

§ 21.3, 21.4 物质波波函数 薛定谔方程 玻恩的统计解释

一、物质波波函数的引入

二、薛定谔方程(量子力学波动方程)

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

薛定谔方程的适用条件：

1. 非相对论性粒子(上次课已讲明白)。
2. 粒子受到的力为保守力，如此势能函数才能反映力对粒子的作用。

这里有一个例外，**洛伦兹力(非保守力)**在量子力学中也能用势能表示，因此薛定谔方程的适用范围还是相当广的。

三、波函数的统计解释及标准化和归一化条件

四、定态薛定谔方程

如果势能函数 $E_p=E_p(x)$, 与时间 t 无关, 那么粒子的能量(动能+势能)就不随时间而变, 这样的一些状态叫定态。

对于定态, $\Psi(x,t)=\psi(x)\psi(t)$ 是薛定谔方程的特解。将这种形式的波函数代入含时薛定谔方程(即上次课介绍的薛定谔方程)可得到

$$\psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}.$$

于是, $|\Psi(x,t)|^2 = |\psi(x)|^2 \times 1 = |\psi(x)|^2$. (不随时间变化)

波函数的空间分量 $\psi(x)$ 叫振幅函数或定态波函数, 它遵从下面这个方程:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - E_p(x)]\psi(x) = 0. \quad (\text{一维运动})$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - E_p(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = 0. \quad (\text{三维运动})$$

红框内的方程叫定态薛定谔方程, 比含时薛定谔方程简单得多, 但仍然不容易求解。

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - E_p(x)] \psi(x) = 0. \quad (\text{一维运动})$$

定态薛定谔方程中的 E , 以及波函数的时间分量中的 E 为粒子的能量(动能+势能)。

求解定态薛定谔方程可得到一系列能量和定态波函数，并进一步求得其它一些物理量，具体解法见本章后面三节以及下一章(氢原子)。

绝大部分单粒子问题、全部多粒子问题(比如元素周期表中除 H 原子外的全部原子)的定态薛定谔方程都无法精确求解，需采用近似方法(本课程不涉及)。本章后面三节以及下一章所研究的是极少的几个能够精确求解的单个粒子问题。

§ 21.5 一维无限深势阱中的粒子

一个粒子在右图所示的势场中做一维(x 方向)运动。

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

$E_p(x)$ 与 t 无关，因此是定态问题，可用定态薛定谔方程研究该粒子的运动。

在 $x \leq 0$ 和 $x \geq a$ 区域，粒子不可能运动到这些势能为 ∞ 的区域，因此

$$\psi(x) = 0. \quad \text{波函数的玻恩解释。}$$

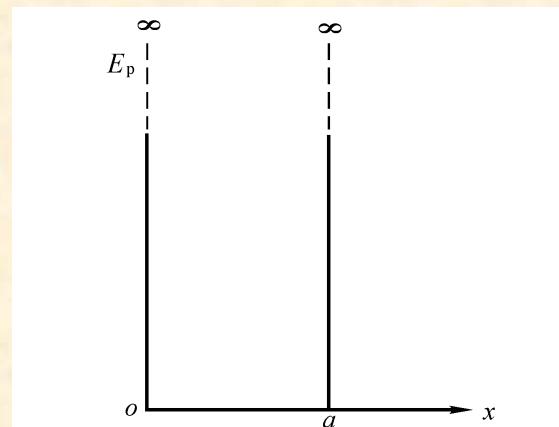
在 $0 < x < a$ 区域，求解定态薛定谔方程，

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

令 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ ，则 $\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0$. 这是可解的常微分方程，其

通解为

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



利用边界条件,

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

$$\psi(0) = 0 \Rightarrow B = 0 \Rightarrow \psi(x) = A \sin kx.$$

$$\psi(a) = 0 \Rightarrow \sin ka = 0 \Rightarrow ka = n\pi, \text{ 即 } k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

