第二章　量子力学基础

本章主要内容：

微观粒子波粒二象性

波函数及其性质、波函数的统计解释

Schrodinger方程

势箱中粒子、一维方势垒散射

一维谐振子的定态解

算符与力学量、量子力学基本假设

轨道角动量

§2-1 微观粒子的波粒二象性

一、经典物理的失效与量子论的实验基础

1、 黑体辐射与能量量子化

$E_n = n\varepsilon_0$ $\varepsilon_0 = h\nu$

h为Planck常数

2、光电效应与光子学说

Planck-Einstein关系式： $E = h\nu$ $p = h/\lambda$

3、氢原子光谱与玻尔旧量子论

玻尔假说：（1）定态规则；（2）频率规则；（3）角动量量子化。

$$L = nh/2\pi = n\hbar$$

4、固体比热（热容）与振动能的量子化

结论：

从这些例子中看出，经典物理的概念和理论方法不适用于微观体系。对微观现象的新的理论解释常常需要引入：

1） 能量的不连续性（量子化）；

2） 量子化中的重要的普适常数h —Planck常数。

$$h = 6.62618 \times 10^{-34}\ J \cdot s$$

二、微观粒子的波动性

1. de Broglie假说

1923－1924年间，德布罗意（de Broglie，法国人，1892-1987）在光具有波粒二象性的启示下提出微观粒子具有波粒二象性。

$$\begin{cases} E = h\nu \\ p = h/\lambda \end{cases}$$

Einstein - de Broglie关系式

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

德布罗意波波长的估算

经电压 V 加速后的自由电子，设它的运动速度比光速小得多，

$$E = T + V = \frac{1}{2}mv^2 = eV$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{6.626\times10^{-34}}{\sqrt{2\times9.11\times10^{-31}\times1.602\times10^{-19}V}} = \frac{1.226}{\sqrt{V}}\times10^{-9}m$$

$$\lambda = \frac{12.26}{\sqrt{V}} \quad (A)$$

例: 求以1.0×10^{6}m·s^{-1}的速度运动的电子的de Broglie波波长。

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

= （6.6×10^{-34}J·s）/(9.1×10^{-31}kg×1.0×10^{6}m·s^{-1})

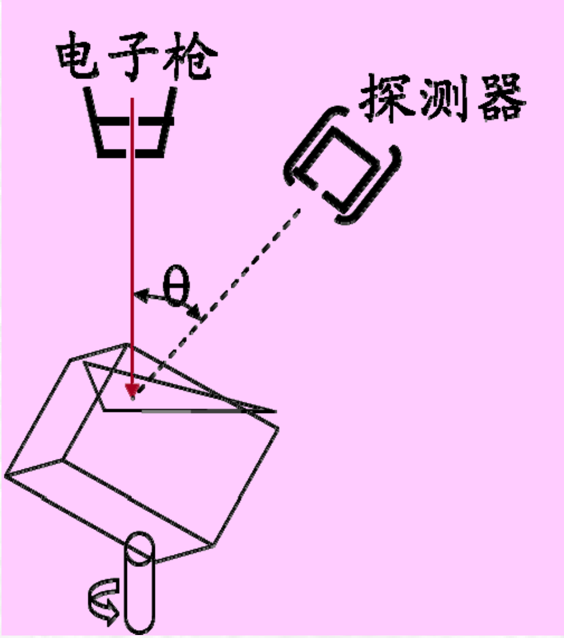
= 7×10^{-10}m = 7Å

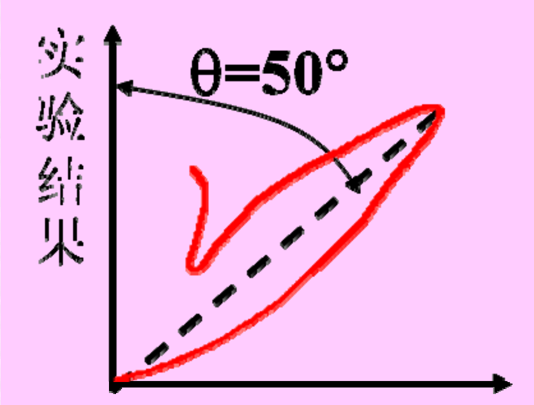
相当于分子大小的数量级，说明原子和分子中电子运动的波效应是重要的。但与宏观体系的线度相比，波效应是微小的。

2、De Brogile 波的实验验证

当V=10^2～10^4V时，从理论上可估算出电子 de Broglie 波长为1.2～0.12 Å，与x光相近（0.1～100 Å），用普通的光学光栅（周期 10^4 Å）是无法检验出其波动性的。

1925－1927，Davisson-Germer 电子衍射实验





晶体衍射的 Bragg 公式：

$$\Delta = d\sin\theta = n\lambda$$

$$\theta_n = \sin^{-1}(\frac{n\lambda}{d})$$

利用 Ni的晶格常数—(x-ray data)，和de Broglie关系式计算出的电子波长

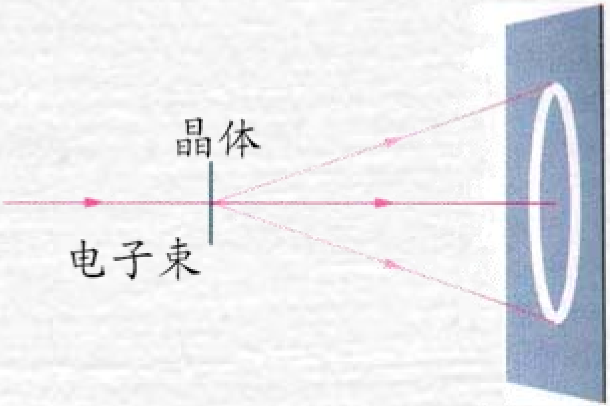
$$d = 2.15\,\overset{\circ}{A}$$

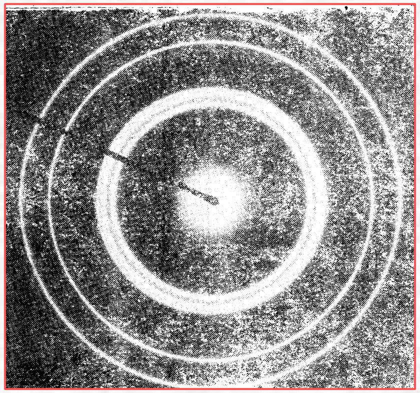
$$\lambda = \frac{12.26}{\sqrt{V}}(\overset{\circ}{A}) \xrightarrow{V=50V} \lambda = 1.67\,\overset{\circ}{A}$$

电子衍射第一极大（n=1）对应的衍射角度

$$\theta_{\max} = \sin^{-1}(\frac{n\lambda}{d}) = \sin^{-1}(\frac{1.67}{2.15}) = 51^{\circ}$$

1927年， G.P. Thomson 电子衍射实验，具有一定动能的电子在穿过金属箔片(10^{-6} cm) 后产生衍射环 （与X-射线衍射环类似）。





由花纹的半径、底片到衍射源之间的距离等数值，可以求出λ。证明实验结果与理论推断一致。

1928年后，实验发现：质子、中子、氦原子、氢分子都具有波动性，且波长符合de Broglie关系，微观粒子的波动性得到全面验证。

de Broglie，1929年诺贝尔物理学奖

C. Davisson， G.P. Thomson ，1937年诺贝尔物理学奖

电子波动性在结构分析中的应用：

1、电子显微镜：测量材料的形貌和微观结构；

2、电子衍射技术：晶体结构、分子结构；

3、低能电子衍射LEED（Low Energy Electron Diffraction）：

研究晶体的表面结构和表面吸附。

例如，显微镜的分辨率受 波长限制，由于高速电子的de Broglie波长比可见光波长短得多，而因此电子显微镜的分辨率（约0.2nm）远高于光学显微镜的分辨率（约 200 nm）。

3、不确定原理（测不准原理）

（uncertainty principle， Heisenberg，1927）

微观粒子具有波粒二象性，将导致经典轨道失效。

粒子的坐标和动量不确定度满足：

$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$ $\Delta y \cdot \Delta p_y \geq h$ $\Delta z \cdot \Delta p_z \geq h$

(1) 坐标与动量同一方向上的分量不能同时确定。但不同方向上的分量之间（Δx与 Δp_y）不存在上述关系。

(2) 不确定关系在宏观体系中也适用，只是测不准量小到了可忽略的程度。

(3) 不确定关系不是限制人们认识的程度，而是限制经典力学的适用范围。利用不确定关系，可判断哪些场合可用经典力学处理，哪些场合则必须用量子力学处理。

例 1

质量为0.01kg的子弹，运动速度为1000m/s，若速度的不确定程度为其运动速度的 1%，求其位置的不确定度 。

$$\Delta x = \frac{h}{m\Delta v} = \frac{6.6\times 10^{-34}}{0.01\times 1000\times 1\%} = 6.6\times 10^{-33} m$$

位置的不确定度 Δx 如此之小，与子弹的运动路程相比，完全可以忽略。因此，可以用经典力学处理。

例 2

求原子、分子中运动的电子的速度不确定度。

$$\Delta v \approx h/(\Delta x \cdot m)$$

$$= (6.626\times 10^{-34} J\cdot s)/(10^{-10} m\times 9.11\times 10^{-31} kg)$$

$$\approx 10^{6} \sim 10^{7}\ m/s$$

原子、分子中电子的运动速度约为 10^{6} m/s，其速度的不确定程度与电子本身的运动速度同量级。因此，原子、分子中电子的不能用经典力学处理。

（4） 不确定关系表明：微观粒子没有经典运动轨道，要求人们建立新的概念表达微观世界特有的规律性，这就是量子力学的任务。

（5）更严格的形式是：

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

（6）时间 *t* 和能量 *E* 也有类似的不确定关系式：

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar / 2$$

利用时间 -能量不确定关系，从光谱自然线宽可以估算量子态寿命

$$\Delta t \cdot \Delta E \approx \hbar / 2$$

$$\Delta E = hc\Delta \tilde{v} \qquad \Delta t = \tau$$

$$\Delta \tilde{v} \cdot \tau \approx \frac{1}{4\pi c} = 2.7 \times 10^{-12} cm^{-1} s$$

