

第22章 量子力学基础

§ 22-1 德布罗意假设

德布罗意 (Louis Victor due de Broglie, 1892-1987)
法国物理学家，1929年诺贝尔物理学奖获得者，
波动力学的创始人，量子力学的奠基人之一。



一. 物质波假设

光具有波粒二象性 $E = h\nu$, $\vec{p} = \frac{h}{\lambda} \vec{n}$

实物粒子是否具有波粒二象性?

(1) 实物粒子具有波动性

物质波

或德布罗意波

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad , \quad \vec{p} = \frac{h}{\lambda} \vec{n} = \hbar k \vec{n} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

(2) 假设粒子沿x轴正向运动，自由，
能量 E ，动量 p 。 单色平面物质波，
复数形式波动式

$$\Psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)} = A e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$$

在外场中物质波不是单色平面波，该函数一般称为波函数。

自由粒子： $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$

$$v \ll c \quad \lambda \approx \frac{h}{m_0 v} \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0 E_k}}$$

1924年11月在巴黎大学提交的博士论文中德布罗意提出：

“我们因而倾向于假定，任何运动物体都伴随着一个波动，而且不可能把物体的运动跟波的传播拆开。”

这种波既不是机械波也不是电磁波，称为物质波或德布罗意波。

在答辩会上有人问：“这种波怎样用实验来证实呢？”

德布罗意答：“可以从电子在晶体上散射这样的实验中检查到这样的波。”

朗之万把德布罗意的文章寄给爱因斯坦，爱因斯坦说：

“揭开了自然界巨大帷幕的一角”

“瞧瞧吧，看来疯狂，可真是站得住脚呢”

尽管此假说的有待实验检验，但爱因斯坦还是推荐德布罗意取得了博士学位。

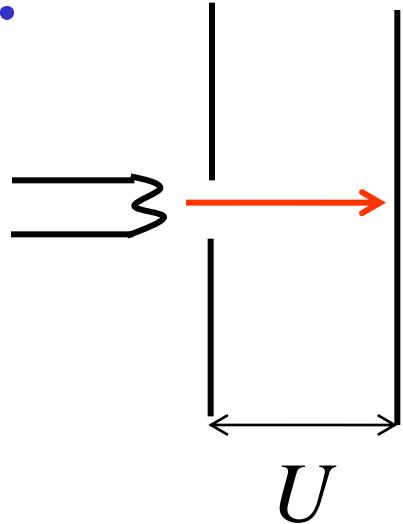
虽然后来由戴维孙和革末完成了，但当时纯粹是理论推测。

例题1： $m=0.01\text{kg}$, $v=300\text{m/s}$ 的子弹

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{0.01 \times 300} = 2.21 \times 10^{-34} \text{m}$$

h 极其微小 宏观物体的波长小得实验
难以测量 “宏观物体只表现出粒子性”

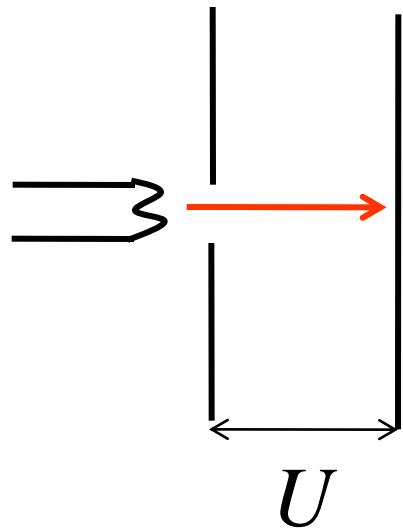
例：



(1) $v \ll c$

$$eU = \frac{1}{2}m_0v^2 = E_k = \cancel{\frac{p^2}{2m_0}}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0E_k}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}} = \frac{12.27 \text{ \AA}}{\sqrt{U}}$$



(2) 相对论

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$$

$$\therefore p^2 = \frac{E^2 - m_0^2 c^4}{c^2}$$

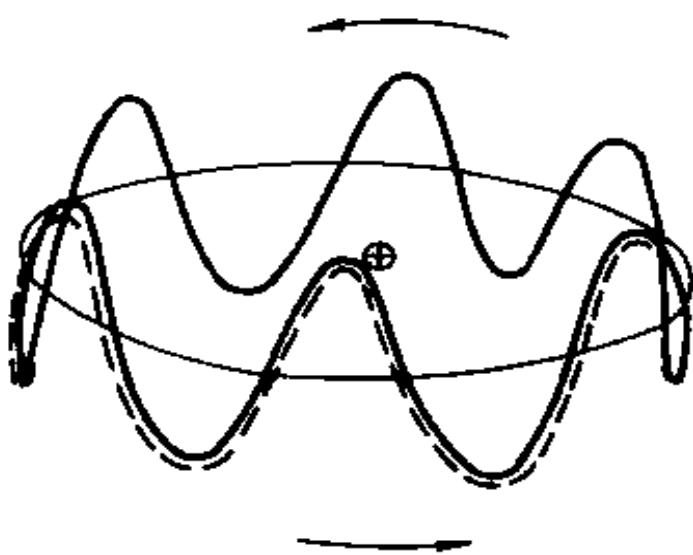
$$E = E_k + m_0 c^2 \quad E_k = eU$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{ch}{\sqrt{E_k^2 + 2E_k m_0 c^2}}$$

$$v \ll c \quad \lambda \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0 e U}}$$

二. 物质波假设应用

1 电子绕核转动形成环形驻波



$$2\pi r = n\lambda, \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$\lambda = h / mv$$

$$\Rightarrow L = mvr = n\hbar$$

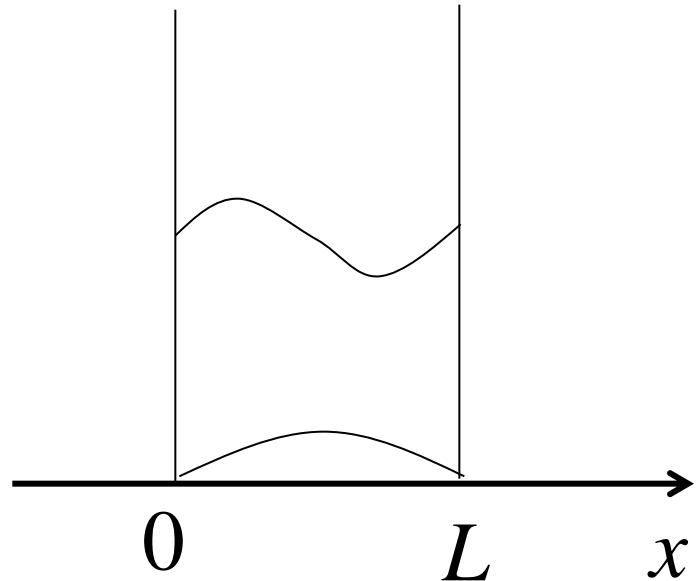
——玻尔量子化条件

德布罗意用物质波的概念成功地解释了玻尔提出的轨道量子化条件。

2 电子在无限深井中形成驻波

$$L = n \frac{\lambda}{2}$$

$$\Rightarrow p = \frac{h}{\lambda} = n \frac{h}{2L}$$

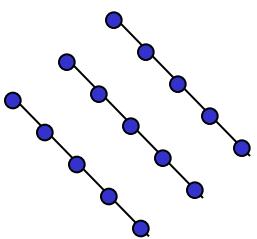


$$E_n = \frac{p^2}{2m} = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

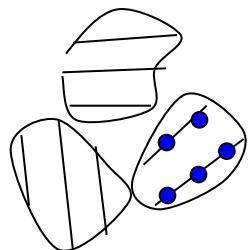
§ 22-2 电子衍射实验

1. 戴维孙--革末实验

单晶：



多晶：

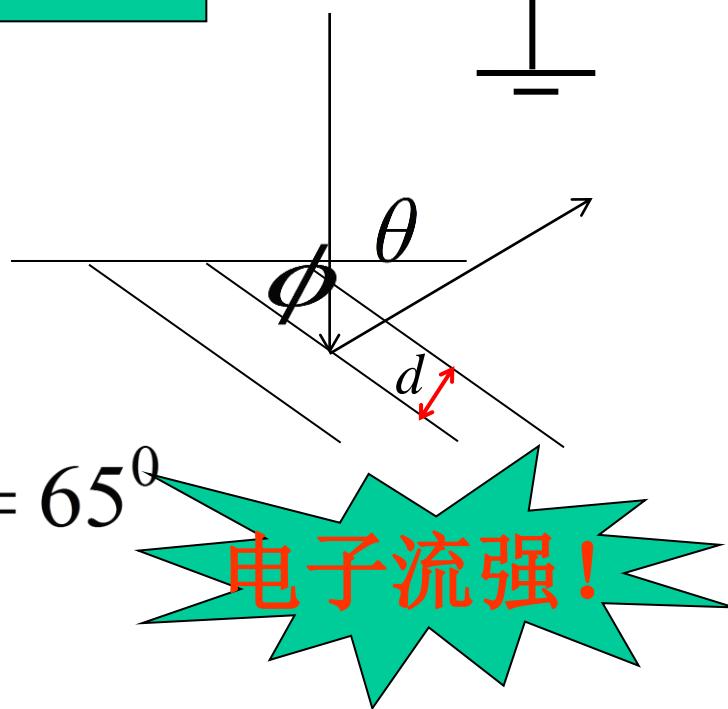
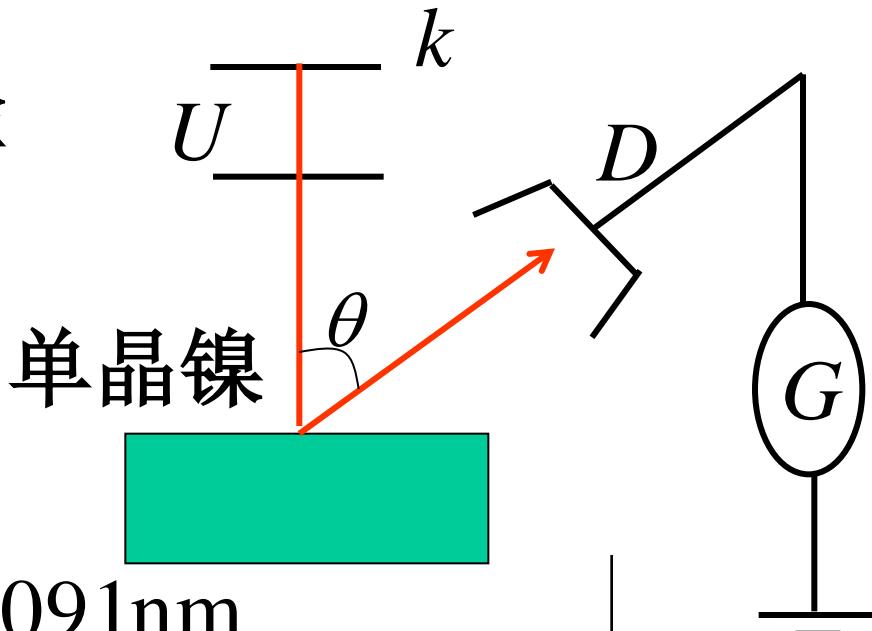


$$d = 0.091\text{nm}$$

$$\theta = 50^\circ$$

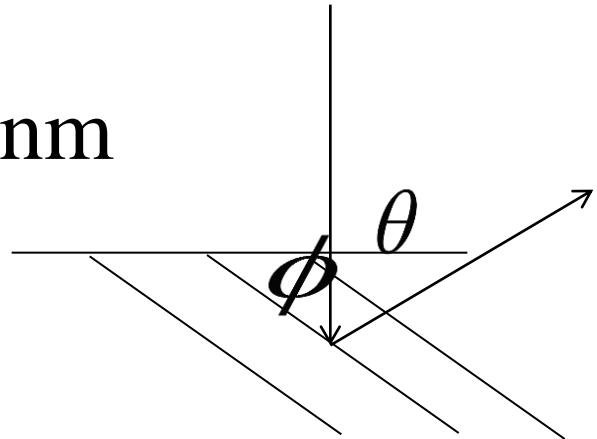
$$U = 54\text{V}$$

$$\text{掠射角 } \phi = \frac{180^\circ - 50^\circ}{2} = 65^\circ$$



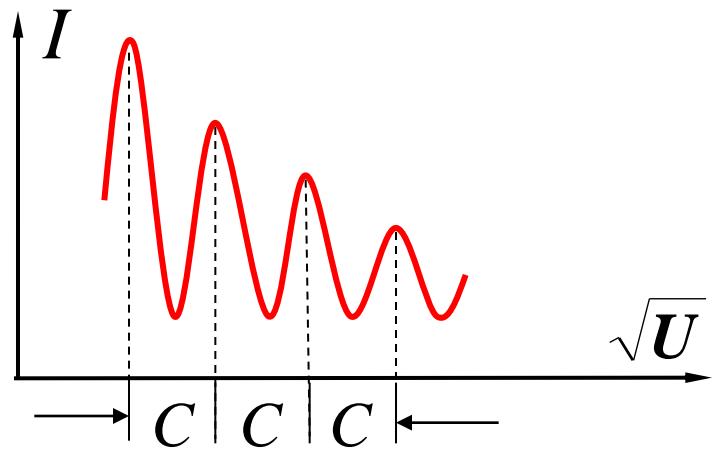
$$d = 0.091\text{nm} \quad n = 1,$$

Bragg方程 $\lambda = 2d \sin \phi = 0.165\text{nm}$



$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 E_k}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 e U}} = \frac{12.27}{\sqrt{54}} \text{ \AA} = 0.167\text{nm}$$

两者吻合, 证明了电子如同光子一样, 具有波动性!



$$2d \sin \phi = n\lambda = n \frac{12.3}{\sqrt{U}} \quad n = 1, 2, \dots$$

1937诺贝尔物理学奖得主

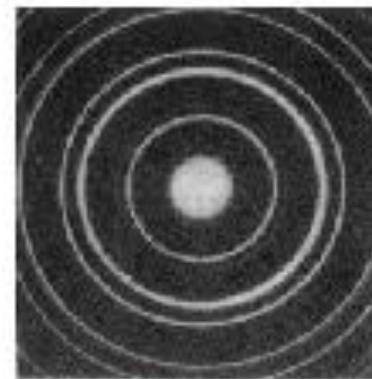
C.J.戴维孙

通过实验发
现晶体对电子
的衍射作用



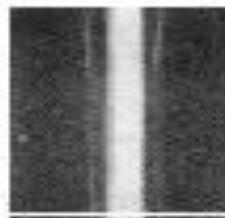
2. 其他实验验证

- 电子通过金多晶薄膜的衍射实验
(汤姆逊1927)

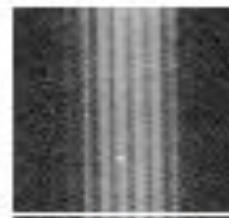


衍射图象

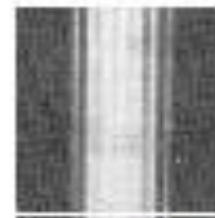
- 电子的单缝、双缝、三缝和四缝衍射实验
(约恩逊1961)



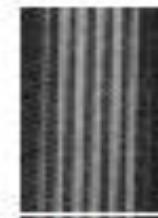
单缝



双缝



三缝



四缝

1937诺贝尔物理学奖得主

J.P.汤姆孙

通过实验发现受电子照射的晶体中的干涉现象



1906诺贝尔物理学奖

J.J汤姆孙

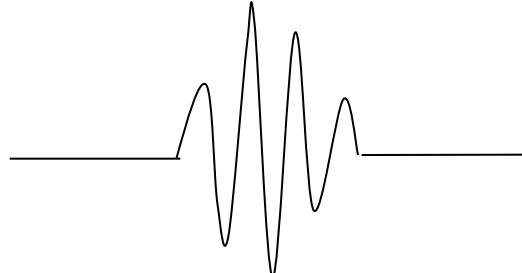
通过气体电
传导性的研究，
测出电子的电
荷与质量的比
值



§ 22-3 波函数的统计解释

电子是什么？

一、经典的波包



波是基本的，而粒子只是许多波组成的波包，波包的活动表现出粒子性，波包的大小即电子的大小。

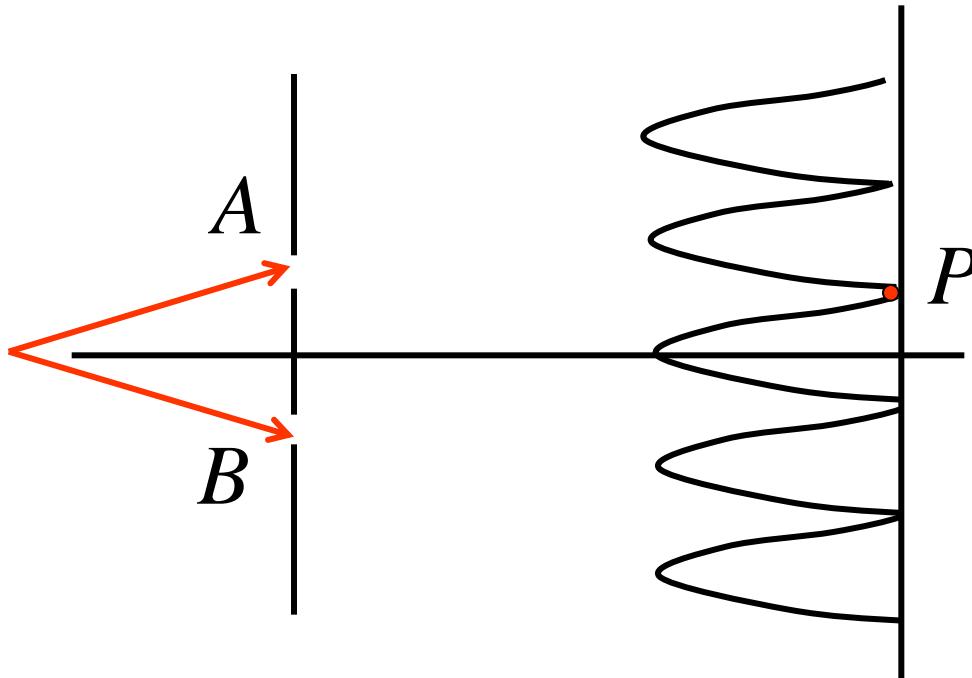
这种观点夸大波动性，抹杀粒子性。

- (1) 不同频率波在媒质中传播速度不同，波包会逐步扩展而消失。实际粒子并没消失。
- (2) 在媒质界面上一部分反射，一部分折射，实际粒子或整个反射，或整个折射。

