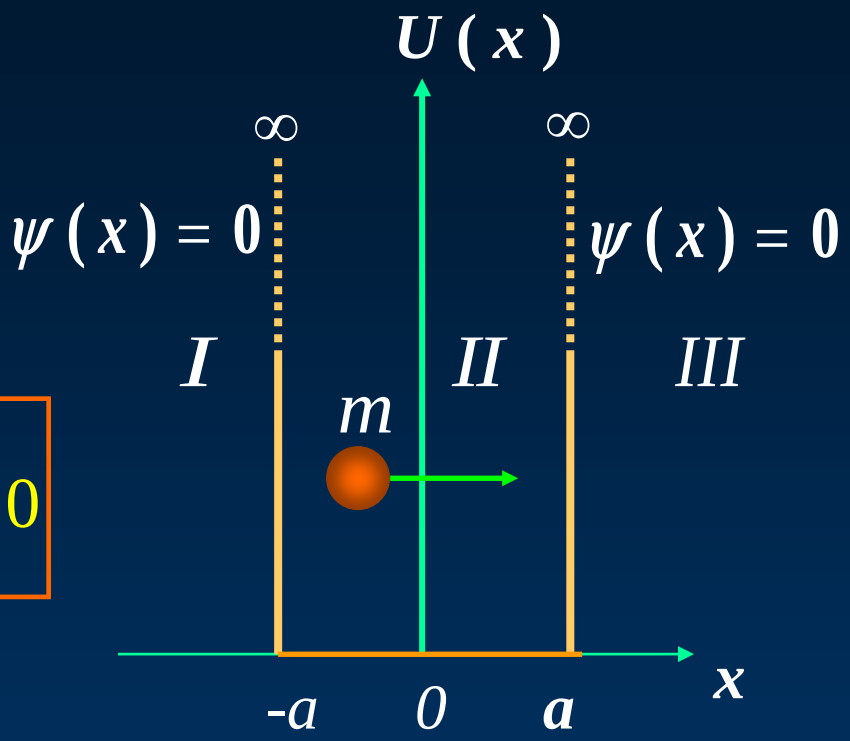
16-8 典型的量子定态问题

一、一维无限深势阱中的运动粒子

$$\left.\begin{aligned} U(x)=0 \quad & -a<x<a \\ U(x)=\infty \quad & x\le -a \text{或} x\ge a \end{aligned}\right\}$$

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



potential well

I、III 区域中：

$$U(x)=\infty \Longrightarrow \psi(x)=0$$

II 区域中：

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

通解： $\psi(x)=A\exp(ikx)+B\exp(-ikx)$ A, B **待定**

$$\psi(x) = A\exp(ikx) + B\exp(-ikx)$$

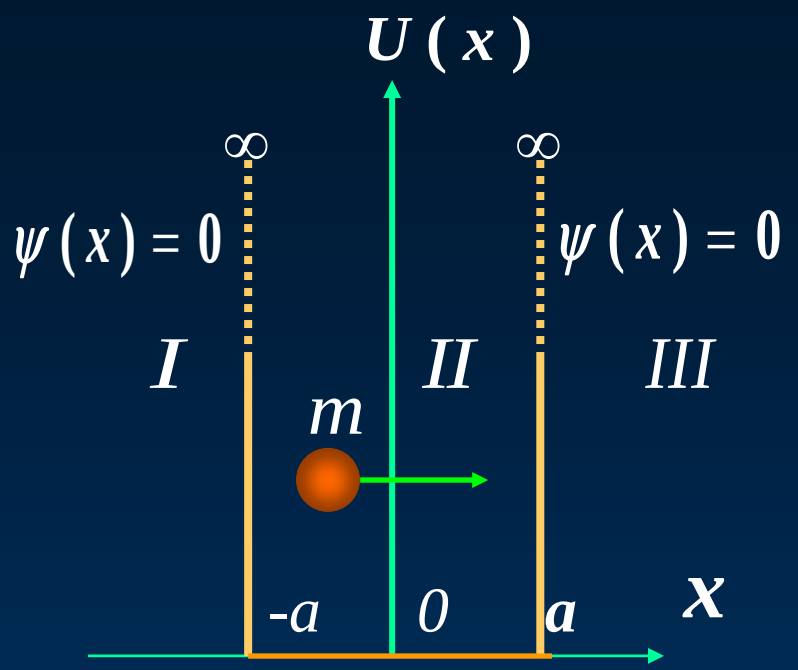
边界条件

$$x = -a \Rightarrow \psi(-a) = 0$$

$$\psi(-a) = Ae^{-ika} + Be^{ika} = 0$$

$$x = a \Rightarrow \psi(a) = 0$$

$$\psi(a) = Ae^{ika} + Be^{-ika} = 0$$



若有非零解，系数行列式等于零：

$$\begin{vmatrix} e^{-ika} & e^{ika} \\ e^{ika} & e^{-ika} \end{vmatrix} \equiv 0 \Rightarrow e^{i2ka} - e^{-i2ka} = 0 = \frac{e^{i2ka} - e^{-i2ka}}{2i} = \sin 2ka$$

$$\sin 2ka = 0 \Rightarrow 2ka = n\pi$$

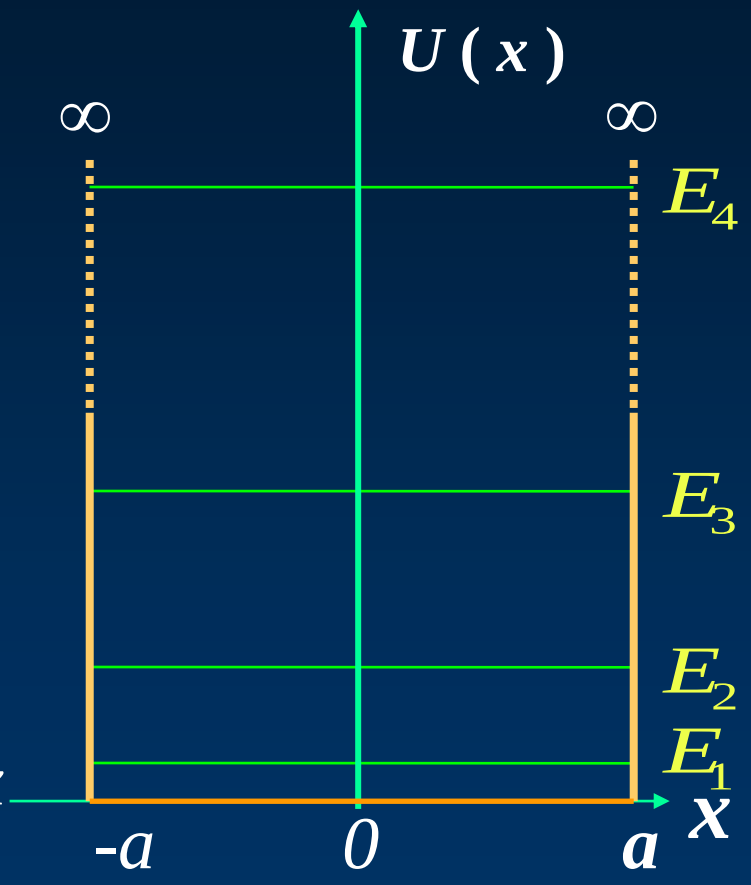
$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = k = \frac{n\pi}{2a}$$

