由一个质子（氢核）和一个电子组成，由于它的简单性，量子力学对氢原子可给出精确定量的描述。对氢原子的了解也是进一步认识多电子原子的基础。

引入折合质量

$$\mu = \frac{mM}{m + M}$$

§ 3.7 氢原子薛定谔方程解

氢原子的哈密顿算符是

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) = \frac{\hat{P}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

其中 \hat{P}_r 是径向动能算符, \hat{L}^2 是角动量平方算符。库仑势具有球对称性, 引入球坐标系是方便的。

在球坐标系中 \hat{H} 为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\end{aligned}$$

其中

$$\hat{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{\hat{L}_z^2}{\sin^2\theta}$$

\hat{L}_z 是角动量量子 z 分量算符,

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}$$

在球坐标系中，氢原子的定态薛定谔方程，
即能量本征值方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) + \frac{L^2}{2\mu r^2} \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi$$

或

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) + \frac{L^2}{2\mu r^2} (r\psi) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} (r\psi) = E(r\psi)$$

上方程允许取分离变量解：

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

其中球谐函数 $Y(\theta, \varphi)$ 是角动量平方算符 \hat{L}^2 的本征函数，即

$$\hat{L}^2 Y_l(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l(\theta, \varphi)$$

$l(l+1)\hbar^2$ 是算符 \hat{L}^2 的本征值。

将上结果代入能量本征值方程后，给出径向波函数 $R(r)$ 的径向方程

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \chi''(r) \left[E_n + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] \chi(r) = 0, \chi \equiv rR(r)$$

该方程给出**能量的本征值**

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu (\alpha c)^2 \frac{1}{n^2}$$

一些**径向波函数 $R_{n,l}(r)$ 的表达式:**

$$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{1}{a_1} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_1}}$$

$$R_{2,0}(r) = 2 \left(\frac{1}{2a_1} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_1} \right) e^{-\frac{r}{2a_1}}$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2a_1} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_1} \right) e^{-\frac{r}{2a_1}}$$

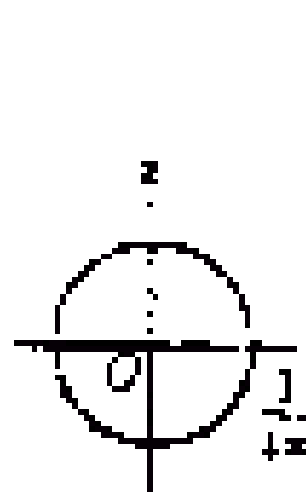
一些球谐函数 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 的表达式:

$$Y_{0,0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\varphi}$$

$$Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\varphi}$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$



