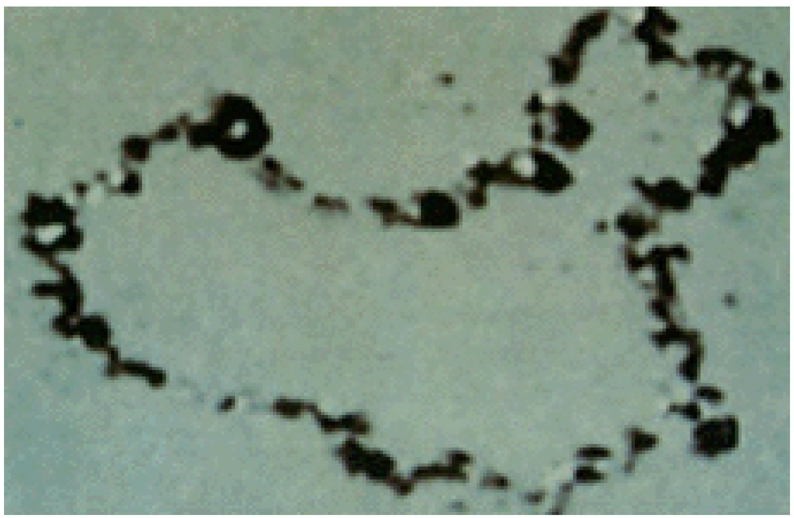
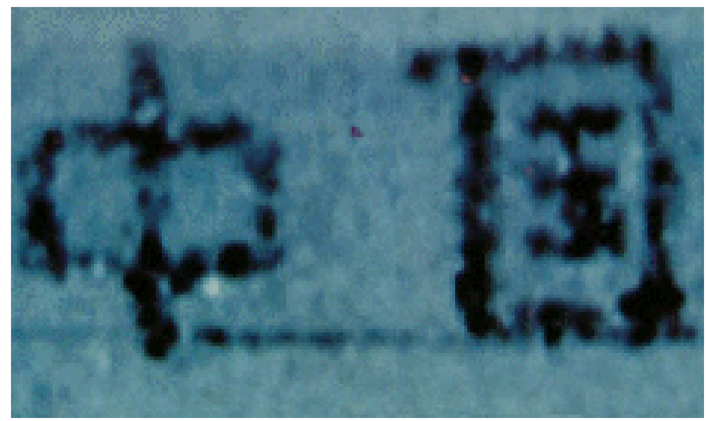
同学们好





学习回顾

由于微观粒子具有波粒二象性, 量子力学用波函数完全地描述微观粒子t时刻的状态. 波函数满足标准化条件：单值、连续、有限和归一化条件.

波函数所遵从的方程——薛定谔方程, 是量子力学的基本方程.

自由粒子的波函数：$\Psi(\vec{r},t)=\Psi_0 \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)}$

波函数的统计解释——波函数模的平方表示 t 时刻, 粒子在空间的概率密度分布.

物质波的波函数不描述介质中运动状态(相位)传播的过程.

力学量的确定——微观粒子的能量和动量只能通过相应的算符作用于波函数得到.

能量算符 $\hat{E} = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ **动量分量算符** $\hat{p}_x = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

自由粒子的非相对论**动能算符** $\hat{E}_{\mathrm{k}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

自由粒子的薛定谔方程:

$$\boxed{\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t)}$$

非自由粒子（考虑非零势场）的**哈密顿算符** $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r},t)$

$$\boxed{\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = \hat{H}\Psi(\vec{r},t)}$$

定态的薛定谔方程——势函数$V(\vec{r})$,不随时间变化

$$\Psi(\vec{r},t)=\Psi(\vec{r})T(t)$$

代入薛定谔方程，两旁除以$\Psi(\vec{r})T(t)$，可得：

$$\frac{i\hbar}{T}\frac{dT}{dt}=\frac{1}{\Psi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r})$$

分立变量后，等式两边必须同等于一个常量。于是，

$$\frac{i\hbar}{T}\frac{dT}{dt}=E$$

分离常数**E**与$\vec{r}$和t无关，具有**能量量纲**

解得：$T(t)=T_0e^{-iEt/\hbar}$，$\boxed{\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}}$

定态的波函数：

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

几率密度与时间无关

$$\Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)=\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})$$

代入薛定谔方程，得到定态薛定谔方程

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})}$$

一维定态薛定谔方程

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\psi(x)=E\psi(x)}$$

求解问题的思路:

1. 写出具体问题中势函数$V(r)$的形式代入方程

2. 用分离变量法求解

3. 用归一化条件和标准条件确定积分常数

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty}\left|\psi(\vec{r})\right|^2 d\vec{r}=1}$$

波函数 $\psi(\vec{r})$：单值、有限、连续

只有E取某些特定值时才有解

$\downarrow$ 本征值　　　　$\downarrow$ 本征函数

4. 讨论解的物理意义

即求$|\Psi|^2$, 得出粒子在空间的概率分布.

一维定态问题

一、一维无限深方势阱(Infinite potential well) 问题

模型的建立： 微观粒子被局限于某区域中，并在该区域内可以自由运动的问题 ⟶ 简化模型.

例如： 金属中自由电子

简化

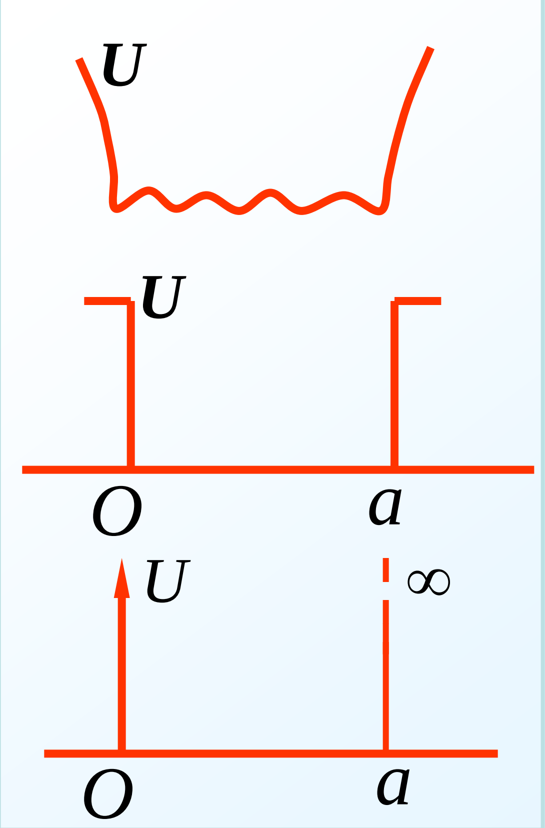
受规则排列的晶格点阵作用

相互碰撞(简化:交换动量)

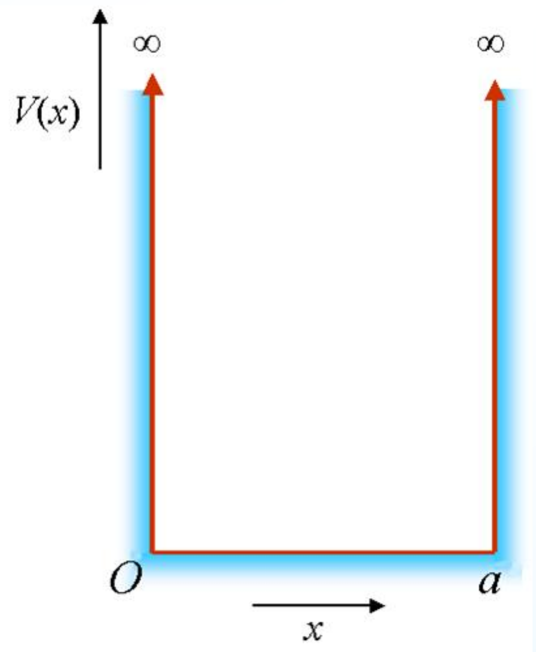
只考虑边界上突然升高的势能墙的阻碍 —— 势阱

认为金属中自由电子不能逸出表面

——无限深势阱



设粒子在一维无限深势阱运动,求 ψ 和 E。



1. 势函数

$$V(x)=\begin{cases}0 & 0<x<a\\ \infty & x\le 0,\ x\ge a\end{cases}$$

2. 定态薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$$

一维定态薛定谔方程为

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\psi=E\psi}$$

阱内：
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)=E\psi(x)$$
令：$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$

$$\psi''(x)+k^2\psi(x)=0$$

阱外：
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\infty\right]\psi(x)=E\psi(x)$$