二、经典粒子

粒子是基本的，波动性源于粒子与粒子的相互作用，或者粒子与狭缝周围原子的相互作用。

这种观点夸大粒子性，抹杀波动性。



电子的波动性并不是很多电子在空间聚集在一起时相互作用的结果，而是单个电子就具有波动性。换言之，干涉是电子“自己和自己”的干涉。

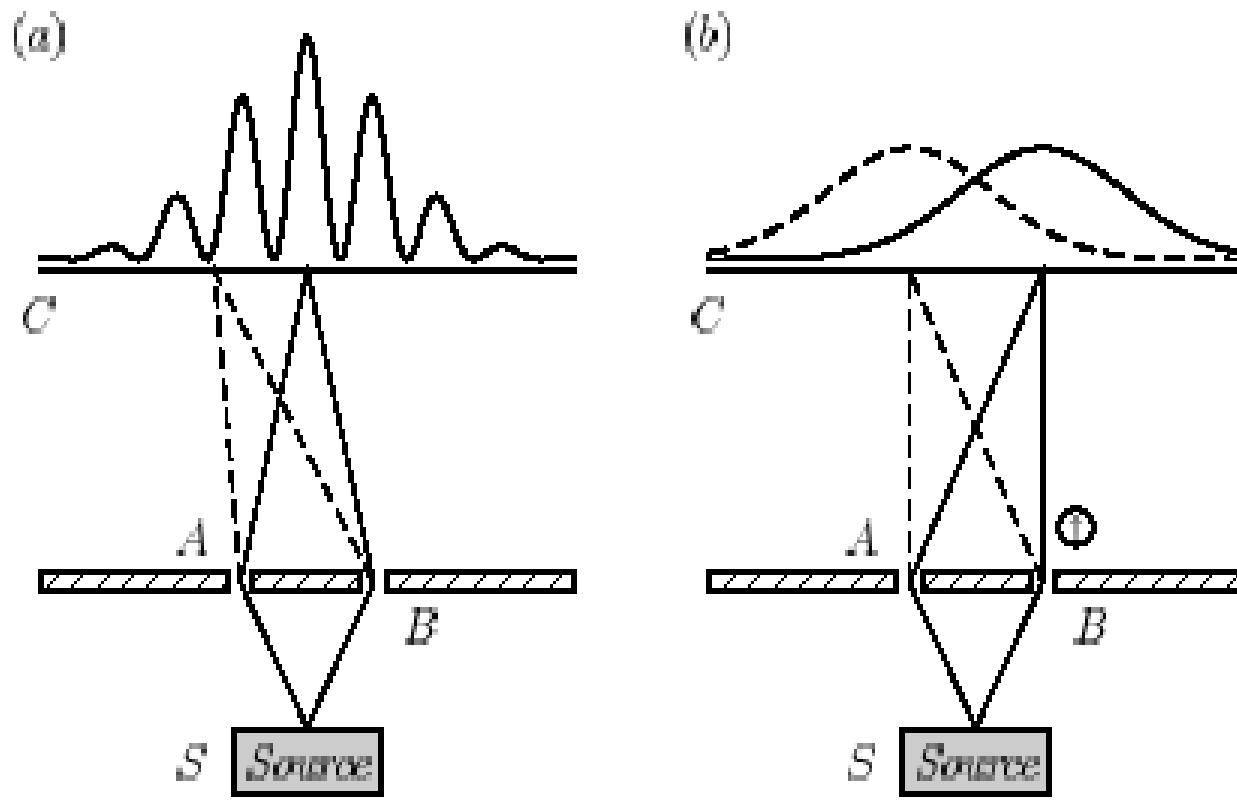
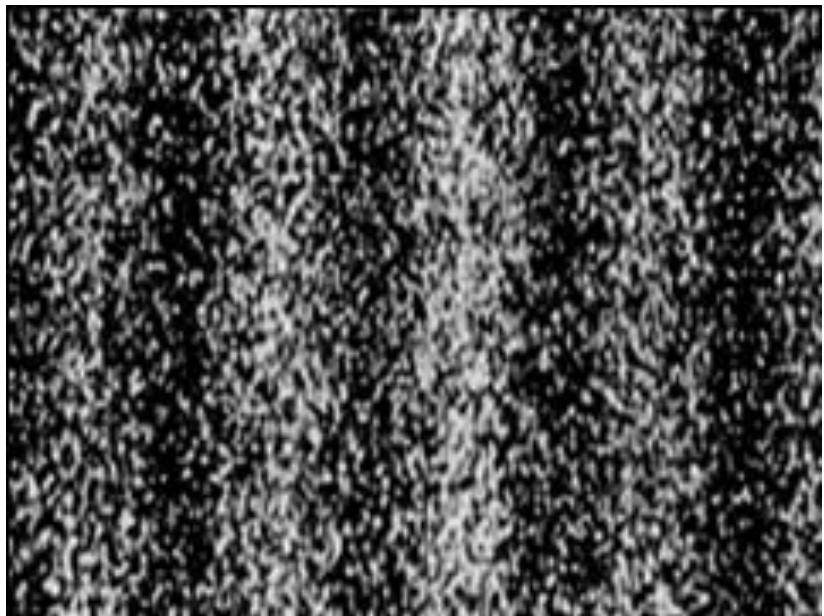


图 1: 波粒二象性与测量对量子干涉的破坏. 图 (a) 没有对路径的测量, 能观察到干涉条纹; 图 (b) 进行了对路径的测量, 干涉条纹消失.



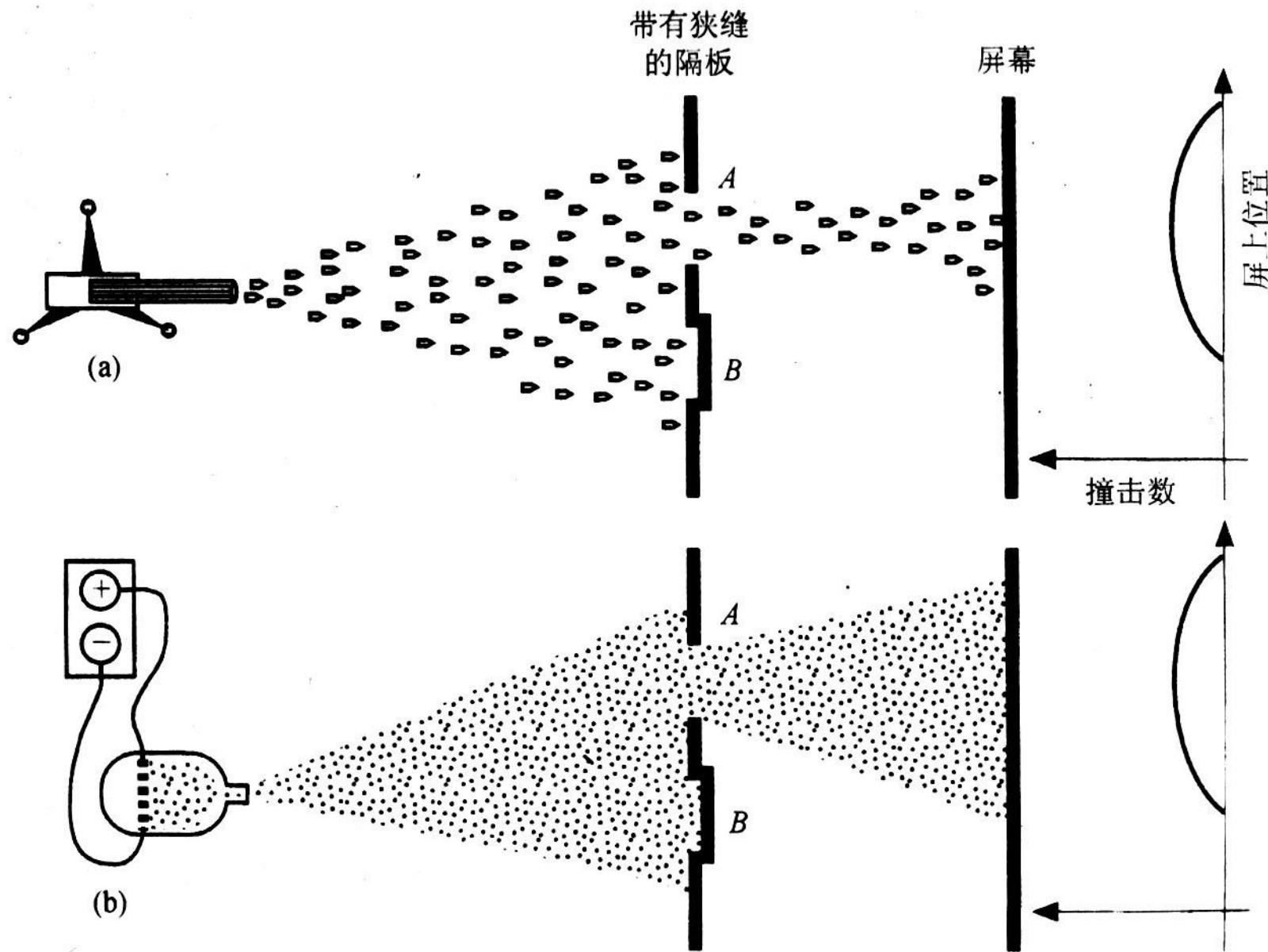
科学漫画

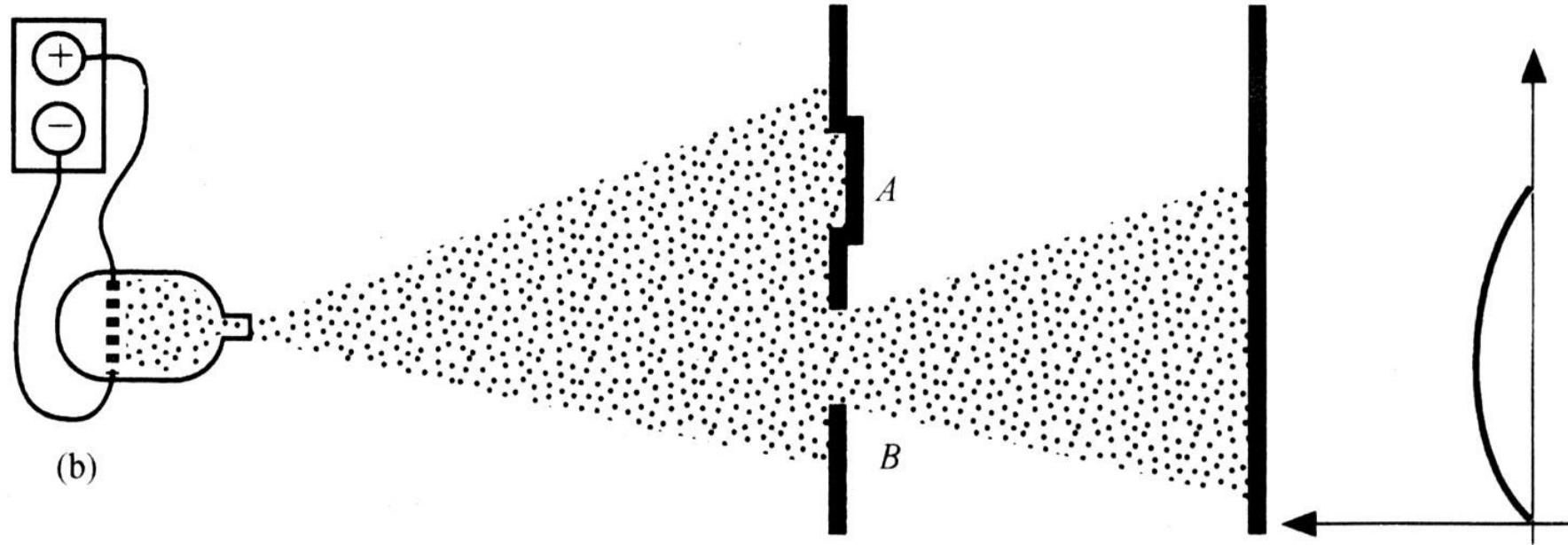
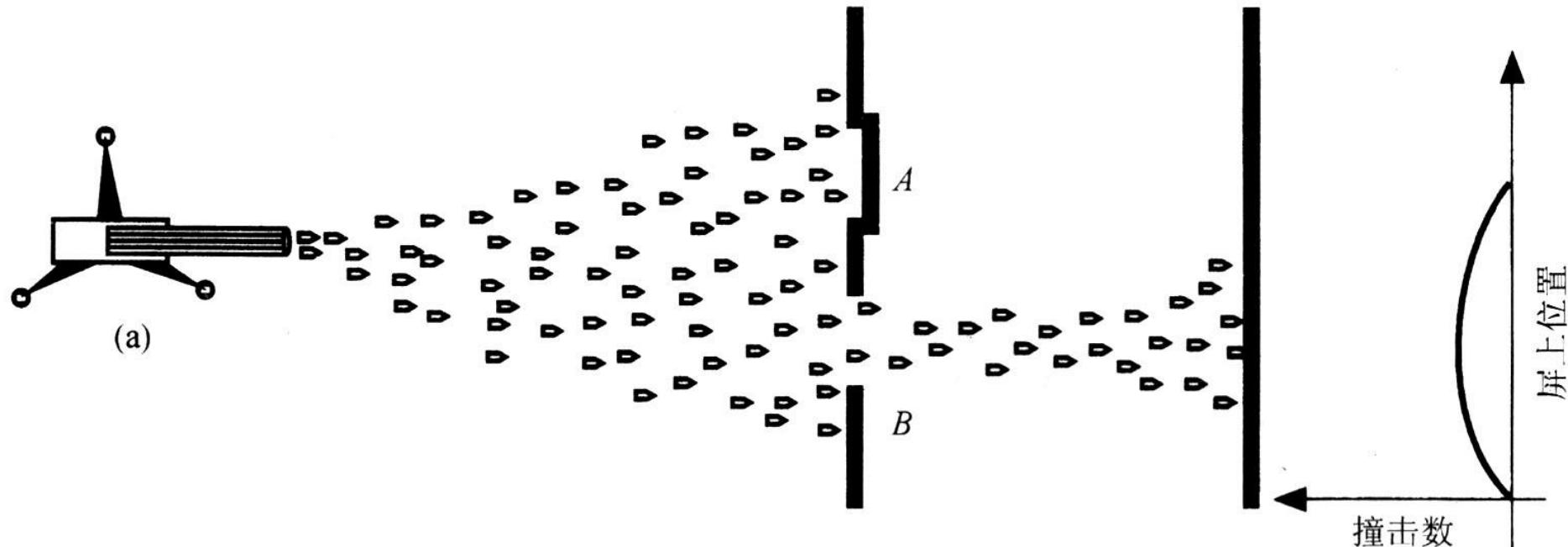
三、波函数的统计解释



1961年，约恩孙直接做了电子双缝干涉实验，从屏上摄得了类似杨氏双缝干涉图样的照片。

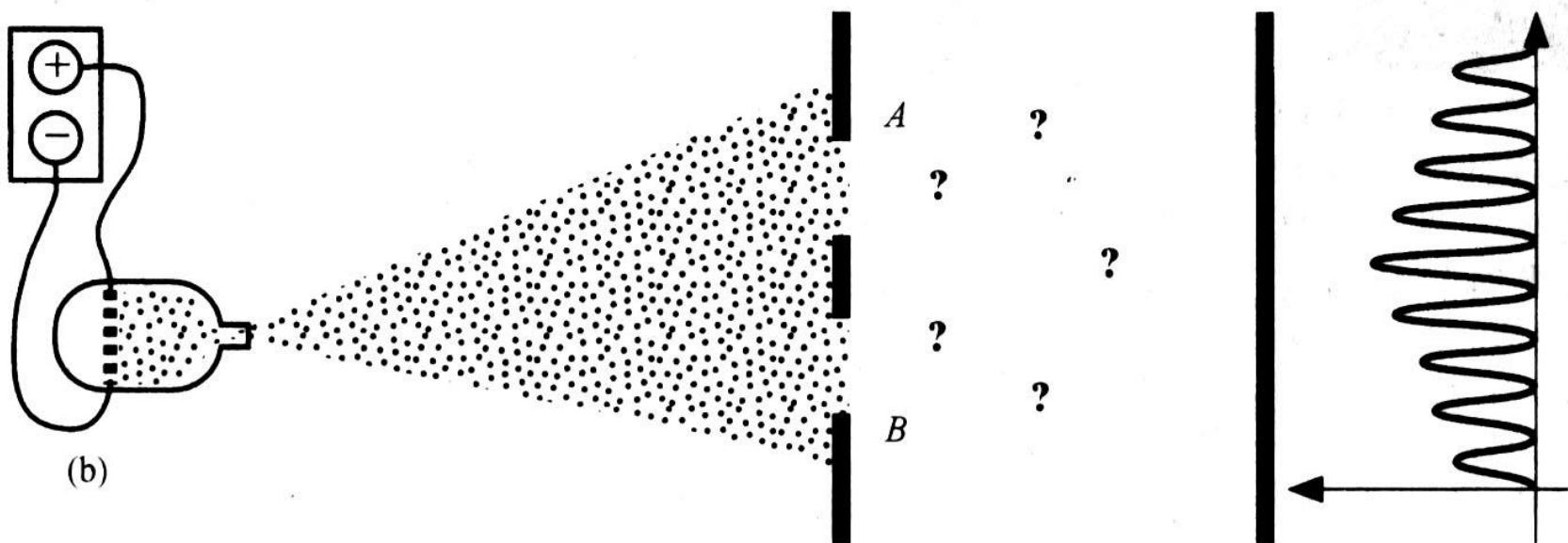
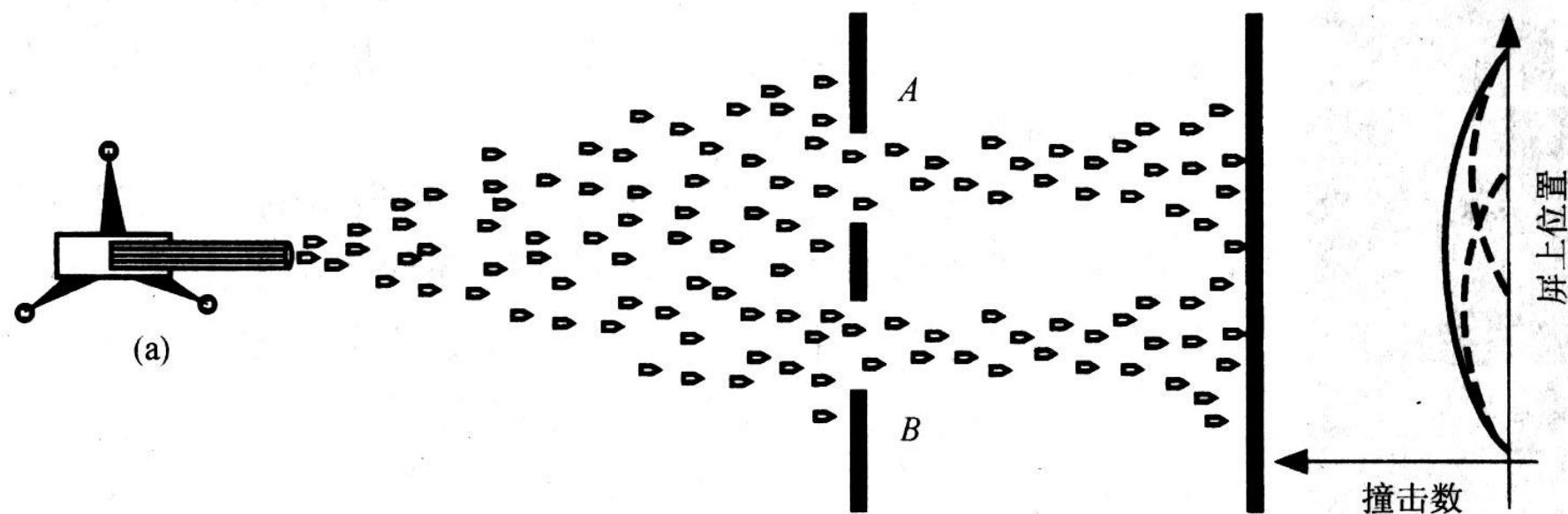
双缝实验