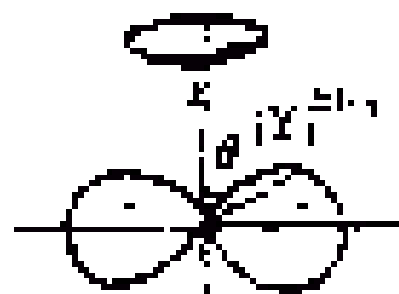
$$|Y_0^0|^2 = \frac{1}{4\pi}$$

$$l=0$$



$$|Y_0^1|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$$

$$l=1, m_0=0$$

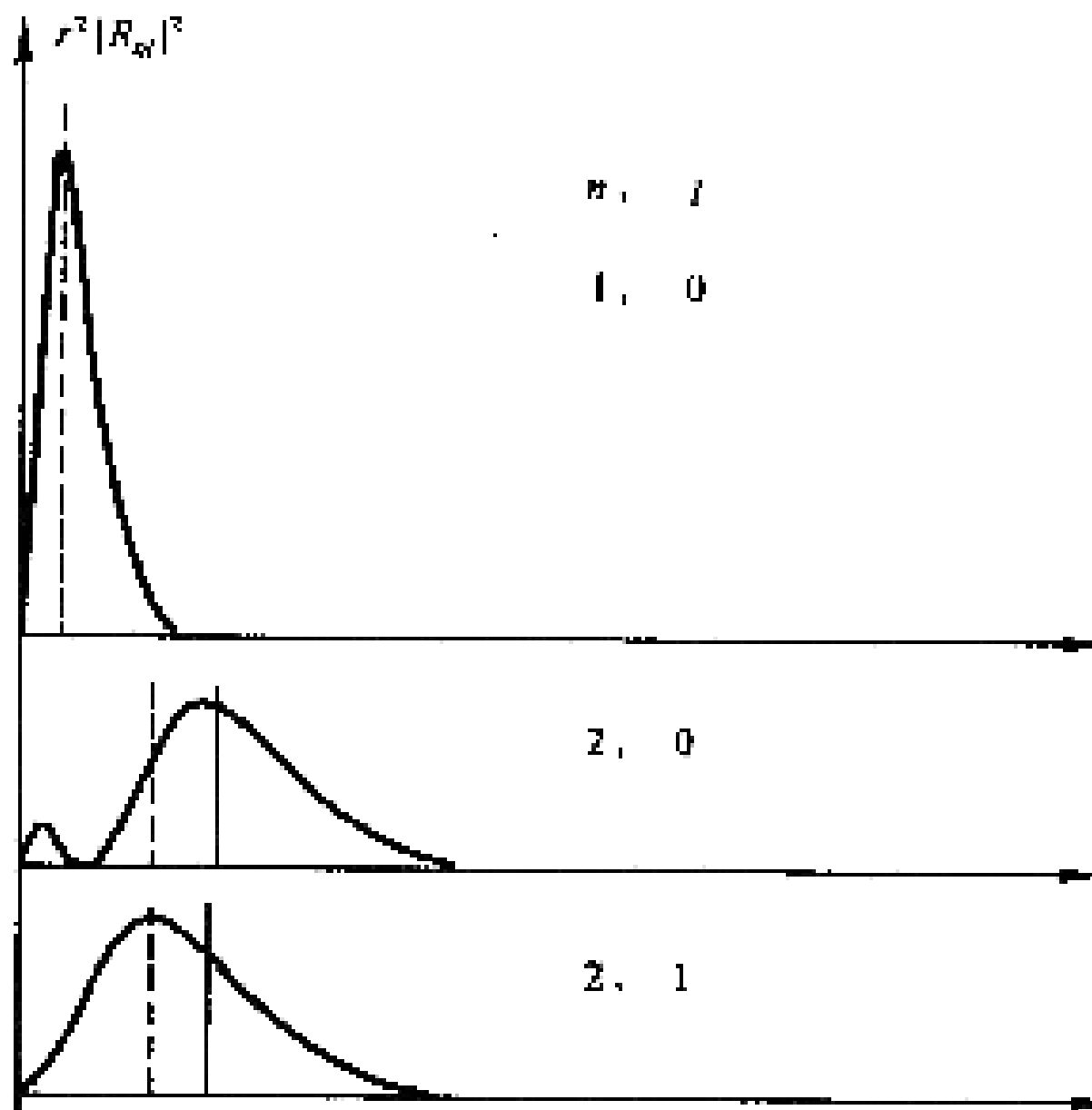