3. 分区求通解

阱内： $\psi(x)=A\sin kx+B\cos kx$ **A和B是待定常数**

阱外：波函数的有界性 $\longrightarrow$ $\psi(x)=0$

4. 由波函数自然条件和边界条件定特解

$\psi(0)=0 \Rightarrow B=0$ $\psi(a)=0 \Rightarrow \sin ka=0$，$A\neq 0$

$ka=n\pi,\quad (k\neq 0)$ $\longrightarrow$ $k=\frac{n\pi}{a},\quad n=1,2,3,\cdots$

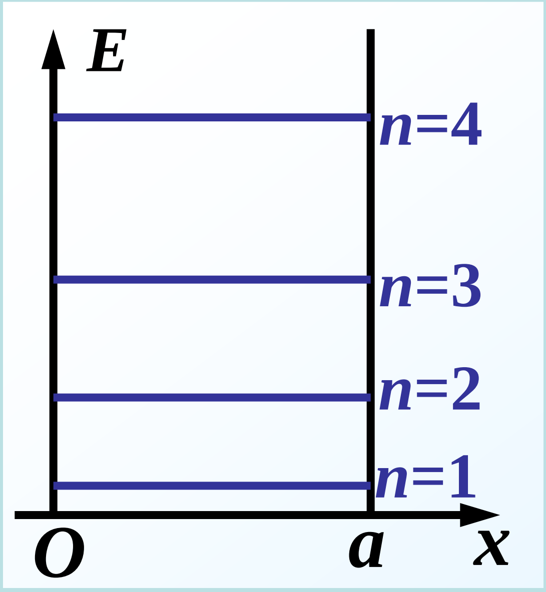
(1) 能量本征值(energy eigenvalue)

由 $k^2=\dfrac{2mE_n}{\hbar^2}$， $k=\dfrac{n\pi}{a}$ 得 $\boxed{E_n=\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2,\quad n=1,2,3,\cdots}$

- 能量取分立值(能级) ——能量量子化(quantization);
- 最低能量(零点能, zeropoint energy)

  $E_1>0$ —— 波动性的表现;

- 相邻两能级间隔 $\Delta E_n=\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(2n+1)$



➢ **n**增大，相邻两能级间隔增大;

➢ **a**增大(宏观尺度)，则$\Delta E_n\to 0$，能量连续变化——经典情况；反之, 出现量子尺寸效应。

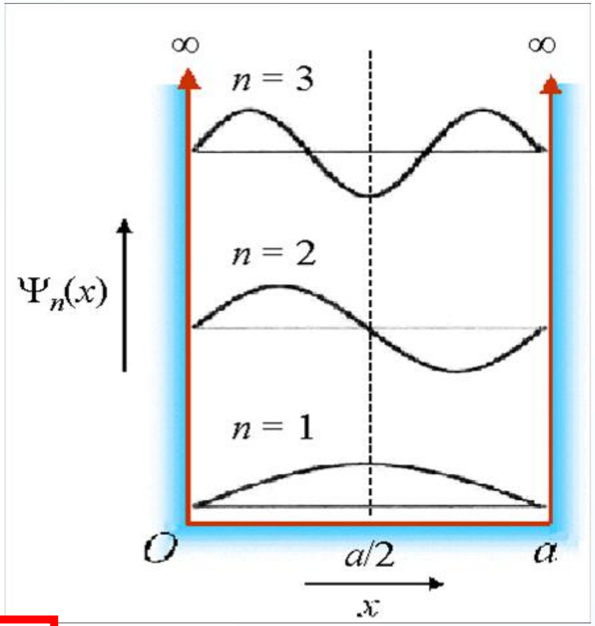
$$ma^2>>\hbar^2\Rightarrow\Delta E\to 0$$

(2) 本征函数(eigenfunction)

归一化条件： $\int_0^a |\psi_n(x)|^2 \mathrm{d}x = 1$

$$\int_0^a A^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{a} \mathrm{d}x = \frac{1}{2} A^2 a = 1$$

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



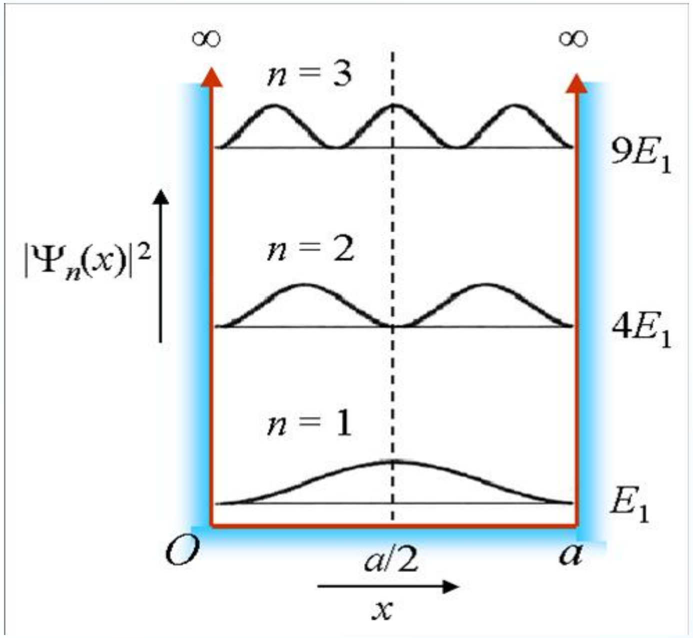
$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (n = 1,2,3,\cdots)}$$

- $n \neq 0$，否则 $\psi = 0$；
- 主量子数 $\pm n$，ψ 代表同一状态，n取正值；
- 一个n对应一个波函数 ψ_n，即对于粒子的一个可能态——一个“轨道”。

(3) 概率密度

$$\boxed{|\psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi}{a}x}$$

$$\boxed{E_n = n^2\left(\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\right)}$$



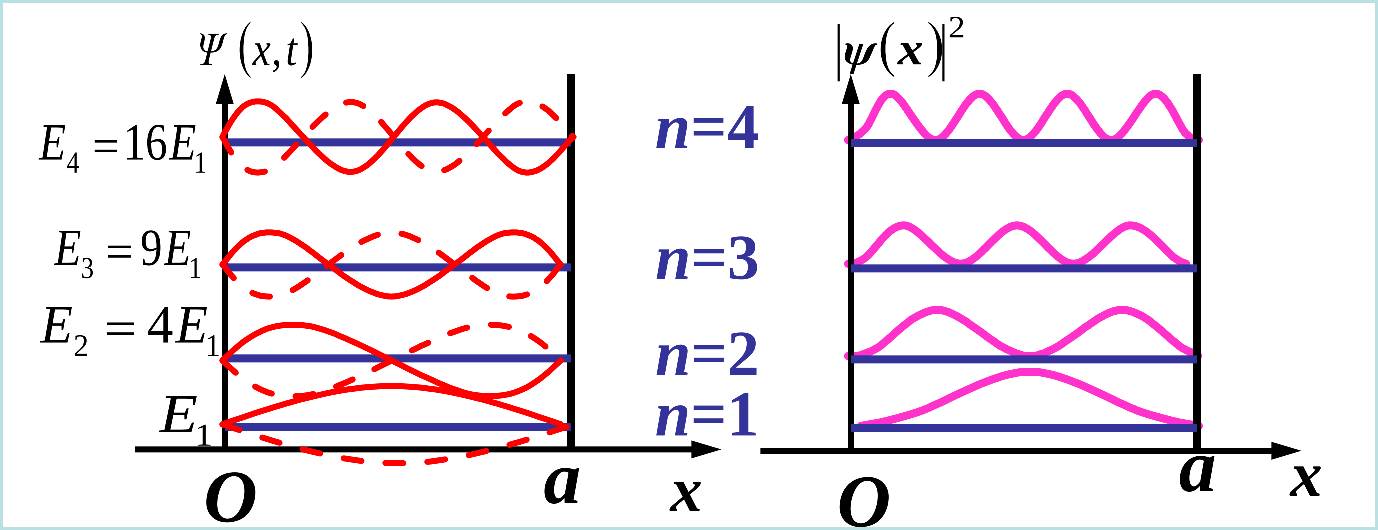
当$n\to\infty$时，量子 ⟶ 经典

- 在坐标x处找到粒子的**概率密度** $|\psi_n(x)|^2$
- 在x_1—x_2区间内找到粒子的**概率**

$$P = \int_{x_1}^{x_2} |\psi_n(x)|^2 \mathrm{d}x$$

$$\Psi(x,t)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et}$$

$$|\Psi(x,t)|^2=|\psi(x)|^2=\frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi x}{a}$$



两端为波节，$|\Psi|^2=0$，粒子不能逸出势阱。

阱内各位置粒子出现概率不同，$|\Psi|^2$峰值附近较大.