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

结论一
能量量子化

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

在势阱中，粒子能量只能取分立值。E_n —— 本征值



$$\psi(a)=Ae^{ika}+Be^{-ika}=0$$

$$B=-Ae^{i2ka}=(-1)^{n+1}A$$

n 为奇数： $B=A$

$$\psi(x)=A(e^{ikx}+e^{-ikx})=2A\cos kx$$

$$=2A\cos(n\pi/2a)x$$

n 为偶数： $B=-A$

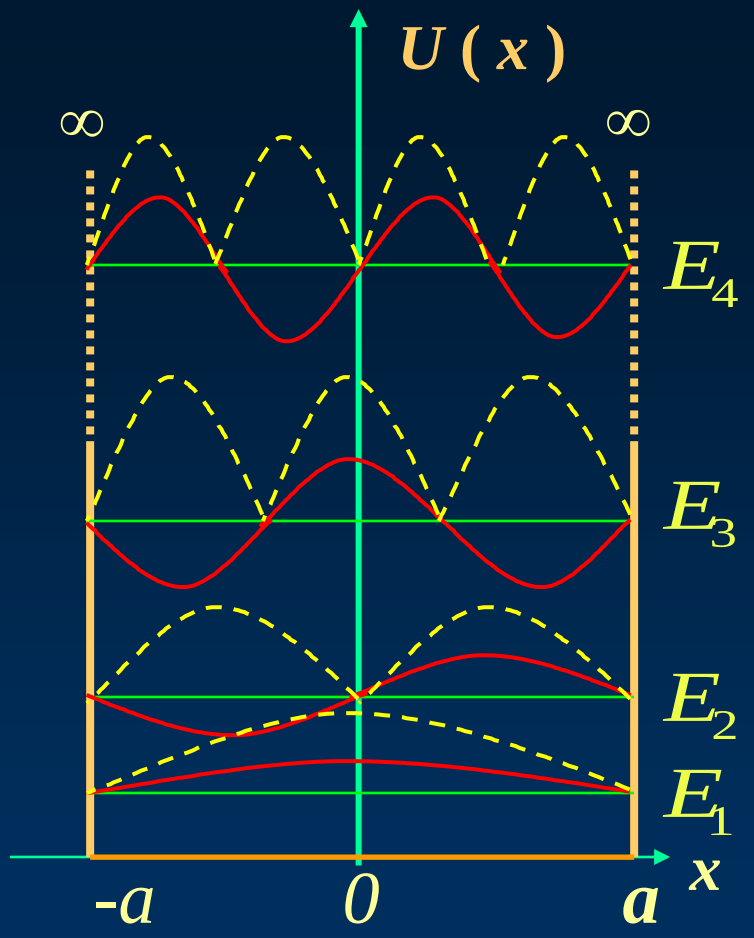
$$\psi(x)=A(e^{ikx}-e^{-ikx})=2Ai\sin\frac{n\pi}{2a}x$$

$$\int_{-a}^{a}4A^2\cos^2(\frac{n\pi}{2a}x)dx=1 \Rightarrow A=\frac{1}{2\sqrt{a}}$$

归一化条件

结论二：粒子运动的波函数

$$\begin{cases} \psi(x)=\dfrac{1}{\sqrt{a}}\cos\dfrac{n\pi}{2a}x & n=1,3,5\cdots \\ \psi(x)=\dfrac{1}{\sqrt{a}}\sin\dfrac{n\pi}{2a}x & n=2,4,6\cdots \end{cases}$$



结论三：粒子的概率密度

$$\omega=\psi(x)\psi^{*}(x)$$

讨论

1. **粒子最低能级：** $n=1$

$$E_1=\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$$ —— **零点能**

2. **驻波法求 E ：** **节点↑，波长↓，频率↑，能量↑**

$$2a=n\frac{\lambda}{2}\Leftrightarrow\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{\sqrt{2mE}}\Rightarrow E=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$$

例： 质量为m 的微观粒子处在宽度为L 的一维无限深势阱中。

求： 1 粒子在 $0 \le x \le L/4$ 区域中出现概率?

2 哪些量子态上，$L/4$ 处的概率密度最大?

解： 1. 定态波函数

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x$$

概率密度为

$$\Rightarrow \quad \omega = |\psi(x)|^2 = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{n\pi}{L} x$$

在 $0 \le x \le L/4$ 区域中出现的概率

$$P = \int_0^{L/4} \omega dx = \int_0^{L/4} \frac{2}{L} \sin^2 \frac{n\pi}{L} x dx = \frac{1}{4} - \frac{1}{2\pi n} \sin \frac{n\pi}{2}$$

2. 在 $L/4$ 处的概率密度：

$$\omega\left(\frac{L}{4}\right) = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{n\pi}{L} \cdot \frac{L}{4}$$

概率密度最大对应

$$\sin \frac{n\pi}{4} = \pm 1$$

$$\frac{n\pi}{4} = (2k+1)\frac{\pi}{2}$$

相应的量子态 $n = 2, 6, 10, \cdots$

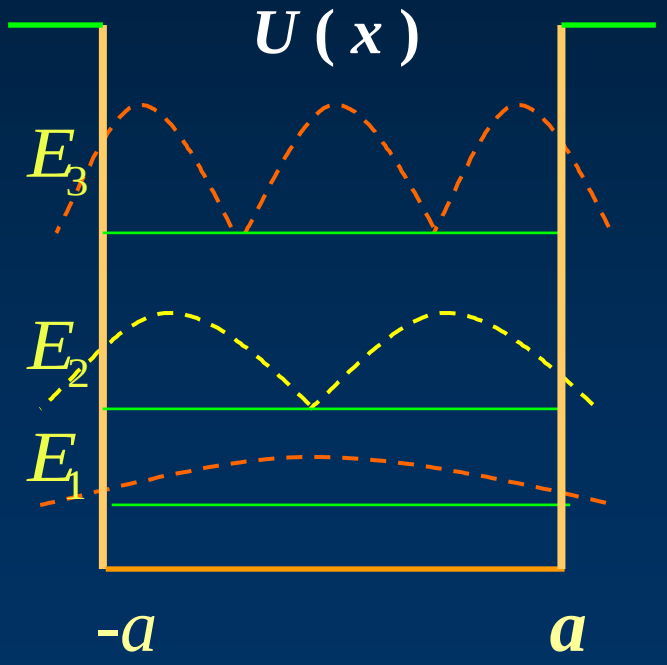
讨论： 1. 如果势阱不是无限深，粒子的能量又低于阱壁，理论证明，粒子也有到达阱外的可能，即粒子在阱外不远处出现的概率不为零（经典理论的困难）