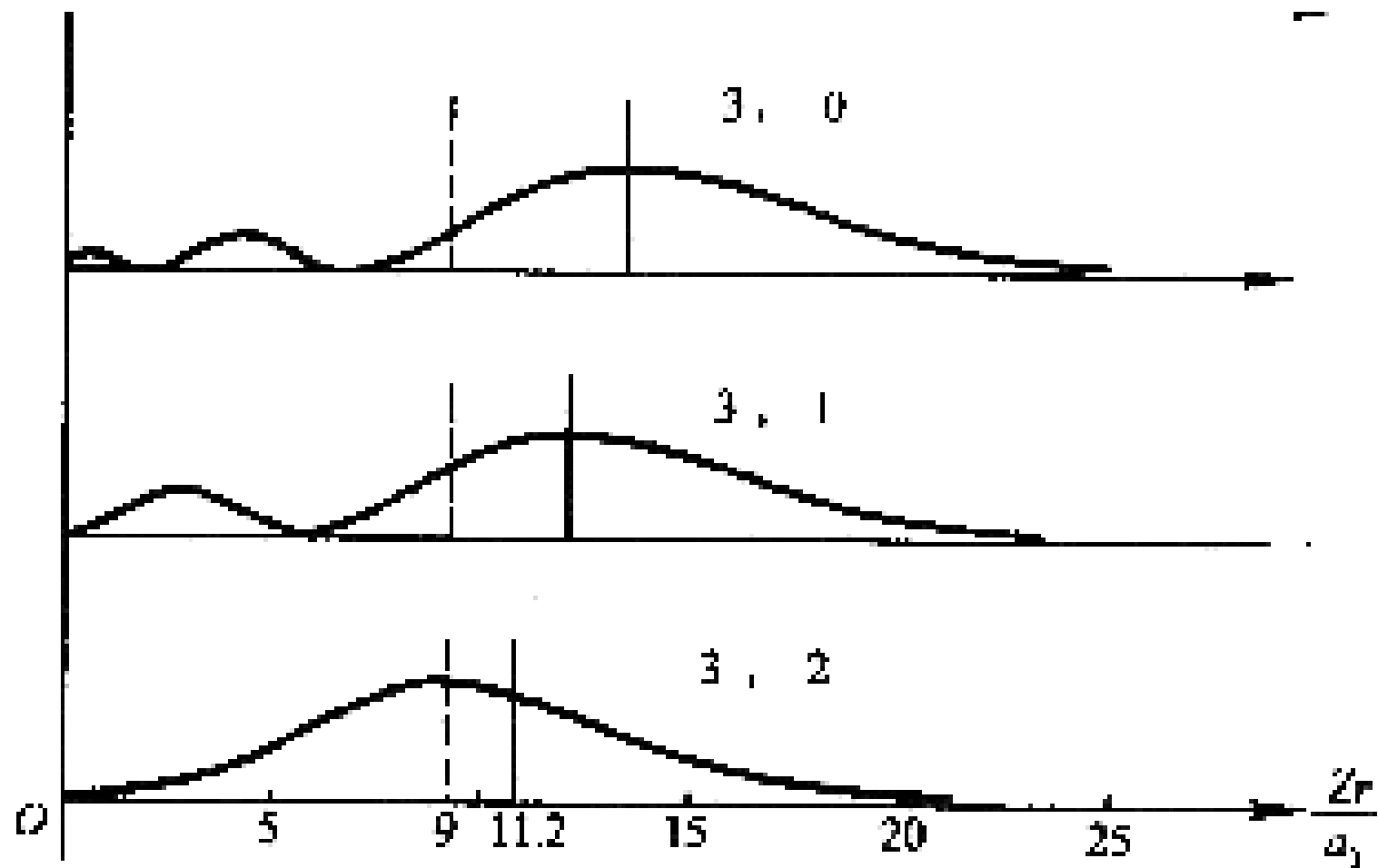
$$|Y_{\pm 1}^1|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$$

$$l=1, m_0=\pm 1$$

(b) 电子几率密度的角分布:

$l=0$ 和 $l=1$ ($m_l=0, \pm 1$)