能级越高, 驻波波长越短, 峰值数增多.

$|\Psi|^2$ 相同，量子 $\rightarrow$ 经典

归一化条件, 曲线下面积相等.

例1: 粒子在宽度为a的一维无限深势阱中运动, 处于n=1状态，求在$0\sim\dfrac{a}{4}$区间发现该粒子的概率。

解: $$|\psi|^2=\frac{2}{a}\sin^2\frac{\pi x}{a}$$

$$P=\int_0^{a/4}|\psi|^2\mathrm{d}x=\int_0^{a/4}\frac{2}{a}\sin^2\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}x$$

$$=\int_0^{a/4}\frac{2}{a}\frac{a}{\pi}\sin^2\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

$$=\frac{2}{\pi}\left(\frac{\frac{1}{2}\pi x}{a}-\frac{1}{4}\sin\frac{2\pi x}{a}\right)\Bigg|_0^{a/4}=9.08\%$$

例2. 设在一维无限深方势阱中，运动粒子的状态用

$$\psi(x)=\frac{4}{\sqrt{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\cos^2\frac{\pi x}{a}$$

描述，求粒子能量的可能值及相应的概率 (P248).

解： 已知无限深方势阱中粒子的本征函数和能量本征值为

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x \qquad E_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2=n^2E_1$$

将波函数用本征波函数展开

$$\psi(x)=\frac{4}{\sqrt{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\cos^2\frac{\pi x}{a}=\frac{2}{\sqrt{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\left(1+\cos\frac{2\pi x}{a}\right)$$

$$=\frac{1}{\sqrt{a}}\left(\sin\frac{\pi x}{a}+\sin\frac{3\pi x}{a}\right)$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(x)+\psi_3(x)\right]$$

1) 能量的可能值

$$E_1=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}1^2 \qquad E_3=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}3^2$$

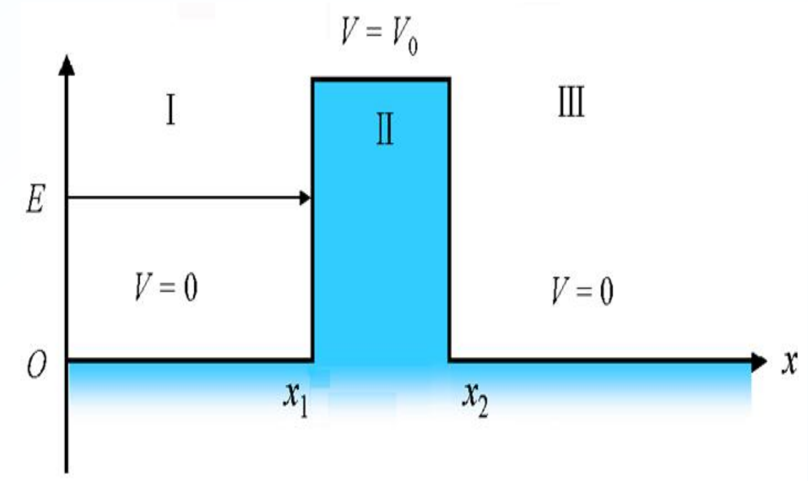
2) 相应的概率 $\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2=\frac{1}{2}$

二、隧道效应

模型：自由粒子被有限高势垒散射(自由电子-金属表面).

1. 势垒 (potential barrier)

$$V(x)=\begin{cases}0 & x<x_1,\ x>x_2\\ V_0 & x_1<x<x_2\end{cases}$$



2. 定态薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec r)\right]\psi(\vec r)=E\psi(\vec r)$$

$$\begin{cases}\dfrac{d^2\psi}{dx^2}+\dfrac{2mE}{\hbar^2}\psi=0 & (x<0\quad x>a)\\[2ex] \dfrac{d^2\psi}{dx^2}+\dfrac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)\psi=0 & (0\le x\le a)\end{cases}$$

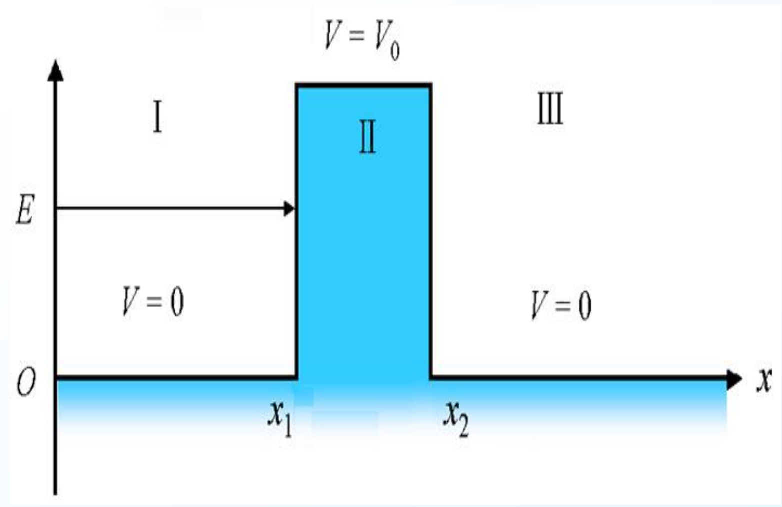
$$\begin{cases} \dfrac{d^2\psi}{dx^2}+\dfrac{2mE}{\hbar^2}\psi=0 & (x<0,\ x>a) \\ \dfrac{d^2\psi}{dx^2}+\dfrac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)\psi=0 & (0\le x\le a) \end{cases} \qquad \begin{cases} \dfrac{d^2\psi}{dx^2}+k_1^2\psi=0 \\ \dfrac{d^2\psi}{dx^2}+k_2^2\psi=0 \end{cases}$$

令 $k_1^2=\dfrac{2mE}{\hbar^2}$ $\quad k_2^2=\dfrac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)$