2. 一维势阱是研究两维或三维势阱问题的基础

设势阱的长、宽、高为 $2a, 2b, 2c$

☆ **粒子能级公式：**

$$E = \frac{n_1^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2} + \frac{n_2^2 \pi^2 \hbar^2}{8mb^2} + \frac{n_3^2 \pi^2 \hbar^2}{8mc^2}$$



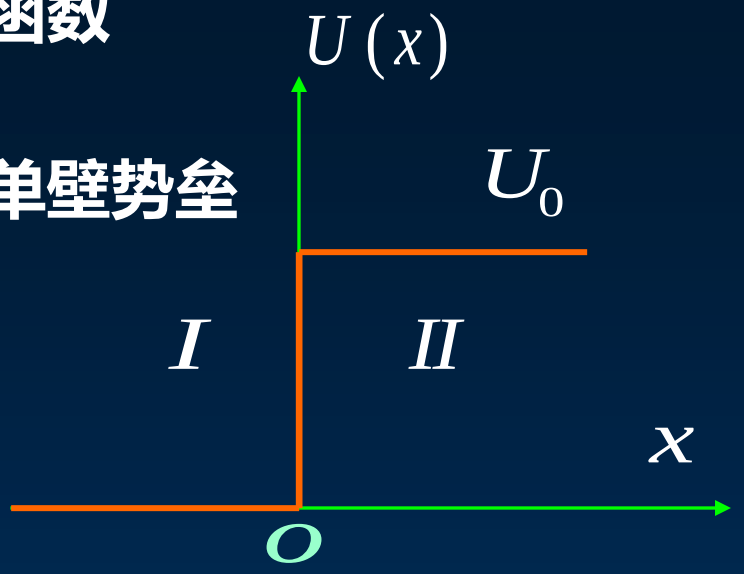
☆ **粒子在势阱中运动的波函数：**

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{abc}} \sin \frac{n_1 \pi}{2a} x \sin \frac{n_2 \pi}{2b} y \sin \frac{n_3 \pi}{2c} z$$

二、隧道效应　　电子在势场中的势能函数

$$\left.\begin{aligned} U(x)&=0 \quad x<0 \\ U(x)&=U_0 \quad x\geq 0 \end{aligned}\right\}$$

直角单壁势垒



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

在 I 区域中：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi_1(x)}{\mathrm{d}x^2}=E\psi_1 \Rightarrow \frac{\mathrm{d}^2\psi_1(x)}{\mathrm{d}x^2}+k_1^2\psi_1=0$$

在 II 区域中：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi_2(x)}{\mathrm{d}x^2}+U_0\psi_2=E\psi_2 \Rightarrow \frac{\mathrm{d}^2\psi_2(x)}{\mathrm{d}x^2}-k_2^2\psi_2=0$$

令 $k_1=\sqrt{2mE}/\hbar, k_2=\sqrt{2m(U_0-E)}/\hbar$

解方程得 $\psi_1 = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$ $\psi_2 = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x}$

当 $x \to \infty$， $e^{k_2x} \to \infty$ 不符合波函数有限条件，故 $C = 0$

由波函数单值、连续条件，有

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \qquad \left.\frac{d\psi_1}{dx}\right|_{x=0} = \left.\frac{d\psi_2}{dx}\right|_{x=0}$$

$$\Rightarrow \quad A + B = D \qquad A - B = \frac{ik_2}{k_1} D$$

$$\Rightarrow \quad B = \frac{ik_1 + k_2}{ik_1 - k_2} A \qquad D = \frac{2ik_1}{ik_1 - k_2} A$$

两区域中的波函数：—— 反映了电子的波性

$$\begin{cases} \psi_1(x) = A\left(e^{ik_1x} + \dfrac{ik_1 + k_2}{ik_1 - k_2} e^{-ik_1x}\right) & \text{——入射波 + 反射波} \\ \psi_2(x) = \dfrac{2ik_1}{ik_1 - k_2} Ae^{-k_2x} & \text{——进入势垒的透射波} \end{cases}$$

从经典理论的观点来看，电子进入 *II* 区是不可能的!

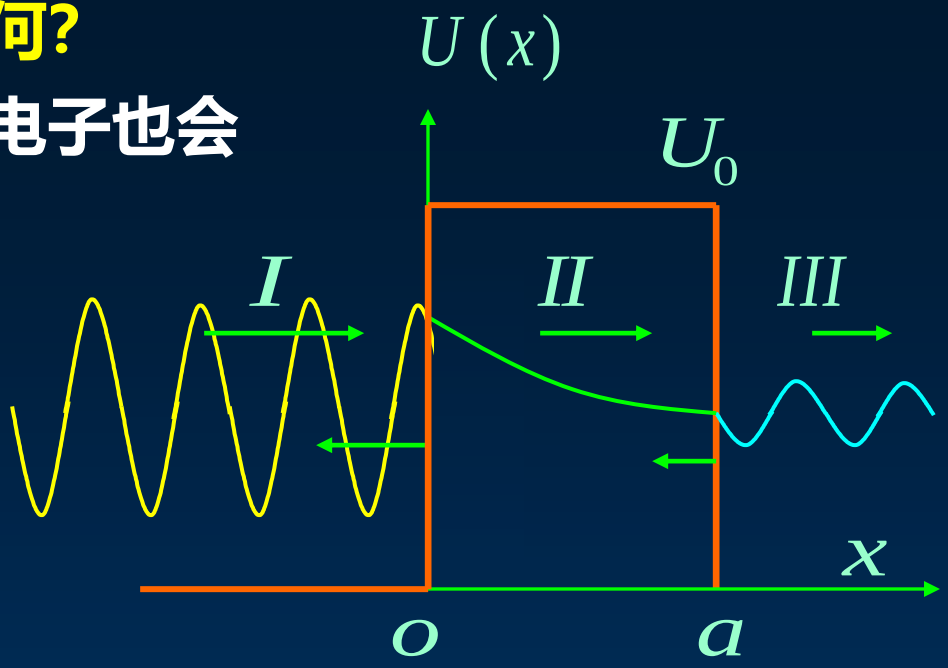
设势垒有一定宽度a，情况如何?

由量子力学，即使 $E<U_0$，电子也会穿过 II 区到达壁垒的右方。

定义：粒子对势垒的贯穿系数

$$T=\frac{|\psi_2(a)|^2}{|A|^2}$$

$$T\approx\left|\frac{2ik_1}{ik_1-k_2}\right|^2 e^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(U_0-E)}}$$



Tunnel effect

粒子能量低于势垒壁高时，粒子能越过垒壁甚至穿透一定宽度势垒而逃逸现象—— 隧道效应

经典理论是无法解释的!

