

第二十五章

量子力学基础

德布罗意波 波-粒二象性;

不确定度关系 $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$, $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$;

波 函 数 薛定谔方程;

1913年，玻尔在普朗克和爱因斯坦量子概念的基础上创造性地将量子概念应用到卢瑟福的原子模型，成功解释了氢原子光谱。以玻尔理论为基础的量子理论称为旧量子理论；

1923年，德布罗意提出了“**物质的波粒二象性**”，为薛定谔建立**波动力学方程**打下基础；

1926年玻恩提出了**波函数的统计解释**；

1927年，海森伯提出**不确定性原理**。新量子理论逐渐形成；

本章将介绍**量子力学基本概念、薛定谔方程等**

§ 25-1 德布罗意波(物质波)

1. 德布罗意假设

光的干涉、衍射等现象证实了光的波动性；热辐射、光电效应和康普顿效应等现象又证实了光的粒子性。因此，光具有波-粒二象性。



德布罗意

德布罗意在光的二象性的启发下，提出了与光的二象性完全对称的设想，即：实物粒子(如电子、质子等)也具有波—粒二象性的假设：

设质量为 m 的实物粒子以速度 v 运动，具有能量 E 、动量 p ；从波动性来看，它应具有相应的波长 λ 和频率 ν ：

$$E = mc^2 = h\nu \quad p = mv = \frac{h}{\lambda}$$

或：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m_0 v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

该关系式称**德布罗意关系式**，相应的与实物粒子相联系的波称为**德布罗意波**。

若 $v \ll c$ ，则：

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v}$$

该速度为群速，不满足 $v = \lambda\nu$

课堂练习题25-1:

1) 质量 0.05kg 的子弹，以速度 300m/s 运动，求其德布罗意波长？ 2) 求速率为 5000m/s 的 α 粒子 ($m_0 = 4 \times 1.67 \times 10^{-27}\text{kg}$) 的德布罗意波长？

解： 1)
$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{0.05 \times 300} = 4.4 \times 10^{-26} \text{ nm}$$

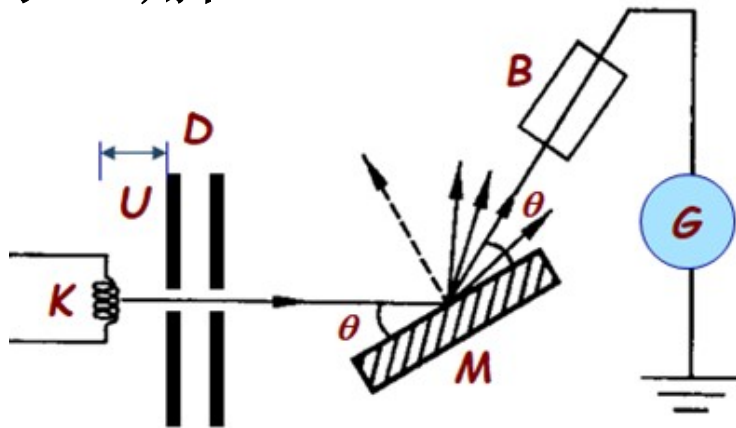
对于一般宏观物体，其物质波波长远小于仪器的测量范围，难以观测到其波动性。

2) α 粒子的波长为：
$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} = 1.98 \times 10^{-2} \text{ nm}$$

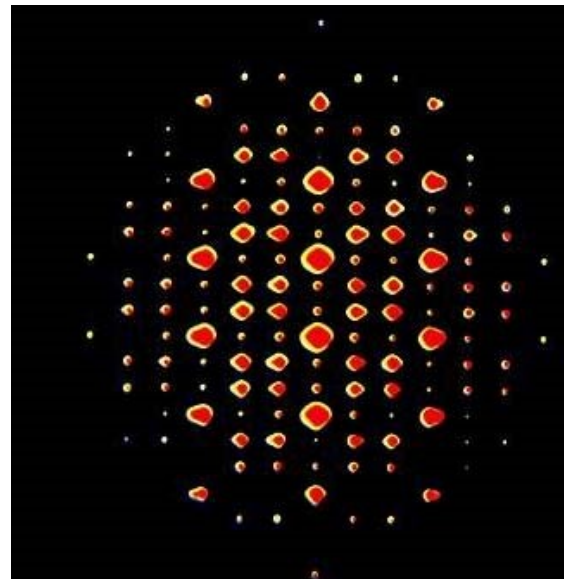
α 粒子的波动性已可以观测到。

2. 德布罗意波的实验验证

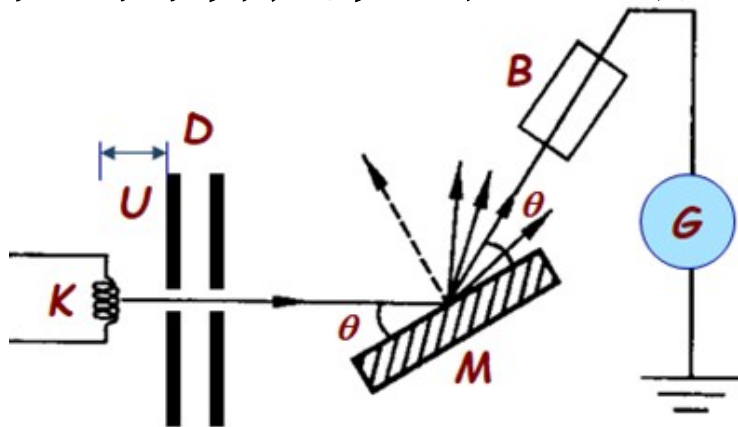
1926年，戴维孙、革末将电子枪射出的电子束投射到金属镍单晶体表面，得到了电子衍射的实验现象，经计算后证明了德布罗意关系式的正确性。



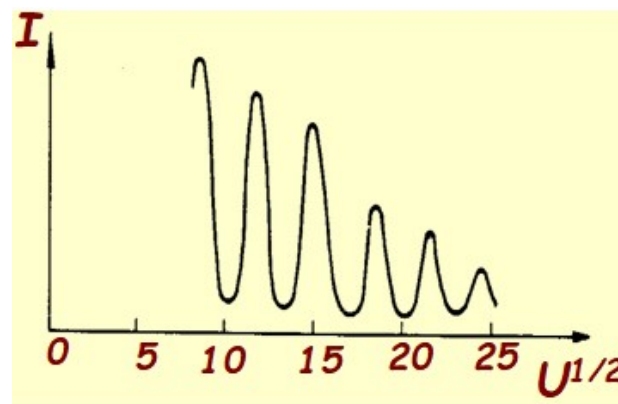
电子晶体衍射实验示意图



阴极**K**电子经 **U** 加速后，通过光阑**D**成为一束很细的平行电子射线。以掠射角 **θ** 角投射到镍单晶体**M**上，反射后经**B**收集。电流强度 **I** 由**G**测出，调节 **U** ，可得 **$U \sim I$** 曲线，结果发现：当电势差为特定值时，电流才有极大值。



电子晶体衍射实验示意图



电子衍射实验中电流强度与电势差的关系

设该实验现象与X射线相仿，只有当入射波的波长 λ 满足布拉格散射公式：

$$2d \sin \theta = k\lambda \quad (k = 1, 2, 3, \Lambda)$$

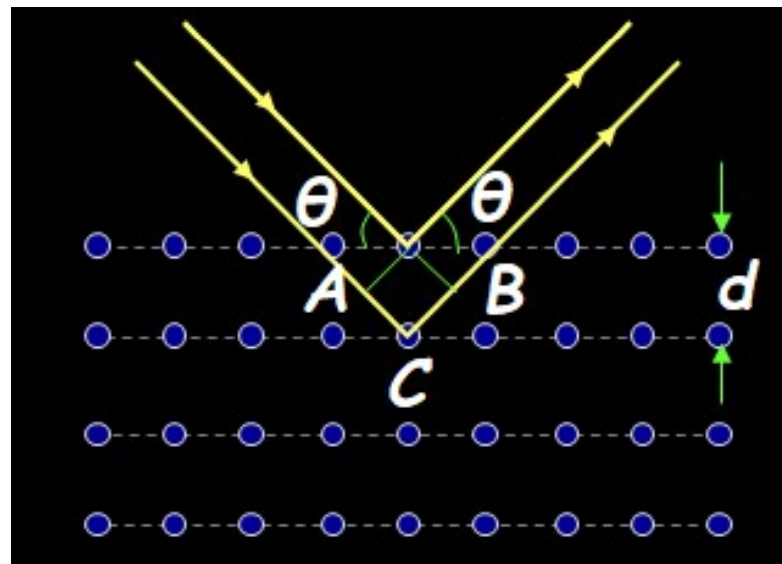
电子射线才能在反射方向出现强度的极大值。

按照德布罗意公式

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v}$$

电子经电场加速：

$$\frac{1}{2} m_0 v^2 = eU$$



电子获得速度: $v = \sqrt{\frac{2eU}{m_0}}$

相应的动量为: $p = m_0 v = \sqrt{2m_0 eU}$

德布罗意波长: $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU}} = \frac{12.25}{\sqrt{U}} \text{ \AA}$