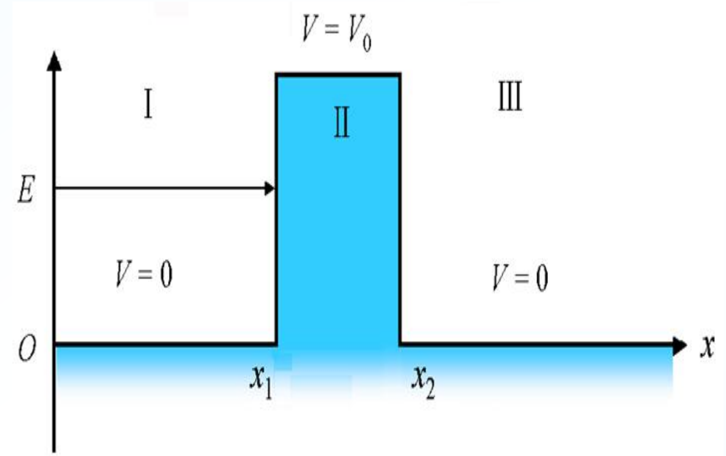
3. 分区求通解

I区 $x<x_1$: $\dfrac{d^2\psi}{dx^2}+k_1^2\psi=0$

$$\psi_{\mathrm{I}}(x)=A\sin(k_1x+\alpha)$$



II 区 $x_1 < x < x_2$: $$\frac{d^2\psi}{dx^2}+k_2^2\psi=0$$



$$k_2^2=\frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)$$

$E>V_0$ $$\psi_{II}(x)=B'\sin(k_2x+\beta)$$

$E<V_0$ 令 $k_2=\mathrm{i}k_3$ $$\psi_{II}(x)=B\,e^{k_3x}+C\,e^{-k_3x}$$

I 区域出现粒子的概率一定比III大 ⟶ $\boldsymbol{B=0}$

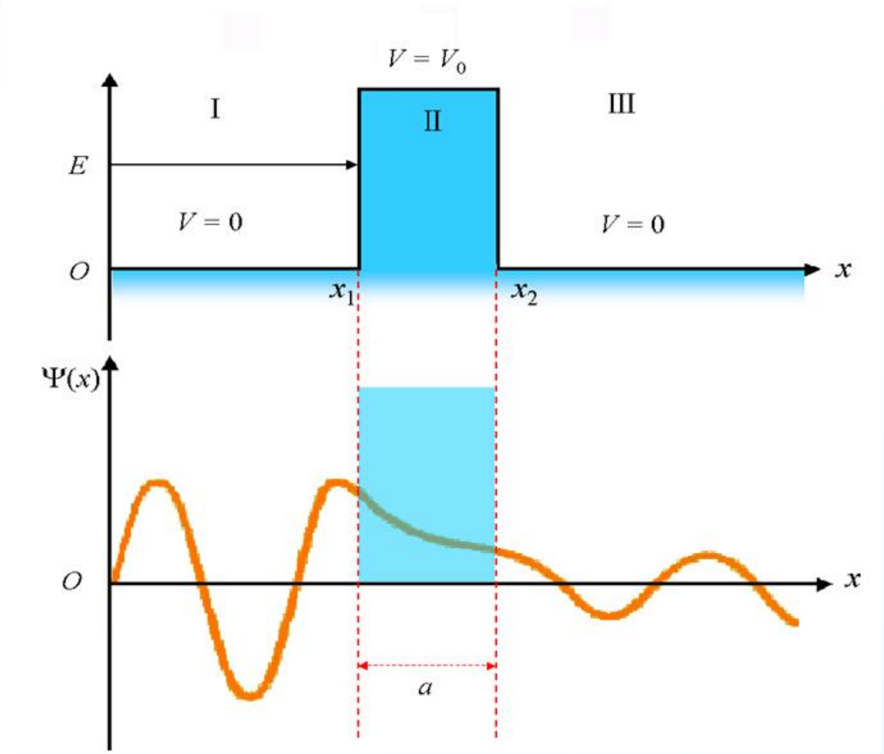
即 $$\psi_{II}(x)=C\,e^{-k_3x}$$

III区 $x>x_2$: $$\frac{d^2\psi}{dx^2}+k_1^2\psi=0$$

$$\psi_{III}(x)=D\sin(k_1x+\alpha)\neq 0$$

$x<x_1$内的粒子可以通过势垒区进入$x>x_2$区域

4. 隧道效应(tunnel effect)



穿透势垒的概率

$$P=\frac{|\psi_{\mathrm{III}}(x_2)|^2}{|\psi_{\mathrm{I}}(x_1)|^2}$$

根据波函数的连续性

$$P=\frac{|\psi_{\mathrm{III}}(x_2)|^2}{|\psi_{\mathrm{I}}(x_1)|^2}=\frac{|\psi_{\mathrm{II}}(x_2)|^2}{|\psi_{\mathrm{II}}(x_1)|^2}$$

$$=\frac{C^2\mathrm{e}^{-2k_3x_2}}{C^2\mathrm{e}^{-2k_3x_1}}=\mathrm{e}^{-2k_3(x_2-x_1)}=\mathrm{e}^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}}$$

$$\boxed{P=\mathrm{e}^{-\frac{2a\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}}}$$

$$\left.\begin{array}{l} a\downarrow \\ V_0\downarrow \end{array}\right\}\quad P\uparrow$$

应用举例

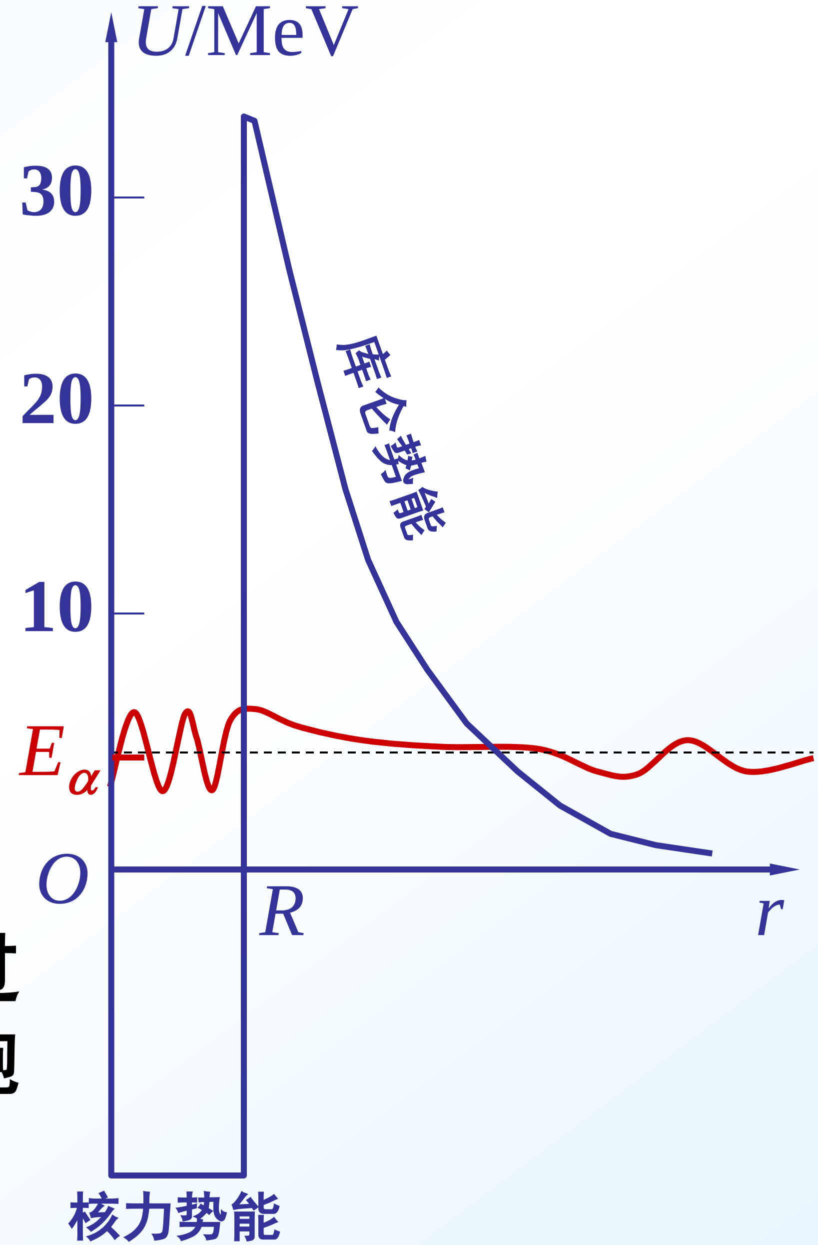
1. 解释放射性α衰变

^{238}U核：

库仑势垒 $V_0 = 35\text{MeV}$

α粒子能量 $E_a = 4.2\text{MeV}$

α 粒子从放射性核中逸出——**衰变**。

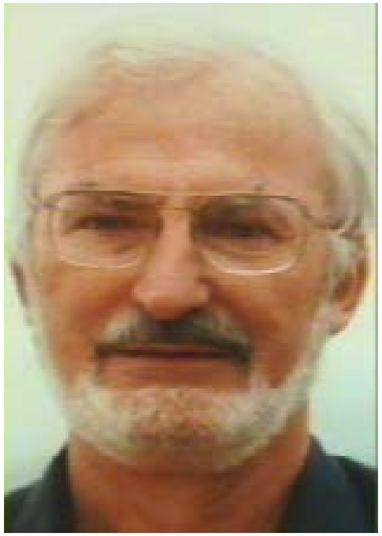


理论计算表明：α粒子是通过**隧道效应**穿透库仑势垒而跑出去的.