若 $U_0-E=5eV$

粒子贯穿系数随势垒宽度变化的具体数据:

a	$0.1nm$	$0.5nm$	$1.0nm$
T	0.1	1.7×10^{-6}	3.0×10^{-10}

隧道效应（势垒贯穿）

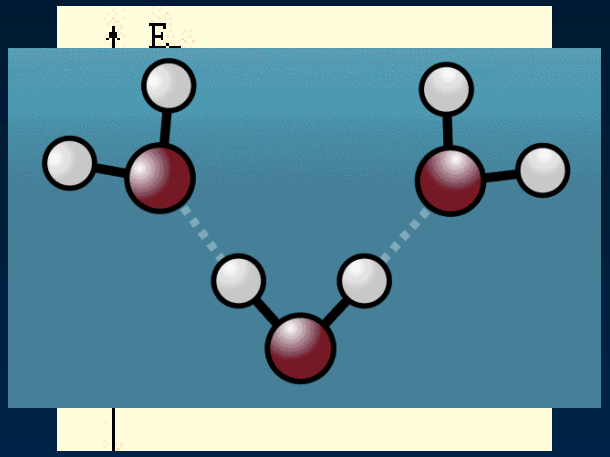


这样的场景可在量子世界中真实存在！

三、一维线性谐振子

在稳定平衡位置附近的微振动可简化为线性谐振子来处理。

例如：原子核内质子和中子的振动、原子和分子的振动、固体晶格中离子的振动等



1. 经典谐振子

$$F = -kx$$

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

m — 振子质量
ω — 固有频率
x — 位移

2. 量子模型

哈密顿量：$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = E$

定态薛定谔方程：$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi$

3. 波函数

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}H_n(\xi)$$

其中 $\xi=\sqrt{m\omega/\hbar}\,x=\alpha x$,

$H_n(\xi)$ 为厄米多项式

n	$H_n(\xi)$
0	A_0
1	$A_1\xi$
2	$A_2(1-2\xi^2)$
3	$A_3(3\xi-2\xi^3)$
4	$A_4(3-12\xi^2+4\xi^4)$

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

4. 能量量子化

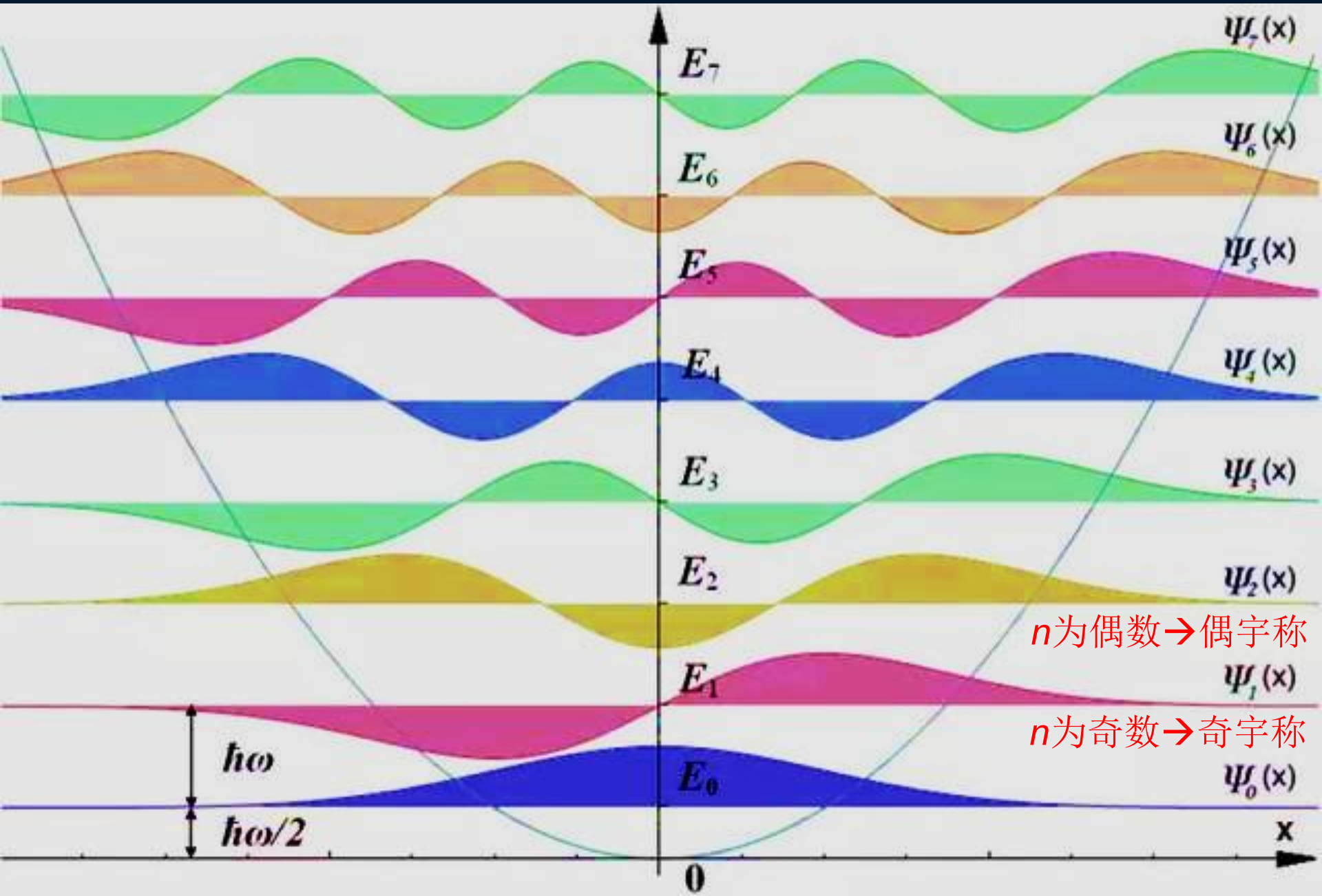
$$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega \qquad (n=0,\ 1,\ 2,\ \cdots)$$