微观粒子和宏观粒子的特性对比

宏观粒子	微观粒子
有连续可测的运动轨道，可追踪各个粒子的运动轨迹。	有波动特性，不可能分辨出各个粒子的轨迹。
具有同时确定的坐标和动量	遵循不确定关系
体系能量可以为任意的、连续变化的数值。	能量量子化 。
用牛顿力学处理。	用量子力学处理。

4、物质波的波函数

＊ 经典波的波方程式：

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

（i） 自由电子波

一维运动自由电子的能量、动量恒定，对应于平面单色波：

$$\Psi(x,t)=A\cos\left[2\pi(\frac{x}{\lambda}-\nu t)\right]=A\cos\left[\frac{2\pi}{h}(xp-Et)\right]$$

或写为复数形式：

$$\Psi(x,t)=Ae^{\frac{i}{\hbar}(xp-Et)}$$

（ii）束缚电子波

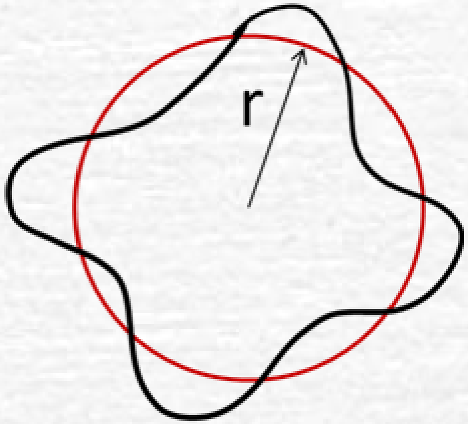
de Broglie和Schrodinger认为：微观粒子的定态与驻波对应。

对氢原子的圆形电子轨道，驻波条件为：轨道周长=波长整数倍

利用

$$\lambda = h / p$$

$$2\pi r = n\lambda = nh / p$$



角动量为：

$$\boxed{L = rp = n\hbar}$$

Bohr量子化条件

三、波函数的统计解释

1）经典波：某种物理量在三维空间的连续分布：

电磁波 — 电场强度 E，磁场强度 H。 $I \propto |E|^2$

声波 — 压强 $I \propto |P|^2$

2）物质波：

密度波 or 几率波 ？

早期经历了激烈的争论，de Broglie和Schrodinger等人因受经典概念的影响，认为电子是三维空间的连续分布的物质波包（密度波），波包的大小即电子大小，波包群速度即电子运动速度。

1926年Born提出了波函数的统计解释，指出波函数的绝对值平方代表发现粒子的几率密度。

量子力学公设1：

一个微观粒子的状态可以用波函数 $\Psi(\vec{r},t)$ 完全描述。

$|\Psi(\vec{r},t)|^2 d\tau$ 代表 t 时刻空间 $\vec{r}$ 点附近体积元 $d\tau$ 内发现该粒子的相对几率。

* $|\Psi(\vec{r},t)|^2$ ----- 几率密度。
* $\Psi(\vec{r},t)$ ----- 几率幅。
* N粒子体系的波函数有类似的几率解释： $\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_N,t)$
* 完全描述

四、波函数的一般性质与态的迭加原理

1、波函数乘以一个常数所描述的微观粒子的状态不变。

$\Psi(\vec{r},t)$ 与 $c\Psi(\vec{r},t)$ 代表同一状态

在全空间发现粒子为一必然事件，几率为 1：

$$W=\int_V |\Psi(\vec{r},t)|^2 d\tau = 1$$

波函数的归一化条件：

$$\int_V |\Psi'|^2 d\tau = 1$$

$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{A}}\Psi$$

$$A=\int_V |\Psi|^2 d\tau$$

波函数有不确定相位因子： $\Psi(\vec{r},t)$ 和 $e^{i\alpha}\Psi(\vec{r},t)$ 为同一状态

2、波函数的标准条件（品优条件）

单值性：Ψ 是时间和空间的单值函数。

连续性：Ψ 及其对坐标的一阶导函数是时间和空间的连续函数。

有界性：波函数须平方可积（波函数平方在全空间的积分不能为无穷）。

3. 态叠加原理

经典波具有可叠加性:

从不同波动源发出的两列波，各自独立地在空间传播，在它们相遇的区域，产生的波动是这两个波的叠加。如果两列波有相同的频率和固定的位相差，就会产生干涉。

量子力学公设 2:

若 Ψ_1，Ψ_2，……，Ψ_n 是体系的可能状态，则它们的线性叠加

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \ldots\ldots + c_n\Psi_n = \sum_i c_i\Psi_i$$

也是该体系的一个可能状态。

说明:

1）波函数的可叠加性是指同一个电子的不同状态可以叠加，不是指不同电子在空间相遇或叠加;

2）Ψ 叠加，不是 $|\Psi|^2$ （几率密度）叠加。

§2-2 薛定谔方程

经典波的波动方程：

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\Psi = \upsilon^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{E} = C^2\nabla^2\vec{E}$$

一、自由粒子的波动方程：

$$\Psi(x,t) = A\exp\left[\frac{i}{\hbar}(xp_x - Et)\right]$$

$$\Psi(\vec{r},t) = A\exp\left[\frac{i}{\hbar}(xp_x + yp_y + zp_z - Et)\right]$$

$$= A\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\vec{r}\cdot\vec{p} - Et)\right]$$

$$\Psi(\vec{r},t)=A\exp\left[\frac{i}{\hbar}(xp_x+yp_y+zp_z-Et)\right]=A\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\vec{r}\cdot\vec{p}-Et)\right]$$

尝试将上式对时间和空间坐标求偏导数：

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi=-\frac{i}{\hbar}E\Psi \quad \to \quad E\Psi=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\Psi=\frac{i}{\hbar}p_x\Psi \quad \to \quad p_x\Psi=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi=-\frac{p_x^{\ 2}}{\hbar^2}\Psi \quad \to \quad p_x^2\Psi=-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi$$

同理：

$$p_y\Psi=-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\Psi,\ p_z\Psi=-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\Psi,\ p_y^2\Psi=-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial y^2}\Psi,\ p_z^2\Psi=-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi$$

力学量“算符化”：

$$p_x\to-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\cdots,\ T\to-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2,\ E\to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

自由粒子：

$$E = T = \frac{1}{2} m\upsilon^2 = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi$$

势场中粒子：

$$E = T + V$$

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

二、含时薛定谔方程

量子力学公设3 ---- 含时薛定谔方程：

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

哈密顿算符：

$$\hat{H}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right]$$

则薛定谔方程：

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=\hat{H}\Psi}$$

$V(\vec{r},t)\rightarrow\Psi(\vec{r},t)\rightarrow$ 量子力学体系所有性质

三、 定态薛定谔方程

如果 $V(\vec{r},t)=V(\vec{r})$ ，与时间无关，则：

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

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

定态薛定谔方程：

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

含时薛定谔方程

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

令 ：

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

方程两边同乘

$$\frac{1}{\psi(\vec{r})f(t)}$$

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

所以：

$$i\hbar\frac{d}{dt}f(t)=Ef(t)$$

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

由方程：

$$i\hbar\frac{d}{dt}f(t)=Ef(t)$$

$$\frac{df(t)}{dt}=\frac{E}{i\hbar}f(t)\rightarrow\frac{df(t)}{f(t)}=\frac{E}{i\hbar}dt\rightarrow\ln f(t)=\frac{E}{i\hbar}t+c$$

得到 ：

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

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

这表明势能不含时的情况下，波函数的时间和空间部分可以分离，并且波函数的时间部分具有虚指数形式。

讨论：

（ i ）特例：自由电子（**p,E**）

$$\Psi(\vec{r},t) = A\exp\left[i(\vec{r}\cdot\vec{p} - Et)/\hbar\right]$$
$$= A\exp\left[i\,\vec{r}\cdot\vec{p}/\hbar\right]\exp\left[-iEt/\hbar\right]$$

所以指数时谐部分中的 **E** 就是体系的能量。

（ ii ）

$$|\Psi(\vec{r},t)|^2 = |\psi(\vec{r})|^2$$

它与t无关，即发现粒子在某处的几率不随时间变化— 称为定态。

（iii）哈密顿算符本征函数

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

“量子化即本征值问题”

(iv) 如果方程

$$\hat{H}\psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r})$$

的本征解为：

$$E_1, E_2, \quad .....E_n, ...$$

$$\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r})_2, \quad .....\psi_n(\vec{r}), ...$$

则含时薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi$$

解的一般形式为：

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n\psi_n(\vec{r})\exp(-iE_n t/\hbar)$$