($n \neq 0$, 否则 $\Psi(x) = 0$, 即没有粒子存在。)

于是,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = n^2 \frac{\hbar^2}{8ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

n 叫做量子数。

$$\psi(x) = A \sin \frac{n\pi}{a} x. \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

波函数的玻恩解释 → 边界条件 → 对于束缚态, 将出现分立的量子数。

系数 A 可以用归一化条件求出:

$$\int_0^a \psi^*(x) \psi(x) dx = \int_0^a \psi^2(x) dx = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

归一化经常考。

对 $E = n^2 \frac{h^2}{8ma^2}$, $n = 1, 2, 3, \dots$ 的进一步讨论:

能量是量子化的, 实现了普朗克的理想。量子化的能量叫能级。

$$n=4 \quad E_4 = 16(h^2/8ma^2)$$

$$n=3 \quad E_3 = 9(h^2/8ma^2)$$

$$n=2 \quad E_2 = 4(h^2/8ma^2)$$

$$n=1 \quad E_1 = h^2/8ma^2$$

$n=1$ 的状态叫基态, 基态能级 $E_1 = \frac{h^2}{8ma^2}$ 也叫零点能。 $n=2, 3, \dots$

的状态叫第1, 第2, ... 激发态。

零点能是不确定关系的后果: $\Delta x = a \neq 0 \Rightarrow \Delta p \neq 0 \Rightarrow \Delta E \neq 0$.

零点能是粒子运动的最小能量, 与狭义相对论中的静止能量没有关系。

对定态波函数 $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$, $n = 1, 2, 3, \dots$ 的进一步讨论:

完整的、包含时间变量的波函数为

$$\Psi(x) = \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

这个波函数是驻波，驻波波长为

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

回忆上学期的知识，

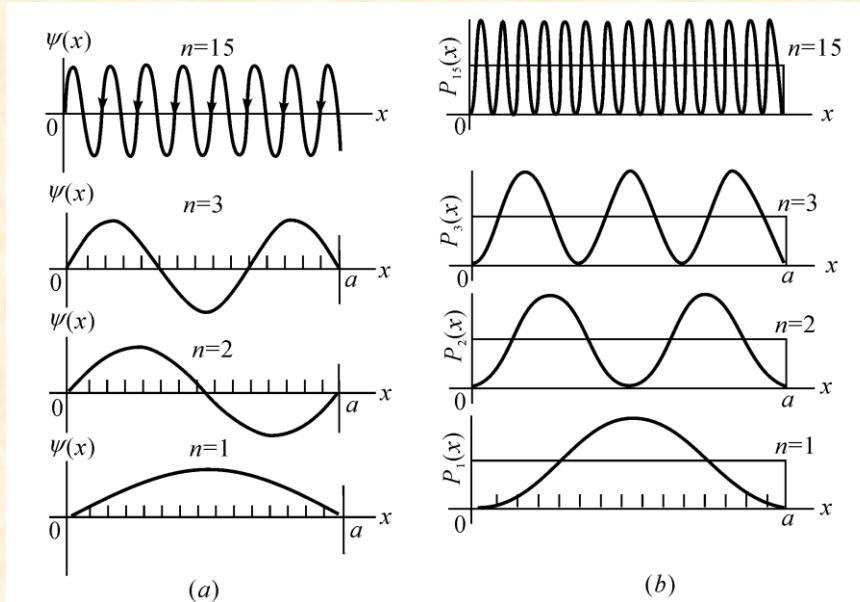
$$\text{行波波函数 } y(x, t) = A \cos(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda}),$$

$$\text{驻波波函数 } y(x, t) = 2A \cos(\frac{2\pi}{\lambda} x) \cos \omega t.$$

波函数与 t 有关，但波函数模的平方与 t 无关。

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

定义概率密度: $P(x) = |\psi(x)|^2$. (玻恩对波函数的统计解释)