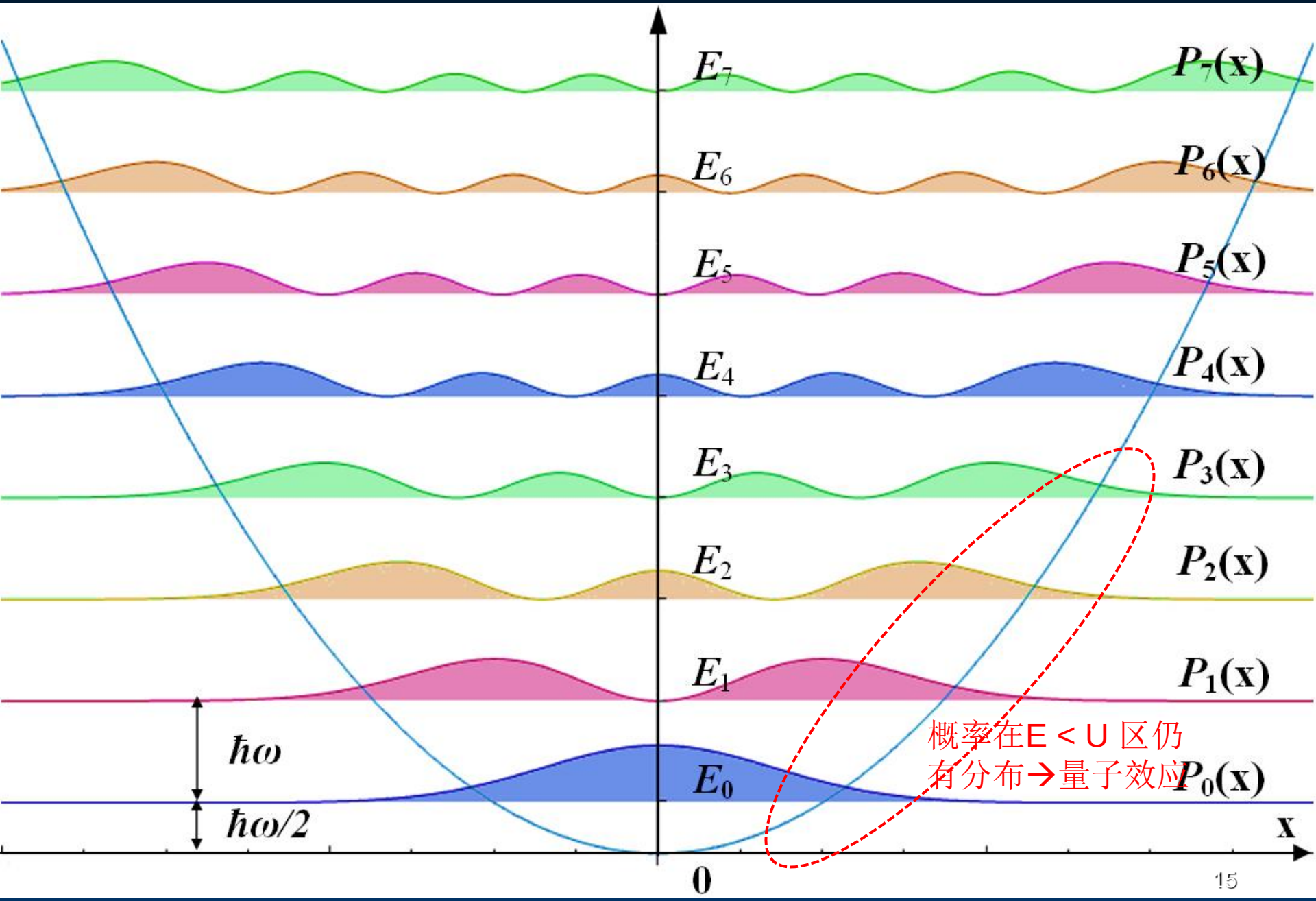
$$\Delta E=\hbar\omega=h\nu$$

零点能

说明 普朗克量子化假设 $E_n=nh\nu$ $E_0=0$

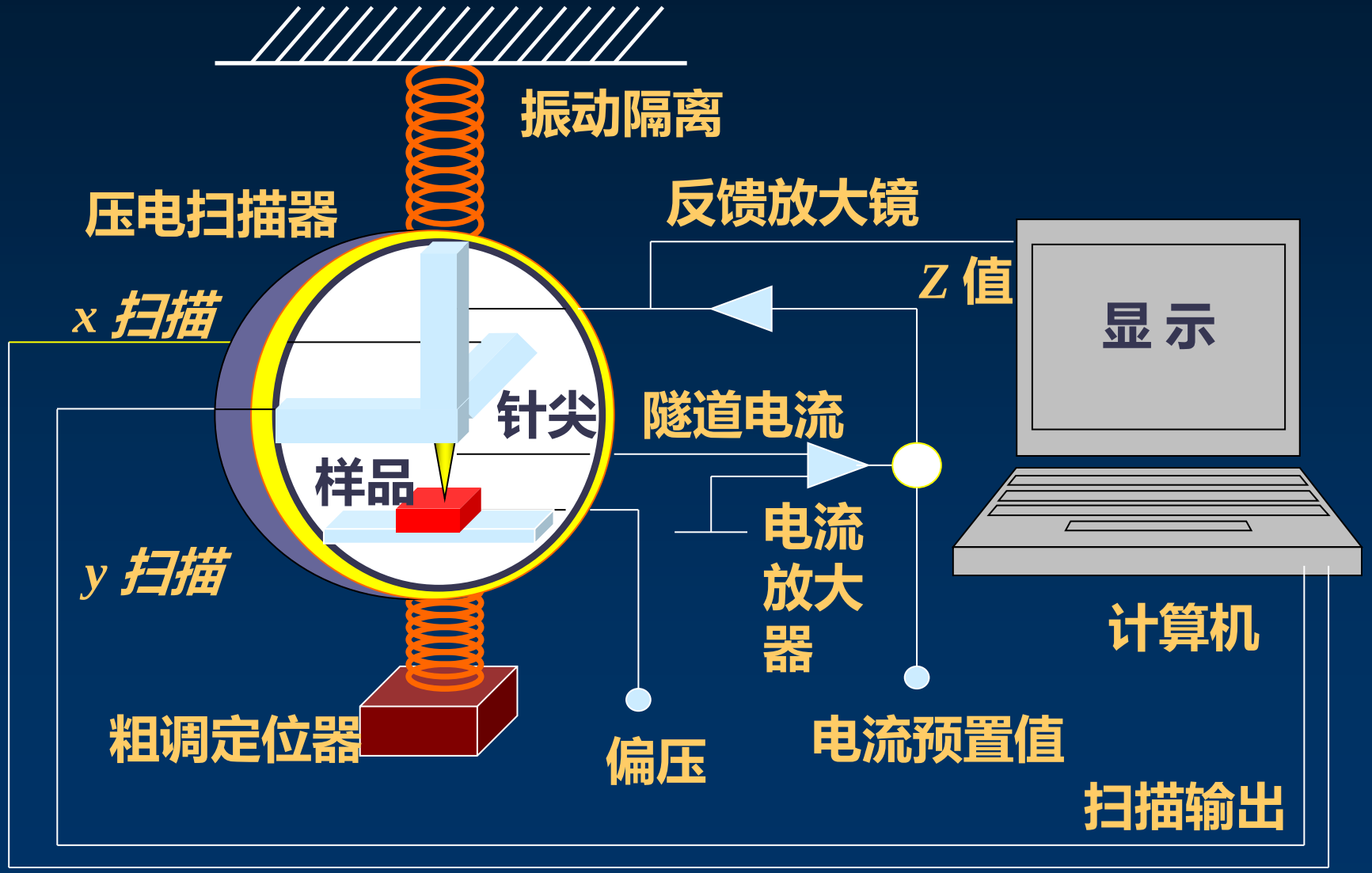
量子物理计算结果 $E_n=(n+1/2)h\nu$ $E_0=h\nu/2$


E_7
E_6
E_5
E_4
E_3
E_2
E_1
E_0
$\psi_7(x)$
$\psi_6(x)$
$\psi_5(x)$
$\psi_4(x)$
$\psi_3(x)$
$\psi_2(x)$
$\psi_1(x)$
$\psi_0(x)$
$\hbar\omega$
$\hbar\omega/2$
x
0
n为偶数→偶宇称
n为奇数→奇宇称