氢原子的径向几率分布函数($n=1,2,3$).垂直实线代表 $\langle r \rangle$ 的位置,虚线则为 a_n 的位置, a_1 为玻尔第一半径

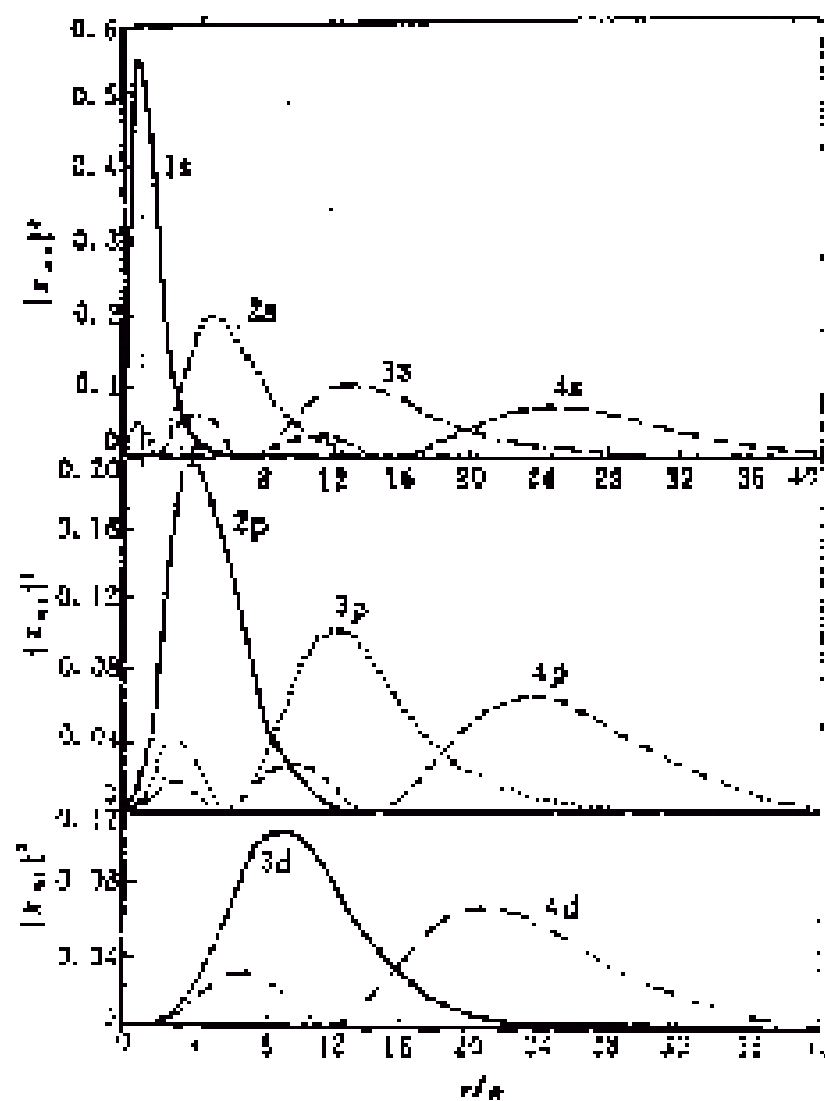


图 3-1(a) 电子的径向几率的分布

$n=1, 2, 3, 4$

以上计算表明，波函数 $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$

是力学量算符集合 $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z)$ **共同本征函数**

$$\hat{H}\psi_{n,l,m} = E_n\psi_{n,l,m}$$

$$\hat{L}^2\psi_{n,l,m} = l(l+1)\hbar^2\psi_{n,l,m}$$

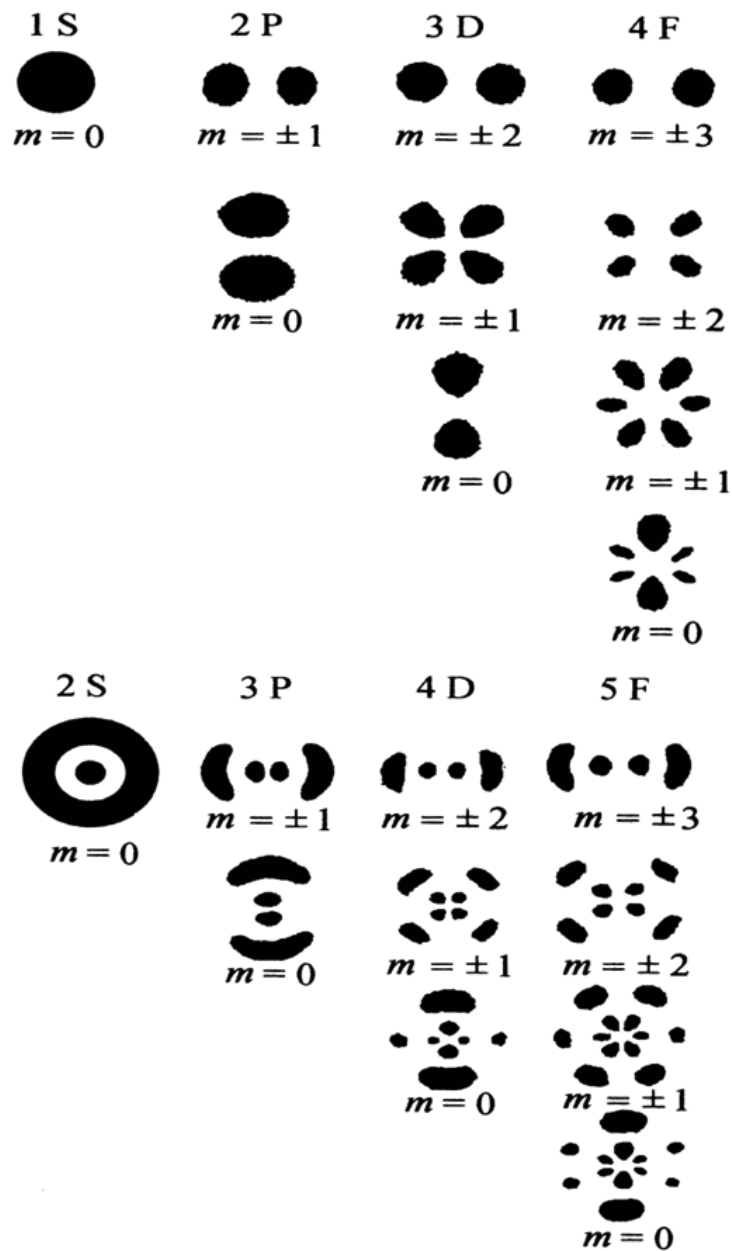
$$\hat{L}_z\psi_{n,l,m} = m\hbar\psi_{n,l,m}$$

