

## 第25章 量子力学基础

玻尔的氢原子理论在解释比氢原子复杂的原子光谱时与实验结果有显著的偏差。同时它也不能计算谱线强度和能级间跃迁的几率问题，它也无法说明为什么氢原子中核与电子间的库仑相互作用是有效的，而加速电子处于定态时发射电磁波的能力却消失了。

对原子光谱的进一步研究应建立在更为严格的量子物理学的基础上。

### 1、实物粒子的波粒二象性

### 2、不确定关系

### 3、波函数、薛定谔方程及其应用

### 4、一维无限深势阱

### 5、一维势垒与隧道效应

### 6、谐振子

## 德布罗意假设、 实物粒子的波粒二象性

### 德布罗意假设

1924年德布罗意（法国）从对称性出发，将光的波粒二象性推广到了所有的实物粒子，认为实物粒子也具有波动性，称为**德布罗意波**或**物质波**。

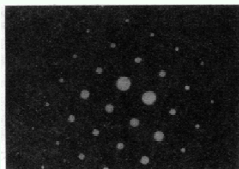
实物粒子的能量： $E = mc^2 = h\nu$

实物粒子的动量： $p = mv = \frac{h}{\lambda}$

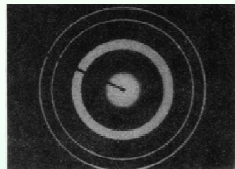
以上两式称为**德布罗意公式**或**德布罗意假设**。

### 实物粒子波动性的实验证据

(1) 戴维孙—革末（美国）通过电子在晶体表面的散射实验得到了与X射线衍射相似的电子衍射图象。（1927年）

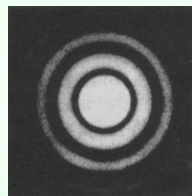


电子在单晶金上的衍射图象

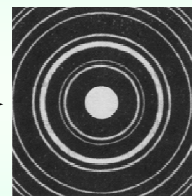


电子在金—钼多晶上的衍射图象

(2) 汤姆孙（英国）通过电子在多晶膜上的透射得到了环状电子衍射图象。（1927年）

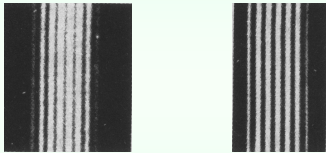


光的圆孔衍射图象



电子穿过金箔的衍射图象

(3) 约恩孙从电子的单缝、双缝、三缝和四缝衍射实验证实了**电子也具有波动性**。



约恩孙电子双缝、四缝衍射图象

以后的实验还证实了**中子、质子以及原子等都具有波动性**。

由德布罗意公式，实物粒子波动性的频率和波长分别为：

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

由于普朗克常量如此的小 ( $\sim 10^{-34}$ )，使宏观粒子波动性(物质波)的频率非常的高、波长非常的短。所以宏观粒子的波动性显现不出来，但微观粒子的波动性却相当显著。