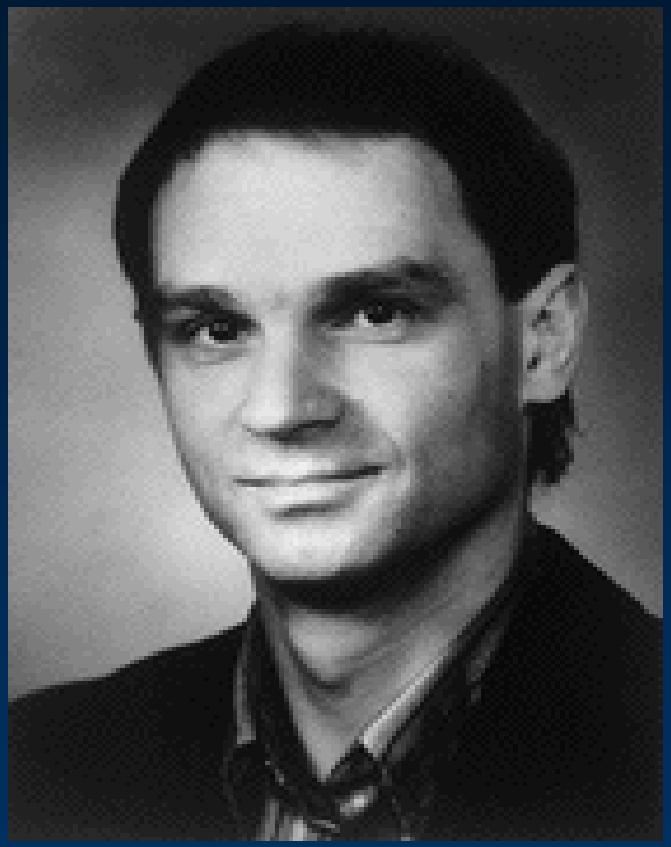

E_7
$P_7(x)$
E_6
$P_6(x)$
E_5
$P_5(x)$
E_4
$P_4(x)$
E_3
$P_3(x)$
E_2
$P_2(x)$
E_1
$P_1(x)$
E_0
$P_0(x)$
$\hbar\omega$
$\hbar\omega/2$
0
x
概率在E < U 区仍
有分布→量子效应

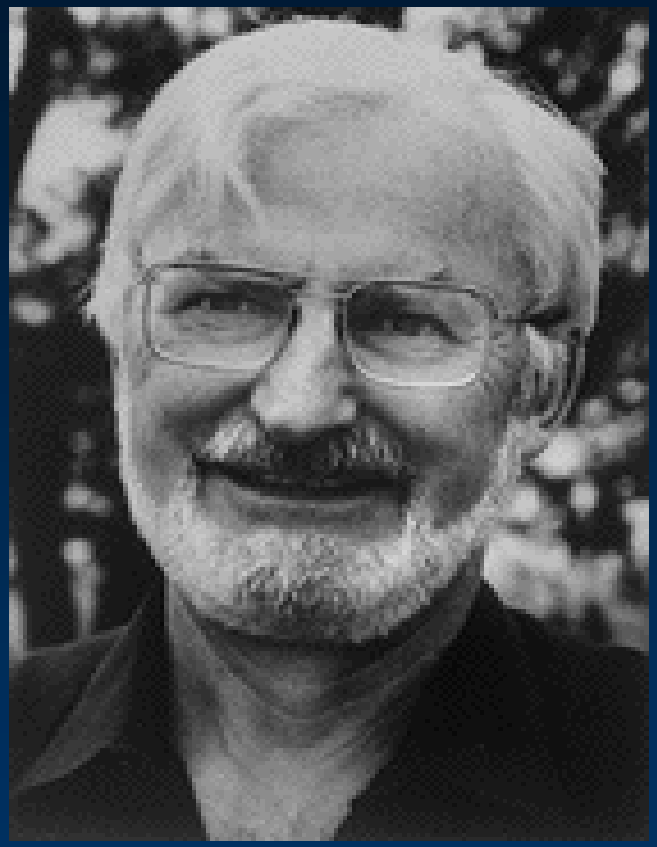
1982年，宾尼（G.Binnig）和罗雷尔（H.Rohrer）研制了

Scanning Tunneling Microscopy （STM）



The Nobel Prize in Physics 1986





STM的出现，使人类首次能够实时观察单个原子在物质表面上的排列状态以及与表面电子行为有关的性质，在表面、微电子、材料、生命科学等领域研究中具有重大意义和应用前景。

四、氢原子的量子力学结论 ☆

保守力场为原子核的库仑场，势能函数为：$U(r)=-\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

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

$$\nabla^2\psi(\vec{r})+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi(\vec{r})=0$$

氢原子具有球对称性，球坐标表示：

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=0$$

其解一般为 r,θ,φ **的函数：** $\psi=\psi(r,\theta,\varphi)$

1. 能量量子化　主量子数

使波函数满足单值、有限、连续等条件，电子能量只能是

$$E_n = -\frac{me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2}\cdot\frac{1}{n^2} \qquad n = 1,2,3,\cdots$$