代入布拉格公式:

$$2d \sin \theta = k\lambda = k \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU}}$$

对于镍来说 $d = 2.15 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。把 d, e, m_0, h 和 $U = 54 \text{ V}$ 代入上式得：

$$\sin \theta = 0.777k$$

$k=1$ 时，极大值出现在 $\theta = \sin^{-1} 0.777 = 50.9^\circ$ 的方向，与实验符合得很好。

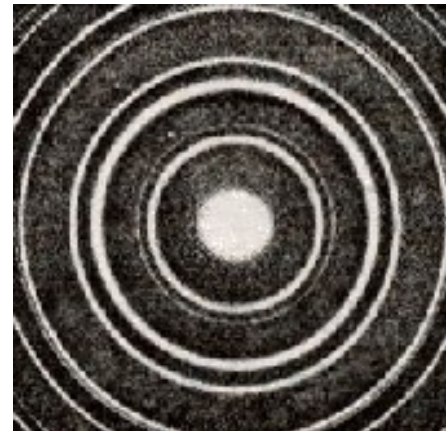
这表明电子具有波动性，并得出结论：

---德布罗意假设是正确的

2.衍射实验的验证

1927年，英国物理学家汤姆逊，使用电子束垂直穿过金属箔，在透射方向用照相底片来接收，获得了同心圆衍射图像。

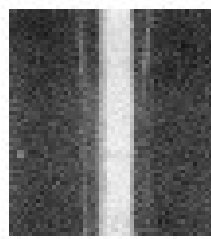
30年代以后，许多实验也发现，在中子、质子以及中性原子中也可以获得类似的衍射图像。



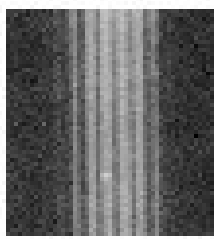
1931年鲁斯卡设计了第一台电子显微镜。

3.衍射实验的验证

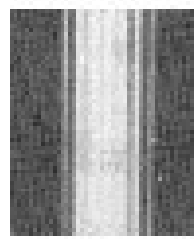
1961年，约恩逊在电子的单缝、双缝、三缝和四缝衍射实验，同样观察到了衍射现象。



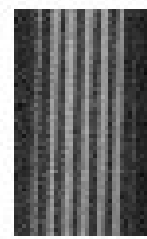
单缝



双缝



三缝



四缝

以及这都为电子具有波动性提供了有力的证据。

自然界中的一切微观粒子，不论它们的静止质量是否为零，都具有波粒二象性

§ 25-2 不确定性原理(测不准关系)

在经典力学中，运动的物体具有完全确定的位置、动量、能量和角动量。但是，要想同时确定微观粒子的位置和动量，其精确度有限的。

1927年海森伯分析了几个理想实验后，提出不可能同时精确测定微观粒子的位置和动量，这就是位置和动量的不确定性原理，即：



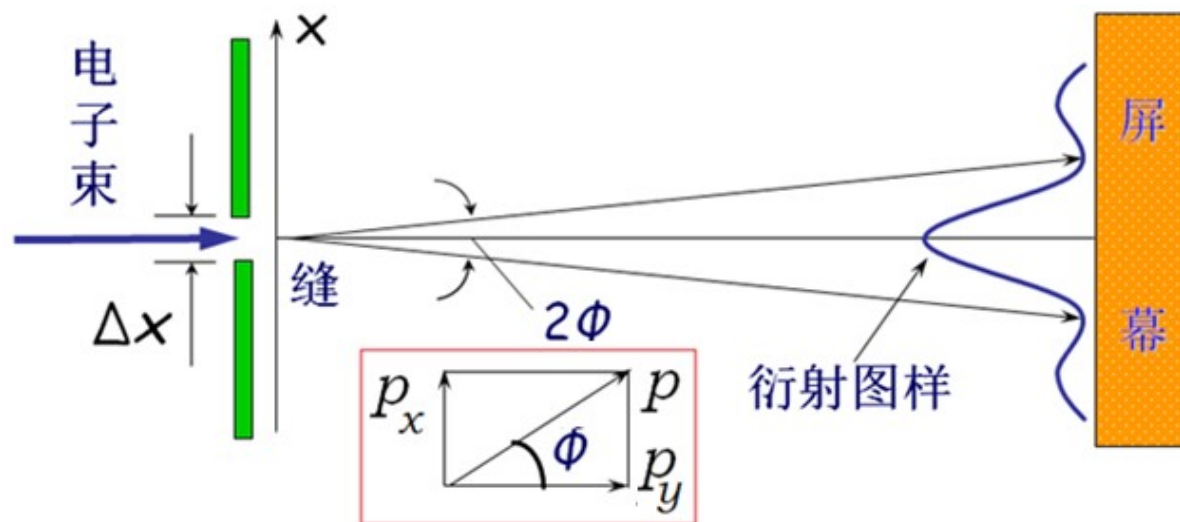
$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}, \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

1.坐标和动量的不确定性关系

下面以电子单缝衍射为例来说明不确定关系。

显然X方向的位置不确定量 Δx 是缝宽： $\Delta x = d$

X方向的分动量 p_x 的不确定量 Δp_x 如何计算？

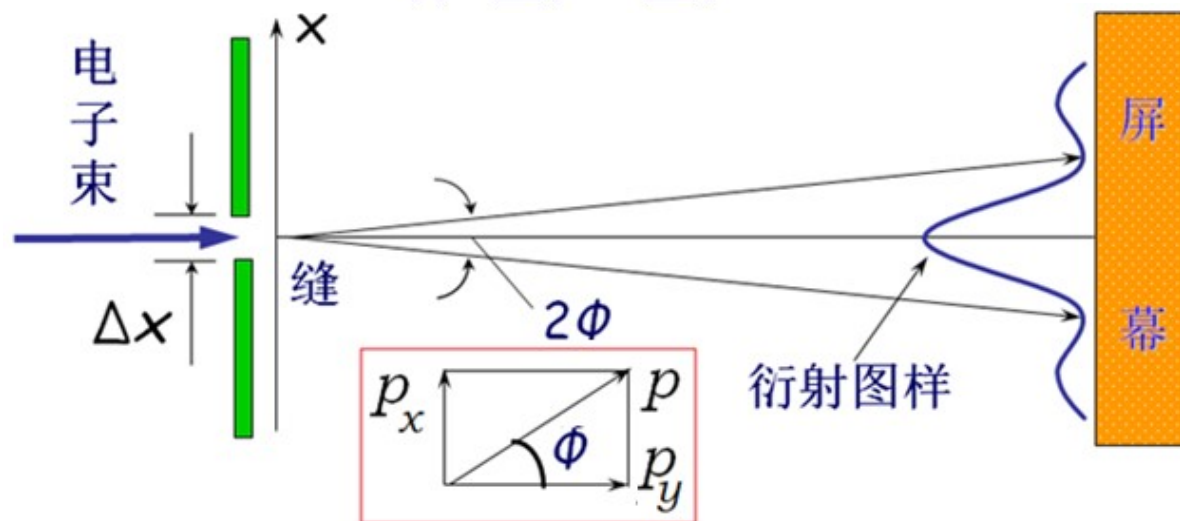


先考虑衍射图像中出现在中央主极大区域的电子，则一级极小的位置和缝宽 Δx 之间的关系：

$$\Delta x \cdot \sin \Phi = \lambda \Rightarrow \sin \Phi = \lambda / \Delta x$$