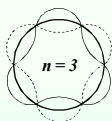
由德布罗意假设可得到玻尔氢原子模型中的量子化条件：

要使绕核运动的电子处于稳定状态，则与该电子相应的波必须是一个驻波。当电子绕核一周后，这个波的相位不变，即电子绕核运动的周长必须是其相应波长的整数倍，即：

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{p} = n \frac{h}{mv}$$

或：

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



这就是玻尔理论中的角动量量子化条件。

可见：**德布罗意波的驻波条件就是玻尔氢原子理论的角动量量子化条件**。

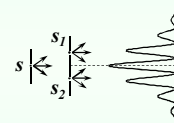
### 德布罗意波(物质波)的统计解释

1926年，玻恩(德国)指出**德布罗意波是概率波**。

光的双缝干涉的二象性解释：

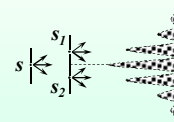
**波动理论：**

S发出的光波经双缝 $S_1$ 、 $S_2$ 后，因干涉和衍射形成明暗相间的条纹。条纹的明暗表示光强的分布。

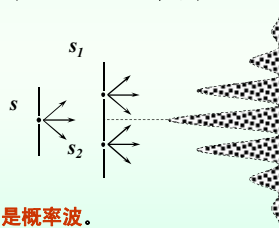


**光子理论：**

单色光的每一光子带有相同的能量，屏上光强代表光子数量的多少。即明暗条纹的分布表示到达屏上光子数的分布。

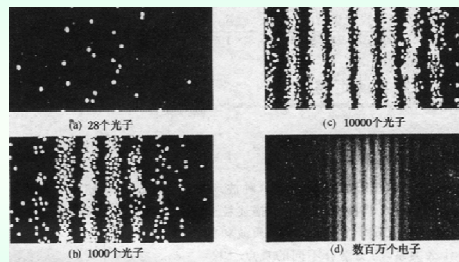


设想光源S很弱，以致它一个一个间断地发出光子。因每一个光子都是一个集中单元，它只可能从双缝中的一条通过。对单个光子而言，它落在屏幕上的哪一点是不确定的(见图25-5)，但大量光子到达屏幕上的位置符合一定的概率统计规律。而这一概率分布与由波动理论中干涉、衍射所确定的光强分布一致。



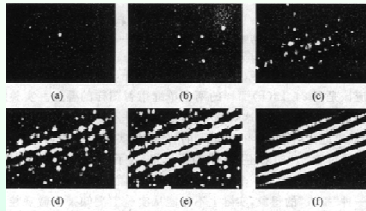
因此，**从光子概念出发，光是概率波**。

### 光子和电子穿过双缝时的衍射实验结果



由于微观粒子也具有波粒二象性，所以与微观粒子相对应的德布罗意波（物质波）也应该是概率波。即：

单个粒子在空间的位置是不确定的，但大量粒子在空间的位置分布应该是由物质波的强度所确定的概率分布。物质波强度大的地方，粒子出现的概率也大。



电子逐个穿过双缝时的衍射实验结果

## 不确定关系

牛顿力学认为：质点沿确定的轨道运动，任意时刻质点具有确定的位置和动量。而质点的运动状态由其位置和动量决定。

量子力学认为：粒子具有波动性，其位置由概率波描述，而概率波只能给出粒子在各处出现的概率，因而粒子在任意时刻不具有确定的位置和动量。

1927年海森堡（德国）根据量子力学证明微观粒子位置的不确定量和动量的不确定量之间的关系为：

$$\begin{aligned}\Delta x \cdot \Delta p_x &\geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta y \cdot \Delta p_y &\geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta z \cdot \Delta p_z &\geq \frac{\hbar}{2}\end{aligned} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

上式称为海森堡坐标和动量的**不确定关系**。其意义是：**微观粒子不可能同时具有确定的位置和动量**。

利用电子的单缝衍射对不确定关系的简单证明：

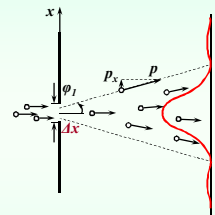
设一束动量为 $p$ 的电子垂直入射在宽为 $\Delta x$ 的单缝上。

对一个电子而言，无法确定其通过缝时的具体位置，即其 $x$ 方向的位置不确定量为 $\Delta x$ 。

电子通过单缝后，因衍射作用，其动量的 $x$ 分量 $p_x \neq 0$ 。

若忽略次极大，则： $0 \leq p_x \leq p \sin \varphi_1$

$\varphi_1$ 为半角宽度： $\Delta x \cdot \sin \varphi_1 = \lambda$



$$0 \leq p_x \leq p \sin \varphi_1 \quad \Delta x \cdot \sin \varphi_1 = \lambda$$

所以，电子在 $x$ 方向的动量不确定量为：

$$\Delta p_x \approx p \cdot \sin \varphi_1 = p \frac{\lambda}{\Delta x} = \frac{h}{\lambda} \cdot \frac{\lambda}{\Delta x} = \frac{h}{\Delta x}$$

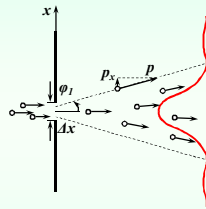
即： $\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h$

若考虑次极大，则：

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$$

更为精确的理论证明：

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{4\pi} = \frac{\hbar}{2}$$



$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2}$$

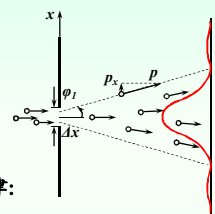
当： $\Delta x \rightarrow \infty$ 时， $\Delta p_x \rightarrow 0$ ，如：光的直线传播原理。