n — 主量子数

注意： (1) 氢原子能量是一系列离散值 —— 量子化

能级间隔随主量子的增大而减小，$n\uparrow \Rightarrow \Delta E\downarrow$

(2) 最低能级对应 $n=1$

基态能量 $E_1 = -13.6eV$ ⇨ $E_n = -\frac{13.6}{n^2}eV$

2. 角动量量子化　角量子数

电子在绕核运动 ⇨ 用电子云的转动描述 ⇨ 转动角动量是量子化的

角动量 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

l — 副量子数（角量子数）

$L=\sqrt{l(l+1)}\hbar \qquad l=0,1,2,\cdots,(n-1)$ 共有n个可能取值

◎用 $s, p, d, f, \cdots$ 代表 $l=0,1,2,3,\cdots$ 等各量子态

注意： 旧量子论与量子力学关于电子角动量量子化的描述区别

若 $l=0$ 有 $L=0$ ⇒ 角动量为零，电子云不转动 ⇒ 电子云的分布具有球对称性

3. 空间量子化 磁量子数

波函数
- ★电子云转动具有角动量量子化；
- ☆角动量空间取向是量子化的。

电子云相当于一圆电流 ⇒ 圆电流具有一定磁矩 ⇒ 电子云磁矩方向总与其角动量方向相反

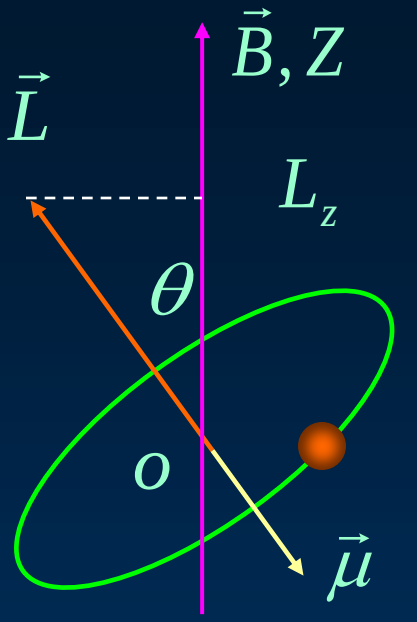
磁矩在外磁场作用下具有一定取向 ⇒ 电子云转动角动量方向有确定的取向

经典理论：空间取向连续

θ 可取 $0 \to \pi$ 的任意值

量子力学：空间取向不连续 L_z **取值离散**

$$L_z = m\hbar \qquad m = l, l-1, l-2, \cdots, -(l-1), -l$$



角动量空间取向量子化，*m* —— 磁量子数

对应一个角量子数*l*，角动量有 *2l+1* 个取向

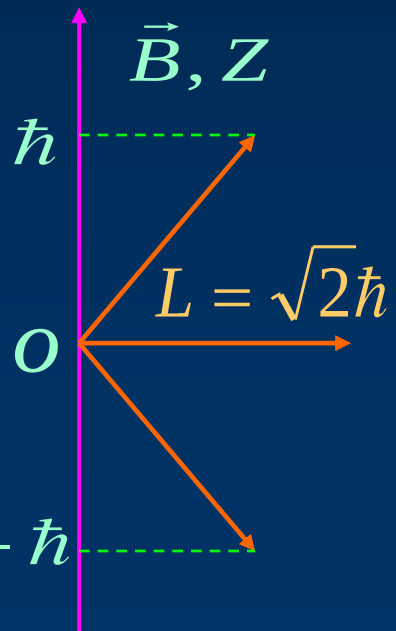
例1:

$l = 1$

$m = 0, \pm 1$

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

$= \sqrt{2}\hbar$



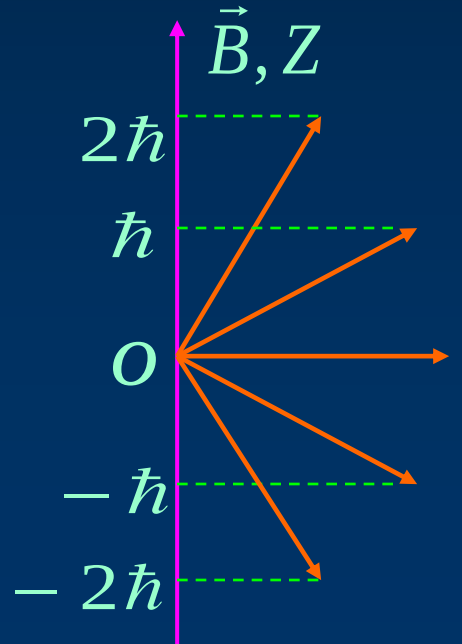
例2:

$l = 2$

$m = 0, \pm 1, \pm 2$

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

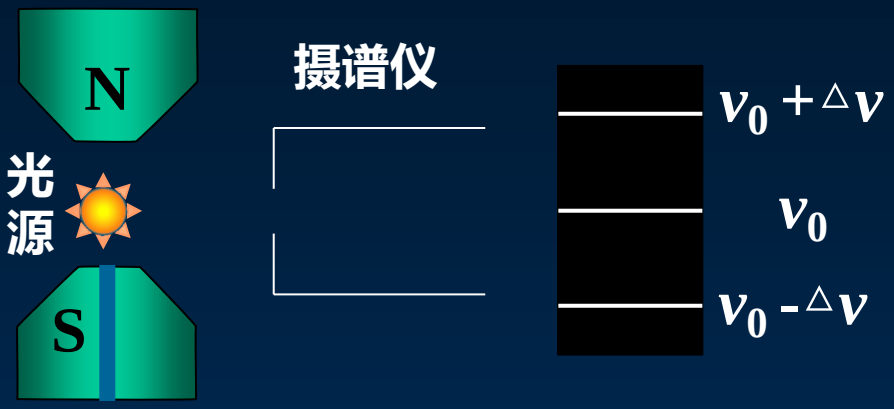
$= \sqrt{6}\hbar$



4. Zeeman 效应 —— 证明电子轨道角动量存在空间量子化

(1) 实验现象

光源处于磁场中时，一条谱线会分裂成若干条谱线

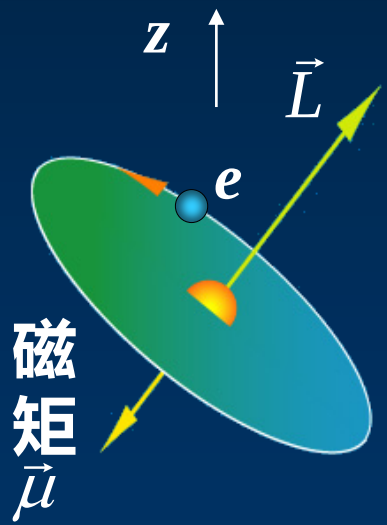


(2) 解释

磁场作用下的原子附加能量

磁矩和角动量的关系

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L}$$



z 轴（外磁场方向）投影

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e}L_z = -\frac{e}{2m_e}(m_l\hbar) = -m_l\mu_B$$