左图定态波函数，右图概率密度。 $n=15$ 的左图箭头需删掉。

p.4势阱的横坐标原点也可以取在势阱中间，波函数形式有变化但不改变波函数实际分布，能量表达式也不变。

通过本节了解到：势能函数确定后，微观粒子有很多可能的状态(波函数)和不同的能量。不同状态用不同的量子数 n 标记，有相应的能量和波函数。

粒子处于任一状态的可能性都有。按物理学的普遍规律，处于能量最低的状态的可能性最大。

例6. 已知粒子在一维无限深势阱中运动，其定态波函数

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right) \quad (0 \leq x \leq a),$$

则发现粒子几率最大的位置为_____。

解: $\sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right) = \pm 1 \Rightarrow \frac{3\pi x}{a} = k\pi + \frac{\pi}{2}, \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$

$$\Rightarrow x = \frac{a}{3}\left(k + \frac{1}{2}\right) = \frac{a}{6}, \frac{a}{2}, \frac{5a}{6}.$$

例7. 一维无限深势阱的宽度为 a , 应用测不准关系估算出的势阱中质量为 m 的粒子的零点能为_____。

解: $\Delta x = a, \quad \Delta p \geq \frac{\hbar}{2\Delta x} = \frac{\hbar}{2a}, \quad \Delta E = \frac{\Delta p^2}{2m} \geq \frac{1}{2m} \times \frac{\hbar^2}{4a^2} = \frac{\hbar^2}{8ma^2}$

\therefore 零点能 $\sim \Delta E \sim \frac{\hbar^2}{8ma^2}$ 。 (精确结果为 $\frac{\hbar^2}{8ma^2}$.)

§ 21.6 势垒 隧道效应

$$E_p(x) = \begin{cases} E_{p0}, & 0 \leq x \leq a \\ 0, & x < 0 \text{ 或 } x > a \end{cases}$$

按经典理论，入射粒子的能量 E 大于 E_{p0} 时可以越过势垒；能量小于 E_{p0} 时不能越过势垒。

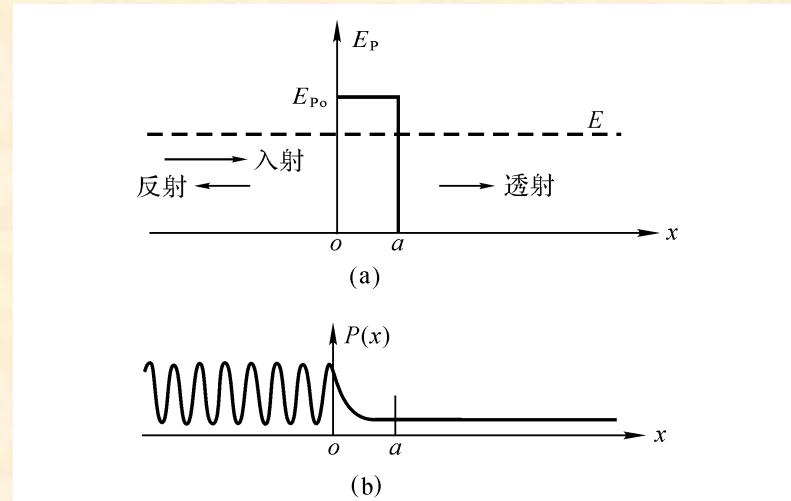
本课程只介绍 $E < E_{p0}$ 时的量子力学结果(并且不是全部结果)。

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

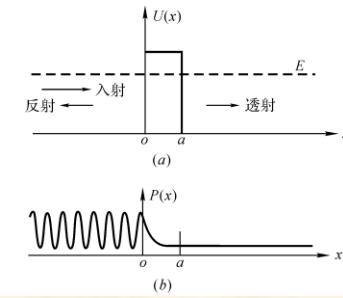
(左、中、右三个区域 E_p 分别为 0、 E_{p0} 、0.)