当： $\Delta x \rightarrow 0$ 时， $\Delta p_x \rightarrow \infty$ ，这说明单缝越窄则衍射越明显。

不确定关系揭示了一条重要的物理规律：

**粒子在客观上不能同时具有确定的坐标和确定的动量。**

注：由于 $h$ 是一个极小的物理量，所以对宏观粒子，不确定关系是察觉不到的。



不确定关系的另一重要形式为能量和时间的不确定关系：

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

由于处于激发态的原子都是不稳定的，其平均寿命  $\Delta t$  约为  $10^{-8}$ s 数量级。由能量与时间的不确定关系可见，原子激发态的能量也具有一个不确定量  $\Delta E$ ，即**任何激发态都具有一定的能级宽度**。实验也证实了能级宽度的存在，即单色光的谱线有一定的宽度。

## 波函数、薛定谔方程

### 波函数——物质波的数学表达式

**波函数：**  $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$

沿  $x$  方向传播的单色平面光波的波函数为：

$$y(x, t) = A \cos 2\pi \left( \nu t - \frac{x}{\lambda} \right)$$

其指数形式为：

$$y(x, t) = A e^{-i2\pi \left( \nu t - \frac{x}{\lambda} \right)}$$

沿  $x$  方向运动的**自由粒子**的波函数为：

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= \Psi_0 e^{-i2\pi \left( \nu t - \frac{x}{\lambda} \right)} \\ \text{或：} \quad \Psi(x, t) &= \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} \end{aligned} \quad \begin{cases} E = h\nu \\ p = \frac{h}{\lambda} \end{cases}$$

### 概率密度与归一化条件

物质波的统计意义：**物质波的强度=粒子在空间各点处出现的概率。**

某时刻、某点附近  $dV$  体积内粒子出现的概率为：

$$|\Psi|^2 dV \quad \text{其中：} dV = dx dy dz$$

空间某点附近单位体积内出现粒子的概率：

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \cdot \Psi = \Psi_0^2 \quad \text{概率密度。}$$

而粒子出现在整个空间内的概率应等于 1，即：

$$\int_{\text{整个空间}} |\Psi|^2 dV = 1 \quad \text{波函数的归一化条件}$$

另外，波函数还应该满足如下的**标准条件**：

(1) **单值：**

任意时刻，一个粒子只能出现在一个地方。

(2) **有限：**

粒子出现在空间某处的概率不可能大于 1。

(3) **连续。**

粒子运动过程中概率密度不可能发生突变。

### 薛定谔方程

质量为  $m$ 、动量为  $p$ 、能量为  $E$  的一维自由粒子的波函数：

$$\Psi(x, t) = \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} = \psi(x) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

$$\text{其中：} \quad \psi(x) = \Psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}px}$$

与时间  $t$  无关，称为**定态波函数**。

$$\psi(x) = \psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar} p x}$$

将定态波函数对 $x$ 求二阶导数，得：

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \left(\frac{i}{\hbar} p\right)^2 \psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar} p x} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi(x)$$

非相对论情况下： $p^2 = 2mE_k$

所以：

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2mE_k}{\hbar^2} \psi(x) = 0$$

称为**一维自由粒子的定态薛定谔方程**。

若粒子在不随时间变化的势场 $U$ 中运动，则其动能为：

$$E_k = E - U$$

此时**一维定态薛定谔方程**为：

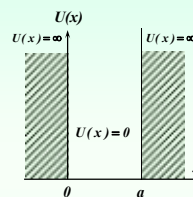
$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \cdot \psi(x) = 0$$

以下三节讨论定态薛定谔方程在一些简单势场中的应用。

## 一维无限深势阱

一维无限深势阱的势能函数为：

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



因粒子不可能跃出势阱，所以：

当 $x \leq 0$ 和 $x \geq a$ 时， $\psi(x) = 0$ 。

**经典理论：**

- (1) 粒子在势阱内各处出现的概率是相等的。
- (2) 粒子在势阱内的能量可以取任意值（连续）；

**量子理论：**

势阱内 $U=0$ ，定态薛定谔方程为：

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

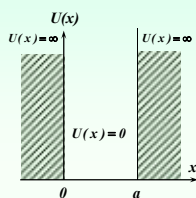
令：

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

则：

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

方程的通解： $\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$



由边界条件：

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

当 $x=0$ 时， $\psi(0)=0$ 得：

$$A = 0$$

当 $x=a$ 时， $\psi(a)=0$ 得：

$$ka = n\pi \quad \text{或} \quad k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

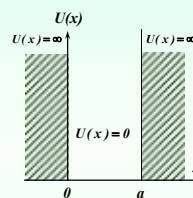
$$\therefore \psi(x) = B \sin \frac{n\pi}{a} x \quad 0 < x < a$$