可见三个量子数 n, l, m 与状态 $\Psi_{n,l,m}$ 有一一对应关系，为了简单，我们常用**量子数** (n, l, m)

表征量子态 $\Psi_{n,l,m}$ 。

对于每一个给定的主量子数 n ，角量子数可以取 n 个值：0、1、2、 \dots ， $n-1$ ；对于每一个确定的 l 值，磁量子数 m 取 $2l+1$ 个值： $-l$ 、 $-(l-1)$ ， \dots ， $(l-1)$ 、 l 。氢原子的能量只与 n 有关，所以是简并的，其简并度为

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$



氢原子的电子几率密度 $|\psi(r, \theta, \varphi)|^2$ 图

氢原子中电子的几率密度 $|\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)|^2$

的分布图称为电子云图，下图是量子数 n , l 和 m 取不同值时对应的电子云图。

选择定则，跃迁过程的守恒律.

把原子和光子作为一个系统，跃迁过程满足能量、动量、角动量和宇称守恒。

1. 原子中能级跃迁以**电偶极辐射为主**，其光子具有**奇宇称**，**宇称为 -1** 。电磁作用**宇称守恒**要求，跃迁前后的两个能态应有相反的宇称，即：偶 \Leftrightarrow 奇

2. 原子定态的宇称由 $(-1)^l$ 决定。原子中电子的轨道运动具有轨道角动量 L_e ，光子有自旋角动量 L_{opt} ，其自旋量子数为1。

角动量守恒要求 $L_{e,i} = L_{e,f} + L_{opt}$

两个角动量耦合量子数取值为 $l_i = l_f + 1, l_f, l_f - 1$ 所以有 $\Delta l = l_f - l_i = -1, 0, +1$ ；宇称守恒排除了 $\Delta l = 0$ 的情况，所以跃迁的选择定则为了 $\Delta l = \pm 1$ 。

用玻尔理论统一处理氢原子、电子偶素和氦原子基态能级

陈 钢, 吴去非

(苏州大学 物理科学与技术学院, 江苏 苏州 215006)

摘要: 用玻尔氢原子理论处理氢原子和电子偶素基态的方法, 在假定了氦原子基态的经典模型后, 给出了氦原子基态能级和半径, 并与实验和量子力学变分法计算的结果作比较, 说明玻尔氢原子理论对氦原子基态能级的计算有一定的意义.

关键词: 玻尔氢原子理论; 能级; 电子偶素; 氦原子

中图分类号: O 413 文献标识码: A 文章编号: 1000-0712(2005)09-0035-03

玻尔以其简明扼要的模型提出了氢原子量子理论, 给出了精确的结果. 本文依照玻尔模型的方法比较氢原子、电子偶素和氦原子基态的能量.

收稿日期: 2004-03-26; 修回日期: 2005-02-28

作者简介: 陈钢(1958—), 男, 浙江杭州人, 苏州大学物理科学与技术学院副教授, 硕士, 主要从事基础物理教学工作.

1 氢原子基态能量

根据玻尔理论,考虑到原子核质量比核外电子质量大得多,氢原子质心与氢原子核重合,氢原子能量为原子核外电子的动能以及原子核-价电子相互作用能之和,即

$$E_{\text{H}} = \frac{1}{2} m_{\text{e}} v_{\text{H}}^2 - \frac{e^2}{r_{\text{H}}} \quad (1)$$

单电子绕核做圆周运动,有

$$\frac{e^2}{r_{\text{H}}^2} = \frac{m_{\text{e}} v_{\text{H}}^2}{r_{\text{H}}} \quad (2)$$

由式(2)得

$$\frac{1}{2} m_{\text{e}} v_{\text{H}}^2 = \frac{e^2}{2r_{\text{H}}} \quad (3)$$