电子通过狭缝时分动量 p_x 在 $0 \sim p \sin \Phi$ 之间，即：

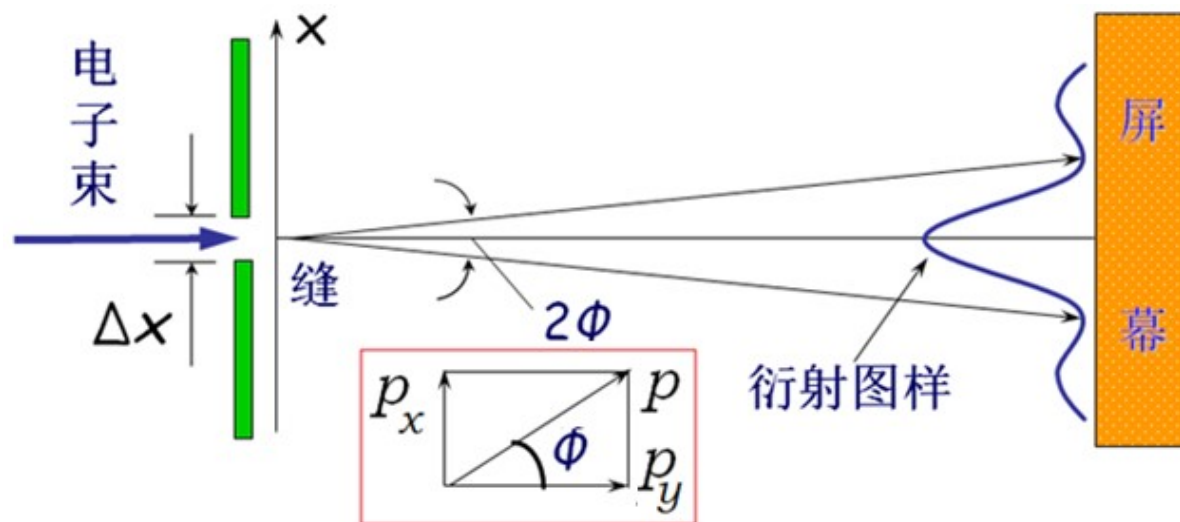
$$\Delta p_x = p \sin \Phi = \frac{h}{\lambda} \cdot \frac{\lambda}{\Delta x} = \frac{h}{\Delta x} \quad \text{或} \quad \Delta x \cdot \Delta p_x = h$$



再考虑次级衍射，在两个一级极小之外还会有电子出现，所以 Δp_x 更大。

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

严格推导应为：
$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$



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

该不确定性关系表明微观粒子的位置和动量不可能同时准确的确定。即：

对位置的限制越小(单缝越窄, Δx 越小)、 x 越准确, 则动量的不确定量 Δp_x 就越大(电子衍射现象就越显著)。

由 $\Delta p = m \Delta v$ 可得位置和速度的不确定关系：

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m}, \quad \Delta y \cdot \Delta v_y \geq \frac{\hbar}{2m}, \quad \Delta z \cdot \Delta v_z \geq \frac{\hbar}{2m} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

2. 能量和时间的不确定性关系

海森伯不确定度原理的另一表达形式是**能量和时间**这对物理量的**不确定性关系**：

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

可以解释原子激发态的能级宽度 ΔE 与它在激发态的平均寿命 Δt 之间的关系，如原子在激发态的 Δt 一般为 10^{-8}s ，该激发态的能级宽度：

$$\Delta E \geq \frac{h}{2\Delta t} \approx 10^{-8}\text{eV}$$

除基态外，原子在激发态的 Δt 越长， ΔE 越小。

3.关于不确定度原理的几点说明

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

- 1) 不确定度关系说明用经典物理学量—动量和坐标同时来描写微观粒子行为时会受到一定的限制，它不可能同时具有确定的位置和动量！
- 2) 不确定度关系式可以作为判据，来判别对于实物粒子的行为究竟应该用经典力学还是用量子力学来描写。

3)能量与时间、位置与动量这两组物理量的不确定度关系式是等价的。

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow dE = mv dv = v dp = \frac{dx}{dt} dp$$
$$\therefore dt dE = dx dp$$

4)由不确定度关系和德布罗意波长还可以导出位置与波长的不确定度关系。

$$p = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow \Delta p = \Delta \left(\frac{h}{\lambda} \right) = -\frac{h}{\lambda^2} \Delta \lambda$$
$$\therefore \Delta x \cdot \Delta \lambda = \frac{\lambda^2}{h} \Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\lambda^2}{4\pi}$$

课堂练习题25-2:

设子弹质量为**0.01kg**，枪口直径为**0.5cm**，试求子弹射出枪口时横向速度的不确定量。

解：已知子弹位置的不确定量为 $\Delta x = 0.5\text{cm}$ ，又
 $\Delta p_x = m\Delta v_x$ ，由不确定关系可得子弹射出枪口时横向速度的不确定量：

$$\Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{2 \times 0.01 \times 0.5 \times 10^{-2}} = 1.05 \times 10^{-30} \text{ m/s}$$

与子弹每秒几百米的速度相比，此横向速度完而全可忽略，即子弹速度是确定的。

课堂练习题25-3:

显像管中电子的速度一般为 **$1 \times 10^7 \text{m/s}$** ，电子枪的枪口直径设为 **0.01cm** ，试求电子射出电子枪后横向速度的不确定量。

解：电子横向位置的不确定量 **$\Delta x = 0.01 \text{cm}$** ，由不确定性关系得：

$$\Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 10^{-4}} = 0.58 \text{m/s}$$

$$\Delta v_x \ll v$$

此电子的速度是相当确定的，波动性无实际影响，因此该电子的运动仍属于经典力学问题。

课堂练习题25-4:

试求原子中电子速度的不确定量。取原子的线度约 10^{-10}m 。

解：已知 $\Delta r = 10^{-10}\text{m}$ ，由不确定关系式得：

$$\Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m\Delta r} = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 10^{-10}} = 5.8 \times 10^5 \text{ m/s}$$

由玻尔理论可估算出氢原子中电子的轨道运动速度约为 10^6 m/s ，速度的不确定量与速度本身大小基本相同，这使得原子中电子在任一时刻没有完全确定的位置和速度，所以原子中电子的波动性是十分显著的。

§ 25-3 波函数及其统计解释

1. 波函数的引入

由于物质具有波动性，为了描述微观粒子的运动状态，薛定谔提出用一个函数 $\Psi(r, t)$ 来表述与微观粒子相联系的物质波，该函数表达式称为物质波的波函数。

在经典物理中，电磁波或机械波的表达式：

$$y(x, t) = A \cos 2\pi(\nu t - x/\lambda)$$

写成复数形式：

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

设对于个沿***x***轴方向运动的自由微观粒子，其动量***p***和能量***E***都恒定。

由德布罗意关系： $\lambda = h/p$

$$v = E/h \quad y(x, t) = A e^{-i2\pi(vt - x/\lambda)}$$

类似于上式，可将微观粒子的波函数写为：

$$\psi(x, t) = \psi_0 e^{-i2\pi(vt - x/\lambda)} = \psi_0 e^{-i\frac{2\pi}{h}(Et - px)}$$

此式即为描述一维自由粒子物质波的波函数！

2.波函数的统计解释

比较光波与物质波，阐明波函数的物理意义：

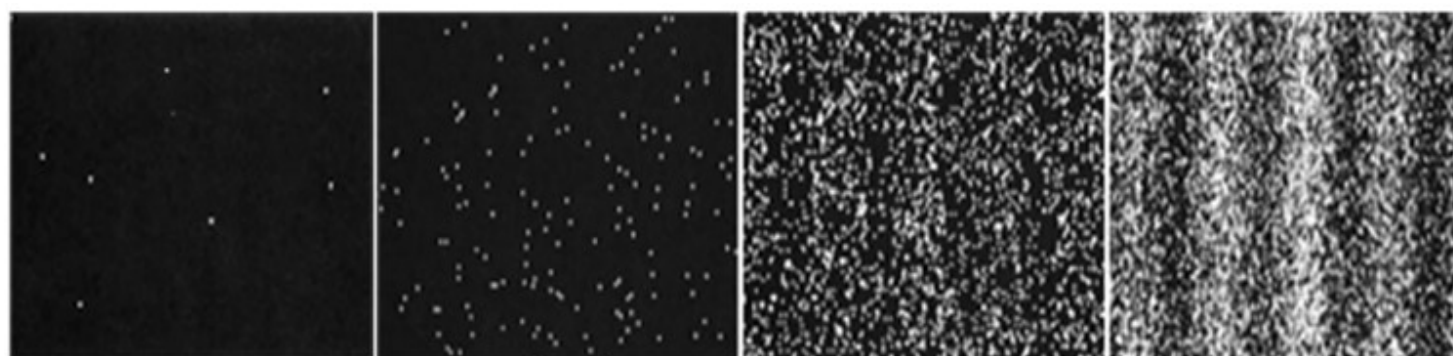
光波的强度大 $\left\{ \begin{array}{ll} \text{光波振幅平方大} & \text{(波动观点)} \\ \text{光子在该处出现的} & \text{(量子观点)} \\ \text{概率大} & \end{array} \right.$

物质波的强度大 $\left\{ \begin{array}{ll} \text{波函数振幅平方大} & \text{(波动观点)} \\ \text{单个粒子在该处} & \text{(量子观点)} \\ \text{出现的概率大} & \end{array} \right.$

光子某处出现的概率与光波振幅的平方成正比!