再由波函数的归一化条件：

$$\int_0^a |\psi(x)|^2 dx = B^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = \frac{B^2}{2} \int_0^a (1 - \cos 2 \frac{n\pi}{a} x) dx = \frac{1}{2} a B^2 = 1$$

即：

$$B = \sqrt{\frac{2}{a}}$$



**结论:**

(1) 一维无限深势阱中粒子的波函数为:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (0 < x < a)$$

(2) 粒子在势阱内各处出现的概率密度为:

$$|\psi(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi}{a} x \quad (0 < x < a)$$

(3) 粒子可能具有的能量值为:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 = E_1 n^2 \quad (n=1,2,\dots)$$

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \text{ 称为基态能量或零点能。}$$

可见: 一维无限深势阱中粒子的能量是量子化的。

**讨论:**

(1) 一维无限深势阱中的粒子在势阱中各处出现的概率密度是不同的, 并随量子数而变。

(2) 量子数  $n$  增大时, 势阱内概率密度的峰值增多。当  $n \rightarrow \infty$  时, 相邻峰值无限接近, 此时, 可以认为势阱内概率密度处处相等。

(3) 对大能量的粒子, 量子数  $n$  很大, 但

$$\frac{E_{n+1} - E_n}{E_n} = \frac{(n+1)^2 - n^2}{n^2} = \frac{2n+1}{n^2} \rightarrow 0$$

可见: 大能量粒子在势阱内的运动回到经典力学的情况。

## 一维势垒与隧道效应

一维势垒的势能函数:  $U(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ U_0 & x \geq 0 \end{cases}$

此时定态薛定谔方程:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (x < 0)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0) \psi = 0 \quad (x \geq 0)$$

令:  $k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ ,  $k_2^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}$

得:  $\frac{d^2\psi}{dx^2} + k_1^2 \psi = 0 \quad (x < 0)$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - k_2^2 \psi = 0 \quad (x \geq 0)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k_1^2 \psi = 0 \quad (x < 0)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - k_2^2 \psi = 0 \quad (x \geq 0)$$

方程的解:

$$\psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \quad (x < 0)$$

$$\psi_2(x) = Ce^{-k_2x} \quad (x \geq 0)$$

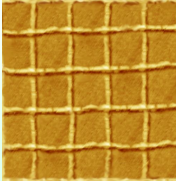
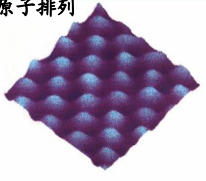
**经典理论:** 粒子不可能在  $x > 0$  处出现。

**量子理论:** 粒子可以穿入势能大于其总能量的区域。

这种量子效应称为**隧道穿透效应**。

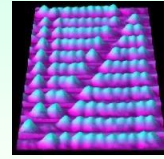
### 隧道扫描显微镜 (STM):

1982年, 葛宾尼(Gerd Binnig)和海·罗雷尔(Henrich Rohrer)共同研制成功了扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, 简称STM)。它使人类第一次能够实时地观察单个原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理化学性质, 在表面科学、材料科学、生命科学等领域的研究中有着重大的意义和广阔的应用前景。为此, 1986年宾尼和罗雷尔被授予诺贝尔物理学奖。

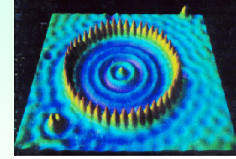



正交光栅

### 隧道扫描显微镜原理



纳米算盘



量子围栏照片

右图是IBM公司的科学家精心制做的“量子围栏”的计算机照片。他们在4K的温度下用STM的针尖一个个地把48个铁原子栽到了一块精制的铜表面上，围成一个圆圈，圈内就形成了一个势阱，把在该处铜表面运动的电子圈了起来。图中圈内的圆形波纹就是这些电子的波动图景，它的大小及图形和量子力学的预言符合得非常好。

### 谐振子

一维谐振子的势能函数：

$$U = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ 为振子的固有圆频率。}$$

一维谐振子的定态薛定谔方程为：

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \psi = 0$$

解此方程可得谐振子定态能量的取值为：

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

讨论：谐振子的波函数和概率密度分布见P.211图25-12。

(1) 谐振子的能量也是量子化的，但其能量间隔是等间距的；

$$\Delta E = \hbar \omega = \hbar \nu$$

(2)  $n = 0$  时，谐振子的能量不为零：

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega = \frac{1}{2} \hbar \nu$$

$E_0$  称为谐振子的零点的能。