即一般解可以表示为本征解的线性叠加，这是量子力学的态叠加原理的具体体现。

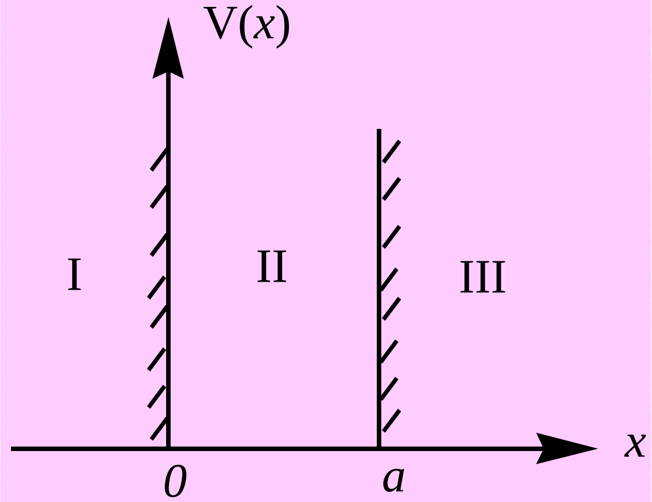
§2-3 势箱中的粒子

一、一维势箱中的粒子

1、势能函数

质量为m的粒子，在一维直线上局限在一定范围 **0 -- *a*** 内自由运动。

某些实际体系，例如，直链共轭多烯、直链染料分子的离域 π 键电子等，可近似按一维势箱模型处理。



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

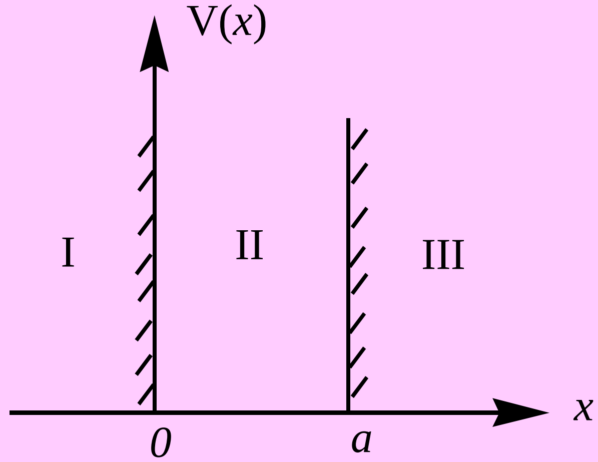
2、 Schrodinger方程及其解

体系的哈密顿算符为：

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

薛定谔方程为：

$$\boxed{\hat{H}\psi = E\psi}$$



箱外几率为零：

$$\mathrm{I, III}: \quad \psi = 0$$

II区边界条件为：

$$\mathrm{II}: \quad \psi(0) = \psi(a) = 0$$

II区内部，用V=0代入薛定谔方程得：

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

这是一个二阶常微分方程，通解为 ：

$$\psi(x)=C'\exp(i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x)+C''\exp(-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x)$$

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

或 ：

$$\psi(x)=C_1\sin\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x+C_2\cos\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x$$

边界条件给出 ：

$$\psi(0)=0,\qquad \therefore C_2=0;$$

$$\psi(a)=0,\qquad \therefore \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}a=n\pi;\qquad n=1,2,\cdots$$

最终得到一维势箱问题的能量本征值和本征波函数为：

$$\begin{cases}\psi_n(x)=\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{n\pi}{a}x\\[2ex] E_n=\dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} & n=1,\ 2,\ 3.....\end{cases}$$

归一化常数：

$$\psi_n = C_1 \sin\frac{n\pi}{a}x \qquad \int_{-\infty}^{\infty}\psi_n{}^*\psi_n dx = 1$$

因，

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n{}^*\psi_n dx = \int_0^a (C_1 \sin\frac{n\pi}{a}x)^2 dx$$

$$= C_1^2\int_0^a \frac{1}{2}(1-\cos\frac{2n\pi}{a}x)dx$$

$$= C_1^2[\frac{a}{2}-(\frac{a}{4n\pi}\sin\frac{2n\pi}{a}x)\Big|_0^a] = |C_1^2|\cdot\frac{a}{2} = 1$$

所以，

$$C_1 = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

3、解的讨论

（1） 能量量子化

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

能级公式表明，束缚态微观粒子的能量是不连续的，此即微观体系的能量量子化效应。相邻两能级的间隔为

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

能级差与量子数 n 成正比，与粒子运动范围的平方成反比。

最低能级：

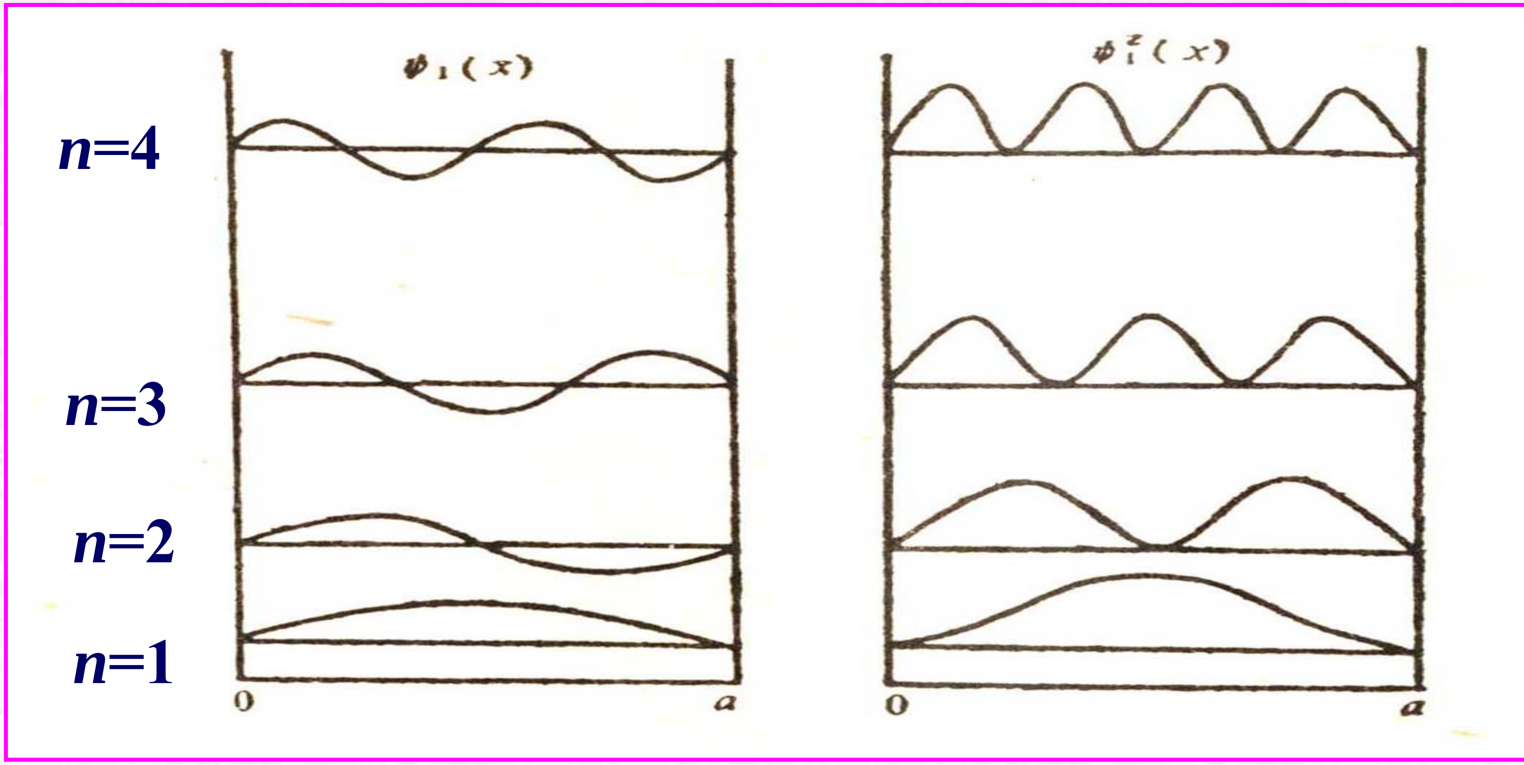
$$E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \neq 0$$

表明体系的最低能量不能为零，由于箱内势能 V=0，这就意味着粒子的最低动能恒大于零。

（3） 波函数与几率密度

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

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



节点（nodes）：波函数为零处。

与经典图象不同。

（4）波函数的正交归一性

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

归一性：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n{}^*\psi_n dx=\int_0^a\psi_n{}^*\psi_n dx=1$$

正交性：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m{}^*\psi_n dx=\int_0^a\psi_m{}^*\psi_n dx=0 \qquad m\neq n$$

$$\int_0^a\psi_m^*\psi_n dx=\frac{2}{a}\int_0^a(-\frac{1}{2})[\cos\frac{(m+n)\pi}{a}x-\cos\frac{(m-n)\pi}{a}x]dx$$

$$=0+\frac{1}{a}\int_0^a[-\cos\frac{(m-n)\pi}{a}x]dx=0$$

合写为：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m{}^*\psi_n dx=\delta_{mn}$$

量子力学处理问题的一般方法步骤

1. 写出粒子的哈密顿算符[$\hat{H}$]（主要是势能算符）;
2. 写出Sch. 方程;
3. 解 Sch. 方程。E 作为参数看待，解出通解;
4. 利用下列条件： （1）边界条件; （2）波函数标准条件。可以得到一系列的波函数 ψ_1, ψ_2, $\psi_3\cdots$和一系列相对应的能量 E_1, E_2, $E_3\cdots$。每个ψ_i 代表体系的一种可能状态，这个状态的能量为E_i 。
5. 由所得ψ_i 就可知道粒子的几率分布以及其它物理性质。