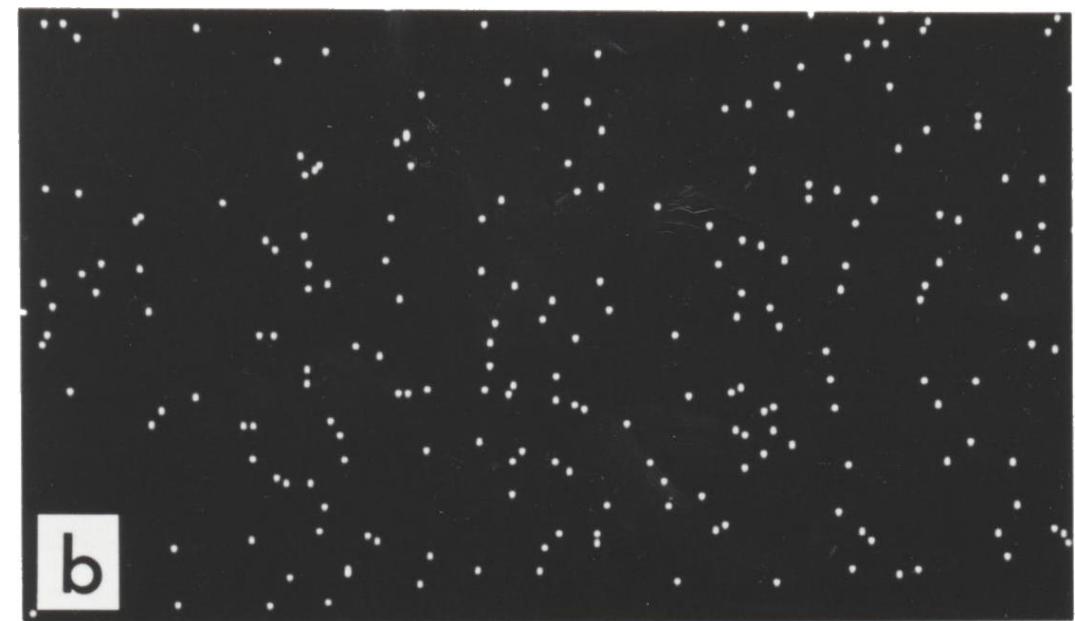
带有狭缝
的隔板

屏幕

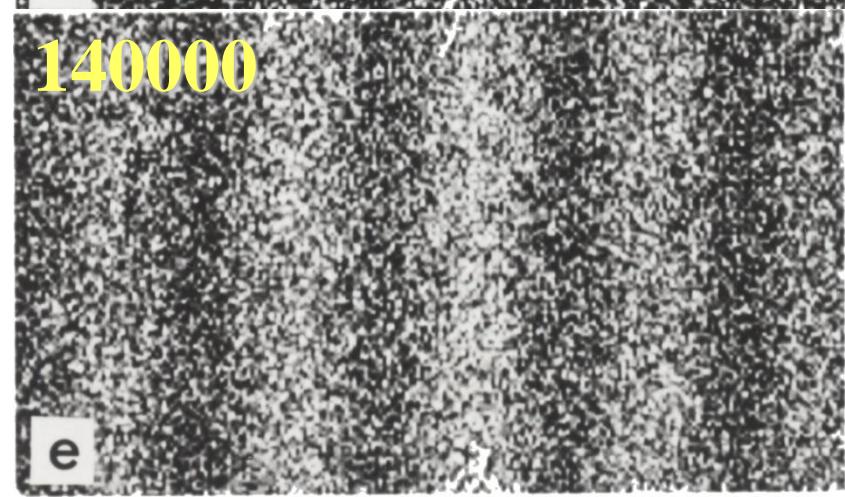
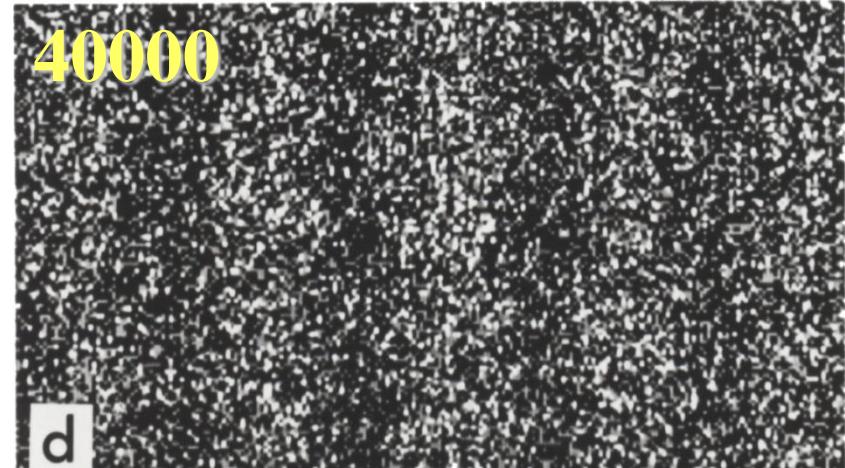
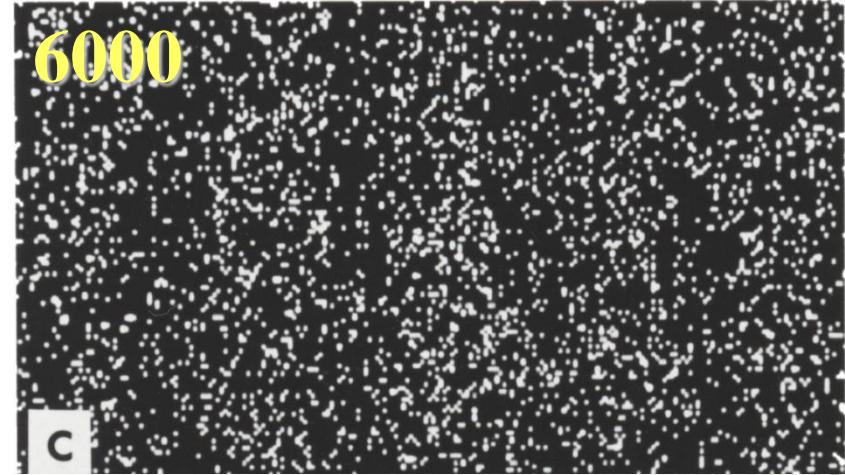




10个电子



200个电子



6000

40000

140000

三、波函数的统计解释

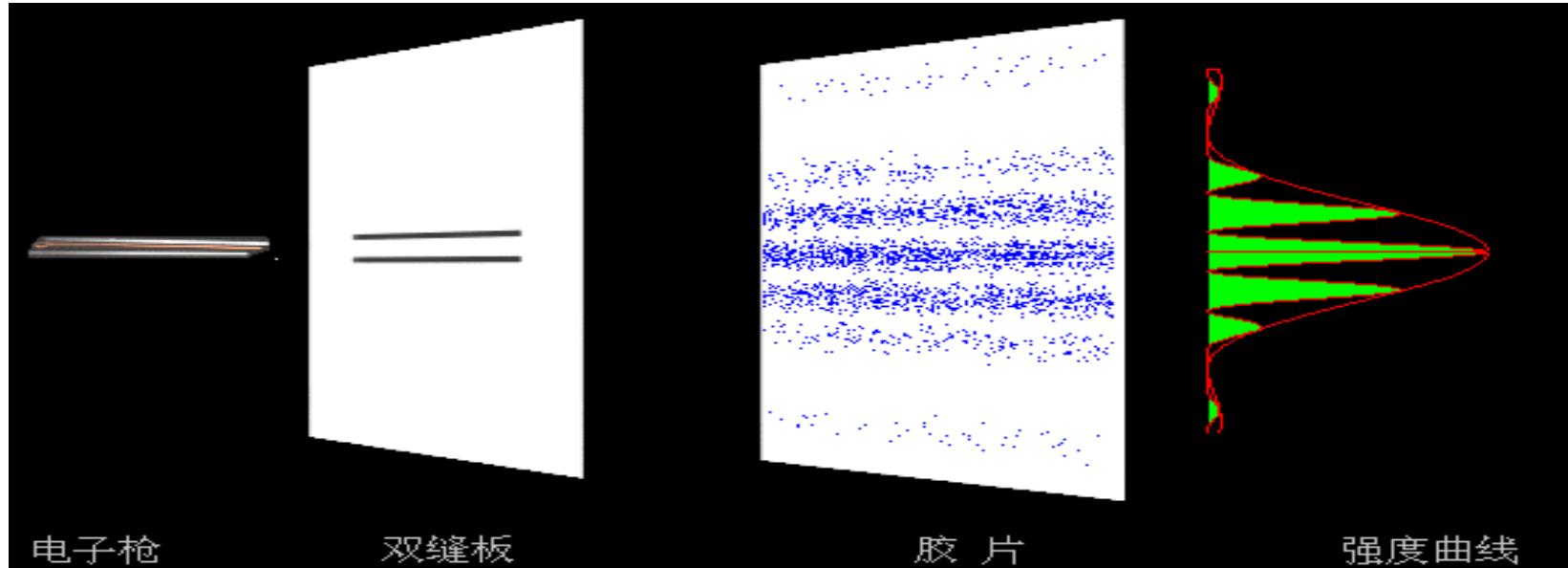
1926年，玻恩（M.Born, 1882——1970, 德国）提出了对波函数的统计解释，将实物粒子的波动性和粒子性有机地结合在一起。 $\Psi(\vec{r}, t)$

1954诺贝尔物理学奖得主

M.玻恩

对量子力学的基础研究，特别是量子力学中波函数的统计解释。





亮度: 波的观点: 即为该点德布罗意波强度的大小

$$|\Psi|^2 = \Psi \Psi^* \begin{cases} = \text{极大值, 为亮条纹} \\ = 0, \text{ 极小值, 为暗条纹} \end{cases}$$

粒子的观点: 与该点附近出现的感光点数目成正比, 即与该点附近出现的电子数目成正比, 即与电子在该点附近出现的几率成正比。 $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 \Delta V \propto N$

- (1) 电子出现在哪儿无法确定，但出现在哪儿的几率却是确定的；
- (2) 知道波函数可求出体系的各种性质；
- (3) 波函数描述体系的**量子状态**。

玻恩对 Ψ 的统计解释(1926)：波函数 Ψ 是描述粒子在空间概率分布的“**概率振幅**”。

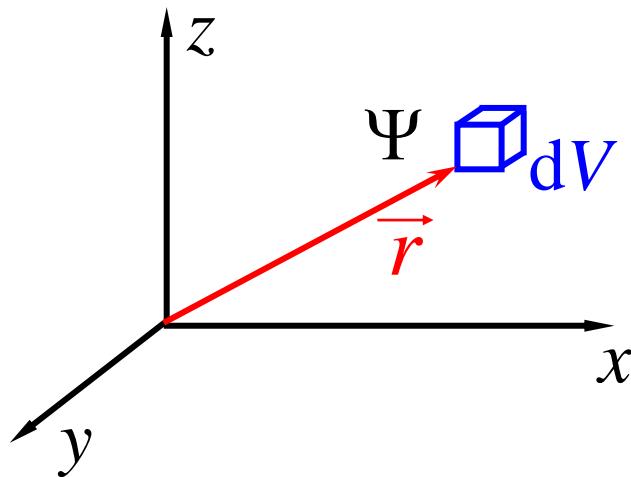
其模方 $| \Psi(\vec{r}, t) |^2 = \Psi(\vec{r}, t)^* \Psi(\vec{r}, t)$

代表 t 时刻，在坐标 \vec{r} 附近单位体积中发现一个粒子的概率，称为“**概率密度**”。

t 时刻一个粒子处于 $x \rightarrow x + dx, y \rightarrow y + dy, z \rightarrow z + dz$

的概率为: $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 dx dy dz$

$$\rho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \quad \text{概率密度}$$



在空间 Ω 发现粒子的概率为: $\int_{\Omega} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV$

波函数满足的条件（单值、有限、连续）

(I) 在空间的任何地方，概率只能有一个，不可能有几个，所以波函数在任何地方都是单值的；

(II) 粒子必然在空间的某一点出现，概率总和为1，在空间任何有限体积元 ΔV 中找到粒子的概率必须为有限的；

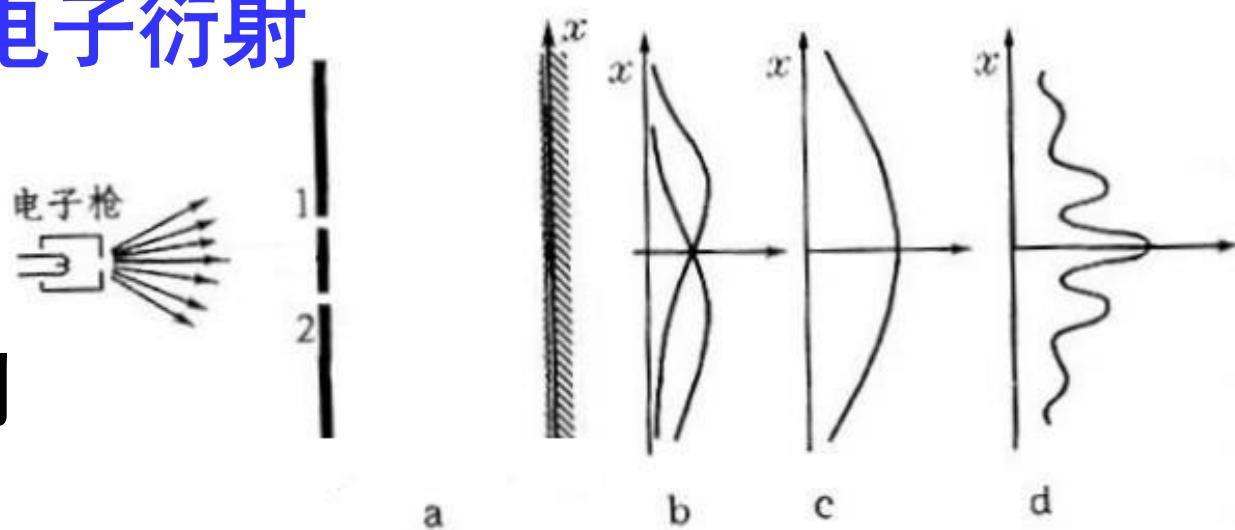
$$\int_{\Omega} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = 1 \quad (\Omega - \text{全空间}) \quad (\text{归一化条件})$$

(III) 由于概率不会在某处发生突变，故要求波函数处处连续。

用波函数理解电子衍射

通过双缝后，
分布是d不是c。

电子的状态用
波函数 Ψ 描述。



只开上缝时, 电子有一定的概率通过上缝,
其状态用 $\psi_1(x)$ 描述, 电子的概率分布为 $P_1 = |\Psi_1|^2$

只开下缝时, 电子有一定的概率通过下缝,
其状态用 $\psi_2(x)$ 描述, 电子的概率分布为 $P_2 = |\Psi_2|^2$

双缝齐开时, 电子可通过上缝也可通过下缝,
通过上、下缝各有一定的概率, ψ_1 、 ψ_2 都有。

总的概率幅为 $\Psi_{12} = \Psi_1 + \Psi_2$

$$P_{12} = |\Psi_{12}|^2 = |\Psi_1 + \Psi_2|^2 \neq |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 = P_1 + P_2$$

出现了干涉。可见，干涉是概率波的干涉，是由于概率幅的线性叠加产生的。

即使只有一个电子，当双缝齐开时，它的状态也要用 $\Psi_{12} = \Psi_1 + \Psi_2$ 来描述。

两部分概率幅的叠加就会产生干涉。

微观粒子的波动性，实质上就是概率幅的相干叠加性。衍射图样是概率波的干涉结果。

例题：将波函数 归一化

$$f(x) = \exp(-\alpha^2 x^2/2)$$

设归一化因子为 C , 则归一化的波函数为

$$\Psi(x) = C \exp(-\alpha^2 x^2/2) \quad \text{高斯积分}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1 \quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

计算积分得 $|C|^2 = \alpha / \pi^{1/2}$

$$C = (\alpha / \pi^{1/2})^{1/2} e^{i\delta}$$

取 $\delta=0$, 则归一化的波函数为

$$\Psi(x) = (\alpha / \pi^{1/2})^{1/2} \exp(-\alpha^2 x^2/2)$$

§ 22-4 不确定度关系

经典粒子: \vec{r}, \vec{p}

电子: $\Psi(\vec{r}, t)$

单色: $\Psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)} = A e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$

λ : 单一

非单色: $\Delta\lambda \rightarrow \Delta p \quad \because p = \frac{h}{\lambda}$

电子的位置和动量都具有不确定性

1927年，海森伯分析了一些理想实验并考虑到德布罗意关系，得出不确定度关系（测不准关系）：粒子在同一方向上的坐标和动量不能同时确定。

如果用 Δx 代表位置的测量不确定度（不确定范围），用 Δp_x 代表沿 x 方向的动量的测量不确定度，那么它们的乘积有一个下限，即

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

不确定度关系：

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

不确定度关系是微观体系具有波粒二象性的必然结果，本质上不是由测量仪器对体系干扰造成。

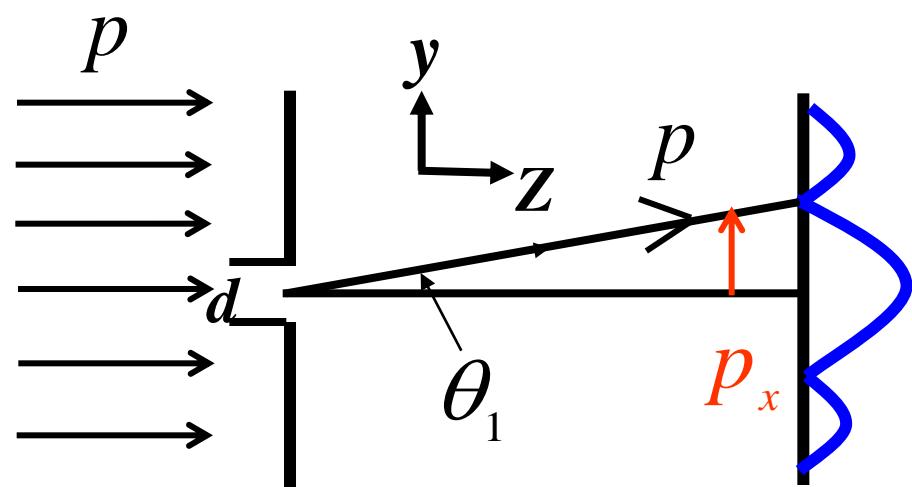
以电子单缝衍射为例来分析。

前: $\Delta p_y = 0$

$$\Delta y \rightarrow \infty$$

中: $p_y(\Delta p_y) \neq 0$

$$\Delta y = d$$



$$0 \leq p_y \leq p \sin \theta_1 \quad \Delta p_y = p \sin \theta_1 \quad \sin \theta_1 = \frac{\lambda}{d}$$

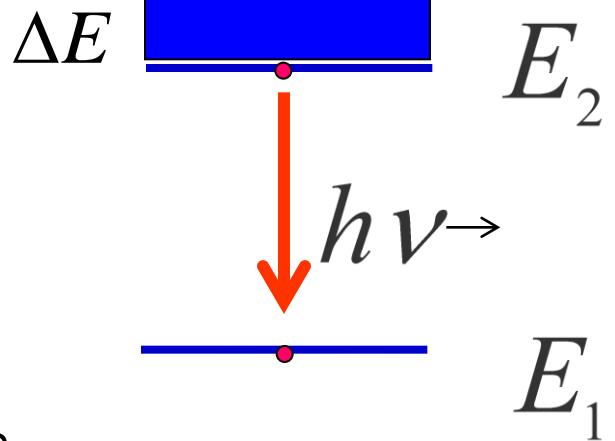
$$\Delta p_y \geq p \sin \theta_1 = p \frac{\lambda}{d} = \frac{h}{d} (\lambda = \frac{h}{p}) \Rightarrow \Delta y \cdot \Delta p_y \geq h$$

后: Δp_y 不变

$$\Delta y > d$$

能量与时间的不确定度关系

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



Δt : 粒子处于某量子态的寿命,
 ΔE : 该量子态能量不确定范围。

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

能级不确定范围

$$\Delta E = h\Delta\nu$$

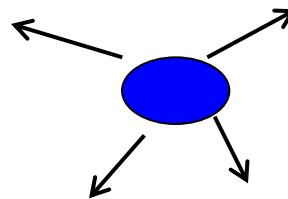
$$\Delta\nu$$

谱线自然宽度

(1) 轨道

$\Delta x \Delta y \Delta z$ 小

$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ 大



(2) 静止粒子

$\Delta x = 0, \Delta p = 0$

if $x \gg \Delta x, p \gg \Delta p$ 电子可看成经典粒子

$$\Rightarrow x \gg \Delta x \geq \frac{\hbar}{2\Delta p} \geq \frac{\hbar}{2p} = \frac{1}{4\pi} \lambda$$