此方程可严格求解(过程以及能量结果不作要求)，波函数结果为：

$$\begin{cases} \psi_1(x) = A_1 e^{i\alpha x} + A_2 e^{-i\alpha x}, & x < 0; \\ \psi_2(x) = B_1 e^{i\beta x} + B_2 e^{-i\beta x}, & 0 < x < a; \\ \psi_3(x) = C e^{i\alpha x}, & x > a. \end{cases}$$



$$\begin{cases} \psi_1(x) = A_1 e^{i\alpha x} + A_2 e^{-i\alpha x}, & x < 0; \\ \psi_2(x) = B_1 e^{i\beta x} + B_2 e^{-i\beta x}, & 0 < x < a; \\ \psi_3(x) = C e^{i\alpha x}, & x > a. \end{cases}$$



其中 $\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, $\beta = \sqrt{\frac{2m(E_{p0}-E)}{\hbar^2}}$, E 为粒子的能量。波函数结果中 A_1 、
 A_2 、 B_1 、 B_2 、 C 都不为零。
★

$C \neq 0$ 表明入射粒子的能量低于势垒时仍有一定概率穿过势垒。这种量子现象叫隧道效应。

定义透射率 $T \equiv \frac{|C|^2}{|A_1|^2} \propto e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(E_{p0}-E)}a}$.

对于本课程要求掌握的 $E < U_0$ 这种情况， \propto 的比例系数非常接近 1，于是

$$T = e^{-2ka}.$$

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_{p0}-E)}, \text{ 就是 } \beta.$$

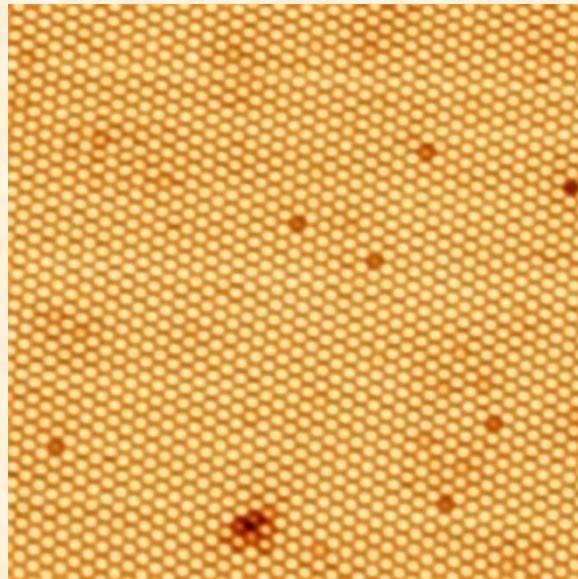
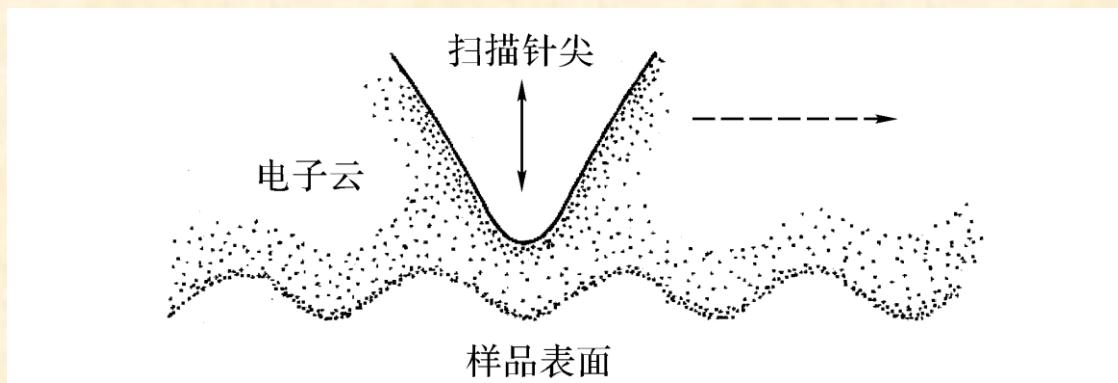
- 例8. (1) 入射电子 $E=4.0\text{eV}$, $E_{p0}=5.0\text{eV}$, 势垒宽度 $a=0.7\text{nm}$, $T=?$
 (2) 其它条件不变, $a=0.3\text{nm}$, $T=?$
 (3) $E_{p0}=6.0\text{eV}$, (1)中其它条件不变, $T=?$
 (4) 将电子换成质子, (1)中其它条件不变, $T=?$