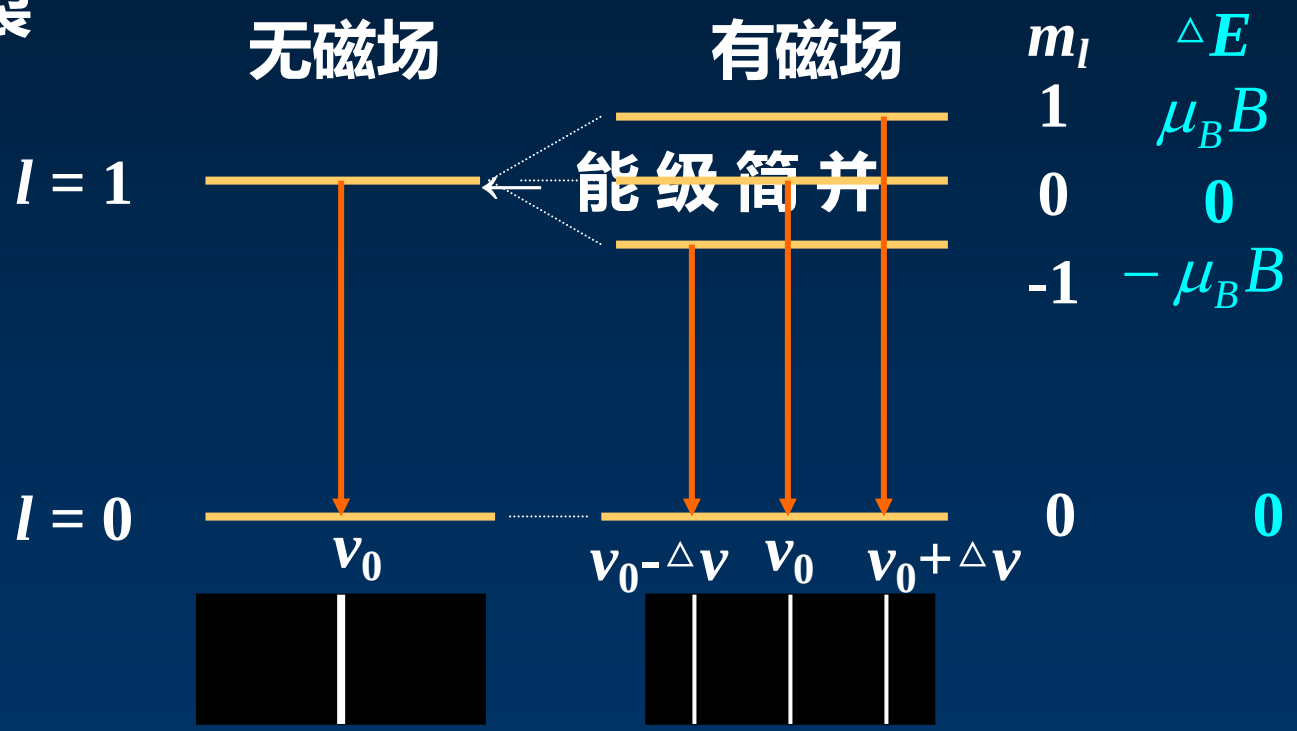
μ_B — 玻尔磁子

由于磁场作用，原子附加能量为

$$\Delta E = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = -\mu_z B = m_l \mu_B B$$

其中 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$

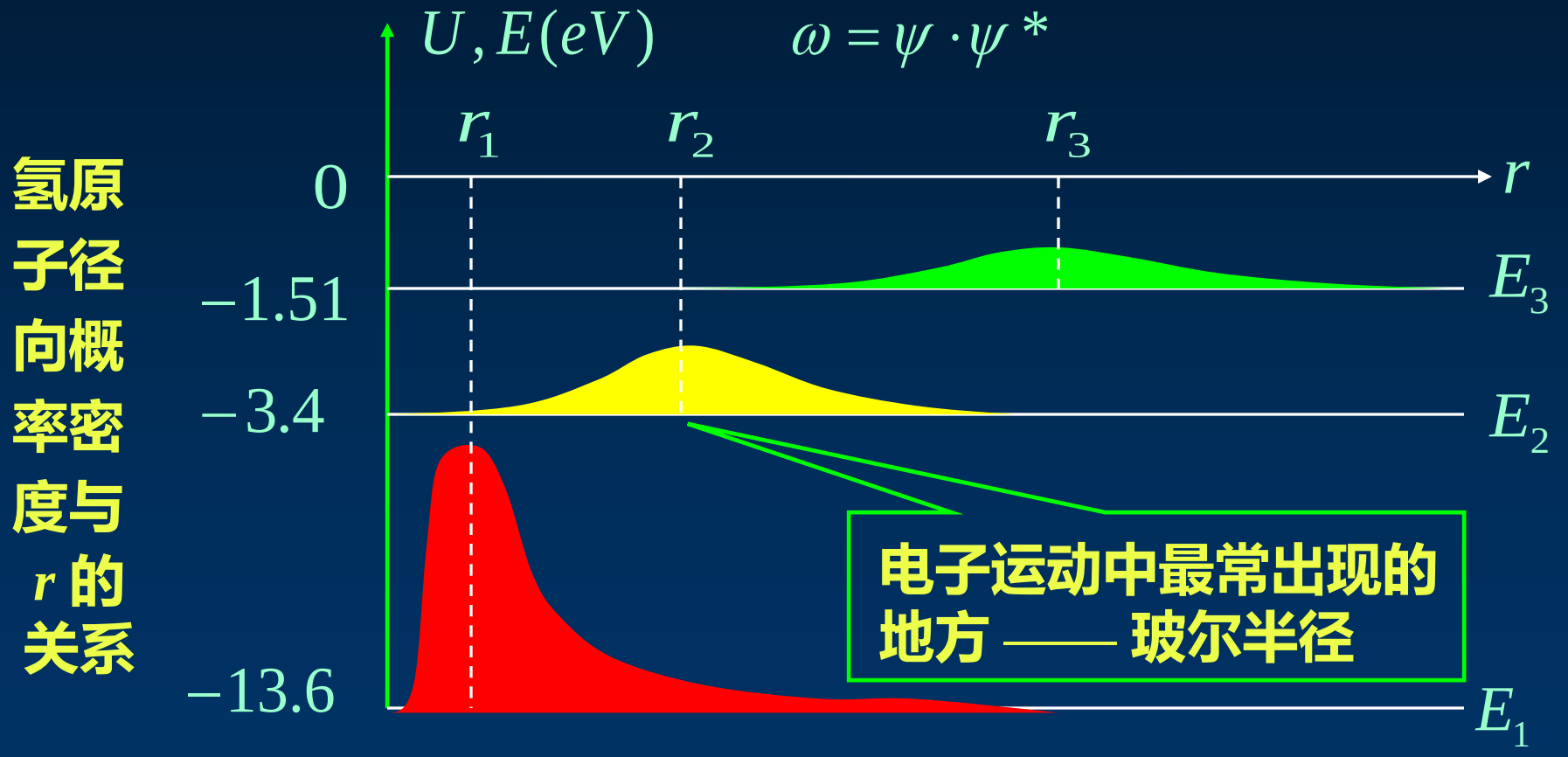
- 能级分裂



外磁场中，氢原子与外磁场有三种不同的磁相互作用能，使氢原子的第一激发态能级分裂为三个子能级，故有三条谱线。

5. 电子云 (Electron cloud)

电子在核周围无固定点，只能用各处出现的概率说明电子运动状态，故用电子云的密度形象地显示概率密度。



由波函数可求出氢原子的径向概率密度的表达式，其分布极大值出现在 $r_1 = 0.529\,A^0, r_2 = 4r_1, r_3 = 9r_1 \cdots$