【例】原子的线度按 10^{-10}m 估算，原子中电子的动能按 10eV 估算，论证原子中电子的运动不存在轨道。

解 $v = \sqrt{2E_k/m} = \sqrt{\frac{2 \times 10 \times 1.6 \times 10^{-19}}{9.11 \times 10^{-31}}} = 2 \times 10^6 (\text{m/s})$

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2$$

$$\Delta v \geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 10^{-10}} = 0.6 \times 10^6 (\text{m/s})$$

速度不确定度 Δv 和速度本身 v 数量级相同，电子速度完全不确定。从而下一时刻电子位置完全不能确定，轨道的概念失去意义。

【例】 动能 $E_k \sim 10^8 \text{ eV}$ 的电子射入威尔逊云室，
径迹的线度 $\sim 10^{-4} \text{ cm}$ ，问“轨道”概念适用否？

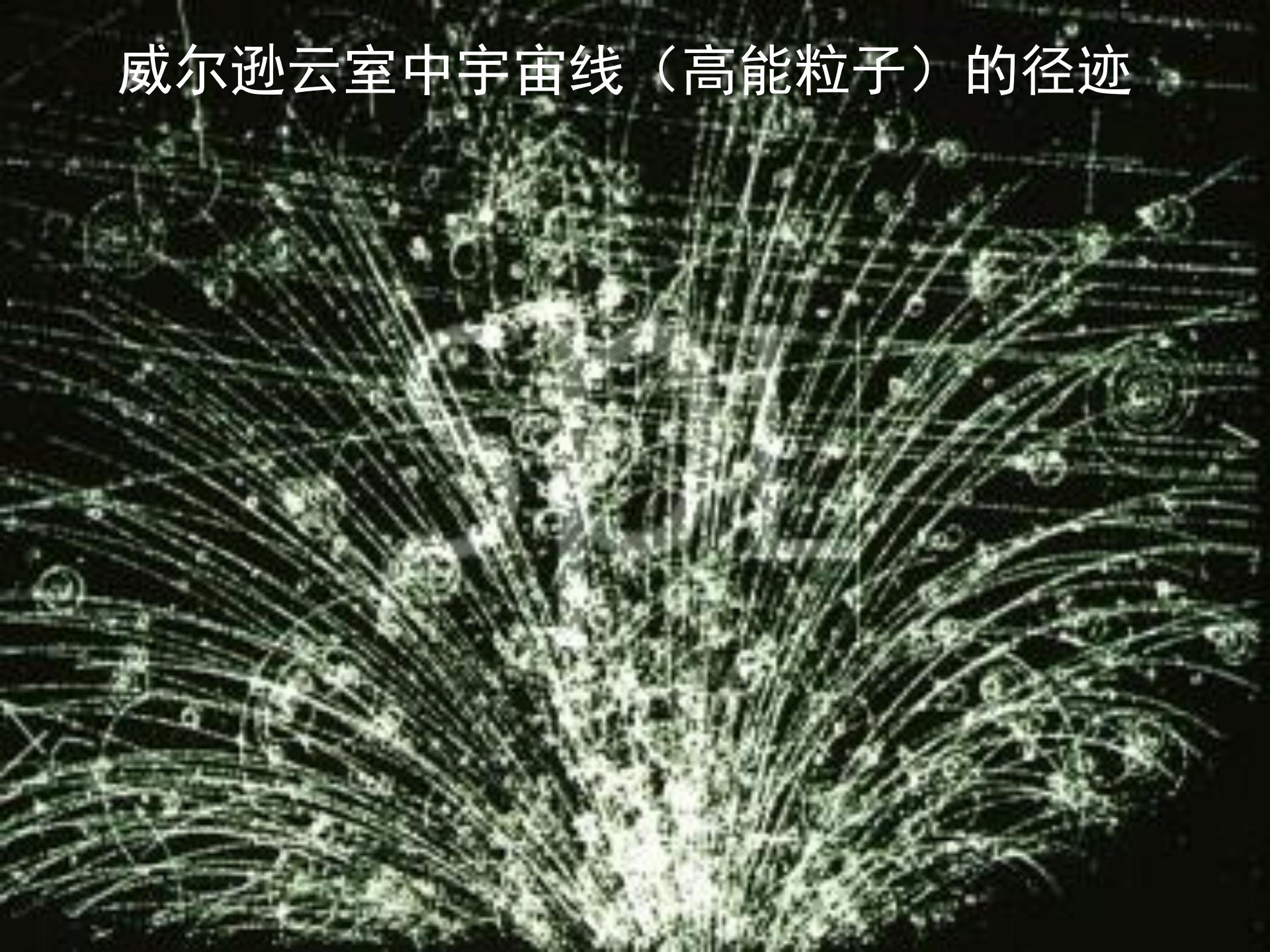
解 电子横向位置的不确定度 $\Delta x \approx 10^{-4} \text{ cm}$ 。
横向动量的不确定度

$$\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2\Delta x} \approx 10^{-28} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

电子动量为 $p = \sqrt{2mE_k} \approx 1.8 \times 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

显然 $\Delta p_x \ll p$ ， Δp_x 对电子运动几乎没影响，
轨道概念仍适用。实验上正是通过粒子在云室
中留下的径迹（轨道）来探测高能粒子。

威尔逊云室中宇宙线（高能粒子）的径迹



如果 $h = 0 \Rightarrow \Delta x = 0, \Delta p = 0$

波粒二象性不存在

如果 $h = 10\text{J} \cdot \text{s}$



关于量子力学的争论

以玻耳为首包括海森堡、狄拉克、玻恩的哥本哈根学派：宇宙中事物偶然性是根本的，必然性是偶然性的平均表现。

以爱因斯坦为首包括薛定谔、德布罗意学派：自然规律根本上是决定论的。“上帝肯定不是用掷骰子来决定电子应如何运动的！”

“God does not play dice”



Einstein-Bohr 争论 (1927-1955)

在1927年Solvey会议上：会议由比利时的实业家欧内斯特·索尔维 (Ernest Solvay) 创立了。

Einstein: 按照电子的衍射，某一电子落在何处与前一个电子落在何处有关，这是不可能的。

Bohr: 不是前后电子之间相互影响，而是单个电子的运动具有不确定性。

Einstein: 不相信单个电子的运动是不确定的，可以设计更精确的实验仪器解决。

Bohr: 所有粒子的不确定性是原则的、本性的。

Einstein: 我不相信上帝会玩骰子（色子）。

Bohr: 不要指挥上帝去做什么。

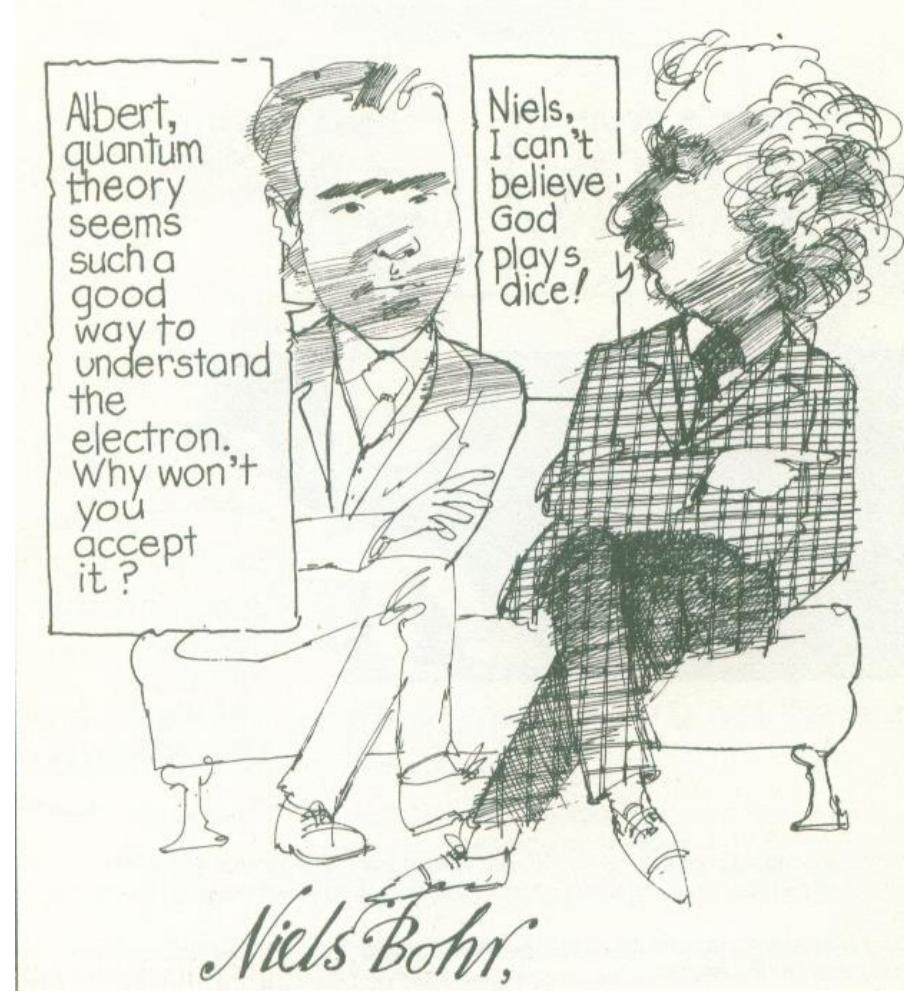
Einstein到死都不相信Bohr的理论。

Einstein说：上帝不掷骰子。

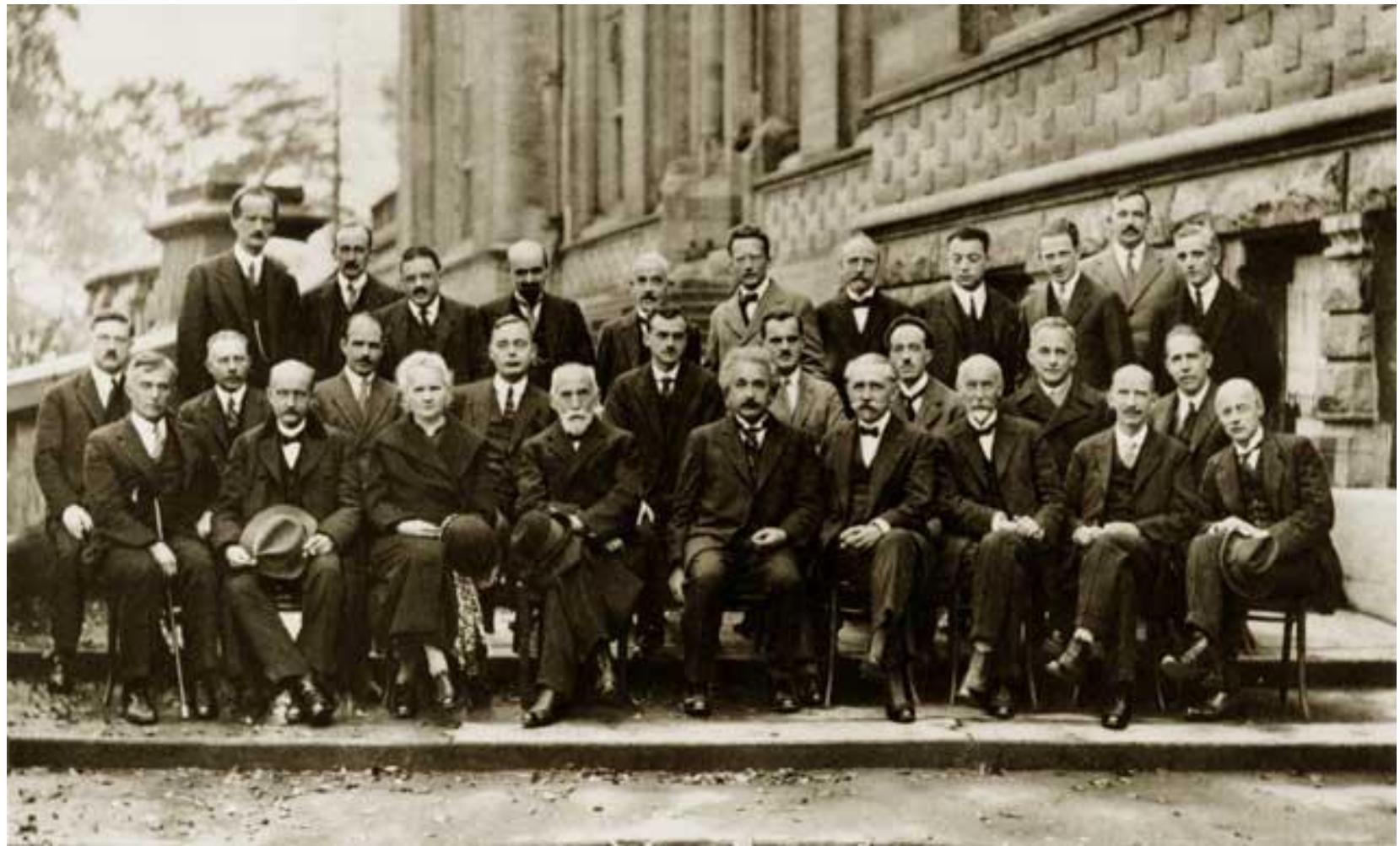
Stephen Hawkin 曾
说过：

Einstein错了，上帝不仅掷骰子，还掷到让人看不到的地方。

既然人类拗不过上帝，
就让上帝掷骰子吧！



Niels Bohr,
Danish physicist
and founder of the
"Copenhagen School"
of quantum theory.



1927年第五次索尔维会议的主题是“电子和光子”。
在这29人中，有17人获得过或者后来获得了诺贝尔奖。



1927年第五次索尔维会议的主题是“电子和光子”。
在这29人中，有17人获得过或者后来获得了诺贝尔奖。

§ 22-5 薛定谔方程

牛顿运动定律

$$\vec{r}_0, \vec{p}_0 \Rightarrow \vec{r}(t), \vec{p}(t)$$

$$\Psi(\vec{r}, t_0) \stackrel{?}{\Rightarrow} \Psi(\vec{r}, t)$$

物质波的波动方程是什么？

德布洛意关于电子波动性的假设传到苏黎士后，德拜 (P.Debye, **The Nobel Prize in Chemistry 1936**) 说，“一个没有波动方程的波动理论太肤浅了！”。当时年轻的薛定谔在场。一周后聚会时薛定谔说：“我找到了一个波动方程！”——量子力学中的基本动力学方程。



薛定谔 (Erwin Schrödinger, 1887–1961)

奥地利物理学家，
1933年诺贝尔物理奖获得者。

薛定谔是著名的理论物理学家，量子力学的重要奠基人之一，同时在固体的比热、统计热力学、原子光谱及镭的放射性、分子生物学等方面的研究都有很大成就。

§ 22-5 薛定谔方程

一. 自由粒子薛定谔方程的建立

自由粒子波函数

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

微分, 得到方程

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

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

由 $E = \frac{p_x^2}{2m}$

得自由粒子的薛定谔方程

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

推广到势场 $U(x, t)$ 中的粒子，薛定谔方程为

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

三维情况：

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

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

哈密顿算符（总能量算符）

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}, t)$$

用哈密顿量表示薛定谔方程

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

二. 定态薛定谔方程

若 $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$, 或 $U(x)$ 与时间无关,
则薛定谔方程可分离变量。

1. 分离变量

设 $\Psi(x, t) \equiv \Phi(x) T(t)$
则 $i\hbar \frac{dT(t)}{dt} \Phi(x) = [\hat{H}\Phi(x)]T(t)$

$$i\hbar \frac{dT(t)}{dt} \frac{1}{T(t)} = \frac{1}{\Phi(x)} \hat{H}\Phi(x) = E$$

$$i\hbar \frac{dT(t)}{dt} = ET(t) \quad (1)$$

$$\hat{H}\Phi(x) = E\Phi(x) \quad (2)$$

2. 振动因子

方程 (1) 的解为 $T(t) = Ce^{-\frac{i}{\hbar}Et}$
---振动因子

[E]=J 量纲 E代表粒子的能量

3. 定态薛定谔方程

$$\hat{H}\Phi(x) = E\Phi(x)$$

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

若 $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$, 或 $U(x)$ 与时间无关,

$$\Psi(x, t) \equiv \Phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$$

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

$$\rho(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 = |\Phi(x)|^2$$

定态

三. 关于薛定谔方程的讨论

薛定谔方程 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t)$ 是量子力学

的一个“基本假定”。

1. 薛定谔方程是线性偏微分方程，所以它的解满足态叠加原理。

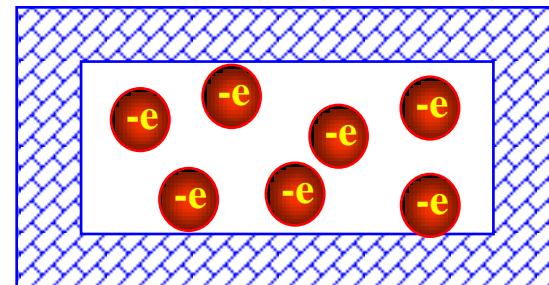
若 $\psi_1(\vec{r}, t)$ 和 $\psi_2(\vec{r}, t)$ 是薛定谔方程的解，则 $c_1\psi_1(\vec{r}, t) + c_2\psi_2(\vec{r}, t)$ 也是薛定谔方程的解。

2. 薛定谔方程关于时间是一阶的，这不同于经典波动方程： $\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = u^2 \nabla^2 \xi$ (时间二阶)

§ 22-6 一维势箱

一、无限深势阱中的粒子

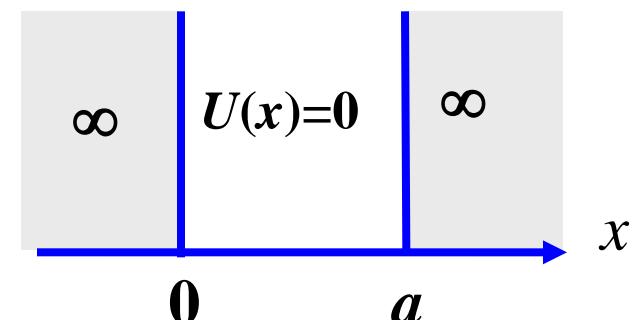
金属中的电子由于金属表面势能（势垒）的束缚被限制在一个有限的空间范围内运动。



1. 势函数

$$U(x) = 0 \quad (0 < x < a)$$

$$U(x) = \infty \quad (x \leq 0, \quad x \geq a)$$



2. 哈密顿量

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x)$$

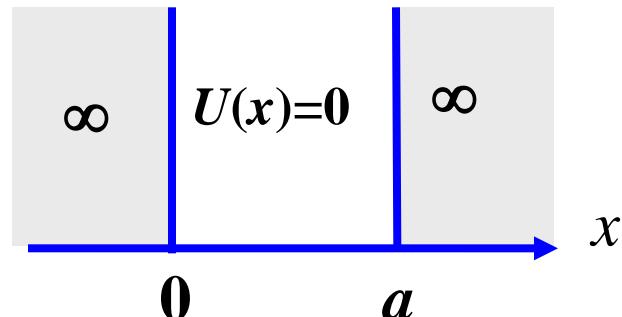
$$\Psi(x, t) \equiv \Phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$$

1. 势函数

$$U(x) = 0 \quad (0 < x < a)$$

$$U(x) = \infty \quad (x \leq 0, \quad x \geq a)$$

2. 哈密顿量 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x)$



3. 定态薛定谔方程

• 阵内:

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

令 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ 得 $\Phi''(x) + k^2 \Phi(x) = 0$

• 阵外: $[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \infty] \Phi(x) = E\Phi(x)$

$$\Psi(x, t) \equiv \Phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$$

3. 定态薛定谔方程

- 阵内:

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

令 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ 得 $\Phi''(x) + k^2\Phi(x) = 0$

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

4. 分区求通解

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

- 阵内: $\Phi(x) = A \cos kx + B \sin kx$

A 和 B 是待定常数

- 阵外: $\Phi(x) = 0$

4. 分区求通解

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

- 隅内: $\Phi(x) = A \cos kx + B \sin kx$

A 和 B 是待定常数

- 隅外: $\Phi(x) = 0$

5. 由波函数自然条件和边界条件定特解

$$\Phi(0) = 0 \Rightarrow A = 0$$

$$\Phi(a) = 0 \Rightarrow \sin ka = 0, \quad (B \neq 0) \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

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

$$\int_0^a |\Psi(x, t)|^2 dx = \int_0^a |\Phi(x)|^2 dx = \int_0^a B^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = 1$$

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

$$\Psi(x, t) \equiv \Phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$$

定态波函数：

$$\begin{cases} \Phi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x & (n=1, 2, 3 \dots \quad 0 < x < a) \\ \Phi(x) = 0 & (x \leq 0 \quad , \quad x \geq a) \end{cases}$$

结论：

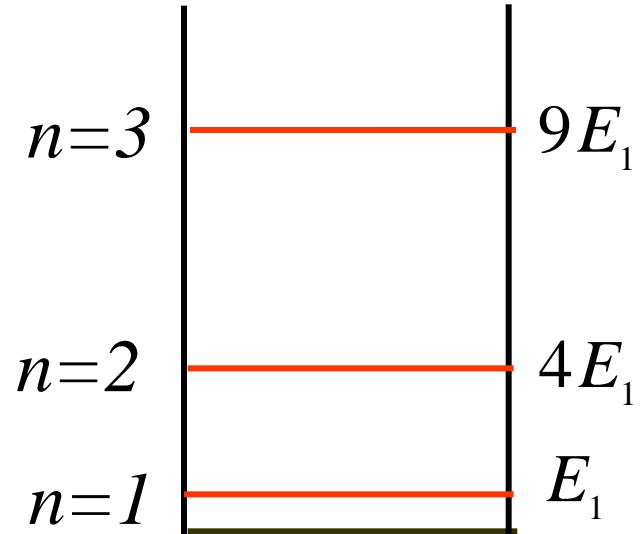
$$\text{由 } k^2 = \frac{2mE_n}{\hbar^2}, \quad k = \frac{n\pi}{a}$$

得 $E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$ n : 能量量子数

- 能量取分立值（能级） 能量量子化

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n+1) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad n=3$$

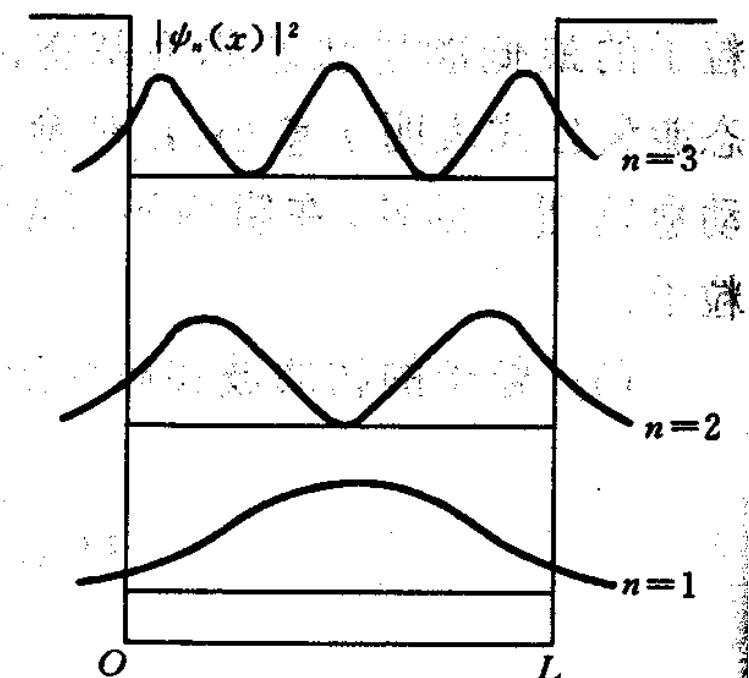
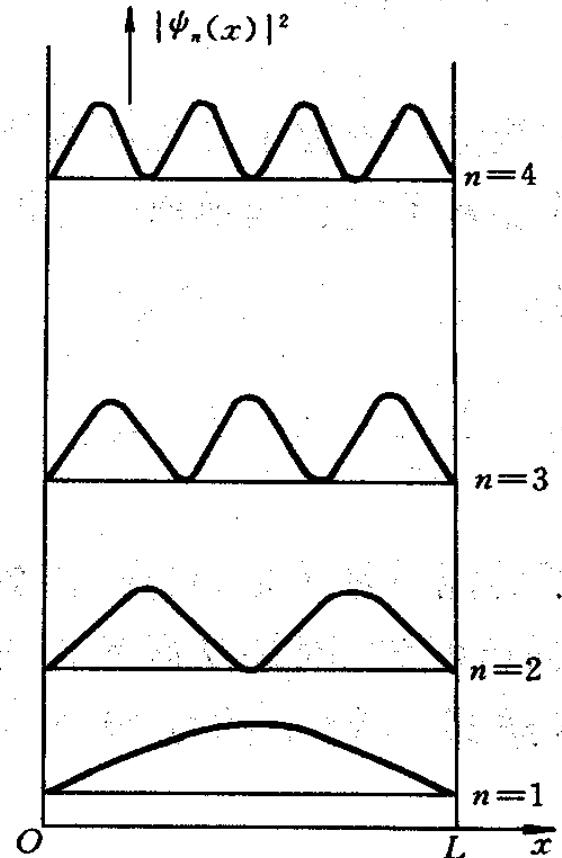
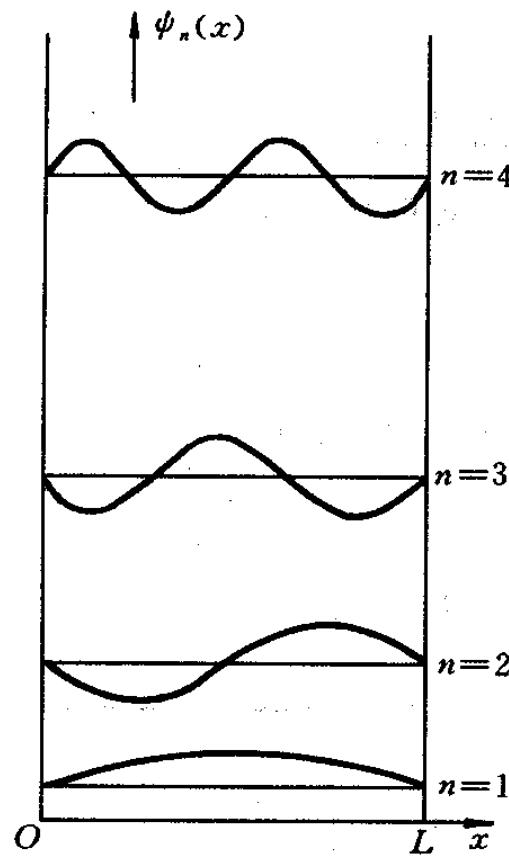
$a \uparrow \rightarrow \Delta E \downarrow$



- 当 $a \rightarrow \infty$ 时，量子化✓连续
- 最低能量(零点能) $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} > 0$ — 波动性
- 驻波

$$\begin{aligned}
 \Psi(x, t) &= \Phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin kx e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \\
 &= \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{2}{a}} (e^{ikx} - e^{-ikx}) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \\
 &= \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{2}{a}} \left[e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} - e^{-\frac{i}{\hbar}(Et + px)} \right] \quad (k = \frac{p}{\hbar})
 \end{aligned}$$

$$ka = n\pi \Rightarrow \frac{2\pi}{\lambda} a = n\pi \Rightarrow a = n \frac{\lambda}{2}$$



例：已知质量为 m 的一维粒子的波函数为：

$$\psi_n(x,t) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{np}{L}x\right) e^{-iE_n t/\hbar} & (0 < x < L) \\ 0 & (x \leq 0, x \geq L) \end{cases}$$

$$E_n = \frac{p^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

- (1) 求基态和第 4 激发态的能量；
- (2) 求粒子的几率密度分布函数；
- (3) 求粒子在基态和第 2 激发态时的最可几位置；
- (4) 粒子在 $0 \leq x \leq \frac{L}{4}$ 区间中出现的概率。

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

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r})$$

即 $(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 0)\Phi_n(x) = E_n \Phi_n(x)$

所以粒子的能级为 $E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m L^2}$

(1) 基态能量 $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L^2}$

第4激发态能量即

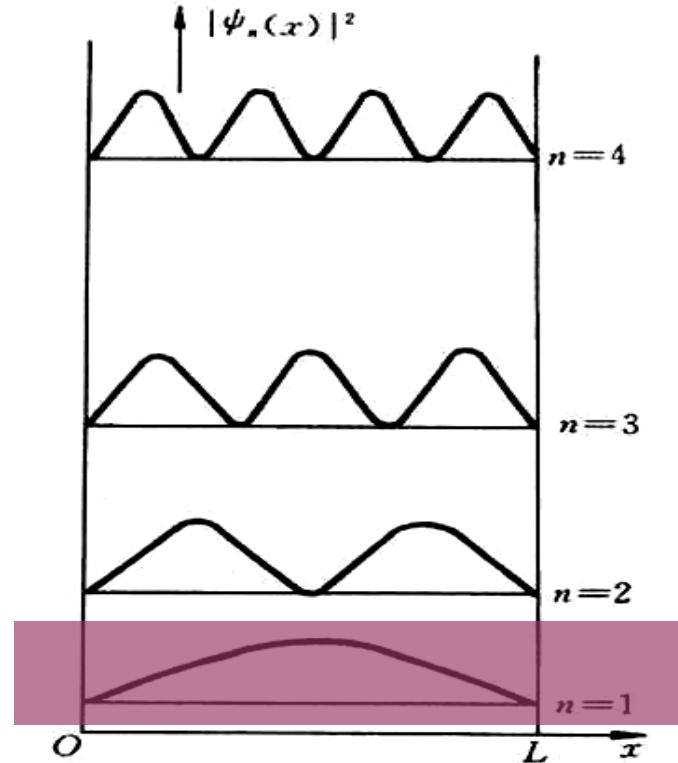
$$E_5 = 5^2 E_1 = \frac{25\pi^2 \hbar^2}{2m L^2}$$

(2) $\psi_n \psi_n^* = \begin{cases} \frac{2}{L} \sin^2 \frac{n\pi x}{L} & (0 < x < L) \\ 0 & (x \leq 0, x \geq L) \end{cases}$

(3) 基态 $n = 1$

$$|\Psi_1|^2 = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{\pi x}{L},$$

令 $\frac{d |\Psi_1|^2}{dx} = 0$



$$\text{即: } \frac{2\pi}{L^2} 2 \sin \frac{\pi x}{L} \cos \frac{\pi x}{L} = \frac{2\pi}{L^2} \sin \frac{2\pi x}{L} = 0$$

$$\therefore \text{最可几位置 } x = (0, \frac{L}{2}, L)$$

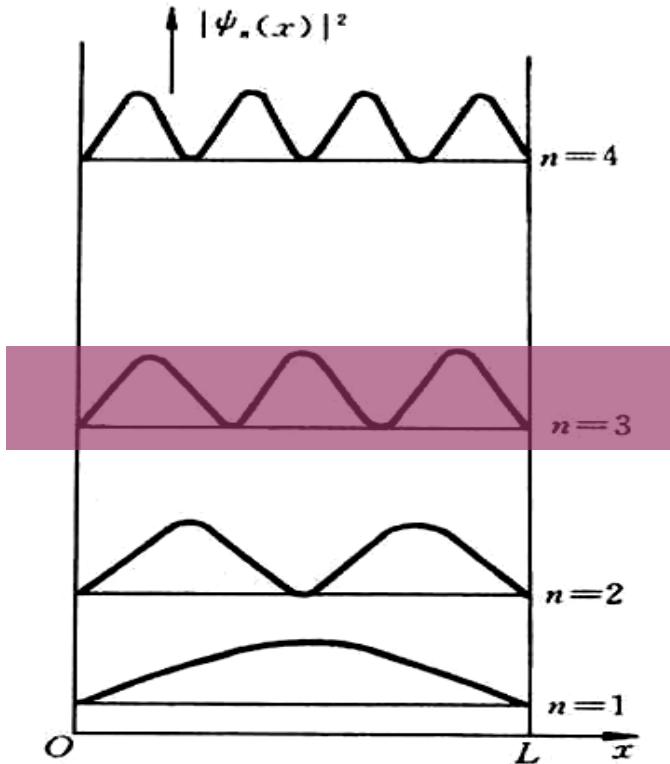
第二激发态 $n = 3$,

$$|\psi_3|^2 = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{3\pi x}{L}$$

$$\text{令: } \frac{d|\psi_3|^2}{dx} = 0$$

\therefore 最可几位置:

$$x = (0, \frac{L}{6}, \frac{L}{3}, \frac{L}{2}, \frac{2L}{3}, \frac{5L}{6}, L)$$



(4) 粒子在 $0 \leq x \leq \frac{L}{4}$ 区间中出现的概率。

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

$$P = \int_0^{\frac{L}{4}} \rho(x) dx = \frac{1}{4} - \frac{1}{2\pi n} \sin \frac{n\pi}{2}$$

$$n = 1, P = 9\% \quad n \rightarrow \infty, P = 25\%$$

§ 22-7 隧道效应

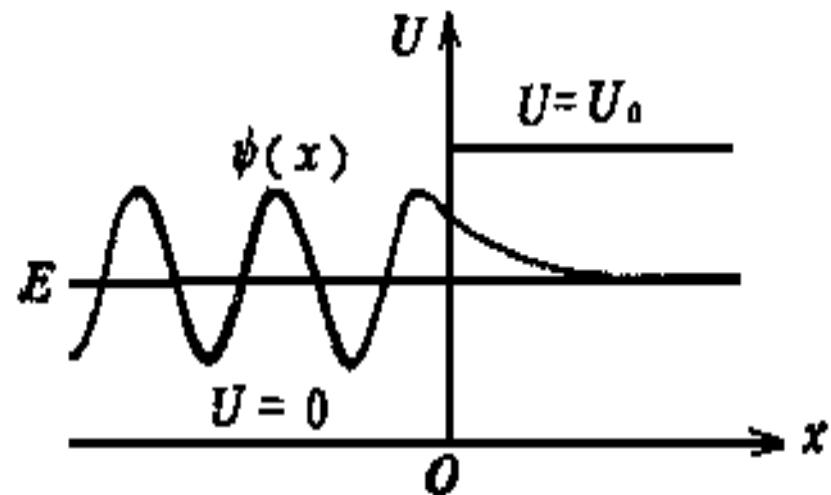
1. 梯形势

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

薛定谔方程：

$$x < 0 : \quad \Phi_1''(x) + k_1^2 \Phi_1(x) = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Phi_1(x) = E \Phi_1(x)$$



$$k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$x \geq 0 : \quad \Phi_2''(x) - k_2^2 \Phi_2(x) = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Phi_2(x) + U_0 \Phi_2(x) = E \Phi_2(x) \quad k_2^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}$$

通解: $\Phi_1(x) = Ae^{+ik_1x} + Be^{-ik_1x} \quad k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$

$\Phi_2(x) = Ce^{-k_2x} + De^{+k_2x} \quad k_2^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}$

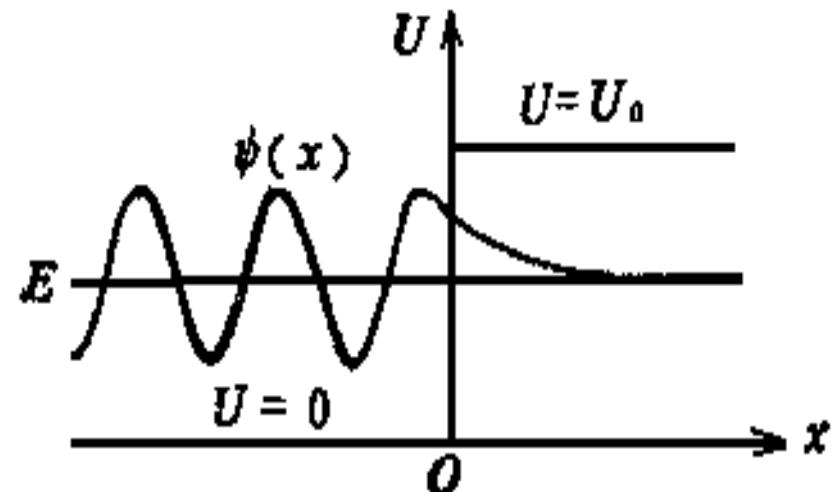
特解: $E < U_0 \quad \Phi_2(x \rightarrow \infty) = 0 \quad \checkmark D = 0$

$$\Phi_1(x) = Ae^{+ik_1x} + Be^{-ik_1x}$$

$$\Phi_2(x) = Ce^{-k_2x}$$

$$\Phi_1(0) = \Phi_2(0)$$

$$\left. \frac{d\Phi_1}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\Phi_2}{dx} \right|_{x=0}$$