➤ 电子衍射与光的衍射类似

对电子来说，在某一时刻，空间某一地点，粒子出现的概率正比于该时刻、该地点的波函数振幅的平方。这便是玻恩提出的波函数的统计解释。



7个电子

100个电子

3000个电子

70,000个电子

电子的双缝干涉图样

波函数振幅的平方可以用波函数 $\Psi(\mathbf{x}, t)$ 与其共轭复数 $\Psi^*(\mathbf{x}, t)$ 的乘积，或 $|\Psi(x, t)|^2$ 来表示。

t 时刻，在空间某处 (x, y, z) 附近的无限小体积元 dV ($dV=dx dy dz$)内粒子出现的概率为：

$$\begin{aligned} dW(x, y, z, t) &= |\Psi(x, y, z, t)|^2 dV \\ &= \Psi(x, y, z, t) \Psi^*(x, y, z, t) dV \end{aligned}$$

$|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 表示粒子在某一时刻在某点处的而单位体积内出现的概率，称为**概率密度**。

概率波波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 需满足以下要求:

① $\Psi(x, y, z, t)$ 是单值函数。

即粒子在空间某点出现的概率不能是多值。

② $\Psi(x, y, z, t)$ 是连续函数。

即波函数在空间的一阶偏导也连续。

③ $\Psi(x, y, z, t)$ 是有限函数。

④ $\Psi(x, y, z, t)$ 满足归一化条件:

$$\iiint |\Psi|^2 dV = \iiint |\Psi|^2 dx dy dz = 1$$

课堂练习题25-5:

一运动的微观粒子被束缚在 $0 < x < a$ 的范围内。已知其波函数为: $\Psi(x) = A \sin(\pi x / a)$ 。试求: **1)** 常数 A ; **2)** 粒子在 $0 < x < a$ 内的概率密度; **3)** 粒子在何处出现的概率最大。

解: **1)** 由归一化条件得:

$$\int_0^a A^2 \sin^2(\pi x / a) dx = 1 \longrightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

2) 粒子的概率密度为: $|\Psi|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi x}{a}$

3) 在 $x = a/2$ 处, 粒子出现的概率最大。

§ 25-4 薛定谔方程

1. 薛定谔方程的建立

1926年奥地利物理学家薛定谔(Erwin Schrödinger)提出一个描述低速运动的微观粒子所遵循的方程，称为薛定谔方程。



薛 定 谔

薛定谔方程是量子力学的基本方程，其正确性是由实验来检验的。薛定谔因此于1933年同英国物理学家狄拉克共获诺贝尔物理奖。

下面，简要回顾一下薛定谔方程建立的思路。

一维空间运动的自由粒子的波函数为：

$$\psi(x,t) = \psi_0 e^{-i(Et - px)/\hbar}$$

设上式对时间 t 和 x 做一阶及二阶偏导：

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi \quad \text{①} \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi \quad \text{②}$$

自由粒子的能量和动量的非相对论关系为：

$$E = p^2 / 2m$$

而将①②两式联立：

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

一维运动的自由粒子波函数所满足的微分方程

若粒子在势场 $U(x,t)$ 中运动，粒子的总能量与

动量的关系： $E = \frac{p^2}{2m} + U(x,t)$

而代入①②两式，可得：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x,t) \right] \Psi(x,t)$$

粒子在三维空间运动，上式可推广为：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U(x, y, z, t) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

上式为质量为***m***的粒子在势能为 $U(x, y, z, t)$ 的外场中运动时，所满足的微分方程，称为**含时粒子薛定谔方程**。

上述是建立思路非推导过程。薛定谔方程是量子力学的基本方程，其正确性由实验检验的。

2. 定态薛定谔方程

一般来说，只要知道粒子质量及其在势场中势能函数 U 的具体形式，就可写出薛定谔方程。

但在求解方程时，发现只有当总能量 E 为某些特定值时方程才有解。这些 E 值称为能量的**本征值**，相应的波函数称为**本征解**或**本征函数**。

当势能 U 与时间无关而只是坐标的函数时，粒子的能量就是一个与时间无关的常量。这种状态称为定态，对应的波函数称为**定态波函数**。

用分离变量法设： $\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)f(t)$

代入薛定谔方程，并采用分离变量，得到：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + U(x, y, z) \psi(x, y, z) \right] \\ \times \frac{1}{\psi(x, y, z)} = i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} \frac{1}{f(t)} = E_n$$

化成两个方程：

$$i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} \frac{1}{f(t)} = E_n \quad \textcircled{1}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + U(x, y, z) \psi(x, y, z) \right] \frac{1}{\psi(x, y, z)} = E_n \quad \textcircled{2}$$

其中①式的解为： $f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$

在一维情形下的波函数可写为：

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

将上式对 x 和 t 求偏导：

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{d\psi}{dx} e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{d^2 \psi}{dx^2} e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \\ \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \psi e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \end{array} \right.$$

将上述结果代入薛定谔方程，得：

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

---此式称为一维定态薛定谔方程

推广到三维为：

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = 0$$

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E_n - U)\psi = 0$$

粒子处在定态时的一个重要特征是：

---它在各处出现的概率不随时间变化

$$|\Psi(x,y,z,t)|^2 = |\psi(x,y,z)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|^2 = |\psi(x,y,z)|^2$$

$$|\Psi(\vec{r},t)|^2 = \left| \psi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \right|^2 = |\psi(\vec{r})|^2$$

由定态薛定谔方程求得的波函数必须同时满足单值、有限、连续三个标准条件，其解才有物理意义。

§ 25-5 一维无限深势阱中的粒子

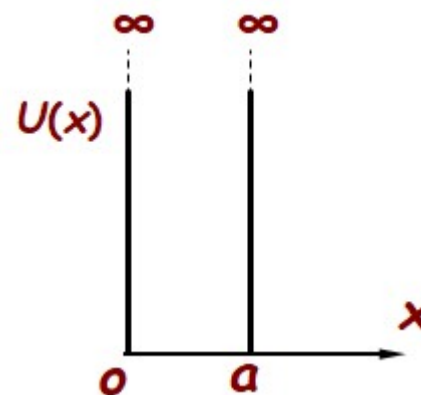
势阱：金属中的电子、原子中的电子、原子核中的质子和中子等粒子，它们的运动有一共同特点，它们都在保守力场作用下，被限制在一定的范围内，即处于束缚态。

为了使计算简化，提出一个理想的势阱模型：

◁ 无限深势阱 ▷

一维无限深势阱的势能分布：

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



在阱外($x \leq 0$ 和 $x \geq a$), 定态薛定谔方程为:

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

对于 E 为有限值的粒子, 要使方程成立, 唯有 $\psi(x)=0$ 。

在阱内($0 < x < a$), 定态薛定谔方程为:

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

令 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$

定态薛定谔方程可改写为：

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

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

由于粒子只能在势阱之中，且必须满足连续条件，则在势阱壁上有： $\psi(0) = 0$ $\psi(a) = 0$

由 $\psi(0) = 0$ 得： **$B=0$**

由 $\psi(a) = 0$ 得： **$\sin ka=0$**

即： $ka = n\pi$, 或 $k = n\pi / a$ $n = 1, 2, 3 \dots$

代入通解，得薛定谔方程的解为：

$$\psi(x) = A \sin \frac{n\pi x}{a}$$

由归一化条件，在 $(0, a)$ 区间积分：

$$\int_0^a |\psi(x)|^2 dx = \int_0^a [A \sin \frac{n\pi x}{a}]^2 dx = 1$$

可得：

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

因此定态波函数为：

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

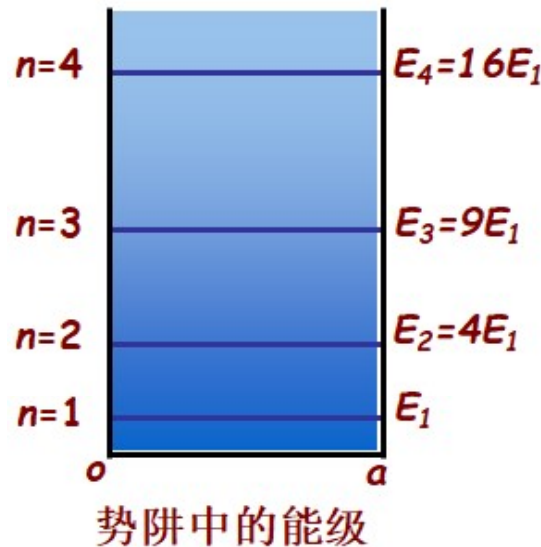
➤一维无限深势阱中粒子的运动特征：

①能量的量子化

由 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ 和 $k = n\pi/a$ 可解得：

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

n 称为量子数。

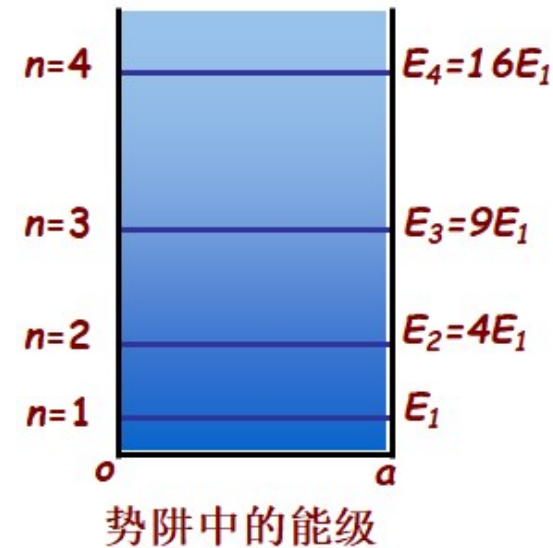


势阱中粒子的能量只能取一系列分立的值。在量子力学中，能量的量子化是薛定谔方程的必然结果。

②粒子的最小能量

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

——此能量称为**零点能**。



零点能是一切量子系统特有的现象，即使绝对零度，运动也依然存在。

③粒子在势阱的不同位置中出现的概率

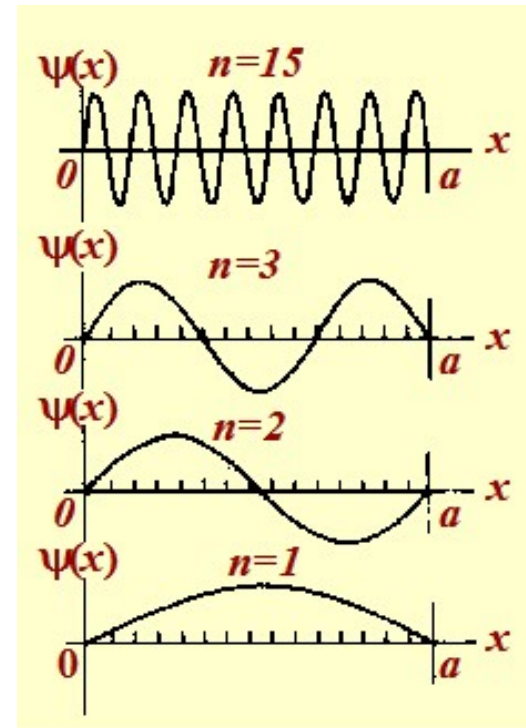
对于无限深势阱，定态薛定谔方程的解有驻波形式，驻波的波长：

$$\lambda_n = \frac{2a}{n}$$

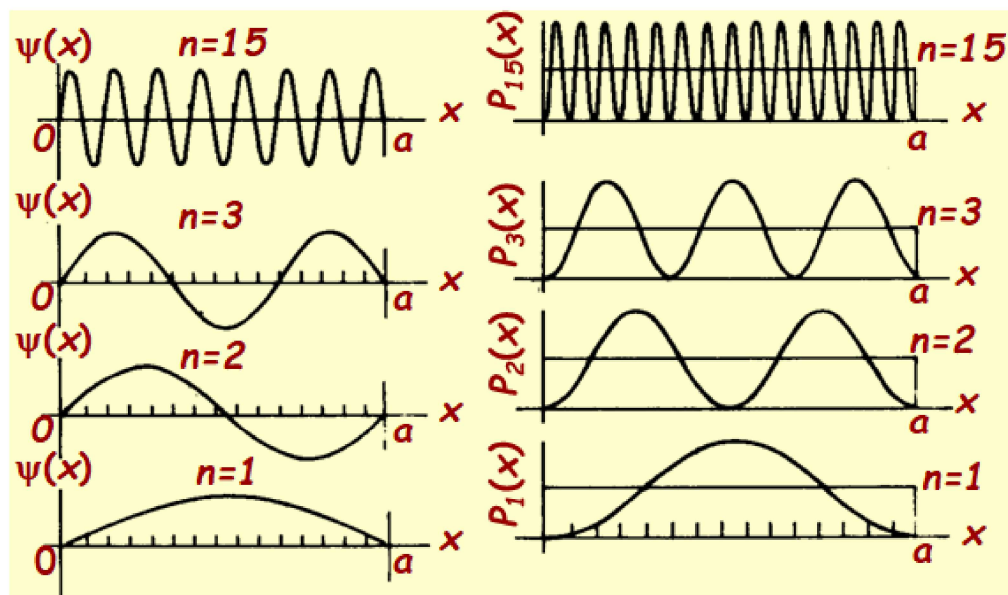
与两端固定的弦线上的驻波相似。

粒子的概率密度：

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



按经典物理，粒子在势阱内出现的概率处处相同；按量子力学结论，粒子出现的概率在势阱内有一定分布。但当 n 趋于无限大时， $P(x)$ 振荡过密，实验只观测到 $P(x)$ 均匀分布，这时经典和量子力学的结果趋同。



课堂练习题25-6:

设想一电子在无限深势阱中运动，如果势阱宽度分别为 $1.0 \times 10^{-2}\text{m}$ 和 10^{-10}m ，试讨论这两种情况下相邻能级的能量差。

解：根据势阱的能级公式：

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = \frac{h^2}{8ma^2} n^2$$

得到两相邻能级的能量差：

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n + 1) \frac{h^2}{8ma^2}$$

当 $a=0.01\text{m}$ 时:

$$E_n = \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (10^{-2})^2} n^2 = 3.77 \times 10^{-15} n^2 (\text{eV})$$

$$\Delta E = (2n + 1) 3.77 \times 10^{-15} (\text{eV})$$

此能级间隔非常小，电子能量可看成连续的。

当 $a=10^{-10}\text{m}$ 时:

$$E_n = 37.7 \times n^2 (\text{eV})$$

$$\Delta E = (2n + 1) 37.7 (\text{eV})$$

此时电子的能量量子化已明显地表现出来了。

当 $n \gg 1$ 时，能级的相对间隔近似为：

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} \approx \frac{2n \frac{h^2}{8ma^2}}{n^2 \frac{h^2}{8ma^2}} = \frac{2}{n}$$

因此 $\frac{\Delta E_n}{E_n}$ 随 n 的增加反比地减小。当 $n \rightarrow \infty$ 时，

ΔE_n 比 E_n 要小得多，可以认为能量是连续的。

即 $n \rightarrow \infty$ 时，量子物理将趋于经典物理。

课堂练习题25-7:

求一维无限深势阱中粒子概率密度最大的位置。

解: 一维无限深势阱中粒子概率密度为:

$$|\psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi}{a} x \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

将上式对 x 求一次导数，并令其为零:

$$\frac{d|\psi_n(x)|^2}{dx} = \frac{4n\pi}{a^2} \sin \frac{n\pi}{a} x \cos \frac{n\pi}{a} x = 0$$

$|\psi_n(x)|^2$ 的最大值不应为零，故:

$$\sin \frac{n\pi}{a} x \neq 0$$

只有： $\cos \frac{n\pi}{a} x = 0, \quad 0 < x < a$

于是： $\frac{n\pi}{a} x = (2N+1) \frac{\pi}{2}$

由此解得最大值的位置为：

$$x = (2N+1) \frac{a}{2n} \quad N = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

例如：

$n = 1, N = 0$ 最大值位置： $x = \frac{1}{2}a$

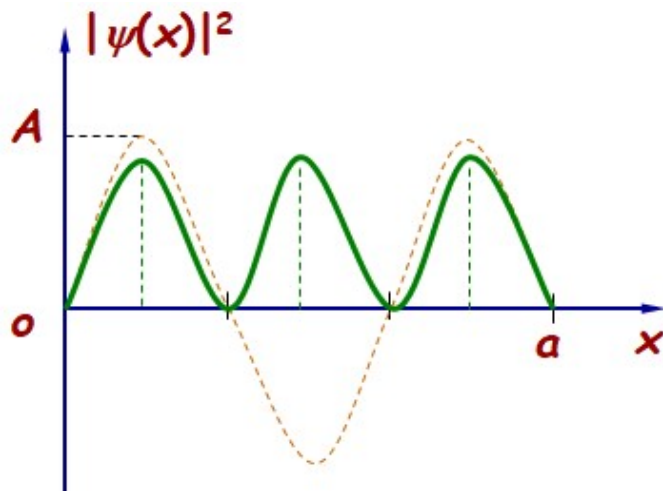
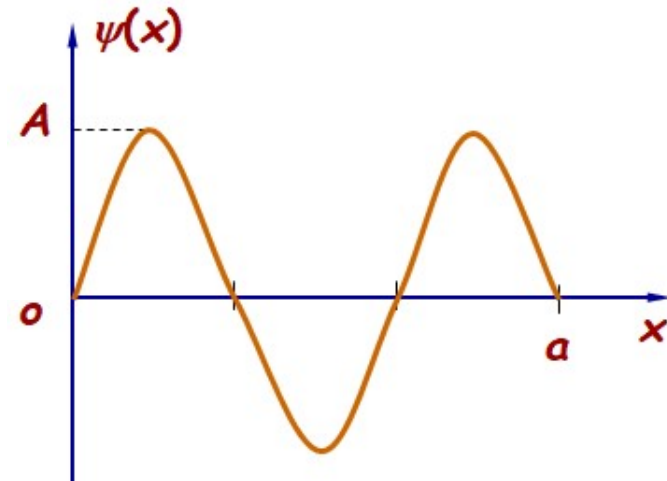
$n = 2, N = 0, 1,$ 最大值位置： $x = \frac{1}{4}a, \frac{3}{4}a$