二、二维和三维势箱中的粒子

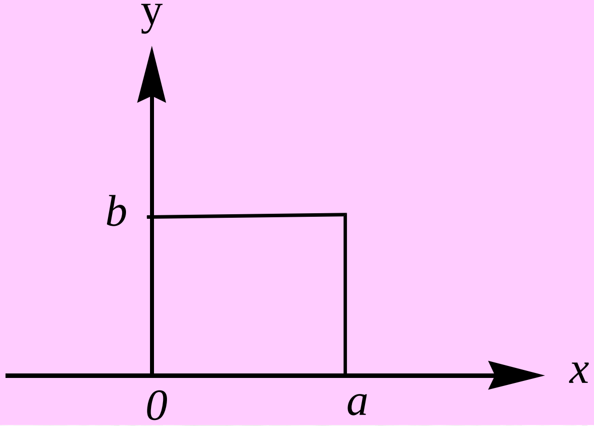
1、二维势箱

二维势箱的势能函数：

$$V(x,y)=\begin{cases}0 & (0<x<a,\ 0<y<b)\\ \infty & (others)\end{cases}$$

体系的哈密顿算符为 ：

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)+V(x,y)$$



薛定谔方程 ：

$$\hat{H}\psi(x,y)=E\psi(x,y)$$

由于势函数的特殊形式，波函数可以分离变量为：

$$\psi(x,y)=\psi_1(x)\psi_2(y)$$

定态薛定谔方程可以分解成两个常微分方程，相当于x，y两个方向的一维势箱问题。具体处理如下：

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)+V(x,y)$$

$$\hat{H}\psi(x,y)=E\psi(x,y)$$

矩形内部：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\right]\psi_1(x)\psi_2(y)=E\psi_1(x)\psi_2(y)$$

$$\psi_2(y)\cdot\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\psi_1(x)+\psi_1(x)\cdot\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_2(y)=E\psi_1(x)\psi_2(y)$$

除以 $\psi_1(x)\psi_2(y)$ ，移项，得：

$$\frac{1}{\psi_1(x)}\cdot\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\psi_1(x)=E-\frac{1}{\psi_2(y)}\cdot\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_2(y)=E_1$$

$$\frac{1}{\psi_1(x)}\cdot\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\psi_1(x)=E-\frac{1}{\psi_2(y)}\cdot\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_2(y)=E_1$$

可以分成两个常微分方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_1(x)=E_1\psi_1(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2}\psi_2(y)=E_2\psi_2(y)$$

$$E=E_1+E_2$$

这相当于x 和 y 两个方向的一维势箱问题。分别处理可得到二维势箱问题的能量本征值和本征波函数为：

$$\begin{cases}\psi_{n_1,n_2}(x,y)=\sqrt{\dfrac{4}{ab}}\sin\dfrac{n_1\pi}{a}x\sin\dfrac{n_2\pi}{b}y\\ E_{n_1,n_2}=\left(\dfrac{n_1^2}{a^2}+\dfrac{n_2^2}{b^2}\right)\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2m},n_1,n_2=1,2,\cdots\end{cases}$$

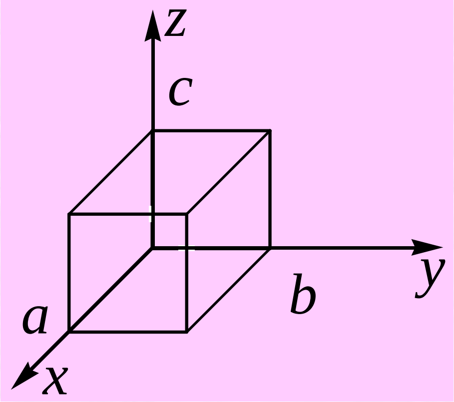
2、三维势箱

三维势箱的势能函数：

$$V(x,y,z)=\begin{cases}0 & (0<x<a,\ 0<y<b,\ 0<z<c)\\ \infty & (others)\end{cases}$$

体系的哈密顿算符为 ：

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z)$$



薛定谔方程 ：

$$\hat{H}\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z)$$

波函数可以分离变量为：

$$\psi(x,y,z)=\psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$$

定态薛定谔方程可以分解成三个常微分方程，相当于x,y,z 三个方向的一维势箱问题。可以得到三维势箱问题的能量本征值和本征波函数为：

$$\begin{cases}\psi_{n_1,n_2,n_3}(x,y,z)=\sqrt{\dfrac{8}{abc}}\sin\dfrac{n_1\pi}{a}x\sin\dfrac{n_2\pi}{b}y\sin\dfrac{n_3\pi}{c}z \\ E_{n_1,n_2,n_3}=(\dfrac{n_1^2}{a^2}+\dfrac{n_2^2}{b^2}+\dfrac{n_3^2}{c^2})\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2m},n_1,n_2,n_3=1,2,\cdots\end{cases}$$

注意：描写一个三维空间运动离子的状态需用三个量子数，以后讨论电子的空间波函数（空间轨道）时，也用到量子数 **n, l, m**。

讨论：三维正立方体势箱中粒子的简并态

对于正立方体势箱 $a = b = c$：

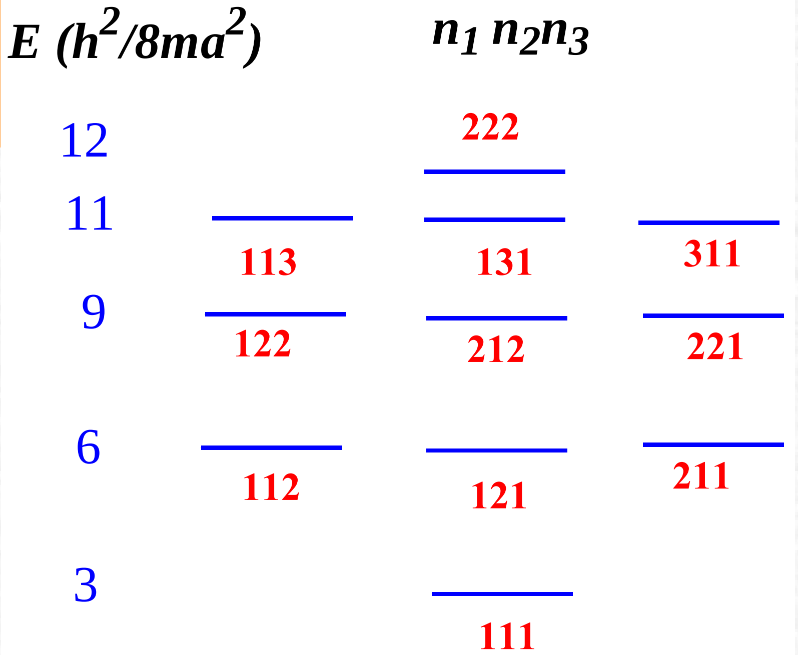
$$E_{n_1,n_2,n_3} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

显然：波函数 ψ_{112}， ψ_{121}， ψ_{211} 都对应着能量：

$$E = 6\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

称：该能级是三重简并的。

简并：体系的某一个能量值，对应着若干个不同的波函数



正立方体势箱中粒子的能级图

简并的出现与体系的对称性有关，高对称性的体系往往出现能级简并。对称性降低会使简并度降低甚至完全解除。

对于正立方体势箱 $a = b = c$：

波函数 ψ_{112}， ψ_{121}， ψ_{211} ： $E = 6\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ 三重简并

若 $a = b$ 但不等于 c：

ψ_{121}， ψ_{211}： $E = (\dfrac{5}{a^2} + \dfrac{1}{c^2})\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2m}$ 二重简并

ψ_{112}： $E = (\dfrac{2}{a^2} + \dfrac{4}{c^2})\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2m}$ 非简并

若 a， b， c 不相等，则 ψ_{112}， ψ_{121}， ψ_{211} 非简并 。

$$E = (\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{4}{c^2})\frac{\pi^2\hbar^2}{2m} \quad E = (\frac{1}{a^2} + \frac{4}{b^2} + \frac{1}{c^2})\frac{\pi^2\hbar^2}{2m} \quad E = (\frac{4}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2})\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}$$

例题：求立方势箱能量 $E \le \dfrac{12h^2}{8ma^2}$ 的可能的状态数。

解：根据能级公式，立方势箱的态分布为：

$$E_{n_1,n_2,n_3} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(n_1^2+n_2^2+n_3^2) = \frac{h^2}{8ma^2}(n_1^2+n_2^2+n_3^2)$$