$$A + B = C$$

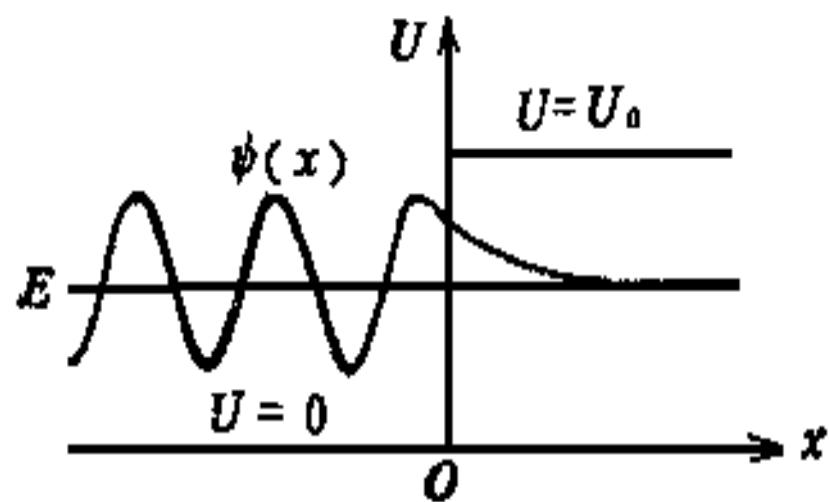
$$A - B = \frac{ik_2}{k_1} C$$

$$\Phi_1(x) = A(e^{ik_1 x} + \frac{ik_1 + k_2}{ik_1 - k_2} e^{-ik_1 x})$$

$$\Phi_2(x) = \frac{2ik_1}{ik_1 - k_2} A e^{-k_2 x}$$

$$B = \frac{ik_1 + k_2}{ik_1 - k_2} A$$

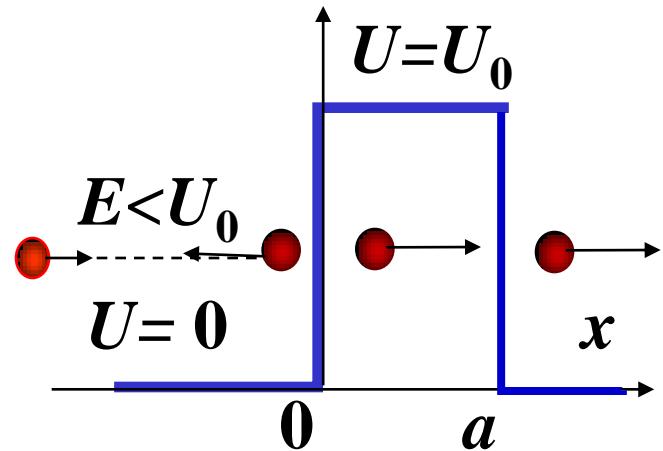
$$C = \frac{2ik_1}{ik_1 - k_2} A$$

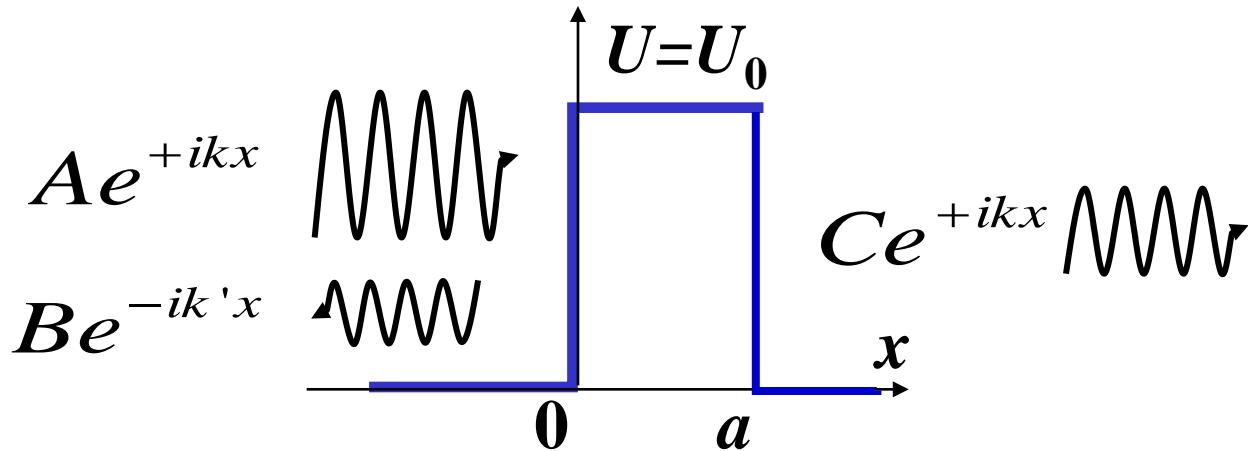


2. 隧道效应（势垒贯穿）

自由粒子遇到的势是有限高和有限宽的势垒：

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

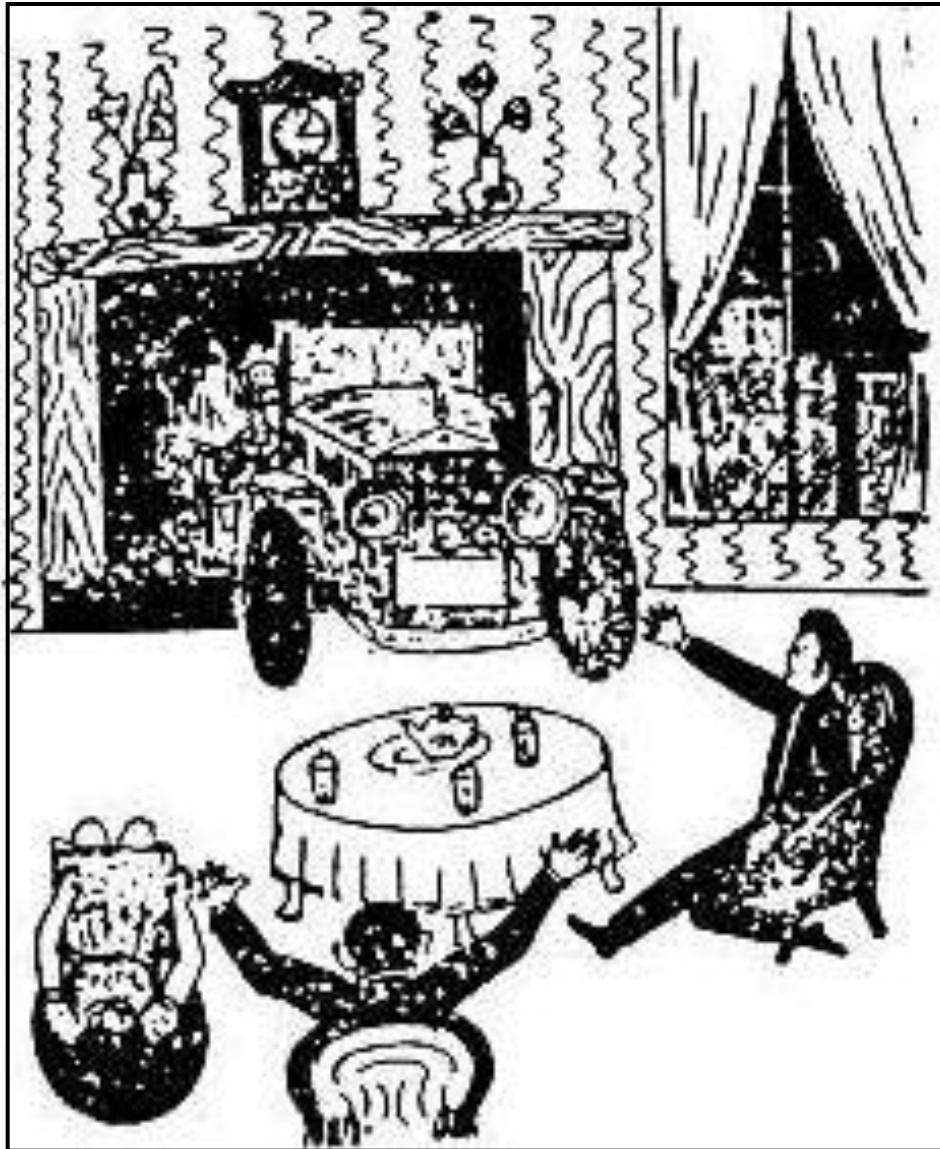




贯穿系数 $T = \left| \frac{C}{A} \right|^2 \approx e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}}$

 $k_2 = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}} \quad k_2 a \gg 1$

表明：粒子入射到势垒上时，有被反射的几率，亦有穿过势垒透射几率——隧道效应（势垒贯穿）



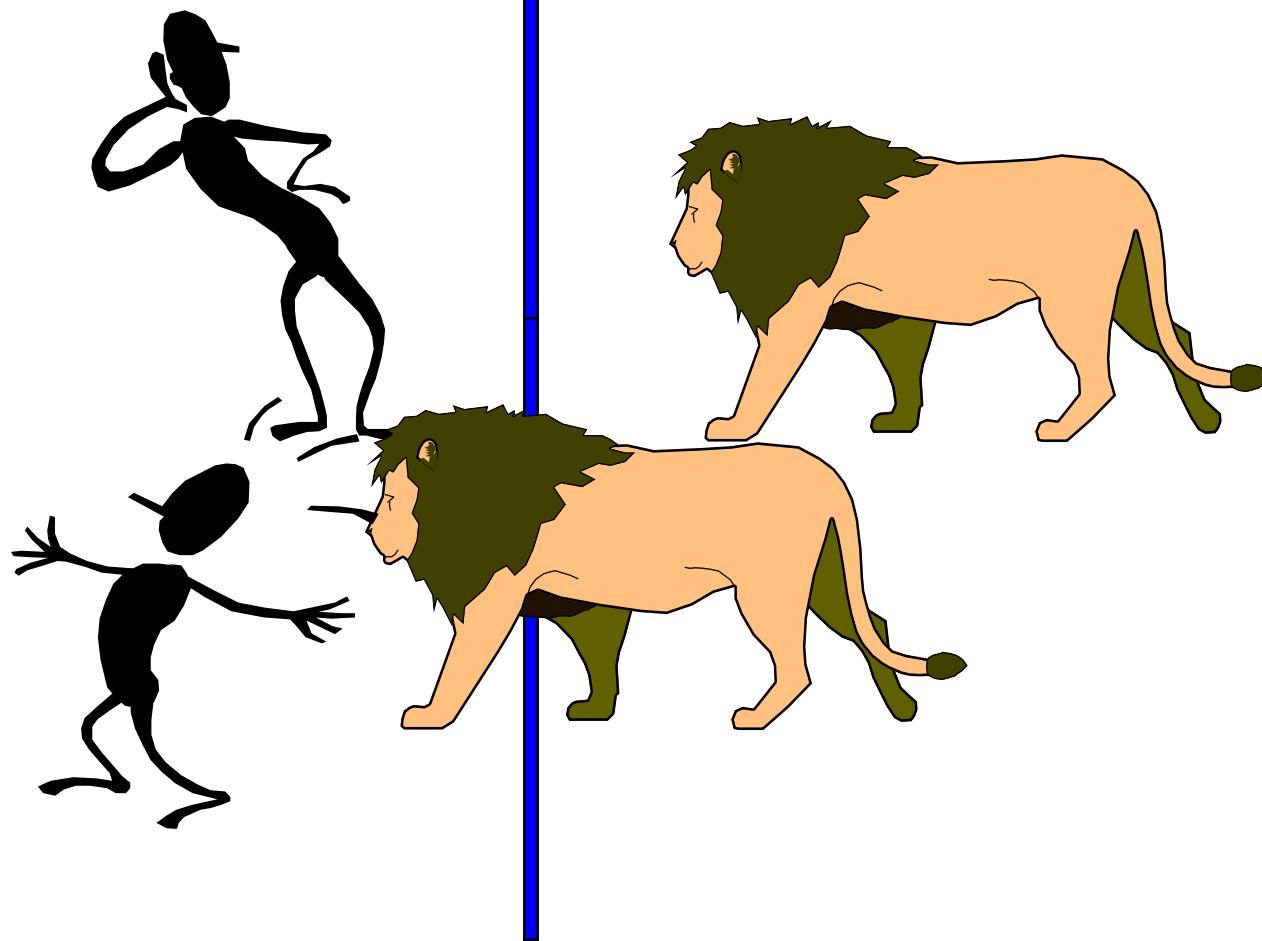
隔壁车库内的汽车突然闯入了客厅

该图出自伽莫夫的
《物理世界奇遇记》

这在微观世界里是可
能发生的图像。该图包
含着两个物理内容：

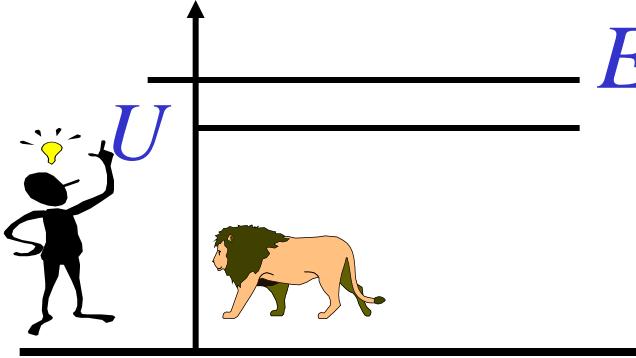
1. 由不确定关系，汽车
在车库中永远不会静止。
2. 物体在有限势阱内
(车库的壁) 有一定透
出的概率。

隧道
效应



• 经典

• 量子



按经典的观点：

狮子的能量必须满足 $E \geq U$
才能越过墙

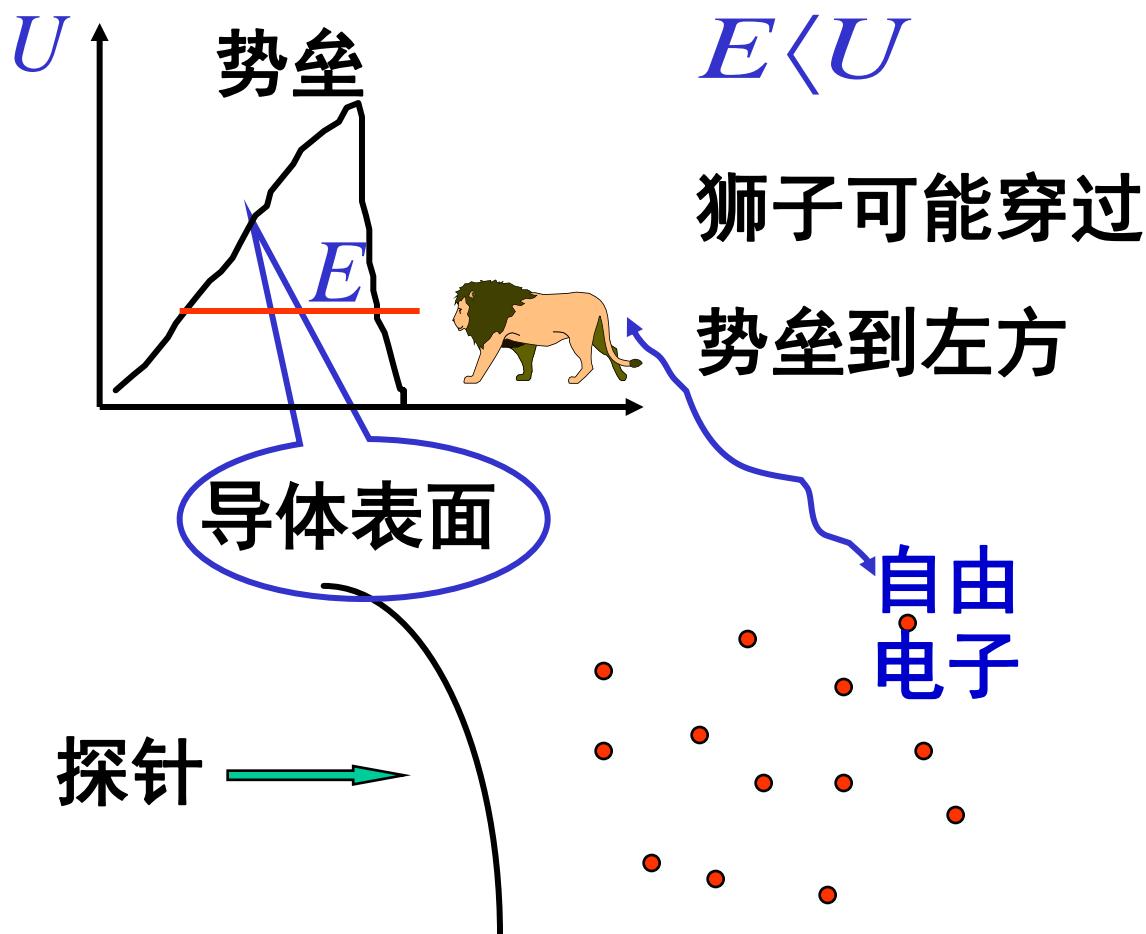
量子：

同样用势能表示

实际：

表面电流

表面结构



3. 扫描隧道显微镜 (STM)

(Scanning Tunneling Microscopy)

隧道电流 I 与样品和针尖间距离 S 的关系

$$I \propto U e^{-A\sqrt{\Phi}S}$$

U — 偏置电压

A — 常量

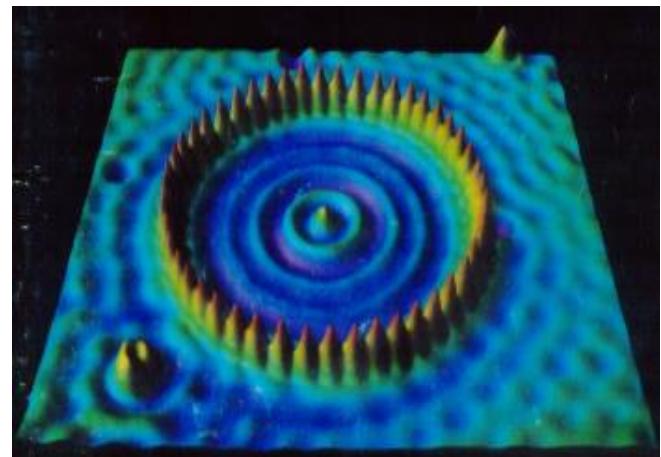
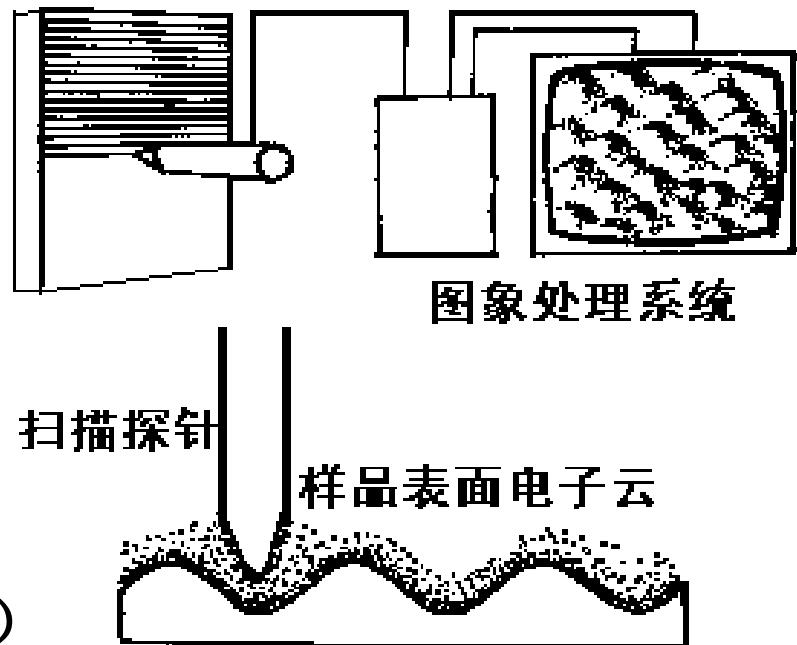
ϕ — 样品表面平均势垒高度 (\sim eV)

S 变 $\rightarrow I$ 变, 反映表面情况。

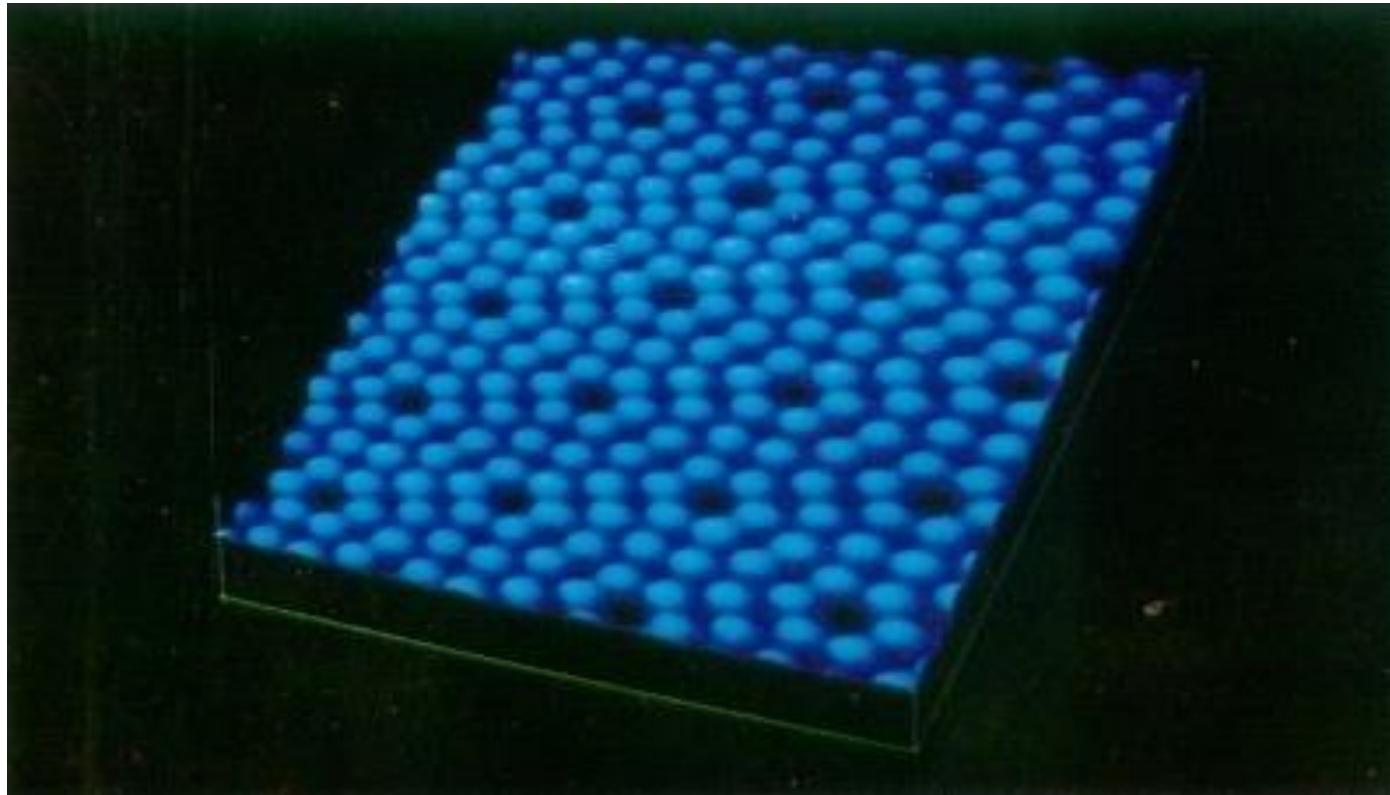
48个Fe原子形成“量子围栏”，
围栏中的电子形成驻波。

Fe原子间距: 0.95 nm,

圆圈平均半径: 7.13 nm.