$n = 3, N = 0, 1, 2,$ 最大值位置： $x = \frac{1}{6}a, \frac{3}{6}a, \frac{5}{6}a$

课堂练习题25-8:

粒子在宽为 a 的一维无限深势阱中运动，其某一能态的波函数如图所示。求常数 A 及粒子出现的概率密度为极大值的位置。

解：由图可知，该能态波函数的波长为 $2a/3$ 。

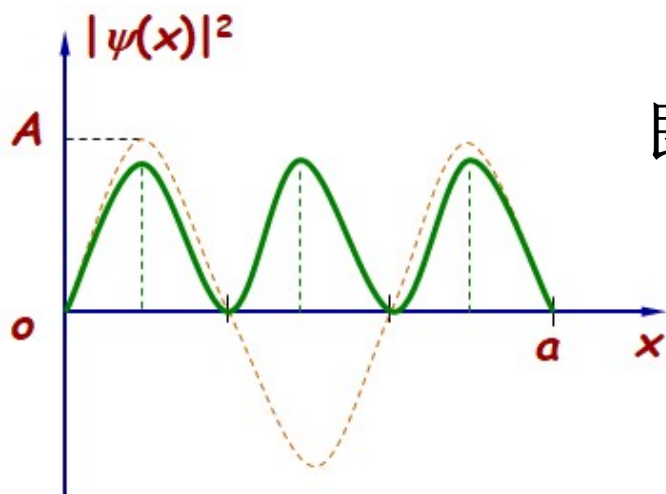


其概率密度 $|\psi(x)|^2$ 的分布曲线如左图所示。

由图可知，此波函数的表达式为：

$$\begin{aligned}\psi(x) &= A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \\ &= A \sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right)\end{aligned}$$

其中 **A** 可由归一化条件求得： $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$



即： $\int_0^a A^2 \sin^2\left(\frac{3\pi x}{a}\right) dx = 1$

得： $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$

概率密度:

$$|\psi(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{3\pi x}{a}\right) = \frac{1}{a} \left[1 - \cos\left(\frac{6\pi x}{a}\right)\right]$$

显然当: $\frac{6\pi x}{a} = (2m+1)\pi$, $x = \frac{a}{6}(2m+1)$ 时,

$|\psi_n(x)|^2$ 有极大值。

由于 $0 < x < a$, 所以在 $x = \frac{a}{6}, \frac{a}{2}, \frac{5a}{6}$

处粒子的概率密度为极大值。

课堂练习题25-9:

一粒子沿x方向运动，其波函数为：

$$\varphi(x) = C \frac{1}{1+ix} (-\infty < x < \infty)$$

试求：1)归一化常数C；2)发现粒子概率密度最大的位置；3)在x=0到x=1之间粒子出现的概率。

解：1)由归一化条件 $\int_V |\varphi|^2 dV = 1$

粒子运动是一维的，有 $\int_{-\infty}^{\infty} C^2 \left| \frac{1}{1+ix} \right|^2 dx = 1$

$$\text{即：} \int_{-\infty}^{\infty} C^2 \frac{1}{1+x^2} dx = C^2 \cdot [\arctan x]_{-\infty}^{\infty} = C^2 \cdot \pi = 1 \quad C = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

2) 概率密度

$$|\varphi(x)|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{1+ix} \right|^2 = \frac{1}{(1+x^2)\pi}$$

所以：

$$\frac{d|\varphi(x)|^2}{dx} = -\frac{1}{\pi} \frac{2x}{(1+x^2)^2}$$

令：上式为零，得 **$x=0$**

因此，发现粒子概率密度最大的位置为 **$x=0$** 处。

3)在区间[0, 1]内粒子出现的概率

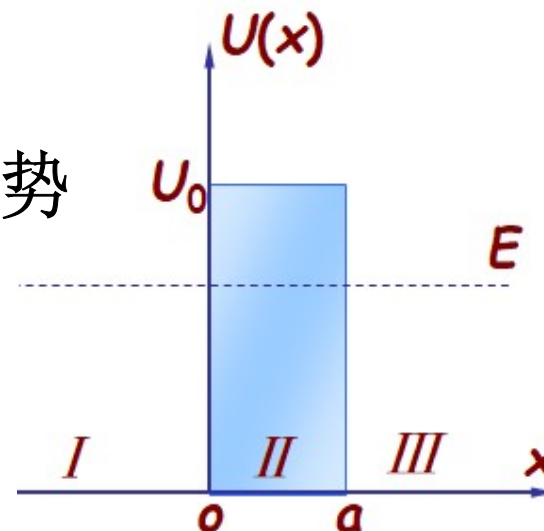
$$\begin{aligned} W &= \int_0^1 |\varphi(x)|^2 dx = \int_0^1 \frac{1}{(1+x^2)\pi} dx \\ &= \frac{1}{\pi} (\arctan 1 - \arctan 0) \\ &= \frac{1}{4} \\ &= 25\% \end{aligned}$$

§ 25-6 势垒和隧道效应

1. 一维势垒

一粒子在右图势场中运动，势能为：

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



这种势能分布称为**势垒**。

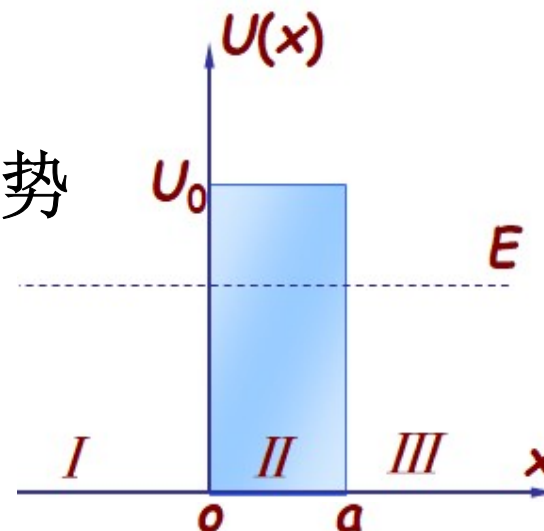
当粒子能量 **$E > U_0$** 时，无论**经典理论**还是**量子理论**，粒子都可以穿过区域 II 到达 III 区。

§ 25-6 势垒和隧道效应

1. 一维势垒

一粒子在右图势场中运动，势能为：

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



这种势能分布称为势垒。

当粒子能量 $E < U_0$ 时，从经典理论看，粒子不可能进入 II 区。但是从量子力学分析，粒子仍可穿过 II 区到达 III 区。

设粒子质量**m**，有一定的能量**E**，从区域 I 向 II 运动，因**U₀**与时间无关，所以是定态问题。

在区域 I，设波函数为**ψ₁(x)**，薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_1(x)}{dx^2} = E\psi_1(x)$$

在区域 II，设波函数为**ψ₂(x)**，薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2(x)}{dx^2} + U_0\psi_2(x) = E\psi_2(x)$$

在区域 III，设波函数为**ψ₃(x)**，薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_3(x)}{dx^2} = E\psi_3(x)$$

考虑 $E < U_0$ 的情况，令：

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

这样定义的 k_1 、 k_2 为实数，代入方程：

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + k_1^2\psi_1 = 0 \quad \frac{d^2\psi_2}{dx^2} - k_2^2\psi_2 = 0 \quad \frac{d^2\psi_3}{dx^2} + k_1^2\psi_3 = 0$$

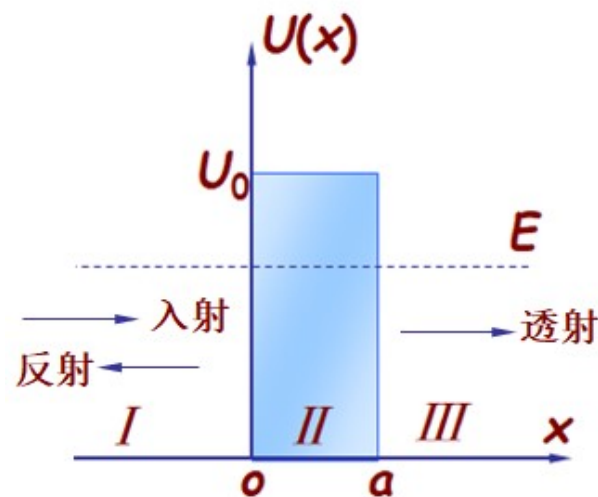
上述方程的解为：

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= A_1 e^{ik_1 x} + A_2 e^{-ik_1 x} \\ \psi_2(x) &= B_1 e^{k_2 x} + B_2 e^{-k_2 x} \\ \psi_3(x) &= C_1 e^{ik_1 x} + C_2 e^{-ik_1 x} \end{aligned}$$