解: (1) $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_{p0} - E)}$
 $= \frac{2\pi}{6.63 \times 10^{-34}} \sqrt{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times (5 - 4) \times 1.6 \times 10^{-19}}$
 $= 5.12 \times 10^9 \text{ 1/m.}$

$$T = e^{-2ka} = e^{-2 \times 5.12 \times 10^9 \times 0.7 \times 10^{-9}} = 7.7 \times 10^{-4}.$$

- (2) $T = 0.046.$
 (3) $T = 3.9 \times 10^{-5}.$
 (4) $m_{\text{质子}} = 1836m_{\text{电子}}, T = 10^{-130}.$

隧道效应应用举例：扫描隧道显微镜(STM).



王鹏, 李宏年, C_{70} on Ag surface, Physical Review B 2012.

§ 21.7 谐振子—做简谐振动的微观粒子(自学, 不考)

第二十二章 氢原子及原子结构初步

十八世纪，“物质由原子构成”逐渐成为科学界共识。

1897年，汤姆孙(1856-1940，英国物理学家)发现原子内存在电子和带正电的物质。

1911年，卢瑟福(1871-1937，出生于新西兰，汤姆孙的博士生，1910年左右入籍英国)根据自己的实验数据提出原子的核式模型，也叫行星模型。

太阳系结构=太阳+多个行星(忽略彗星、小行星、星际尘埃)

细致结构：各行星的轨道和速度，即状态。

原子结构=原子核+多个运动的电子

细致结构：各电子的状态。

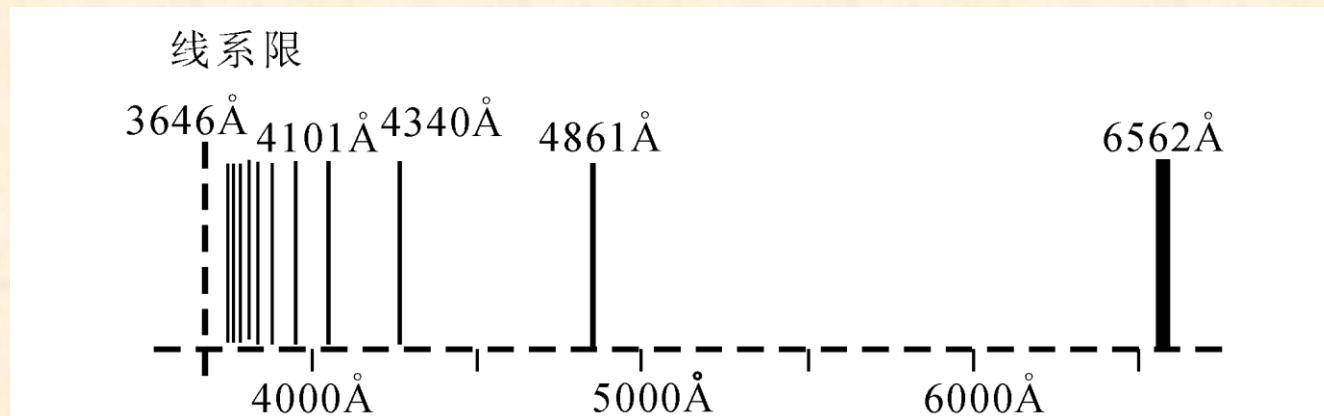
汤姆孙爵士1906诺贝尔物理奖，
卢瑟福男爵1908年诺贝尔化学奖。

氢原子光谱

1911年玻尔(丹麦，1885-1962)从哥本哈根大学博士毕业，到卡文迪许实验室进修但与汤姆孙主任交流不畅，于1912年3月转到曼彻斯特大学卢瑟福研究组工作了4个月，7月回哥本哈根大学当讲师。1922年获诺奖。