解决许多理论和实验上的疑难问题

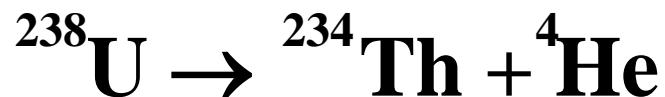


硅表面 7×7 重构图象

“原子和分子的观察与操纵” — 白春礼 插页彩
图2

隧道效应其它例子

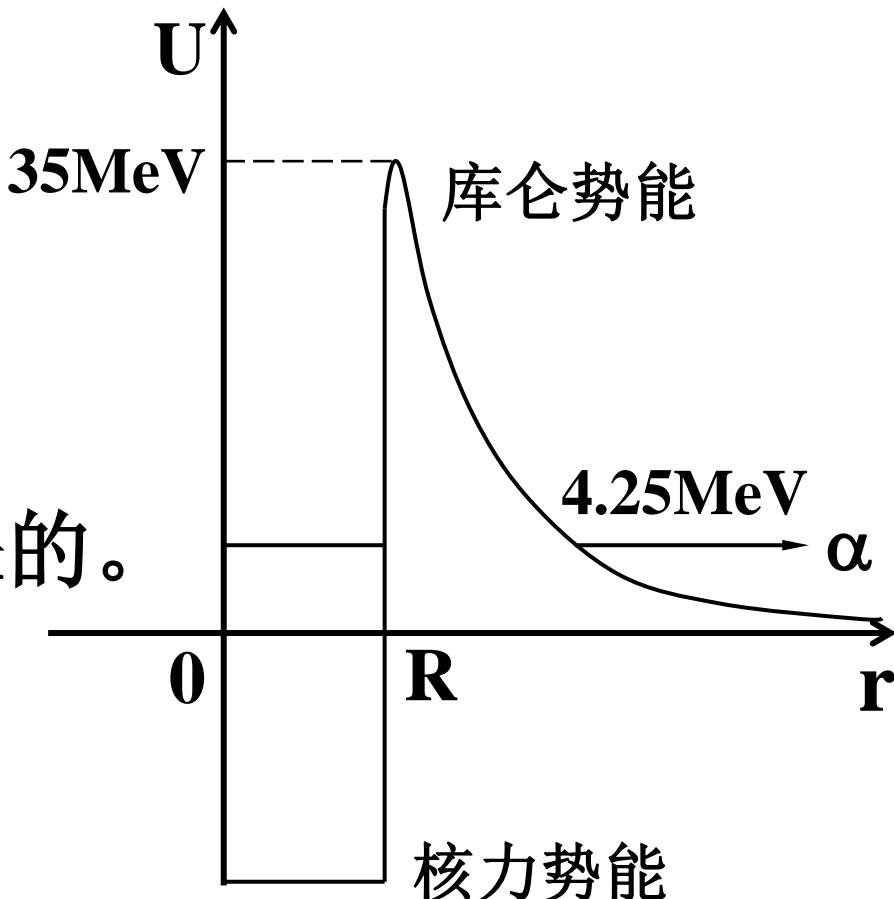
核的 α 衰变



$$E_\alpha = 4.25 \text{ MeV}$$

α 是通过 隧道效应出来的。

对不同的核，算出的
衰变概率和实验一致。



§ 22-9 氢原子问题的量子力学处理

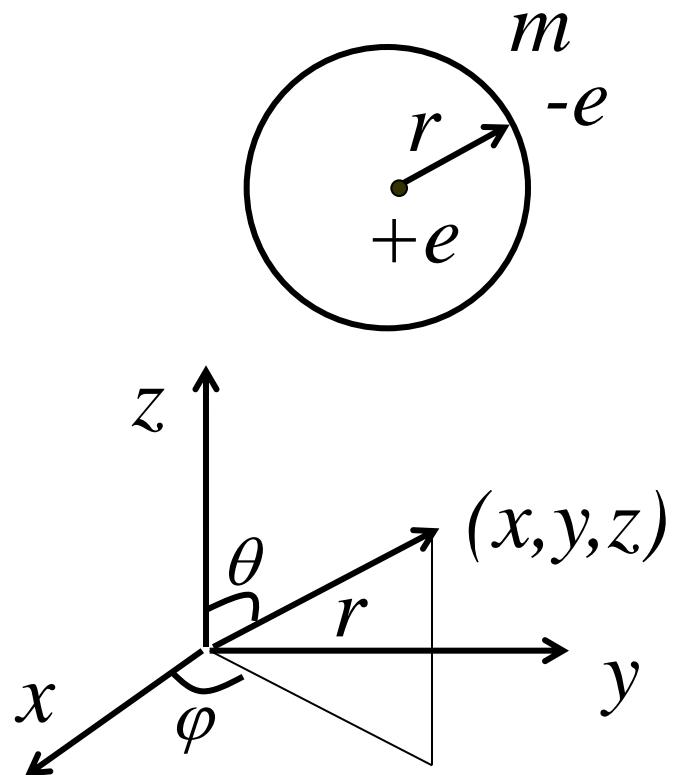
一. 处理方法

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

定态薛定谔方程

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

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$



二. 结论

1. 能量量子化

利用波函数有限性: $r \rightarrow 0 \quad r \rightarrow \infty (E < 0)$

连续性: 渐近形式波函数与 r 取有限值处波函数光滑连接。

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \approx -13.6 \frac{1}{n^2} (\text{eV})$$
$$n = 1, 2, 3, \dots$$

主量子数

与实验结果
完全符合!

- 能量是量子化的 本征能量
- 当 $n \rightarrow \infty$ 时, $E_n \rightarrow$ 连续值

2. 电子轨道角动量量子化

$\theta : 0 \rightarrow \pi$ 波函数有限

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

$l = 0, 1, 2, 3 \dots n-1$ 角量子数

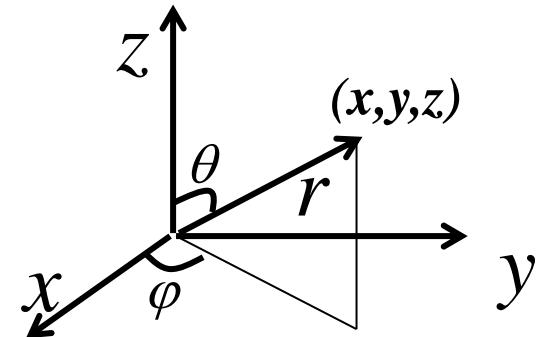
s, p, d, f

注:

- 玻尔理论 $L = n\hbar$
- l 受 n 限制

$$n = 1 \rightarrow l = 0$$

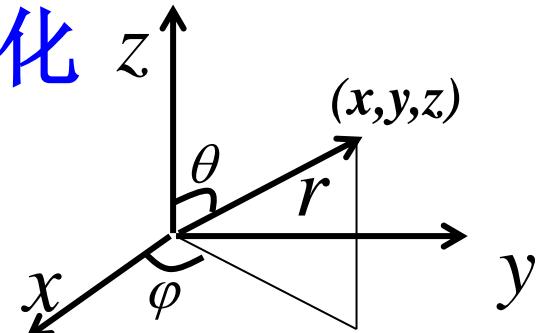
$$n = 2 \rightarrow l = 0, 1$$



3. 电子轨道角动量空间取向的量子化

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

波函数单值性：绕z轴一周 $\varphi \rightarrow \varphi + 2\pi$

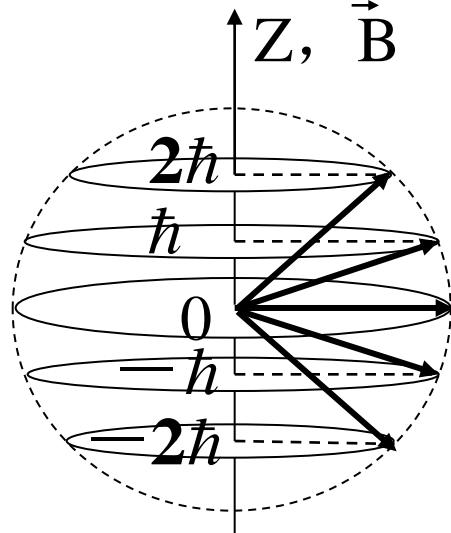


$$L_z = m_l \hbar \quad (m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l) \quad \text{磁量子数}$$

其与原子光谱在外磁场中发生的分裂有关

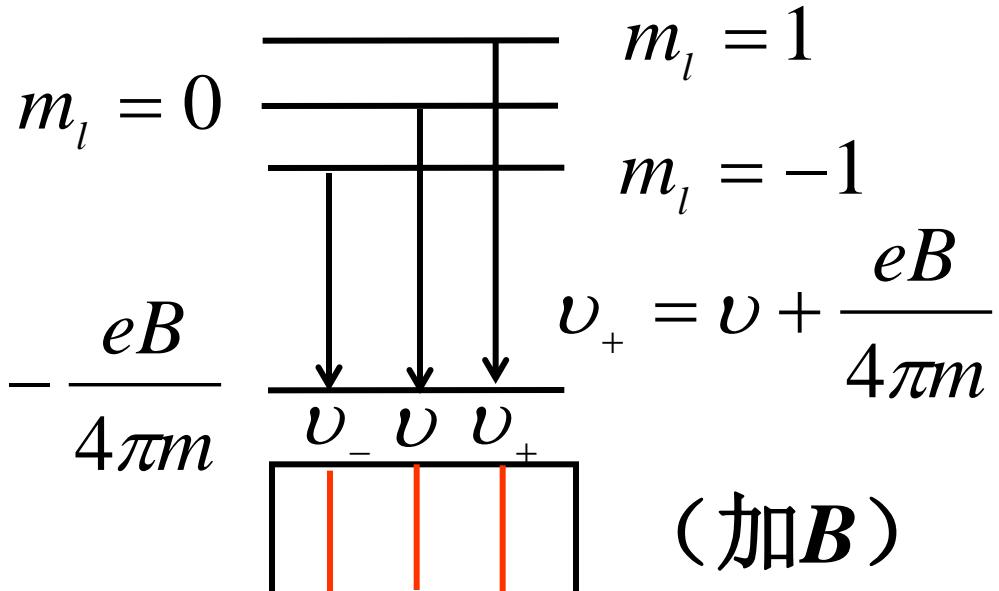
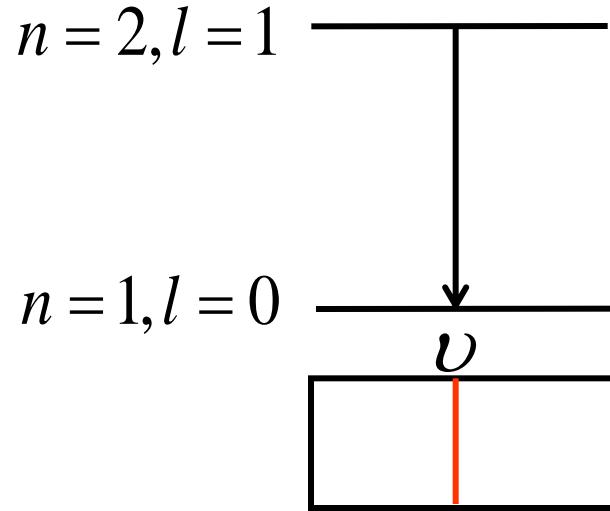
对于确定的角量子数 l ， m_l 可取 $(2l+1)$ 个值

空间取向量子化



$$\begin{aligned} L^2 &= 2(2+1)\hbar^2 \\ l &= 2 \\ m_l &= 0, \pm 1, \pm 2 \end{aligned}$$

Zeeman效应证明角动量空间取向的量子化



$$l = 1, L = \sqrt{2}\hbar$$

$$\vec{M} = -\frac{e}{2m} \vec{L}$$

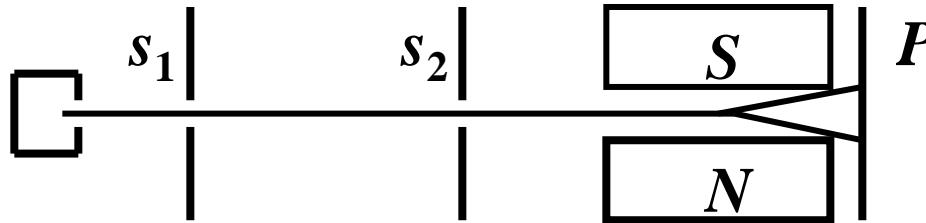
$$L_z = 0, \pm \hbar$$

$$W = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -M_z B = \frac{e}{2m} L_z B$$

$$= \frac{e}{2m} m_l \hbar B = \begin{cases} \frac{e}{2m} \hbar B & m_l = 1 \\ 0 & m_l = 0 \\ -\frac{e}{2m} \hbar B & m_l = -1 \end{cases}$$

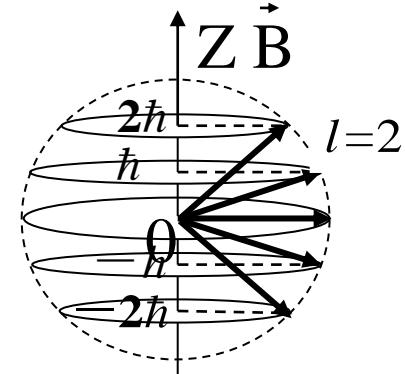
4. 电子自旋角动量及其空间量子化

(1) 斯特恩—盖拉赫实验 (1921)



$$W = -\vec{M} \cdot \vec{B}$$
$$F_z = -\frac{\partial W}{\partial z} = M_z \frac{\partial B}{\partial z}$$

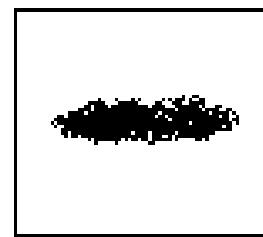
(2l+1)



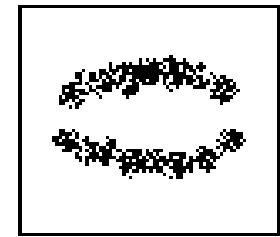
银 Ag(Z=47) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ 最外层是一个5s电子。

- 基态银原子 $l=0 \Rightarrow$ 应无偏转

电子还具有其它自由度！

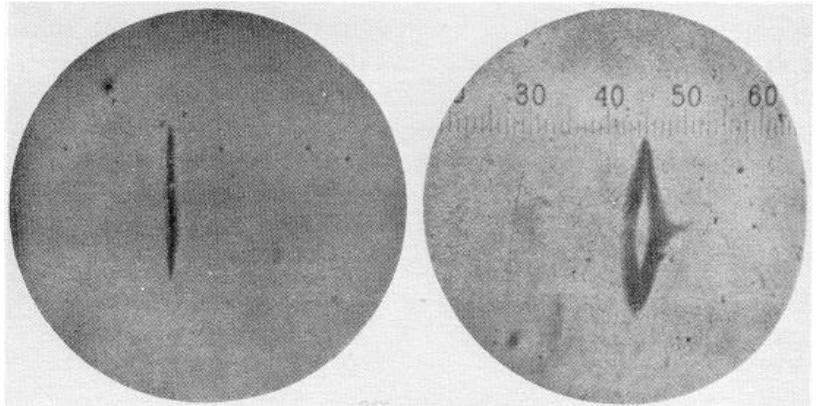


不加磁场



加磁场

斯特恩正在观测



银原子束通过非均匀的磁场时，分裂成了两束

施特恩 — 盖拉赫实验的意义

(a) 证明了空间量子化的存在

原子沉积层不是连续一片，而是分开的线，
说明角动量空间量子化的存在。

(b)发现了新的矛盾

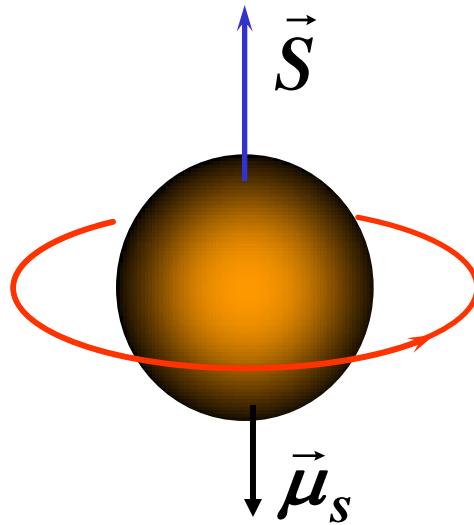
$l = 0$ ，应有一条沉积线。实验结果却有
两条沉积线，这说明原来对原子中电子运动
的描述是不完全的。

(c)提供了原子的“态分离”技术，至今仍适用。

(2) 理论解释

1925年乌伦贝克 (G.E.Uhlenbeck) 和古兹米特 (S. Goudsmit) 根据施 — 盖实验的事实，提出了大胆的假设：电子不是质点，有固有的自旋角动量 \vec{S} 和相应的自旋磁矩 $\vec{\mu}_s$ 。

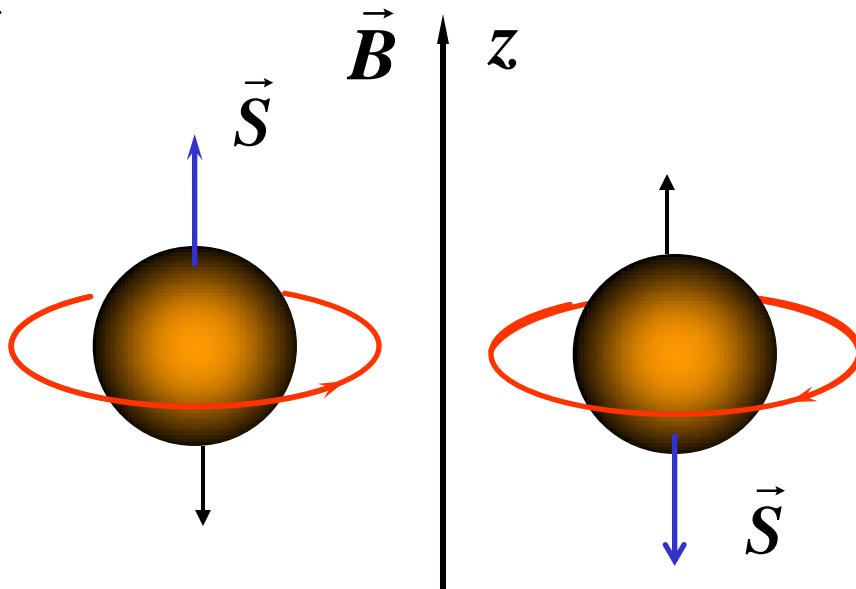
电子带负电，磁矩的方向和自旋的方向应相反。



相对于外磁场方向 (z) , \vec{S} 有朝上和朝下两种取向。

这一经典图像受到了泡利的责难。

若把电子视为 $r = 10^{-16} \text{ m}$ 的小球, 按 $S \sim \hbar$ 估算出的电子表面速度 $> c$!
面对按经典图像理解所给出的“荒谬”结果, 乌、古二人(当时不到25岁)曾想撤回自旋的论文,



但他们的导师埃伦菲斯特(P.Ehrenfest)鼓励道：

“You are both young enough to allow yourselves some foolishness!”