2. 扫描隧道显微镜(Scanning tunneling microscopy, STM)

1981年第一台扫描隧道显微镜诞生

宾尼西(G.Binnig)
1947-



罗雷尔(H.Rohrer)
1933-

1986 Nobel Prize in Physics

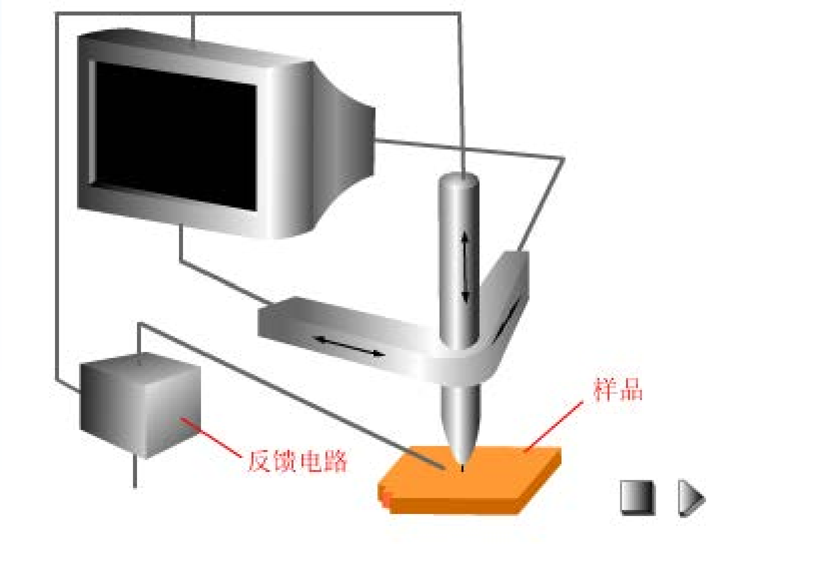
Omicron 低温超高真空STM

- STM是根据电子穿过表面势垒的隧道效应制成的.
- 它利用针尖扫描样品表面, 通过隧道电流(tunnel current)获得样品表面的图像.

1) 工作原理

样品表面
探针表面

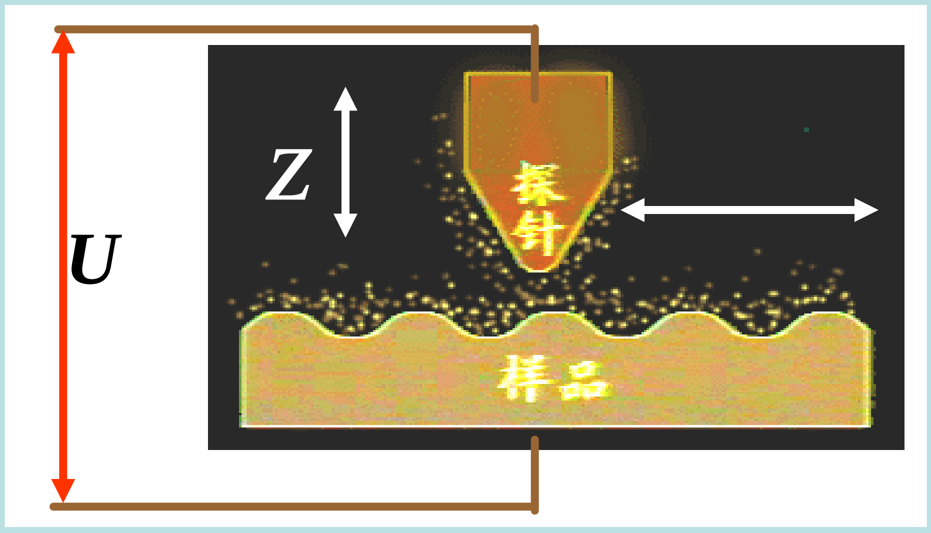
电子云重叠, 由于隧道效应逸出电子



探针与样品间加电压形成隧穿电流

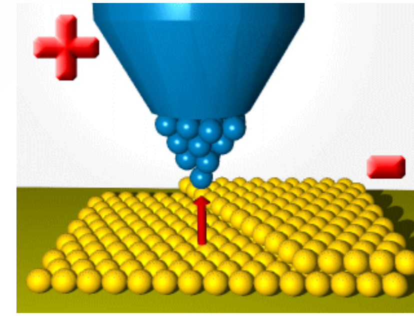
$$I \propto V e^{-\frac{C}{\sqrt{A}} s}$$

—— 对表面间距异常敏感



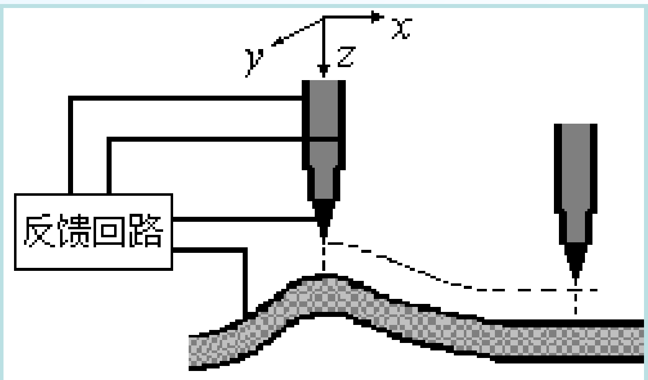
通过探测物质表面的隧道电流来分辨其表面特征

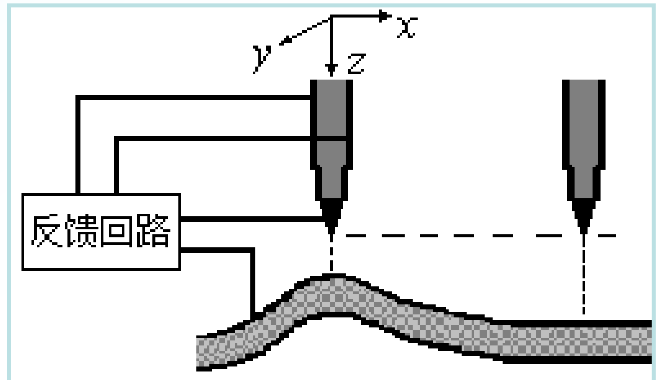
$$I \propto V e^{-\frac{C}{\sqrt{A}}s}$$



扫描隧道显微镜的两种工作模式：

- 恒电流模式
- 恒高度模式





STM特点：

- 具有原子级高分辨率　*xy*方向 0.2nm　*z* 方向 0.005nm　在原子尺度探测
- 在大气压下或真空中均能工作；
- 无损探测，可获取物质表面的三维图像；
- 可进行表面结构研究，实现表面纳米(10^{-9}m)级加工.

2) 典型应用示例

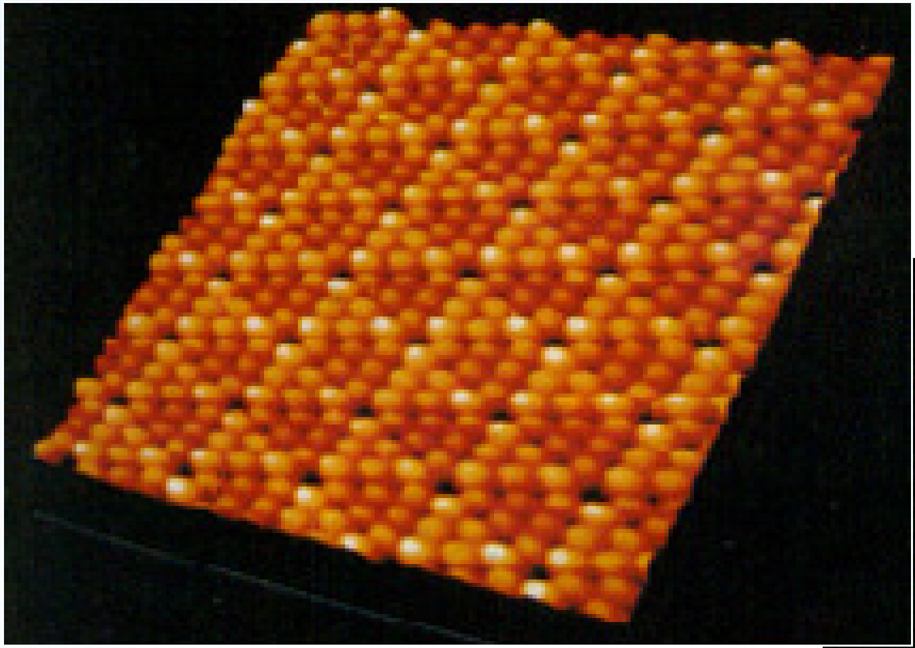
----为操纵原子提供有力工具

1959年, 费曼在美国物理学会年会上发表了一篇题为《在末端处有足够的空间》的讲演: **人类一旦掌握了对原子逐一实行控制的技术后, 能按自己的愿望人工合成物质的那一天也就为期不远了.**