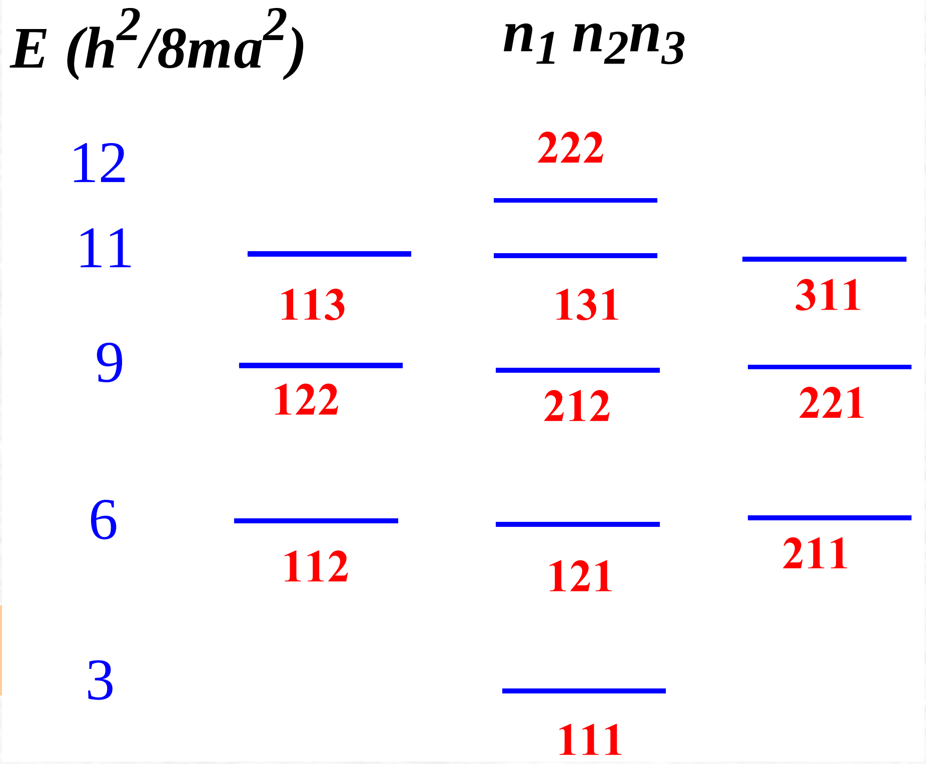
E_{111}

$E_{211} = E_{112} = E_{121}$

$E_{122} = E_{212} = E_{221}$

$E_{113} = E_{131} = E_{311}$

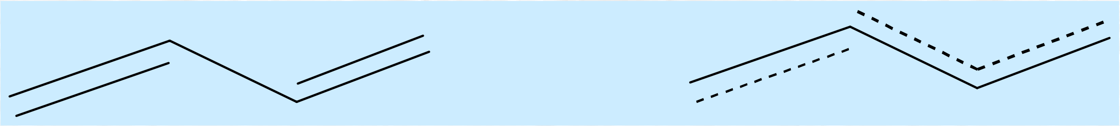
E_{222}



故：共有11个状态（微观态）。

三、势箱模型的应用：一维势箱与直链共轭多烯
（自由电子模型，FEM）

（1）例：丁二烯的离域π键



（2）直链共轭多烯的电子吸收光谱

一维势箱能量：

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = \frac{n^2h^2}{8ma^2} \qquad n = 1,\ 2,\ 3.....$$

$$\Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu} = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

吸收光谱最大吸收波长红移现象

丁二烯：

$$\Delta E = E'' - E' = E_3 - E_2 = \frac{5h^2}{8ma^2}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8mc(3d)^2}{5h}$$

己三烯：

$$\Delta E = E_4 - E_3 = \frac{7h^2}{8ma^2}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8mc(5d)^2}{7h}$$

$C_{2k}H_{2k+2}$ ：

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8mc[(2k-1)d]^2}{(2k+1)h}$$

显然，随共轭链的增长，吸收波长增加，即发生红移现象。
（**Woodward-Fieser** 经验规则）

实验：丁二烯为 **217 nm**； 己三烯为 **258 nm** （定性符合）

丁二烯计算值为（ 取 *d*=**145 pm**）： **325 nm** 。 （定量困难）

例题 花菁染料的吸收光谱。

$$R_2\ddot{N}—(CH=CH-)_r CH=N^+R_2$$

（水溶性染料）

π 电子数： $2r+2+2=2r+4=2(r+2)$

HOMO: 第 ***r*+2** 个轨道（相当于第 ***n*** 个）

LUMO: 第 ***r*+3** 个轨道（相当于第 ***n*+1** 个）

设运动范围为： $l=(2.48r+5.65)\,\mathring{A}$

$$\Delta E=\frac{hc}{8m(2.48r+5.65)^2}\left[(r+3)^2-(r+2)^2\right]=\frac{hc}{\lambda}$$

由此可计算出不同链长对应的吸收波长，能较好与实验相符。

与势箱模型相关的其他可解势场及其应用

二维势箱 ——金属表面、层状共轭体系（二维电子气）

三维势箱 ——金属的电子气模型

一维圆环势场 ——— 轮烯的电子结构

$$V(r,\theta)=\begin{cases}0 & (r=r_0)\\ \infty & (others)\end{cases}$$

$$E_n=\frac{n^2\hbar^2}{2mr_0^2}\qquad n=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \pm3,\ldots\ldots$$

球方势场 ——— 纳米粒子量子尺寸效应

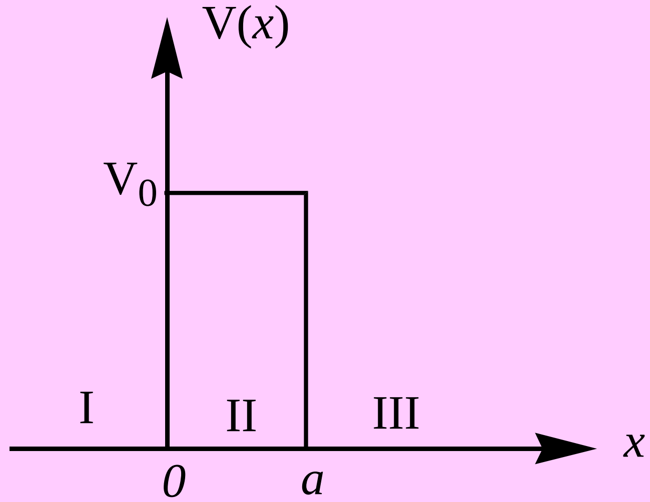
$$V(r,\theta,\varphi)=\begin{cases}0 & (r<r_0)\\ \infty & (others)\end{cases}$$

球面势场 —— 富勒烯的电子结构

$$V(r,\theta,\varphi)=\begin{cases}0 & (r=r_0)\\ \infty & (others)\end{cases}$$

2-4　一维方势垒散射问题与隧道效应

考虑一个能量为E 的粒子沿X轴正方向从左向势垒运动。



势能函数为 ：

$$V(x)=\begin{cases}V_0 & (0<x<a)\\ 0 & (x\le 0,\quad x\ge a)\end{cases}$$

经典力学：若 E 小于势垒高度，粒子将被弹回，不能穿透势垒。
若 E 大于势垒高度，粒子能够穿越势垒。

量子力学：无论 E 大于还是小于势垒高度，粒子均有一定的几率穿透势垒，也有一定的几率弹回（反射）。

一、E 小于V_0的情形

体系的哈密顿算符为：

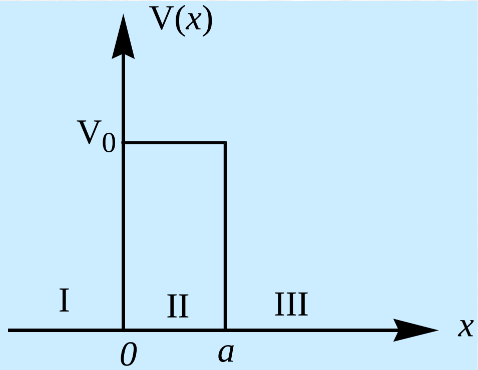
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

薛定谔方程为：

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

在势垒外（I 区和 III 区）：

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



其解为：

$$\psi(x) \sim e^{ik_1 x}, e^{-ik_1 x}$$

其中：

$$k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar$$

它们分别为沿 X 轴正方向和负方向自由运动的粒子的波函数。

粒子从左入射，在 I 区，既有入射波 $\exp(ik_1x)$ ，也有反射波 $\exp(-ik_1x)$ ，而在 III 区，只有透射波 $\exp(ik_1x)$ 。

于是：

$$\psi_I(x) = A\exp(ik_1x) + A'\exp(-ik_1x)\ , \qquad x<0$$

$$\psi_{III}(x) = C\exp(ik_1x)\ , \qquad x>a$$

在II区（势垒内部，为经典禁区）：

$$\psi'' - \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\psi = 0 \longrightarrow \psi'' - k_2^2\psi = 0$$

其中：

$$k_2 = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar > 0$$

其解为：

$$\psi_{II}(x) = B\exp(k_2x) + B'\exp(-k_2x)\ , \qquad 0<x<a$$

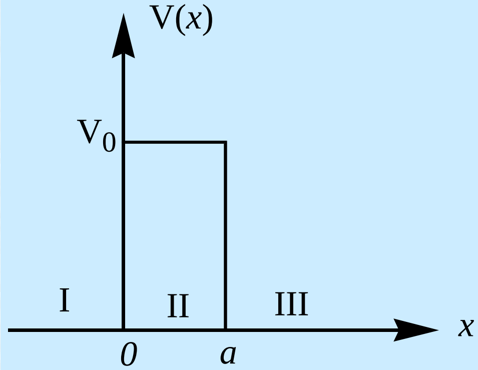
系数由波函数及其一阶导数在边界的连续性确定。

$\psi_I(x) = A\exp(ik_1x) + A'\exp(-ik_1x)$ $\psi_{II}(x) = B\exp(k_2x) + B'\exp(-k_2x)$