§ 22.1 量子力学创立前的玻尔氢原子理论(1913年， 28岁)

一、原子发光光谱的实验规律 线状谱



可见(1885年)和紫外区域的氢原子光谱，可见光区有4条谱线。

这些谱线的波长可概括为一个公式：

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad k = 1, 2, 3, \dots; \quad n = k + 1, k + 2, k + 3, \dots$$

其中 $R = 1.0973931571 \times 10^7 \text{ 1/m}$, 叫里德堡常数。

$\frac{1}{\lambda}$ 称为波数， $\frac{2\pi}{\lambda}$ 称为角波数。

根据 k 的取值，所有谱线可分为若干个线系。

$$\left\{ \begin{array}{l} k=1, \text{ 赖曼系 (紫外)} \\ k=2, \text{ 巴尔末系 (可见)} \\ k=3, 4, 5 \text{ 分别叫帕邢系、布喇开系和普芳德系(都在红外).} \\ \text{还有很多 } k > 5 \text{ 的线系, 没有特别的名称。} \end{array} \right.$$

其它原子的光谱也有类似的规律：

$$\frac{1}{\lambda} = T(k) - T(n),$$

T 称为光谱项，其具体表达式往往不同于 H 原子。

氢原子的分立光谱无法用经典理论(连续波长的电磁波)解释。

二、玻尔的理论

1. 玻尔的三个假设

(1) 定态假设：原子具有一系列(分立的)能量确定的状态，这样的状态叫定态。处在定态的原子不发射电磁波。

(2) 频率假设：原子从能量为 E_i 的定态跃迁到能量为 E_f 的定态时，会发射或吸收光子，光子能量为

$$h\nu_{if} = |E_i - E_f| \quad (i\text{代表初态initial state}, f\text{代表末态final state})$$

(3) 轨道角动量量子化假设：原子处在定态时，电子在圆形轨道上运动，其角动量 $L \equiv rmv = n\hbar$, $n = 1, 2, 3, \dots$

玻尔假设的核心概念“定态”、“跃迁”、“轨道”被以后的量子力学继承。

2. 利用第(1), (3)两个假设以及卢瑟福的核式模型得到电子轨道半径和定态能级。

$$\left. \begin{aligned} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} &= m \frac{v^2}{r} \\ rmv &= n\hbar \end{aligned} \right\} \Rightarrow r_n = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E_n = \frac{1}{2}mv_n^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n} = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

解出的轨道半径和能量都是量子化的。量子化的能量值称为能级。
将公式中的物理常数代入，计算后得到的的较易记忆的公式：

$$r_n = n^2 \times (0.529 \times 10^{-10} m),$$

$$E_n = \frac{1}{n^2} \times (-13.6 eV).$$

在一些理论推演中还得用原始公式。

$r_1=0.529 \times 10^{-10} m$, 称为玻尔半径; $E_1=-13.6 eV$, 称为基态能级。

$n=1$ 的状态称为基态, $n=2, 3, \dots$ 的状态称为第一、第二、...激发态。 $n \rightarrow \infty$ 时, $E_n \rightarrow 0$, 电子被电离。电离能 $I=-E_n$, 比如基态电离能为13.6 eV。