以上三式中：

第一项表示沿 x 正向传播
的平面波，

第二项表示沿 x 负向传播
的反射波。



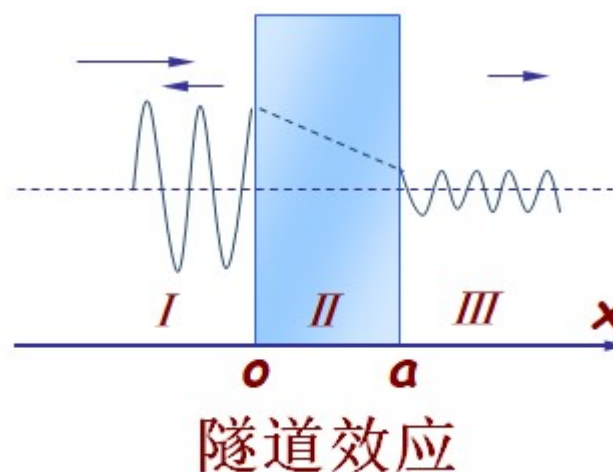
粒子在III区不会有反射，故 $C_2=0$ ，再由波函数的单值、连续的条件，有：

$$\psi_1(0) = \psi_2(0), \quad \left(\frac{d\psi_1}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{d\psi_2}{dx}\right)_{x=0}$$

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

求解结果是五个常数都不为零，由此可见，粒子可能穿透比其动能更高的势垒，此现象称为**隧道效应(势垒穿透)**。

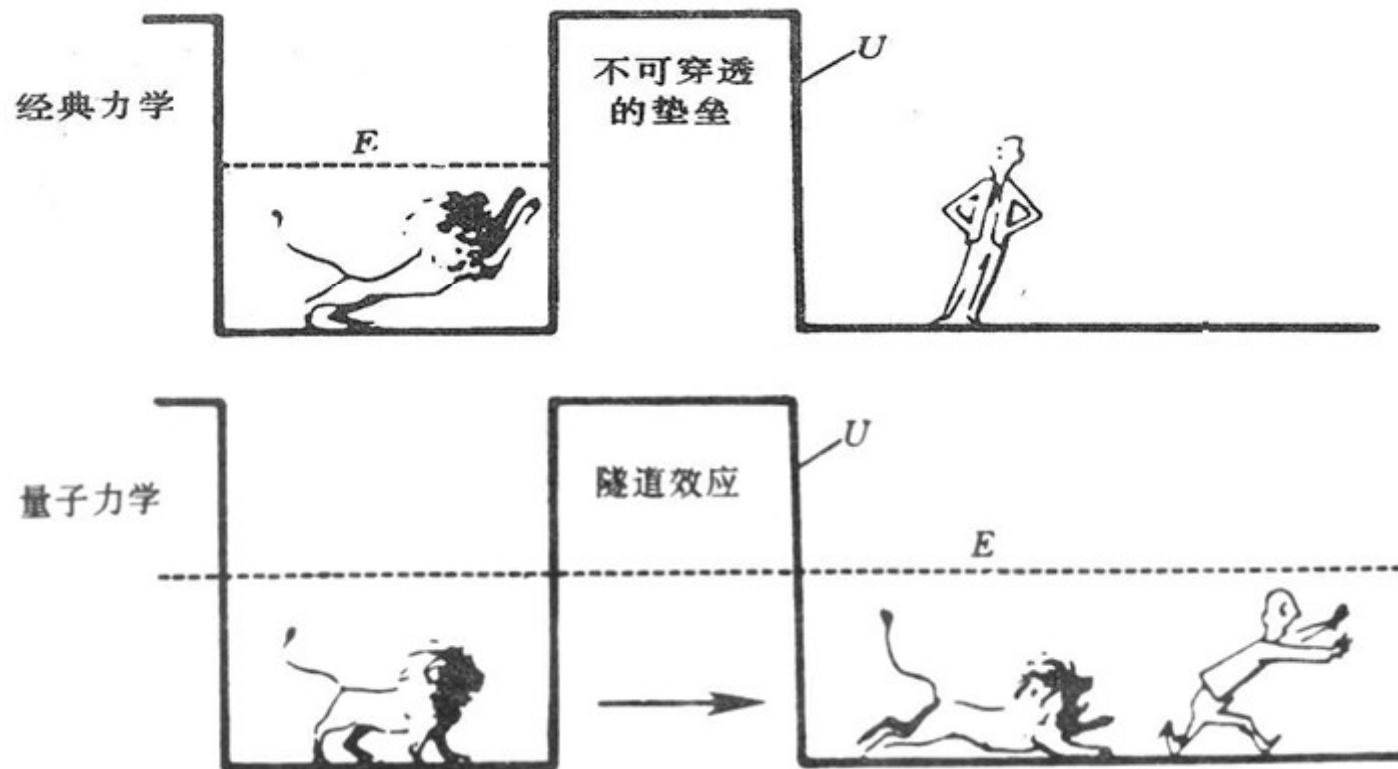
通常用贯穿系数 T 来表示粒子穿透势垒的概率，
定义为透射波与入射波的
“强度”之比：



$$T = \frac{|C_1|^2}{|A_1|^2} \propto e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}a} = e^{-2k_2 a}$$

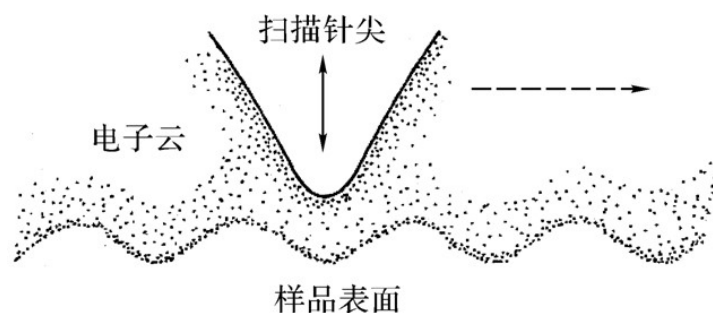
2. 隧道效应

是一种有重要实际应用的量子力学现象！



➤扫描隧道显微镜(STM):

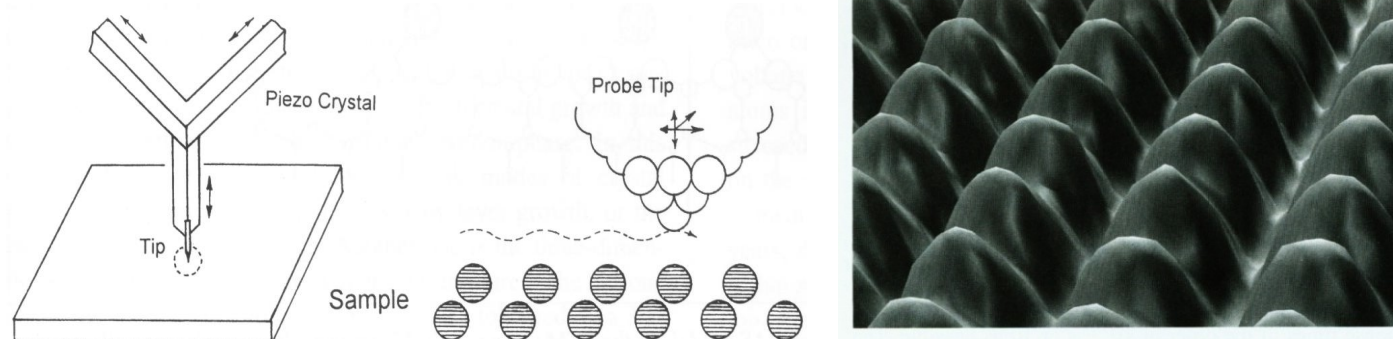
1982年，宾尼希和罗雷尔等人利用电子的隧道效应研制成功扫描隧道显微镜。金属的表面处存在着势垒，阻止内部的电子向外逸出，但由于隧道效应，电子仍有一定的概率穿过势垒到达金属的外表面，并形成一层电子云。电子云的密度随着与表面距离的增大呈指数形式衰减，衰减长度约为**1nm**。