当 $x=0$，因： $\psi_I(0)=\psi_{II}(0)$ $\psi_I'(0)=\psi_{II}'(0)$

得： $A + A' = B + B'$

$$ik_1(A - A') = k_2(B - B')$$



联立以上两式，解得：

$$B = \frac{1}{2k_2}[A(k_2 + ik_1) + A'(k_2 - ik_1)]$$

$$B' = \frac{1}{2k_2}[A(k_2 - ik_1) + A'(k_2 + ik_1)]$$

$$\psi_{II}(x) = B\exp(k_2 x) + B'\exp(-k_2 x)$$

$$\psi_{III}(x) = C\exp(ik_1 x)$$

当 $x = a$ ，因： $\psi_{II}(a) = \psi_{III}(a)$ $\psi_{II}'(a) = \psi_{III}'(a)$

得：

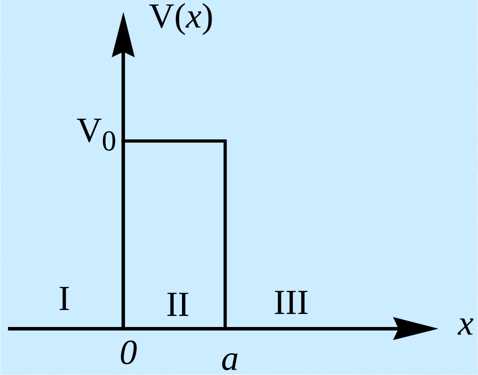
$$B\exp(k_2 a) + B'\exp(-k_2 a) = C\exp(ik_1 a)$$

$$k_2[B\exp(k_2 a) - B'\exp(-k_2 a)] = ik_1 C\exp(ik_1 a)$$

联立以上两式，解得：

$$B = \frac{C}{2k_2}[k_2 + ik_1]\exp(ik_1 a - k_2 a)$$

$$B' = \frac{C}{2k_2}[k_2 - ik_1]\exp(ik_1 a + k_2 a)$$



$$B=\frac{1}{2k_2}[A(k_2+ik_1)+A'(k_2-ik_1)]$$

$$B=\frac{C}{2k_2}[k_2+ik_1]\exp(ik_1a-k_2a)$$

$$B'=\frac{1}{2k_2}[A(k_2-ik_1)+A'(k_2+ik_1)]$$

$$B'=\frac{C}{2k_2}[k_2-ik_1]\exp(ik_1a+k_2a)$$

故：

$$A(\underline{k_2+ik_1})+A'(k_2-ik_1)=C[\underline{k_2+ik_1}]\exp(ik_1a-k_2a)$$

$$A(\underline{k_2-ik_1})+A'(k_2+ik_1)=C[\underline{k_2-ik_1}]\exp(ik_1a+k_2a)$$

整理上两式，得：

$$A'(k_2-ik_1)=[k_2+ik_1][C\exp(ik_1a-k_2a)-A]$$

$$A'(k_2+ik_1)=[k_2-ik_1][C\exp(ik_1a+k_2a)-A]$$

$$A'(k_2 - ik_1) = [k_2 + ik_1][C\exp(ik_1 a - k_2 a) - A]$$

$$A'(k_2 + ik_1) = [k_2 - ik_1][C\exp(ik_1 a + k_2 a) - A]$$

联立两式，解得：

$$[k_2 + ik_1]^2[C\exp(ik_1 a - k_2 a) - A] = [k_2 - ik_1]^2[C\exp(ik_1 a + k_2 a) - A]$$

移项：$C\exp(ik_1 a)[(k_2 + ik_1)^2 \cdot \exp(-k_2 a) - (k_2 - ik_1)^2 \cdot \exp(k_2 a)] = 4ik_1 k_2 \cdot A$

故有：

$$\boxed{\frac{C}{A}\exp(ik_1 a) = \frac{4ik_1 k_2}{(k_2 + ik_1)^2 \cdot \exp(-k_2 a) - (k_2 - ik_1)^2 \cdot \exp(k_2 a)}}$$

利用：

$$\exp(\text{-}k_2 a) = \mathrm{ch}k_2 a - \mathrm{sh}k_2 a, \quad \exp(k_2 a) = \mathrm{ch}k_2 a + \mathrm{sh}k_2 a$$

分母为：

$$\begin{aligned}&[k_2{}^2 - k_1{}^2 + 2ik_1 k_2](\mathrm{ch}k_2 a - \mathrm{sh}k_2 a)\\ &\quad -[k_2{}^2 - k_1{}^2 - 2ik_1 k_2](\mathrm{ch}k_2 a + \mathrm{sh}k_2 a)\\ &= -2[k_2{}^2 - k_1{}^2]\mathrm{sh}k_2 a + 4ik_1 k_2 \mathrm{ch}k_2 a\end{aligned}$$

经过处理，可得：

$$\frac{C}{A}\exp(ik_1a)=\frac{2ik_1k_2}{[k_1{}^2-k_2{}^2]\cdot \mathrm{sh}k_2a+2i(k_1k_2)\mathrm{ch}k_2a}$$

其中双曲函数：

$$\mathrm{sh}x=\frac{e^x-e^{-x}}{2},\ \mathrm{ch}x=\frac{e^x+e^{-x}}{2}$$

利用公式：

$$\left|\frac{ib}{c+id}\right|^2=\frac{b^2}{c^2+d^2}$$

透射系数：

$$T=\left|\frac{C}{A}\right|^2=\frac{4k_1{}^2k_2{}^2}{[k_1{}^2-k_2{}^2]^2\mathrm{sh}^2k_2a+4k_1{}^2k_2{}^2\mathrm{ch}^2k_2a}$$

利用公式：

$$\mathrm{ch}^2 x = \mathrm{sh}^2 x + 1$$

上式可写为：

$$T = \frac{4k_1^2 k_2^2}{[k_1^2 + k_2^2]^2 \mathrm{sh}^2 k_2 a + 4k_1^2 k_2^2}$$

类似处理，可得反射系数：

$$R = \left|\frac{A'}{A}\right|^2 = \frac{[k_1^2 + k_2^2]^2 \mathrm{sh}^2 k_2 a}{[k_1^2 + k_2^2]^2 \mathrm{sh}^2 k_2 a + 4k_1^2 k_2^2}$$

有：

$$R + T = \left|\frac{A'}{A}\right|^2 + \left|\frac{C}{A}\right|^2 = 1$$

（粒子数守恒）

二、讨论　(E 小于V_0的情形)

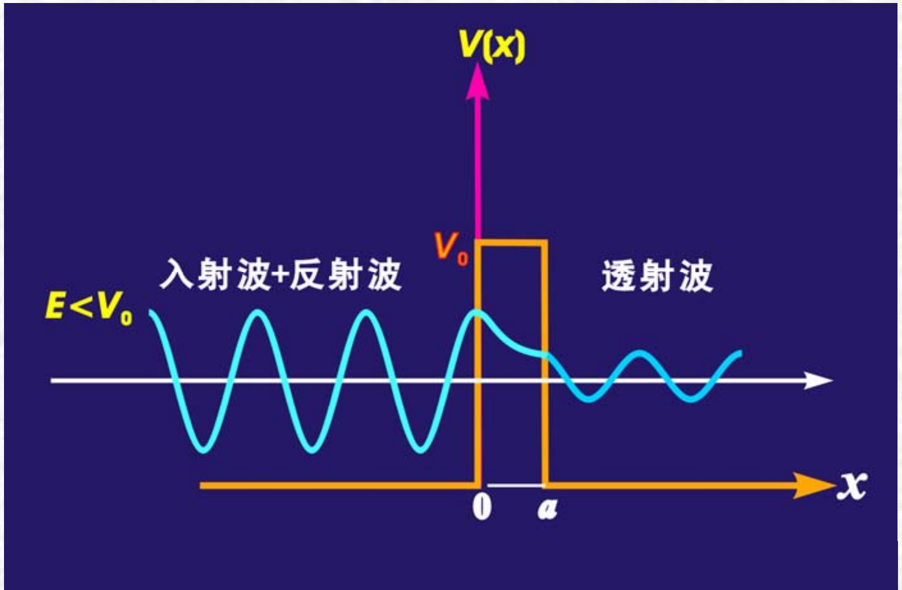
（1）隧道效应

设势垒高度为一有限值V0。当E< V0时，按照经典力学的观点，粒子不能穿过势垒到达另一侧，但用量子力学处理，即使粒子的能量小于势垒高度，粒子穿透势垒的几率一般也不为零。

$$T = \frac{4k_1^2 k_2^2}{[k_1^2 + k_2^2]^2 \mathrm{sh}^2 k_2 a + 4k_1^2 k_2^2}$$

$$k_1 = \sqrt{2mE} / \hbar$$

$$k_2 = \sqrt{2m(V_0 - E)} / \hbar$$



隧道效应示意图

这种粒子能够穿透比它的能量更高的势垒的现象，即为量子隧道效应（Quantum tunnel effect）。

（2）当 $k_2 a >> 1$ 时，（对应于高且宽的势垒）

由：$T = \dfrac{4k_1^{\,2}k_2^{\,2}}{[k_1^{\,2}+k_2^{\,2}]^2 \operatorname{sh}^2 k_2 a + 4k_1^{\,2}k_2^{\,2}}$

有：$\operatorname{sh}k_2 a \approx \dfrac{1}{2}\exp(k_2 a) >> 1$ 可得：$T \approx \dfrac{16k_1^{\,2}k_2^{\,2}}{[k_1^{\,2}+k_2^{\,2}]^2}\exp(-2k_2 a)$

由：$k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar$ $k_2 = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$

可知：$k_1^{\,2}k_2^{\,2} = (2m/\hbar^2)^2 E(V_0 - E)$ $k_1^{\,2}+k_2^{\,2} = 2mV_0/\hbar^2$

故：$\boxed{T \approx \dfrac{16E(V_0 - E)}{V_0^{\,2}}\exp\!\left(-\dfrac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)}\right)}$

可见透射系数（穿透系数） T 随势垒宽度的增加指数衰减。

例：　入射粒子为电子，求透射系数。假设：

（1）　$E = 1eV,\ V_0 = 2eV,\ a = 0.2nm = 2\times 10^{-10} m$

（2）　$E = 1eV,\ V_0 = 2eV,\ a = 0.5nm = 5\times 10^{-10} m$

$$T_1 \approx 4\exp(-\frac{2\times 2\times 10^{-10}}{1.054\times 10^{-34}}\sqrt{2\times 9.11\times 10^{-31}\times (2-1)\times 1.602\times 10^{-19}})$$

$$\approx 0.515$$

$$T_2 \approx T_1 \exp(-5/2) \approx 0.024$$

$$T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^{\ 2}}\exp(-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)})$$