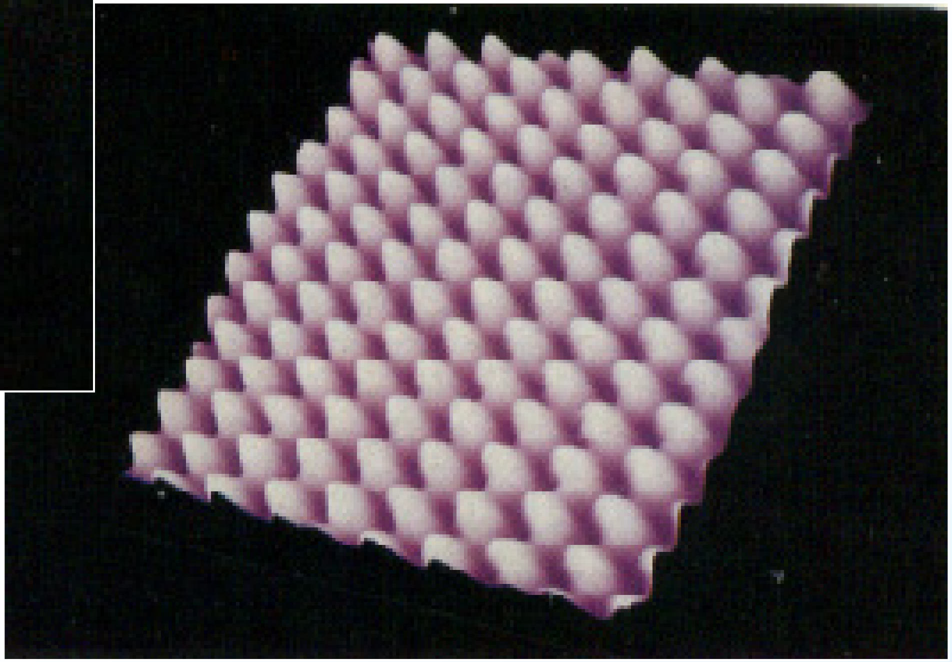
只要按化学家的要求把原子放在指定的位置, 所需的物质就制造出来了.

从石器时代开始, 人类所有的技术革新都与把物质制成有用的形态有关; 从物理学的规律来看, 不能排除从单个分子甚至原子出发组装制造物品的可能性...如果有一天可以按人的意志安排一个个原子, 将会产生怎样的奇迹?

扫描隧道显微镜实验

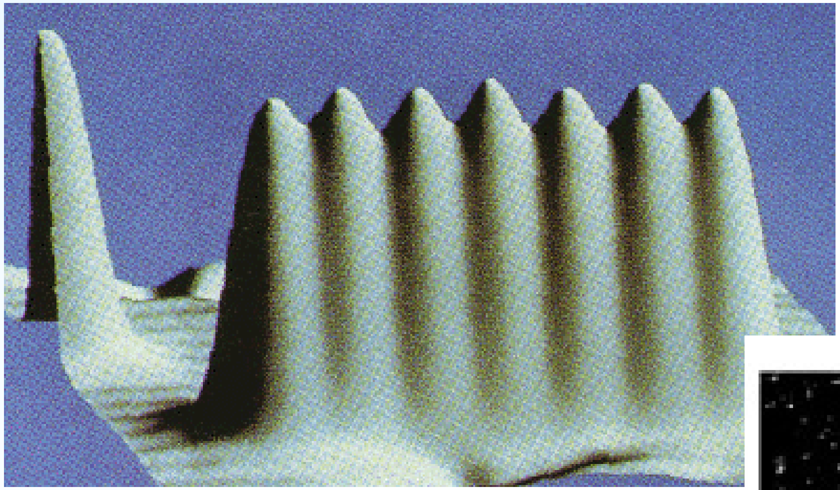


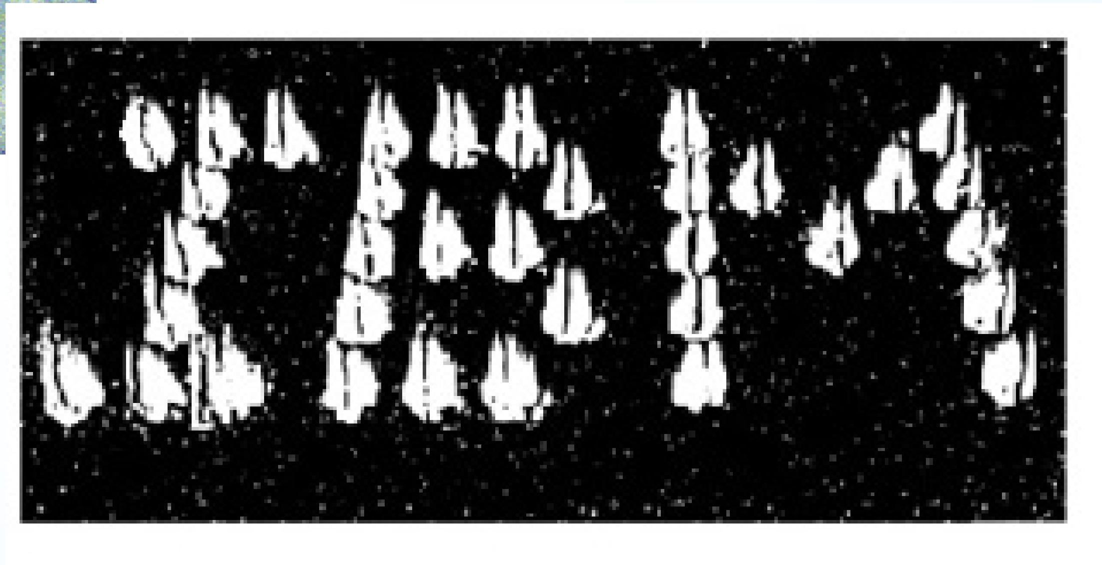
硅表面硅原子的排列



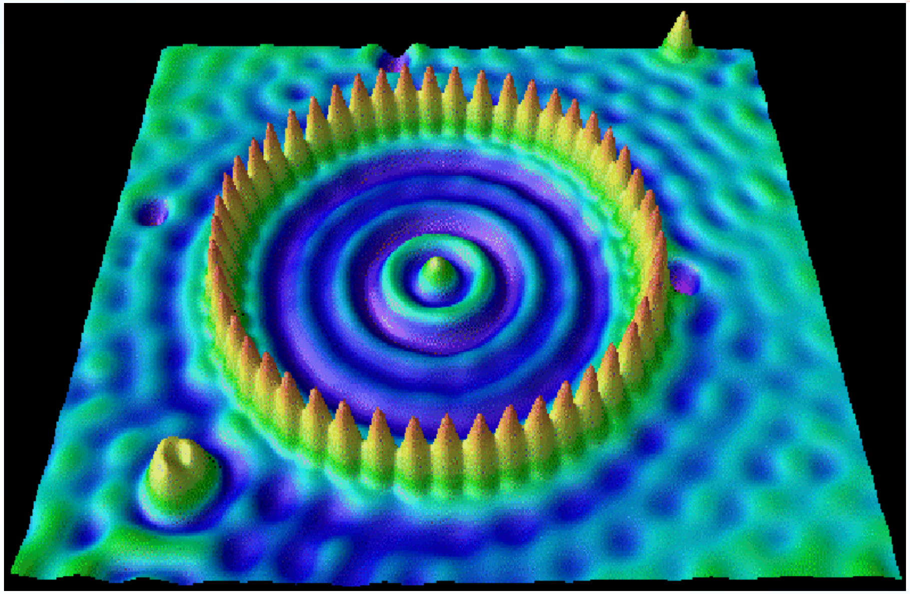
砷化镓表面砷原子的排列

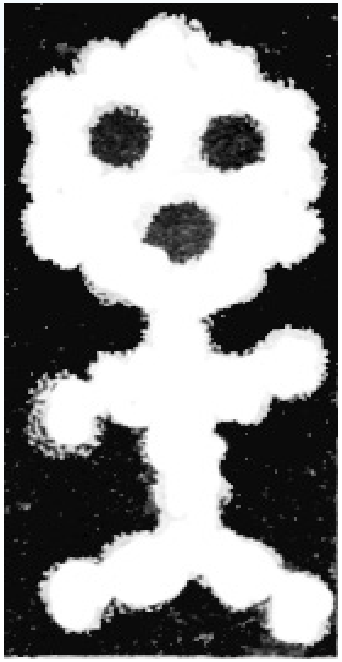
1990年, 美国国际商用机器公司(IBM)阿尔马登研究中心科学家, 经22小时的操作, 把35个氙原子移动到位, 组成IBM三个字母, 加起来不到3nm.