电子绕无限大质量中心做圆周运动,玻尔的基态轨道量子化条件为

$$m_{\text{e}} v_{\text{H}} r_{\text{H}} = \hbar \quad (4)$$

由式(3)、(4)可得

$$r_{\text{H}} = \frac{\hbar^2}{m_{\text{e}} e^2} \quad (5)$$

将式(3)和(5)代入式(1),求得氢原子基态能量

$$E_1 = -\frac{e^2}{2r_{\text{H}}} = -\alpha^2 \frac{m_{\text{e}} c^2}{2} = -13.6 \text{ eV} \quad (6)$$

其中 $\alpha = e^2 / \hbar c$ 为精细结构常量. 基态轨道半径(即玻尔半径)为

$$r_{\text{H}} = a = \frac{\hbar^2}{m_{\text{e}} e^2} = 0.053 \text{ nm} \quad (7)$$

考虑原子核的质量并不是无限大,核与质心并

不重合, 以约化质量 $\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}$ 代替电子质量 m_e , 则氢原子基态能量为

$$E'_1 = -\frac{\mu c^2}{2} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 = -\alpha^2 \frac{\mu c^2}{2} \quad (8)$$

电子与原子核之间的距离为

$$r'_H = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} > a \quad (9)$$

而电子和质心间的距离(轨道半径)仍为 $a = \frac{\hbar}{m_e e^2}$,

与核质量无关, 见图 1.

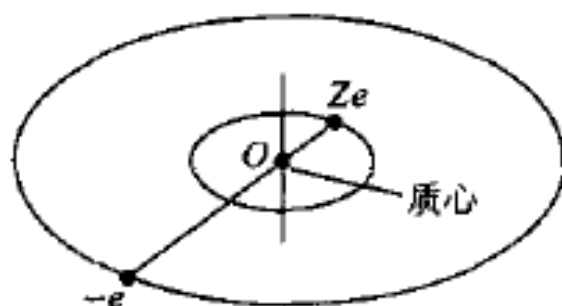


图 1 电子与原子核绕质心运动

2 电子偶素(P_s)基态能量

电子偶素是一个 e^+ 和一个 e^- 形成的类似氢原子的束缚体系. 由 Ruark 定名为“positronium”, 元素符号为 P_s , 见图 2.

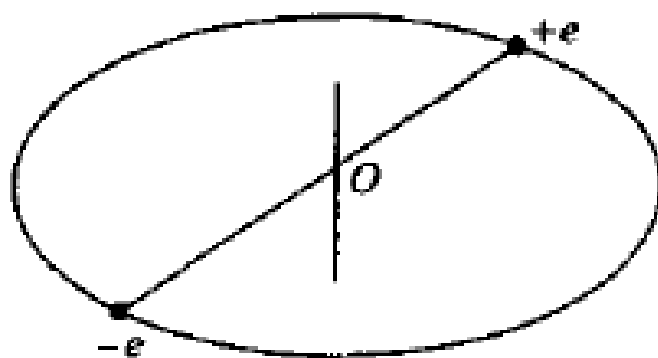


图 2 正、负电子绕质心运动

对电子偶素完全可以根据玻尔理论给出其能

量, 在正电子不动的参照系中, 负电子绕正电子做圆周运动, 用电子的约化质量 $\mu = \frac{m_e m_e}{m_e + m_e} = \frac{m_e}{2}$ 代替电子的质量, 由前述式(8)、(9)得电子偶素基态能量为

$$E_{\text{Ps}} = -\alpha^2 \frac{\mu c^2}{2} = -\frac{1}{2} \alpha^2 \frac{m_e c^2}{2} = \frac{E_{\text{H}}}{2} = -6.8 \text{ eV} \quad (10)$$

电子偶素正、负电子间的距离为

$$R_{\text{Ps}} = \frac{\hbar}{\frac{m_e}{2} e^2} = \frac{2\hbar^2}{m_e e^2} = 2a = 0.104 \text{ nm} \quad (11)$$

作为对氢原子理论自洽性的验证, 在质心系看, 正、负电子绕质心做圆周运动, 设半径为 r_{Ps} . 电子偶素的能量为正、负电子绕质心的动能以及正、负电子相互(吸引)作用能:

$$E_{\text{Ps}} = 2 \times \frac{1}{2} m_e v_{\text{Ps}}'^2 - \frac{e^2}{2r_{\text{Ps}}} \quad (12)$$

$$E_{\text{Ps}} = 2 \times \frac{1}{2} m_e v_{\text{Ps}}'^2 - \frac{e^2}{2r_{\text{Ps}}} \quad (12)$$