例：　入射粒子为质子，求透射系数。假设：

$E = 1eV,\ V_0 = 2eV,\ a = 0.2nm = 2\times 10^{-10} m$

$$T_3 \approx 4\exp(-\frac{2\times 2\times 10^{-10}}{1.054\times 10^{-34}}\sqrt{2\times 1.673\times 10^{-27}\times (2-1)\times 1.602\times 10^{-19}})$$

$$\approx 2.7\times 10^{-38}$$

（3）任意形状势垒：

$$V = V(x)$$

由：

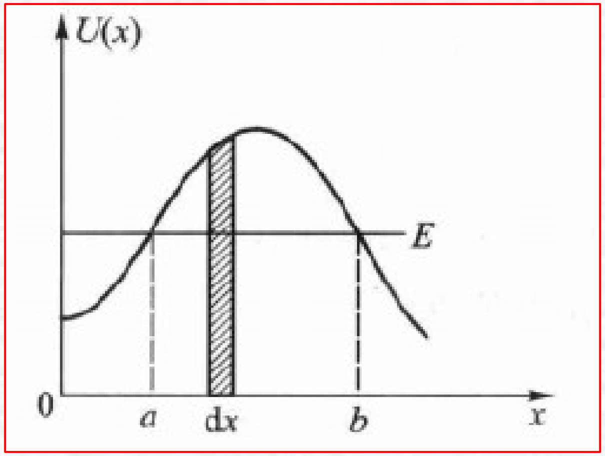
$$T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp(-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)})$$

$$= T_0 \exp(-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)})$$

得：

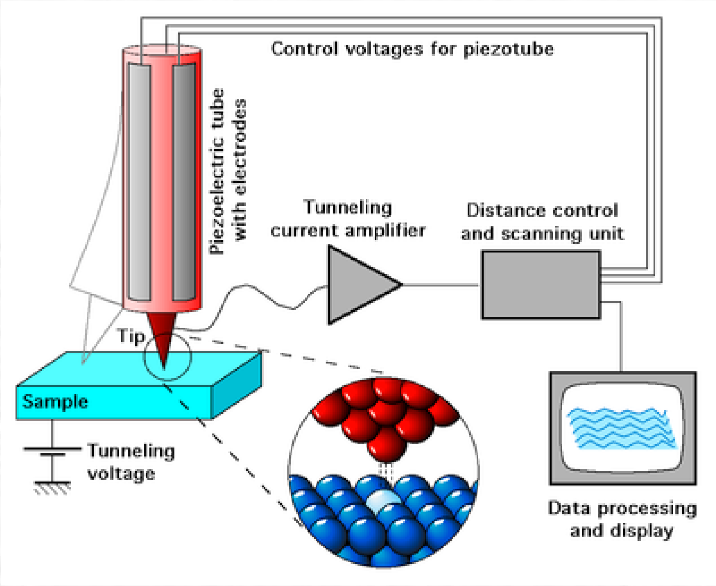
$$T = T_1 T_2 \cdots T_N$$

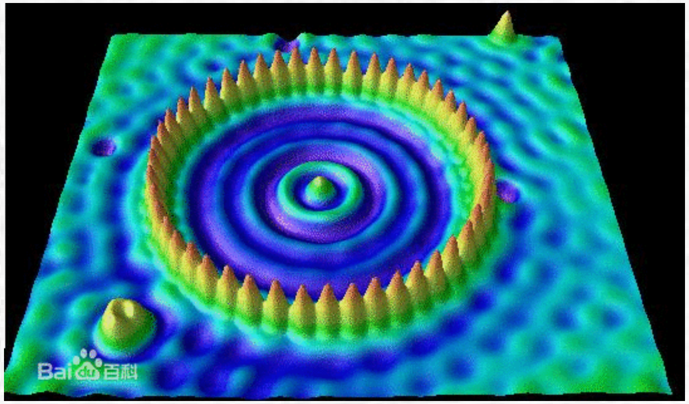
$$= T_0 \exp(-\frac{2}{\hbar}\int_a^b \sqrt{2m(V(x) - E)}dx)$$



与隧道效应有关的物理现象和物理器件

α衰变现象、质子转移反应、隧道二极管、超导Josephson结、扫描隧道显微镜（STM）





三、 E大于或等于V_0的情形

$$\psi_I(x) = A\exp(ik_1x) + A'\exp(-ik_1x), \qquad x<0$$
$$\psi_{III}(x) = C\exp(ik_1x), \qquad x>a$$

在II区

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)\psi = 0$$

其解为 ：

$$\psi_{II}(x) = B\exp(ik_2'x) + B'\exp(-ik_2'x)$$

$$k_2' = \sqrt{2m(E-V_0)}/\hbar$$

系数由边界条件确定：

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \qquad \psi_I'(0) = \psi_{II}'(0)$$

$$\psi_{II}(a) = \psi_{III}(a) \qquad \psi_{II}'(a) = \psi_{III}'(a)$$

联立四式，可解得透射系数和反射系数。

或利用前面的结果(E 小于V_0的情形)：

$ik_2' \to k_2$ →

$$\frac{C}{A}\exp(ik_1 a) = \frac{2ik_1k_2}{[k_1^{\ 2} - k_2^{\ 2}]\cdot \mathrm{sh}k_2 a + 2i(k_1k_2)\mathrm{ch}k_2 a}$$

得：

$$\frac{C}{A}\exp(ik_1 a) = \frac{-2k_1k_2'}{[k_1^{\ 2} + k_2'^2]\cdot \mathrm{sh}(ik_2'a) - 2(k_1k_2')\mathrm{ch}(ik_2'a)}$$

又：

$$\mathrm{sh}(ix) = (e^{ix} - e^{-ix})/2 = i\sin x$$

$$\mathrm{ch}(ix) = (e^{ix} + e^{-ix})/2 = \cos x$$

得：

$$\frac{C}{A}\exp(ik_1 a) = \frac{-2k_1k_2'}{i[k_1^{\ 2} + k_2'^2]\cdot \sin k_2'a - 2(k_1k_2')\cos k_2'a}$$

$$\frac{C}{A}\exp(ik_1a)=\frac{-2k_1k_2'}{i[k_1^{\ 2}+k_2'^2]\cdot\sin k_2'a-2(k_1k_2')\cos k_2'a}$$

透射系数：

$$T=\left|\frac{C}{A}\right|^2=\frac{4k_1^{\ 2}k_2'^2}{[k_1^{\ 2}-k_2'^2]^2\sin^2 k_2'a+4k_1^{\ 2}k_2'^2}$$

反射系数：

$$R=\left|\frac{A'}{A}\right|^2=\frac{[k_1^{\ 2}-k_2'^2]^2\sin^2 k_2'a}{[k_1^{\ 2}-k_2'^2]^2\sin^2 k_2'a+4k_1^{\ 2}k_2'^2}$$

讨论：

$$T=\left|\frac{C}{A}\right|^2=\frac{4k_1^{\,2}k_2'^{\,2}}{[k_1^{\,2}-k_2'^{\,2}]^2\sin^2 k_2'a+4k_1^{\,2}k_2'^{\,2}}$$

可见，即使 E大于V_0，粒子一般也有一定的几率不能穿透势垒。

若 $T=1$

须：$k_2'=k_1 \quad \rightarrow V_0=0$

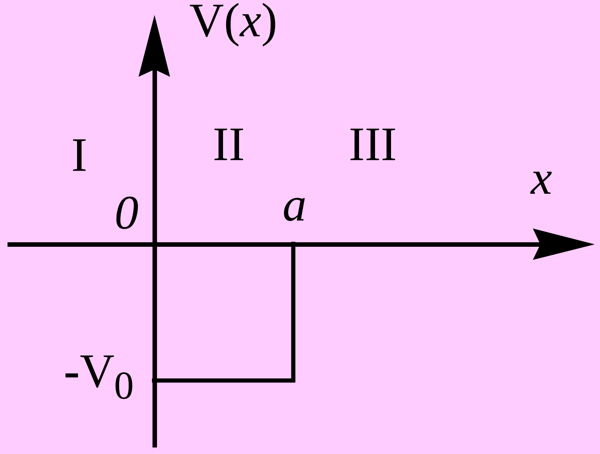
或：$k_2'a=a\sqrt{2m(E-V_0)}/\hbar=n\pi$

$$E_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2+V_0$$

（共振穿透）

四、一维方势阱散射

$$V(x)=\begin{cases}-V_0 & (0<x<a)\\ 0 & (x\le 0,\ \ x\ge a)\end{cases}$$



在II区

$$\psi''+\frac{2m}{\hbar^2}(E+V_0)\psi=0$$

E 始终大于-V_0，可利用前面（三）结果。

$$\psi_{II}(x)=B\exp(ik_2''x)+B'\exp(-ik_2''x)$$

$$k_2''=\sqrt{2m(E+V_0)}/\hbar$$

$$T=\left|\frac{C}{A}\right|^2=\frac{4k_1^2k_2''^2}{[k_1^2-k_2''^2]^2\sin^2k_2''a+4k_1^2k_2''^2}$$