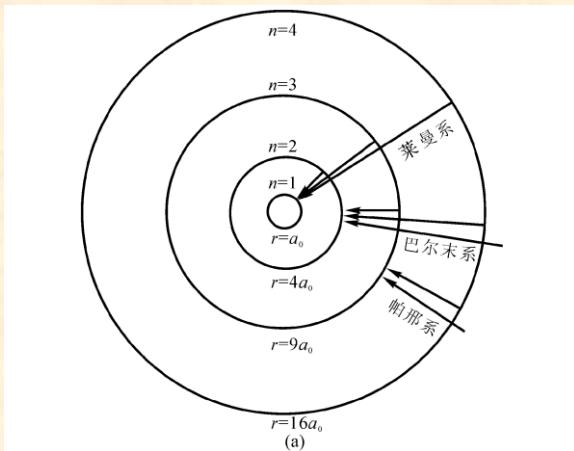
3. 再利用第(2)个假设(频率假设)就解释了氢原子光谱

$$h\nu_{if} = E_i - E_f = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = 13.6 \times \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) eV.$$

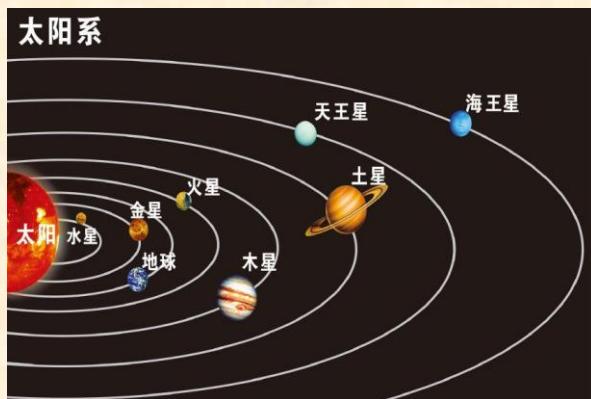
$$\frac{1}{\lambda_{if}} = \frac{\nu_{if}}{c} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right).$$

玻尔理论的里德堡常数 $R_{\text{理论}} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1.097373 \times 10^7 \text{ 1/m}$, 和前面介绍的实验值符合得很不错。

4. 玻尔理论的图示



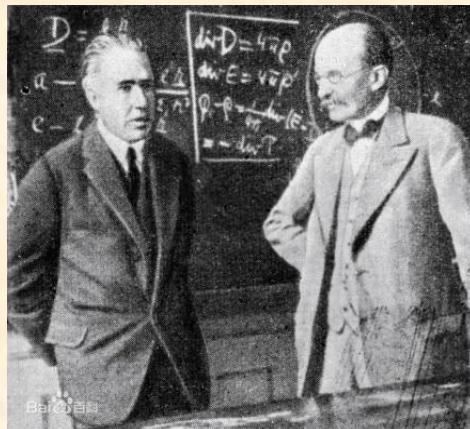
原子光谱的轨道(壳层)示意图。线系对应于从不同的初态高能级跃迁到同一个末态低能级。



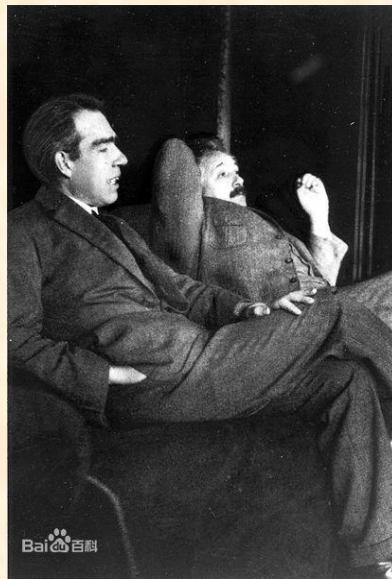
注意氢原子和无限深势阱的电子能级的区别。

原子光谱的能级示意图。

下次课讲相关例题。



玻尔和普朗克。



玻尔和爱因斯坦。

玻尔1937年访问过浙大。



丹麦克朗500元面值纸币。



玻尔勋爵族徽。

作业

21.10, 21.11, 21.16, 21.17, 21.18.