其中正、负电子绕质心的速度 v_{Ps}' 与正、负电子相对速度的关系为 $v_{\text{Ps}}' = \frac{v_{\text{Ps}}}{2}$. 在质心系看, 正、负电子做圆周运动, 有

$$\frac{e^2}{(2r_{\text{Ps}})^2} = \frac{m_e v_{\text{Ps}}'^2}{r_{\text{Ps}}} \quad (13)$$

由式(13)得

$$m_e v_{\text{Ps}}'^2 = \frac{e^2}{4r_{\text{Ps}}} \quad (14)$$

由于正电子质量不是无限大, 正电子与质心不重合, 则约化质量为 μ 的“单电子”绕正电子运动的基态轨道量子化条件为

$$\mu v_{\text{Ps}} (2r_{\text{Ps}}) = \left(\frac{m_e}{2} \right) (2v_{\text{Ps}}') (2r_{\text{Ps}}) = \hbar$$

$$\text{即} \quad 2m_e v_{\text{Ps}}' r_{\text{Ps}} = \hbar \quad (15)$$

此式表明,正、负电子对质心的基态角动量等于两个粒子角动量的总和,即等于约化质量为 μ 的“单电子”绕正电子运动的角动量.

由式(14)和(15)可得

$$r_{\text{Ps}} = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = a \quad (16)$$

将式(14)、(16)代入式(12),得

$$E_{\text{Ps}} = 2 \times \frac{m_e v_{\text{Ps}}'^2}{2} - \frac{e^2}{2r_{\text{Ps}}} = -\frac{e^2}{4r_{\text{Ps}}} = -\frac{e^2}{4a} = \frac{E_{\text{H}}}{2} \quad (17)$$

此结果与式(10)结果相同. 电子偶素能量为氢原子能量的 1/2, 据此能量关系求得其赖曼系主线波长

为 243 nm, 与光谱实验值相符. 电子偶素束缚态的势阱比氢原子束缚态的势阱浅, 正、负电子电离能较小, 受到碰撞时较容易分离.

在此推导过程中, 运用了正、负电子相距 $R_{\text{Ps}} = 2r_{\text{Ps}} = 2a$ 的相互作用距离, 而所求能量与实验相符, 以两个电子和质心的距离为体系尺寸的大小, 电子偶素的尺寸大小与氢原子相同.

3 氦原子基态能量

氦原子是双电子原子, 不能用类氢理论给出其能级, 但可以试用以下模型用玻尔理论计算氦原子基态能量. 根据氦原子的对称性, 可以设想核外两个电子分布在氦原子直径上核的两侧, 见图 3. 氦原子能量为电子的动能、核 - 电子相互(吸引)作用能以及电子 - 电子相互(排斥)作用能, 即

$$E_{\text{He}} = 2 \times \frac{1}{2} m_e v_{\text{He}}^2 - 2 \times \frac{2e^2}{r_{\text{He}}} + \frac{e^2}{2r_{\text{He}}} \quad (18)$$

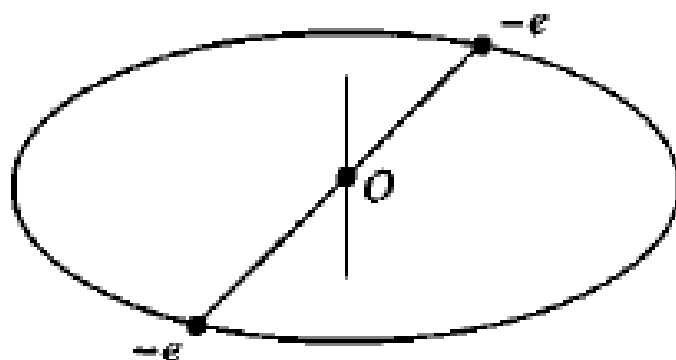


图3 氦原子质心与核重合，电子绕质心(核)运动

由核－电子相互作用和电子－电子相互作用，得基态氦原子中一个电子的向心力为

$$\frac{2e^2}{r_{\text{He}}^2} - \frac{e^2}{(2r_{\text{He}})^2} = \frac{m_e v_{\text{He}}^2}{r_{\text{He}}} \quad (19)$$