自旋虽然不能用经典的图像来理解，但仍
然和角动量有关。类比轨道角动量的量子化，
可给出自旋角动量的量子化：

轨道角动量 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, L_z = m_l \hbar$

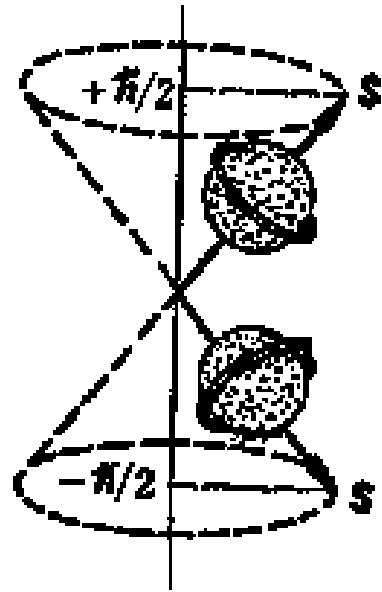
$l = 0, 1, 2 \dots (n-1), m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

自旋角动量也应有 $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar, S_z = m_s \hbar$

s — 自旋量子数， m_s — 自旋磁量子数

类似 m_l 有 $2l+1$ 种取法， m_s 应有 $2s+1$ 种取法。

施 — 盖实验表明：



$$2s+1 = 2 \rightarrow s = \frac{1}{2}$$
$$\rightarrow m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

自旋角动量无经典对应，是一种相对论效应。

电子自旋是一种“内禀”运动，不是小球自转。

5. 氢原子定态波函数

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

$$m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$$

球谐函数

n —主量子数, l —角量子数, m_l —磁量子数。

当 $n = 1, 2, 3$ 时的 R_{nl} (径向波函数) :

$$R_{10} = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a}$$

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a}$$

$$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}a^{3/2}} \left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a}\right)^2\right) e^{-r/3a}$$

$$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{6a}\right) e^{-r/3a}$$

$$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}a^{3/2}} \left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-r/3a}$$

其中

$$a = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \approx 0.05 \text{nm}$$

称为玻尔半径。

(1) 电子的概率分布

电子出现在体积元 dV 中的概率为

$$\left| \psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) \right|^2 dV$$

$$= \left| R_{nl}(r) \right|^2 \left| Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \right|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

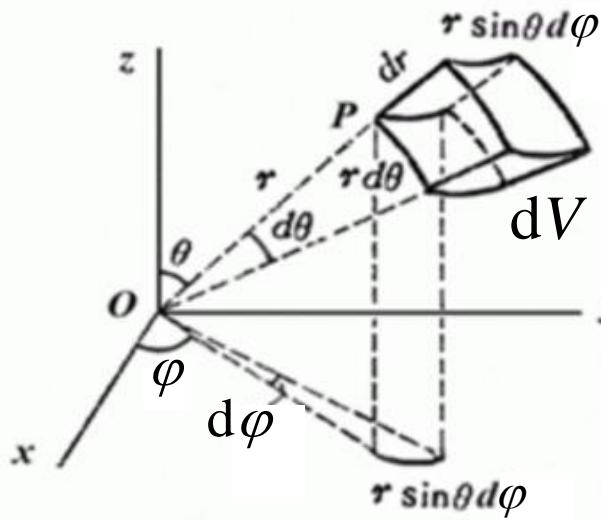
$$dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = r^2 dr d\Omega$$

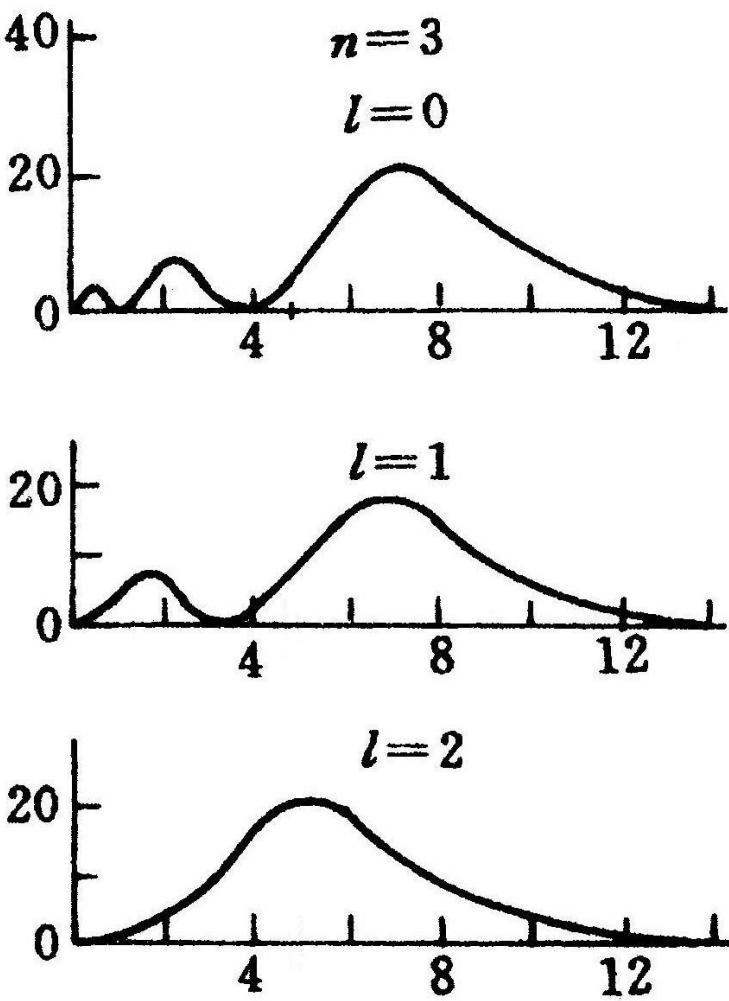
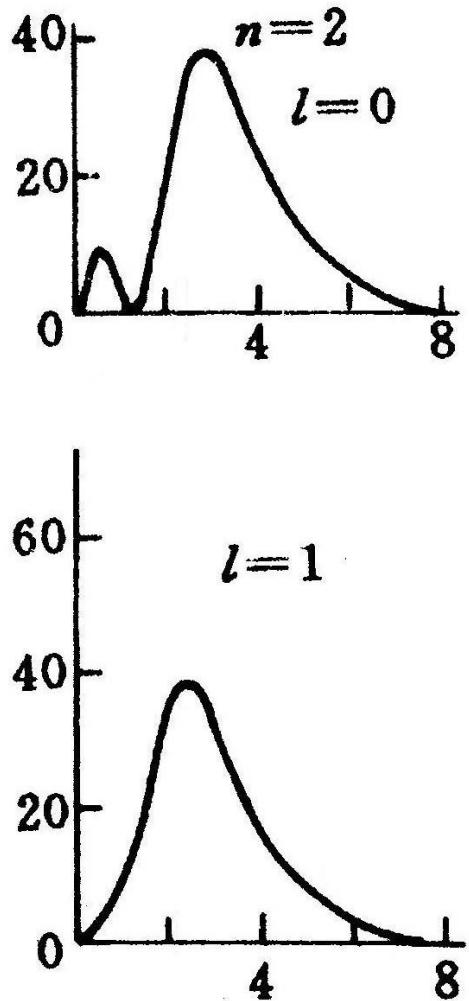
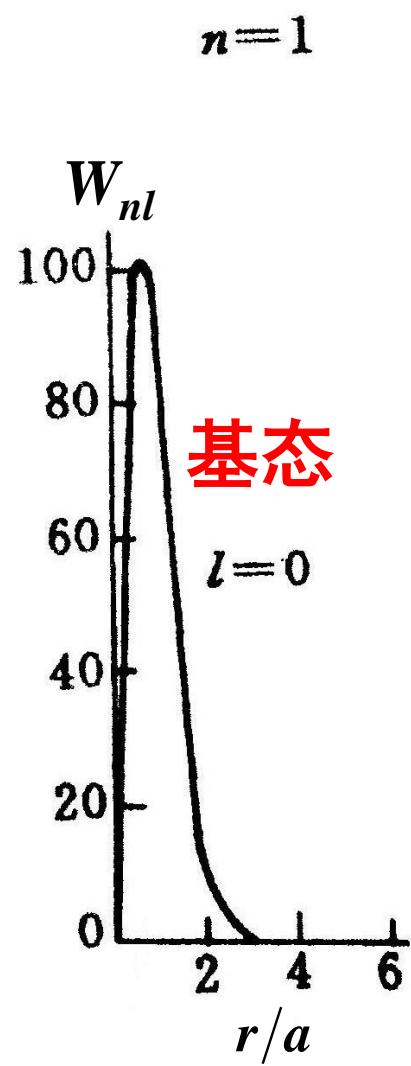
$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$: (θ, φ) 方向立体角元

• 电子沿径向的概率密度为 $W_{nl}(r) = \left| R_{nl}(r) \right|^2 r^2$

• 电子出现在 (θ, φ) 方向附近单位立体角元中的概率为

$$W_{lm_l}(\theta, \varphi) = \left| Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \right|^2$$

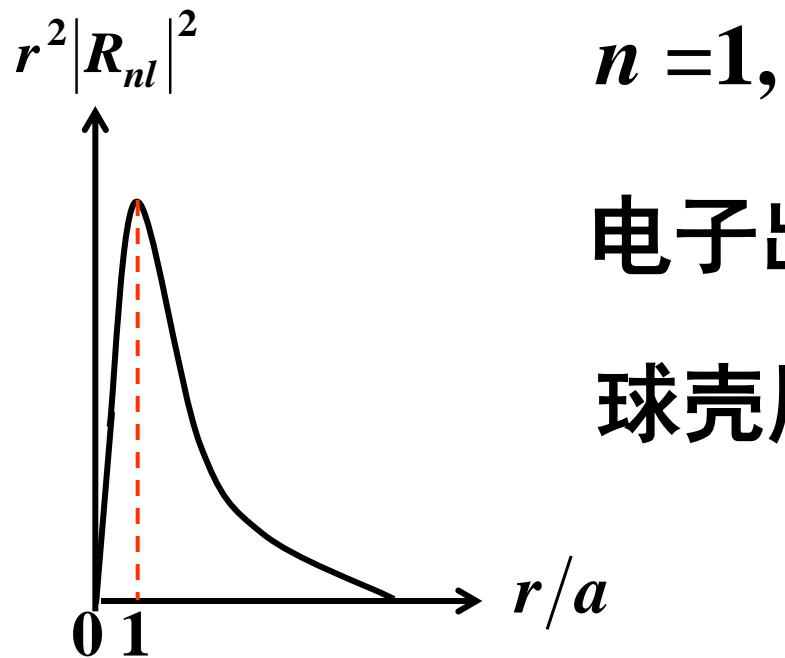




激发态

电子沿径向的概率密度 $W_{nl}(r)$

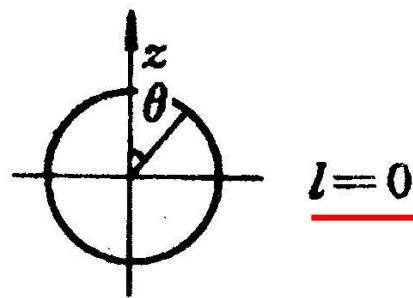
基态 (ground state) :



$$n = 1, l = 0$$

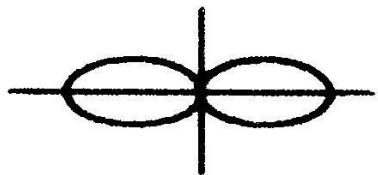
电子出现在 $r = a$ 的单位厚度球壳层内的概率最大。

$$a = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \approx 0.05 \text{nm} \quad \text{— 玻尔半径}$$

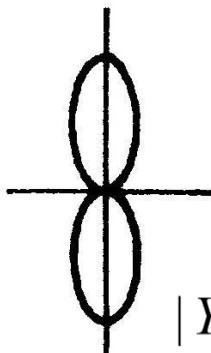


$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

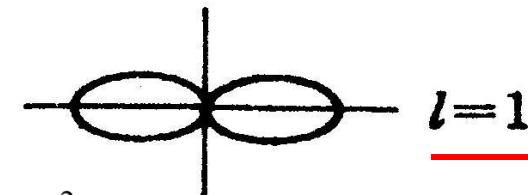
$$|Y_{00}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{1}{4\pi}$$



$$m_l = -1$$

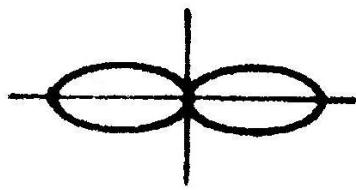


$$m_l = 0$$

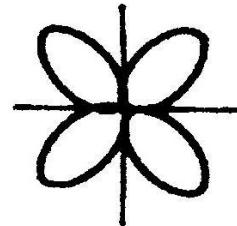


$$|Y_{10}|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$$

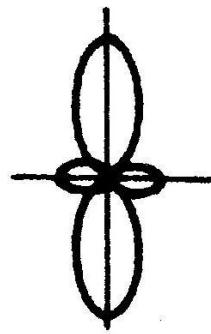
$$m_l = 1 \quad |Y_{1\pm 1}|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$$



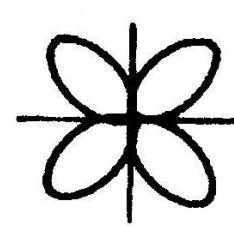
$$m_l = -2$$



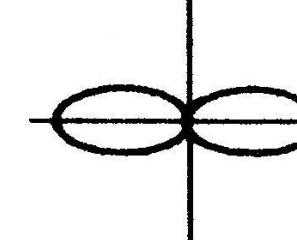
$$m_l = -1$$



$$m_l = 0$$



$$m_l = 1$$

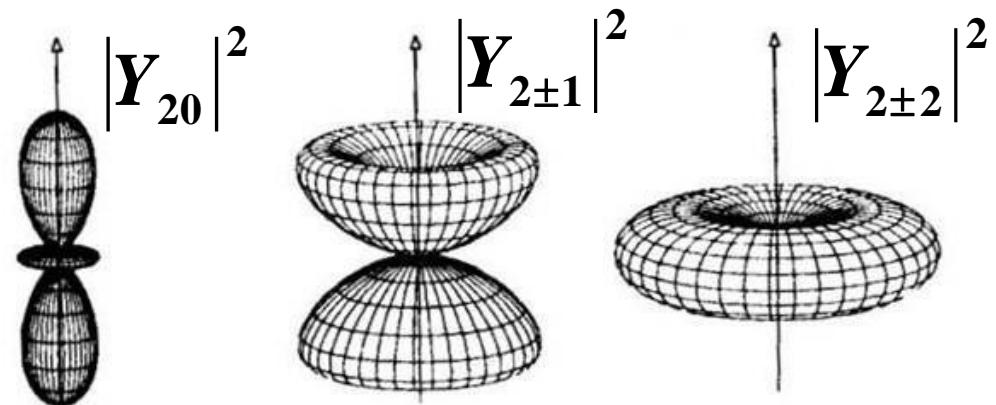
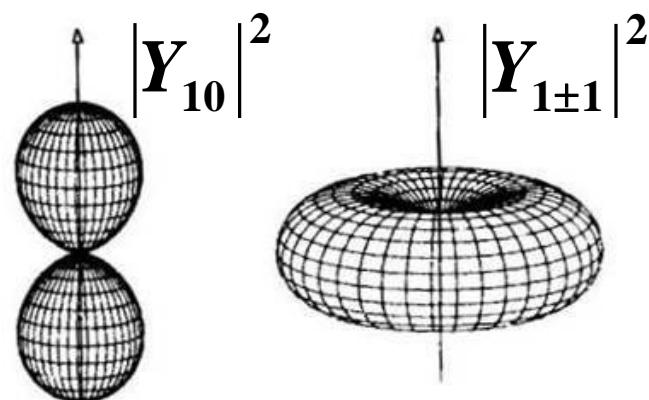
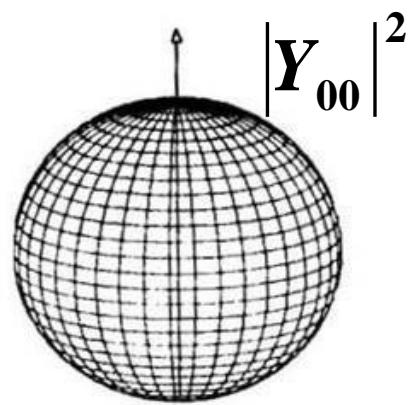


$$m_l = 2$$

$$l=2$$

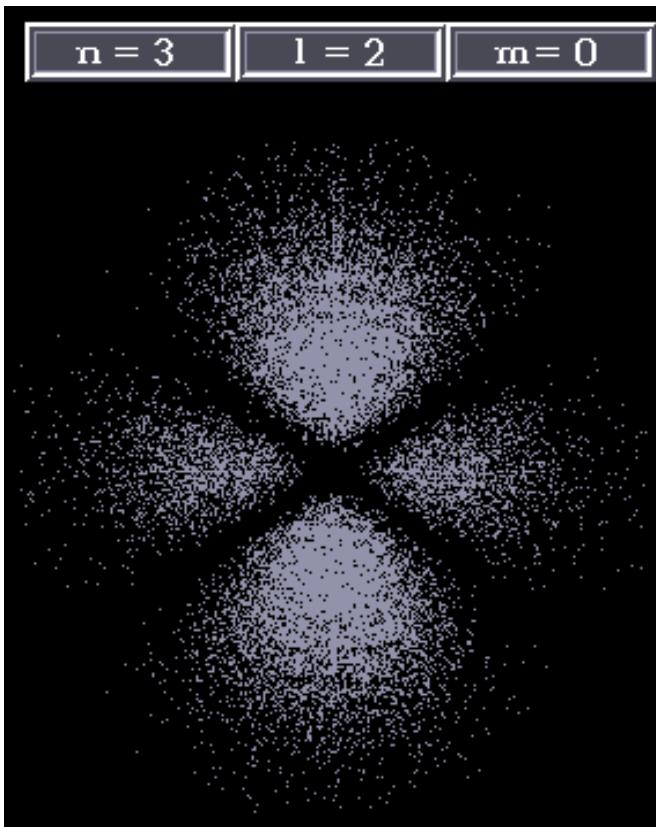
电子概率密度角分布

$$W_{lm_l}(\theta, \varphi) = |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2$$



(2) 氢原子电子云

➤为了形象地表示电子的空间分布规律，通常将概率密度大的区域用浓影、将概率密度小的区域用淡影表示出来。——**电子云**



$$\Rightarrow |\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)|^2$$

总结：电子运动由四个量子数决定

- 主量子数 n : $n=1,2,3,\dots$ **决定能量**

$$E_n = -13.6 \frac{1}{n^2} \text{ eV}$$

- 轨道角量子数 l : $l=0,1,2,\dots,(n-1)$

决定角动量的大小

\vec{L} 的大小

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

- 轨道磁量子数 m_l : $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

\vec{L} 的 z 分量

$$L_z = m_l \hbar$$

\vec{S} 的 z 分量

- 自旋磁量子数 m_s : $m_s=\pm 1/2$

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$$