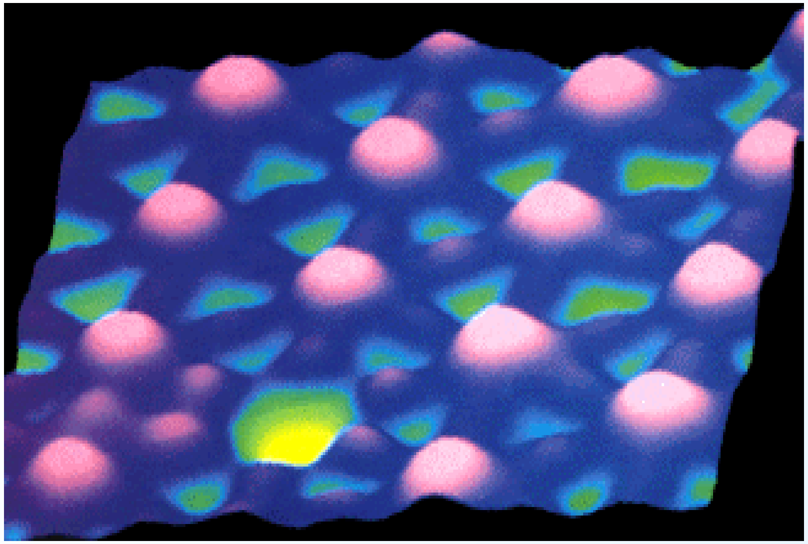


用STM针尖操纵，让48个Fe原子围成一个平均半径为7.13 nm的圆圈——“量子围栏”，围栏中的电子形成驻波.



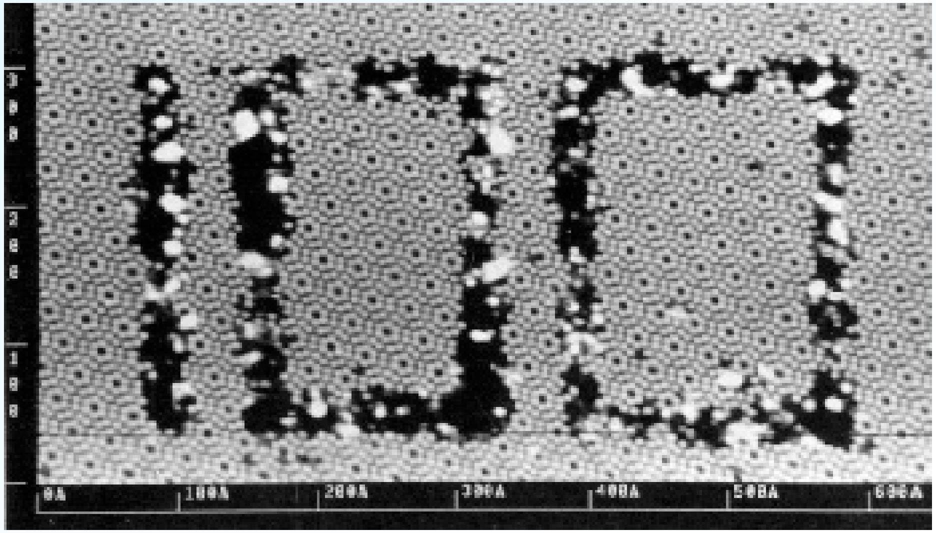


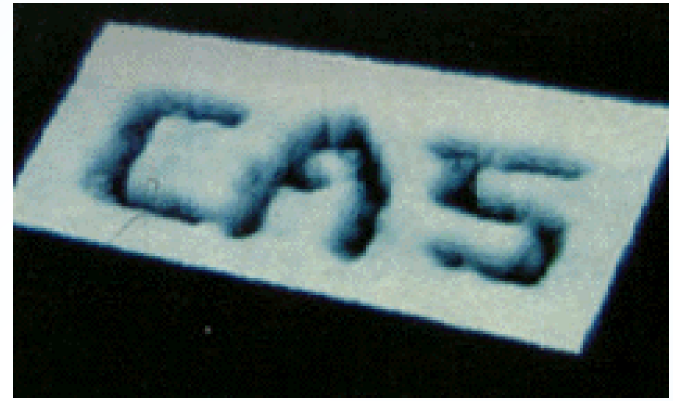
一氧化碳分子竖在铂表面上、高0.5nm的分子人

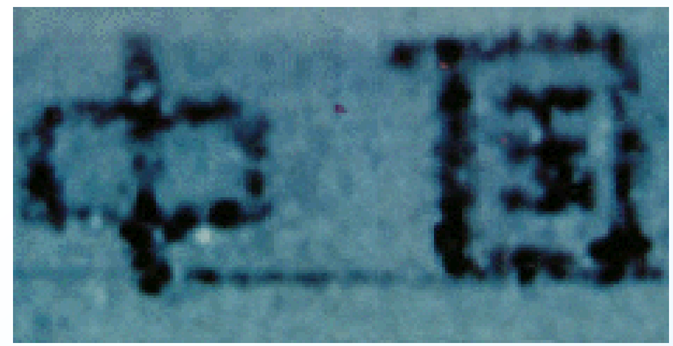


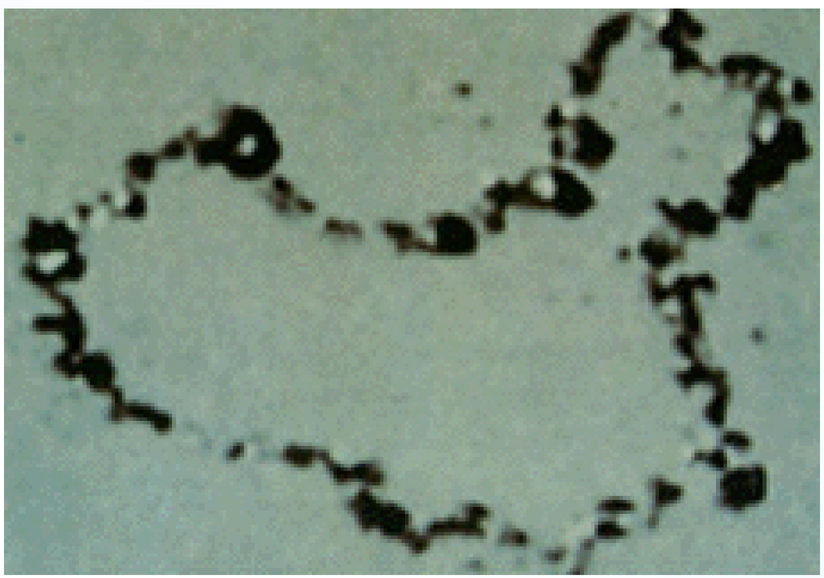
碘原子在铂晶体上的吸附

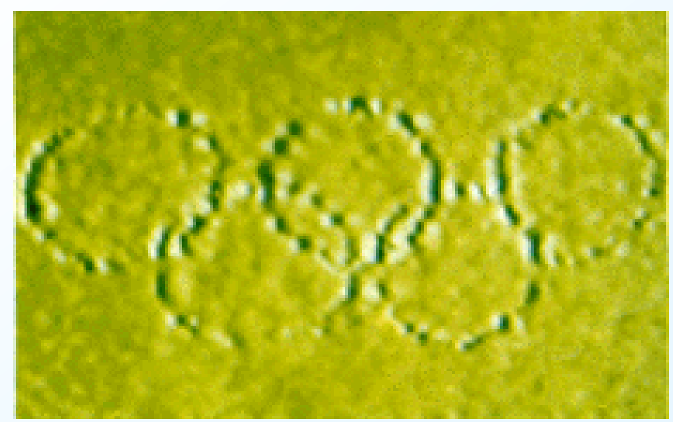
利用STM在石墨表面刻蚀出的图形











三、一维线性谐振子(linear harmonic oscillator)、宇称(parity)