由式(19)得

$$m_e v_{\text{He}}^2 = \frac{7}{4} \frac{e^2}{r_{\text{He}}} \quad (20)$$

根据以上模型,氦原子体系的质心与核重合,由玻尔轨道量子化条件,对单个电子有

$$m_e v_{\text{He}} r_{\text{He}} = \hbar \quad (21)$$

由式(20)和(21)可得

$$r_{\text{He}} = \frac{4}{7} \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{4}{7} a \quad (22)$$

将式(20)、(22)代入式(18),得

$$\begin{aligned} E_{\text{He}} &= \frac{7}{4} \frac{e^2}{r_{\text{He}}} - \frac{7}{2} \frac{e^2}{r_{\text{He}}} = -\frac{7}{4} \frac{e^2}{r_{\text{He}}} = -\left(\frac{7}{4}\right)^2 \frac{e^2}{a} = \\ &= -3.06 \times 2 \times 13.6 \text{ eV} = -83.3 \text{ eV} \quad (23) \end{aligned}$$

结果与氦原子基态能量实验值 79 eV 比较接近. 由经典模型计算氦原子基态能量为 83.3 eV, 与实验

值相差 $|83.3 - 79| \text{ eV} = 4.3 \text{ eV}$, 而用量子力学微扰法计算氦原子基态能量为 74.8 eV , 与实验值相差 $|74.8 - 79| \text{ eV} = 4.2 \text{ eV}$, 两种方法结果几乎相同. 而氦原子半径 $r_{\text{He}} = \frac{4}{7}a = 0.030 \text{ nm}$, 与由自洽汤方法计算氦原子基态波函数对应的最大径向电荷密度的半径 0.030 nm 相符.

在量子力学中用变分法求氦原子基态能量, 用试探波函数(以下各式均取原子单位)

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{\lambda^3}{\pi} e^{-\lambda(r_1 + r_2)} \quad (24)$$

其中 $\lambda = Z - \frac{5}{16}$, 是两个电子同处 $1s$ 轨道时, 其中一个电子感受到的有效电荷. 两个电子的空间概率密度为 $\rho(r_1, r_2) = |\psi(r_1, r_2)|^2$, 由二元函数极值可得, 当 $r_1 = r_2 = r = \frac{1}{\lambda}$ 时, $\rho(r_1, r_2)$ 为最大, 由此得:

$$E_{\text{He}} = -77.5 \text{ eV} \quad (25)$$

$$r = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{Z - 5/16} = 0.59 \quad (26)$$

作为比较,在本文所描述的经典模型中采用上述氦原子半径计算基态能量.由经典模型,氦原子基态能量为

$$E_{\text{He}} = 2 \times \frac{1}{2} m_e v_{\text{He}}^2 - 2 \times \frac{2e^2}{r_{\text{He}}} + \frac{2e^2}{r_{\text{He}}} = -\frac{7}{4} \frac{e^2}{r_{\text{He}}} \quad (27)$$

将式(26)氦原子半径值代入式(27),得

$$\begin{aligned} E_{\text{He}} &= -\frac{7}{4} \frac{e^2}{r_{\text{He}}} = -\frac{7}{4} \times \frac{e^2}{0.59a} = \\ &= -2.97 \times 2 \times 13.6 \text{ eV} = -80.7 \text{ eV} \end{aligned} \quad (28)$$

用经典模型计算的结果与实验值相差 $|80.7 - 79| \text{ eV} = 1.7 \text{ eV}$,而用量子力学变分方法求出的氦原子基态能量与实验值相差 $|77.5 - 79| \text{ eV} = 1.5 \text{ eV}$,两个结果基本相同.由此可以看出,用经典模型计算氦原子基态能量(单态能量)有一定的意义.

参考文献:

- [1] [美]卡普路斯 M, 波特 R N. 原子与分子[M]. 北京: 科学出版社, 1986. 33~34, 167~183.
- [2] 钱伯初, 曾谨言. 量子力学习题精选与剖析 上册[M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 1999. 142.
- [3] 杨福家. 原子物理学[M]. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2000. 49~50.
- [4] [美]斯莱特 J C. 原子结构的量子理论 第一卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 133.

Treating the ground states of hydrogen, positronium and helium atoms by Bohr model uniquely

CHEN Gang, WU Qu-fei

(Physical Science and Technology College, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

Abstract: By means of the method, that dealt with the ground states of hydrogen and positronium using the Bohr model, a classical model of the helium ground state is assumed and its energy and radius are calculated. The result is compared with experiment and variational method of quantum mechanics.

Key words: Bohr theory of the hydrogen atom; energy level; positronium; helium atom