共振穿透：

$$k_2''a=a\sqrt{2m(E+V_0)}/\hbar=n\pi$$

$$E_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2-V_0$$

2-5 一维谐振子的定态解

1、一维谐振子的定态解

$$E = T + V = \frac{1}{2}\mu \mathrm{v}^2 + V(x)$$

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

哈密顿算符:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$$

薛定谔方程:

$$\boxed{\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)}$$

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

（接上页）

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

引入参数:

$$\xi=\alpha x, \quad \alpha=\sqrt{\frac{\mu\,\omega}{\hbar}}$$

于是:

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}+\left(\lambda-\xi^2\right)\psi=0$$

其中:

$$\lambda=\frac{2E}{\hbar\omega},$$

（接上页）

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}+\left(\lambda-\xi^2\right)\psi=0$$

（1）渐进解:

$$\xi=\alpha x\to\pm\infty$$

$$\lambda<<\xi^2$$

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}-\xi^2\psi=0$$

$$(e^{\pm\frac{\xi^2}{2}})''=(\pm\xi e^{\pm\frac{\xi^2}{2}})'$$

$$=\pm e^{\pm\frac{\xi^2}{2}}+\xi^2 e^{\pm\frac{\xi^2}{2}}$$

$$\xrightarrow{\xi\to\pm\infty}\xi^2 e^{\pm\frac{\xi^2}{2}}$$

可以验证渐进解为:

$$\psi(\xi)\to e^{\frac{\xi^2}{2}},e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

（2）令:

$$\psi(\xi)=e^{-\frac{\xi^2}{2}}f(\xi)$$

代入前式，得:

$$f''-2\xi f'+(\lambda-1)f=0$$

（接上页）

$$f''-2\xi f'+(\lambda-1)f=0$$

（3）令：

$$f(\xi)=\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu \xi^\nu$$

则：

$$f'(\xi)=\sum_{\nu=1}^{\infty}\nu a_\nu \xi^{\nu-1}=\sum_{\nu=0}^{\infty}\nu a_\nu \xi^{\nu-1}$$

$$f''(\xi)=\sum_{\nu=2}^{\infty}a_\nu \nu(\nu-1)\xi^{\nu-2}=\sum_{\nu=0}^{\infty}a_{\nu+2}(\nu+2)(\nu+1)\xi^\nu$$

代入前式，得：

$$\sum_{\nu=0}^{\infty}\xi^\nu\left\{a_{\nu+2}(\nu+2)(\nu+1)-[2\nu-\lambda+1]a_\nu\right\}=0$$

（接上页）

$$\sum_{\nu=0}^{\infty}\xi^{\nu}\left\{a_{\nu+2}(\nu+2)(\nu+1)-[2\nu-\lambda+1]a_{\nu}\right\}=0$$

得:

$$a_{\nu+2}=\frac{(2\nu+1-\lambda)}{(\nu+2)(\nu+1)}a_{\nu}$$

（4）但:

$$\sum_{\nu=0}^{\infty}a_{\nu}\xi^{\nu}\xrightarrow{\xi\to\infty}\infty\quad(\sim e^{\xi^2}\xrightarrow{\xi\to\infty}\infty)$$

（无穷级数趋于无穷大的速度与 e^{ξ^2} 一样快）

而

$$\psi(\xi)\sim e^{-\frac{\xi^2}{2}}\sum_{\nu=0}^{\infty}a_{\nu}\xi^{\nu}\xrightarrow{\xi\to\infty}e^{\frac{\xi^2}{2}}$$

（无界）

∴ 级数展开须截止到有限项（成为多项式）。

（接上页）

$$a_{\nu+2} = \frac{(2\nu+1-\lambda)}{(\nu+2)(\nu+1)} a_\nu$$

即，令:

$$a_n \neq 0, \quad a_{n+2} = 0$$

则:

$$2n+1 = \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

故:

$$E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$$

$$n = 0,\ 1,\ 2,\ \cdots$$

同时要求: $a_0 \neq 0, \quad a_1 = 0$ 或 $a_1 \neq 0, \quad a_0 = 0$ ，

两者分别给出偶数幂次的多项式和奇数幂次的多项式，称厄米多项式。

结果总结:

$$E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$$

$$\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x)$$

$$n = 0,1,2,\cdots$$

$$N_n = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}\,2^n n!}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}$$

$\mathrm{H}_n(\xi)$ 为 n 阶厄米多项式。

$$\mathrm{H}_0(\xi) = 1, \qquad \mathrm{H}_1(\xi) = 2\xi,$$

$$\mathrm{H}_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \qquad \mathrm{H}_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi,$$

$$\mathrm{H}_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12, \qquad \cdots\cdots$$

讨论:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \qquad n = 0, 1, 2, \cdots$$

（ i ）零点振动能

$$n = 0, \qquad E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

零点能在分子光谱，以及化学热力学和化学反应动力学的理论计算中有重要意义。

（ ii ）能级间隔

$$\Delta E = E_n - E_{n-1} = \hbar\omega$$

$\therefore$ 谐振子能级是等间距的

（iii）波函数的图形

$$\psi_n(x)=N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}H_n(\alpha x)\ ,\quad n=0,1,2,\cdots$$

A、节点数 = n 。

B、基态(n=0)，波函数的最大值为平衡间距处。

C、激发态**(n=1,2,...)**，波函数的最大值为势能曲线边上 。

D、 与经典振子的对比。

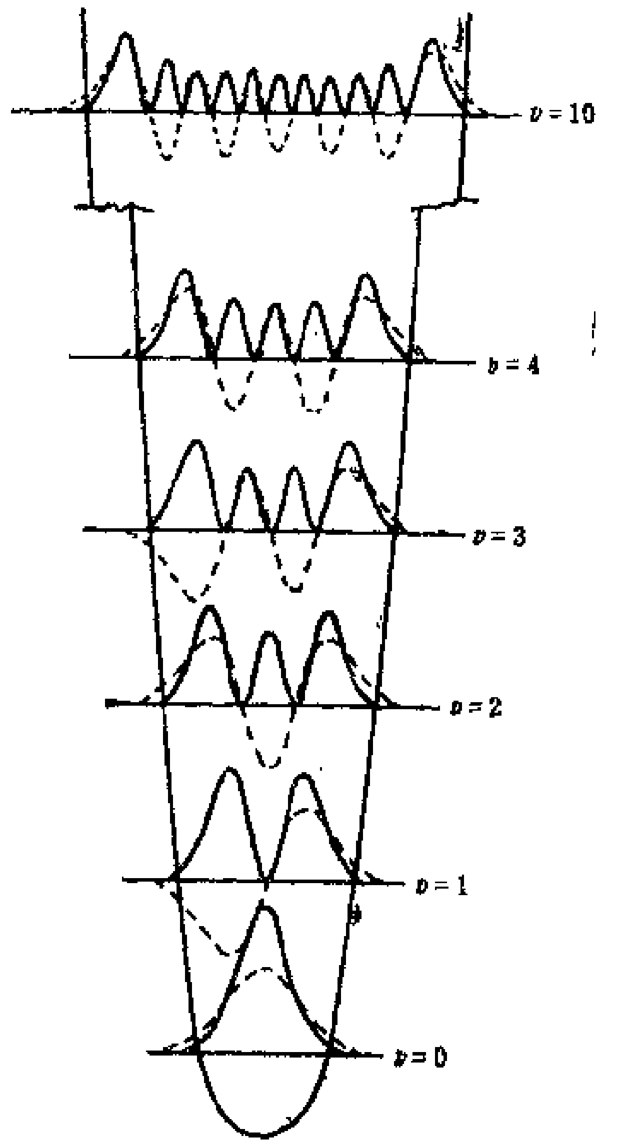


图 7.21 双原子分子谐振子的波函数和几率密度

2、厄米多项式的性质

(1) 奇偶性:

$$H_n(\xi)=(-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2})\qquad\begin{cases}\text{偶} & n=2k\\ \text{奇} & n=2k+1\end{cases}$$

(2) 正交性:

$$\int_{-\infty}^{\infty}H_m(\xi)H_n(\xi)e^{-\xi^2}d\xi=\sqrt{\pi}\,2^n n!\,\delta_{m,n}$$

$$\longrightarrow\quad\int\psi_m^*(x)\psi_n(x)dx=\delta_{m,n}$$

(3) 递推关系:

$$\xi H_n(\xi)=\frac{1}{2}[H_{n+1}(\xi)+2nH_{n-1}(\xi)]$$

$$H'_n(\xi)=2nH_{n-1}(\xi)$$

3、谐振子波函数的递推

利用

$$\xi H_n(\xi) = \frac{1}{2}[H_{n+1}(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi)]$$

$$\frac{d}{d\xi}H_n(\xi) = 2nH_{n-1}(\xi)$$

及

$$\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x) \qquad N_n = \left(\alpha/\sqrt{\pi}\,2^n n!\right)^{\frac{1}{2}}$$

有

$$x\psi_n(x) = \frac{1}{\alpha}[\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}]$$

$$\frac{d\psi_n}{dx} = \alpha\left[\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}\right]$$

作 业

由:

$$x\psi_n(x)=\frac{1}{\alpha}[\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1}+\sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}]$$

$$\frac{d\psi_n}{dx}=\alpha\left[\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1}-\sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}\right]$$

可进一步递推:

$$x^2\psi_n=\frac{1}{2\alpha^2}\left[\sqrt{n(n-1)}\psi_{n-2}+(2n+1)\psi_n+\sqrt{(n+1)(n+2)}\psi_{n+2}\right]$$

$$\frac{d^2\psi_n}{dx^2}=\frac{\alpha^2}{2}\left[\sqrt{n(n-1)}\psi_{n-2}-(2n+1)\psi_n+\sqrt{(n+1)(n+2)}\psi_{n+2}\right]$$