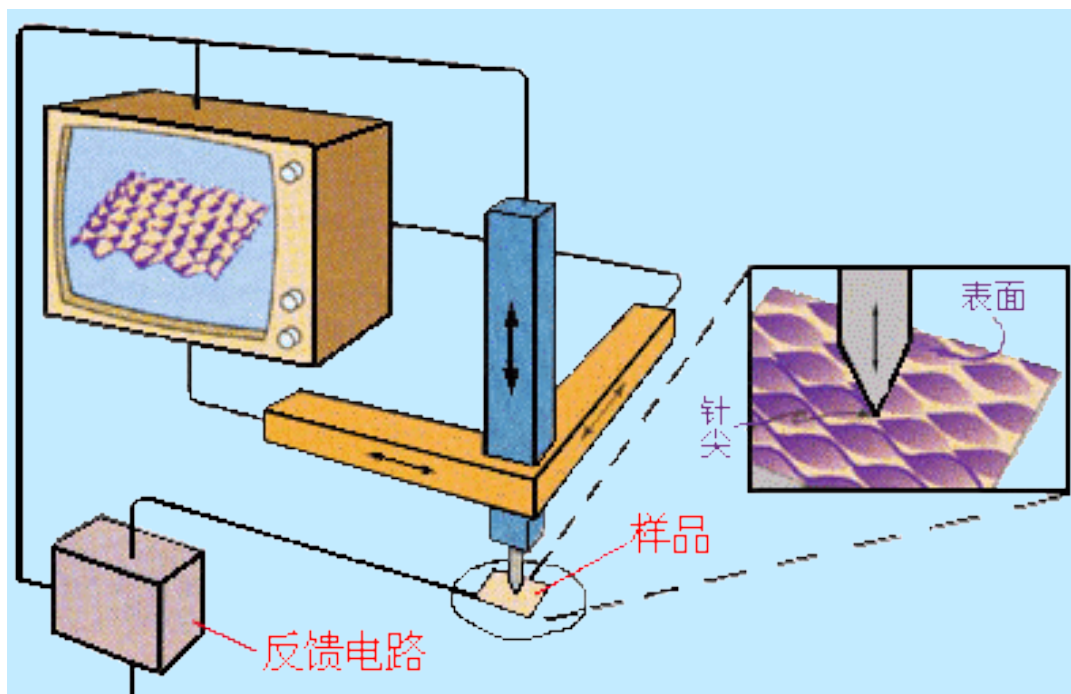
将原子线度的极细的探针和被研究样品的表面作为两个电极，当样品与针尖的距离非常接近时，它们的表面电子云就可能重叠。若在样品和探针之间加微小电压 U_b ，电子就会穿过两个电极之间的势垒，流向另一个电极，形成隧道电流。该隧道电流 I 还与电子波函数的重叠程度，即针尖和样品表面之间的距离 s 以及样品表面平均势垒高度 ϕ 有关，其关系式为：

$$I \propto U_b e^{-A\sqrt{\phi} s} \quad A \text{是常量}$$

隧道电流 I 对 s 极其敏感，当间距在原子尺寸范围内改变一个原子距离时，隧道电流可以有上千倍的变化。如果控制隧道电流保持恒定，控制针尖在样品上的扫描，则探针在垂直于样品方向上的高低变化，就会反映出样品表面的起伏，进而直接绘出表面的三维图象。

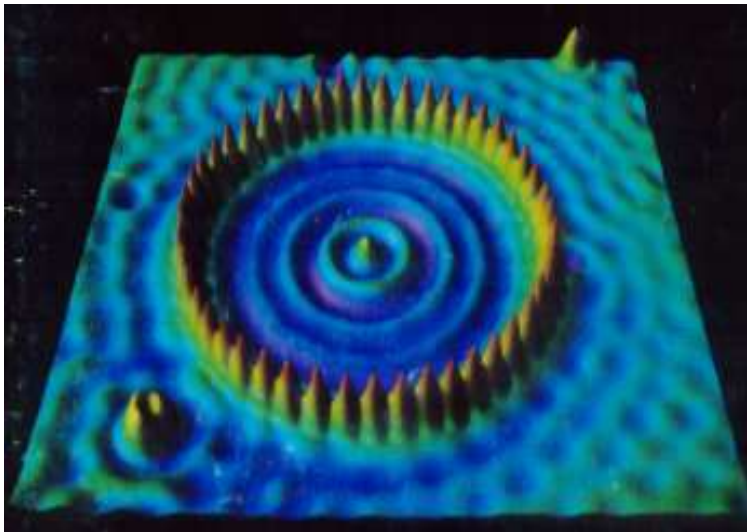


目前，**STM**的横向分辨率已达**0.1nm**，纵向分辨率达**0.01nm**；作为对比，电子显微镜的分辨率只能达到**0.3~0.5nm**。



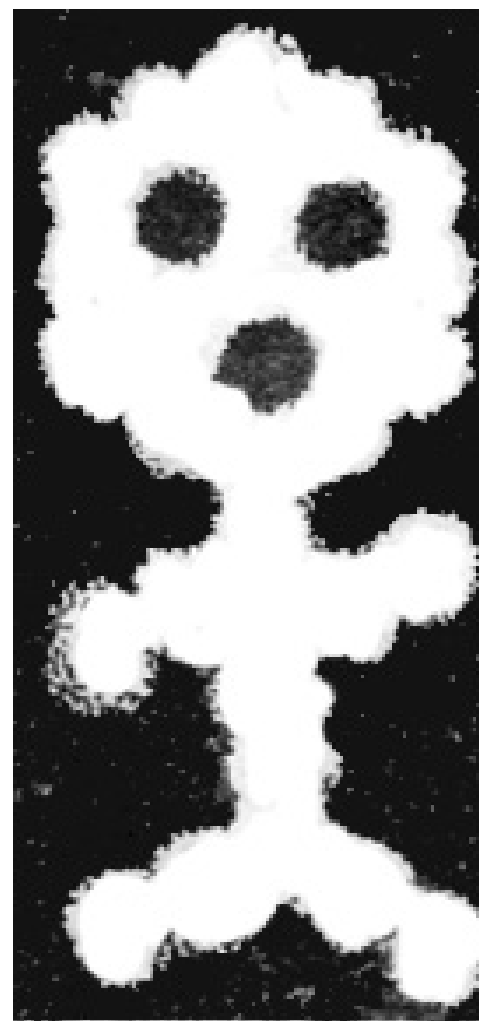
隧道扫描

STM的出现，使人类第一次能够适时地观察单个原子在物质表面上的排列状态以及表面电子行为有关性质。

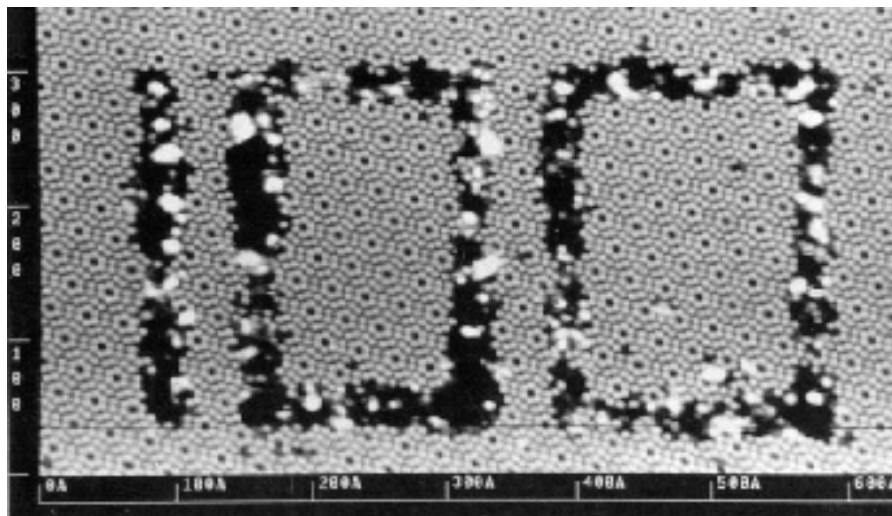


利用 **STM** 搬动 **48** 个 **Fe** 原子到 **Cu** 表面上，从而获得 **48** 个 **Fe** 原子形成的“量子围栏”，围栏中的电子形成驻波。

用**STM**针尖还可移动和操纵单个原子和分子。**1991**年**IBM**公司创造出了“分子绘画”艺术。右图是利用**STM**把一氧化碳分子立在铂表面上、形成分子间距约**0.5**纳米的“分子人”。这个“分子人”从头到脚只有**5**纳米，堪称世界上最小的人形图案。



1994年初，中国科学院真空物理实验室的研究人员通过**STM**在硅单晶表面上直接提走硅原子，形成平均宽度为**2**纳米(**3**至**4**个原子)的线条。从**STM**获得的照片上可以清晰地看到由这些线条形成的“**100**”字样和硅原子晶格整齐排列的背景。



第十五次作业 量子力学基础上

P451

25-1

25-3

25-4

25-5

25-6

25-7

第十六次作业 量子力学基础下

P451-452

25-10

25-11

25-15

25-16

25-18

25-19