1. 势函数

$$V(x)=\frac{1}{2}kx^2=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

m — 振子质量，ω — 固有频率，x — 位移

2. 定态薛定谔方程

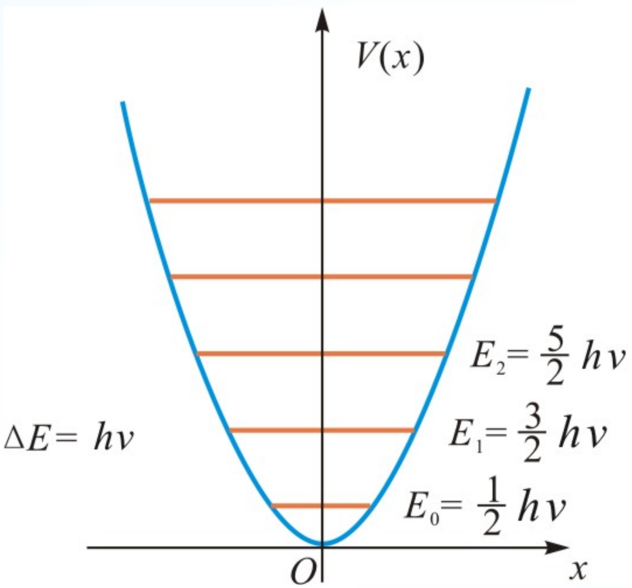
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi(x)=E\psi(x)$$

(1) 能量本征值

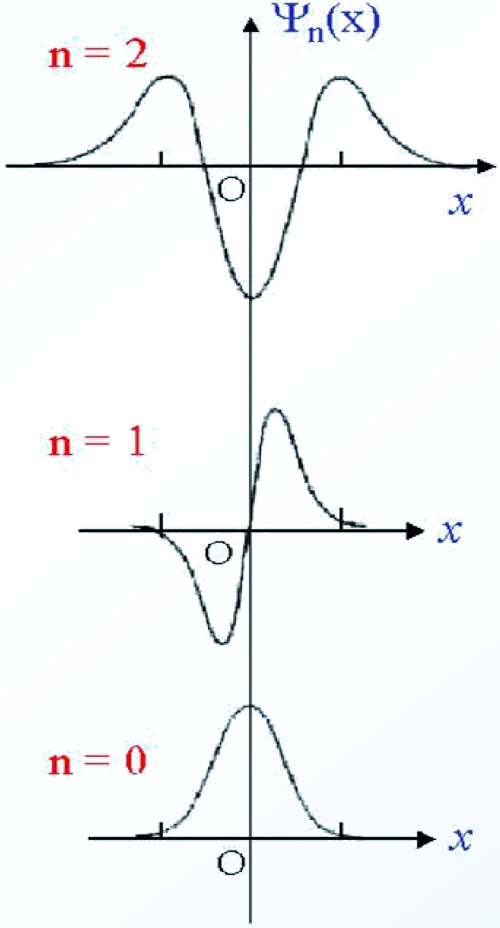
$$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega=(n+\frac{1}{2})h\nu \quad (n=0,1,2,\cdots)$$

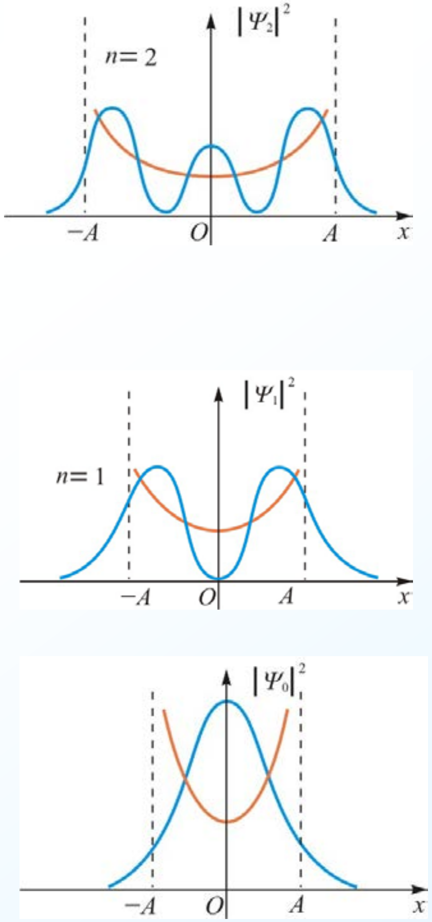
- 能量量子化
- 能量间隔 $\Delta E = \hbar\omega$
- 最低能量(零点能)

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega > 0$$



(2) 本征函数和概率密度





3. 与经典谐振子的比较

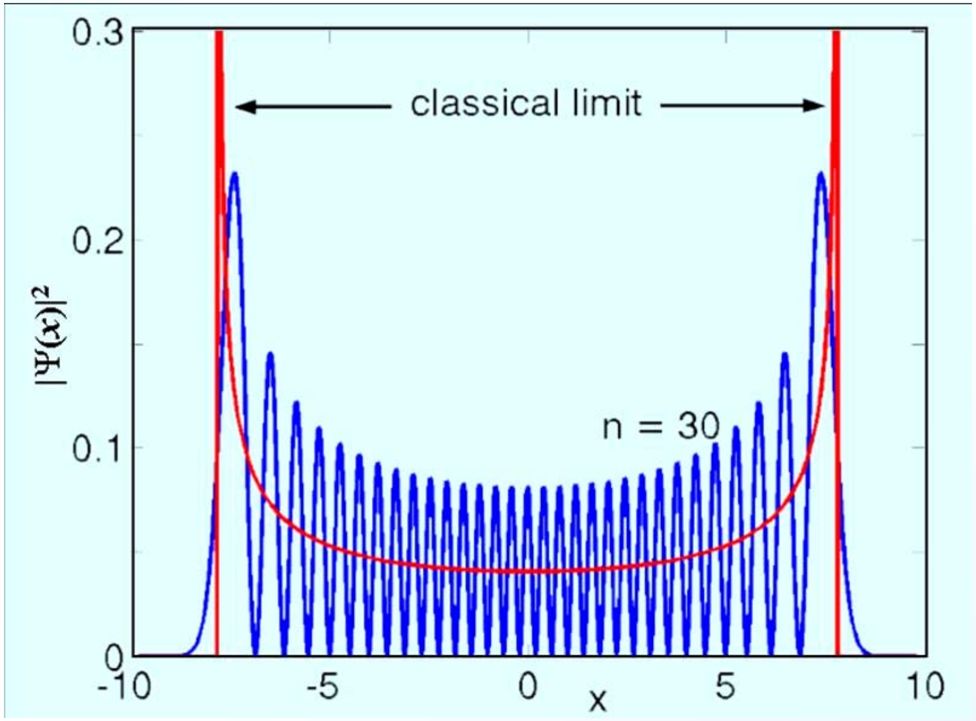
(1) 基态位置概率分布

量子：在 $x = 0$处概率最大

经典：在 $x = 0$处概率最小

(2) 当 $n \to \infty$时

- 量子概率分布 ⟹ 经典概率分布；
- 能量量子化 ⟹ 能量取连续值。



4. 宇称

对于本征波函数 $\psi_n(x)$

$$\psi_n(-x)=(-1)^n\psi_n(x)$$

n 的奇偶性决定了本征函数的奇偶性.

当n为偶数时，$\psi_n(-x)=\psi_n(x)$ ， $\psi_n(x)$ 称为**偶宇称**.

当n为奇数时，$\psi_n(-x)=-\psi_n(x)$ ， $\psi_n(x)$ 称为**奇宇称**.

本征函数具有确定宇称是由势能对原点对称所导致的.

一般, 把由偶函数描述的量子态称为**偶宇称态**；把由奇函数描述的量子态称为**奇宇称态**.

对于一维束缚定态, 如果势能函数是对称的, 则本征函数具有确定的宇称.

本讲内容：

薛定谔方程的一维定态应用

- 能量量子化
- 无限深势阱驻波解
- 对势垒的隧道效应
- 一维线性谐振子势壁穿透