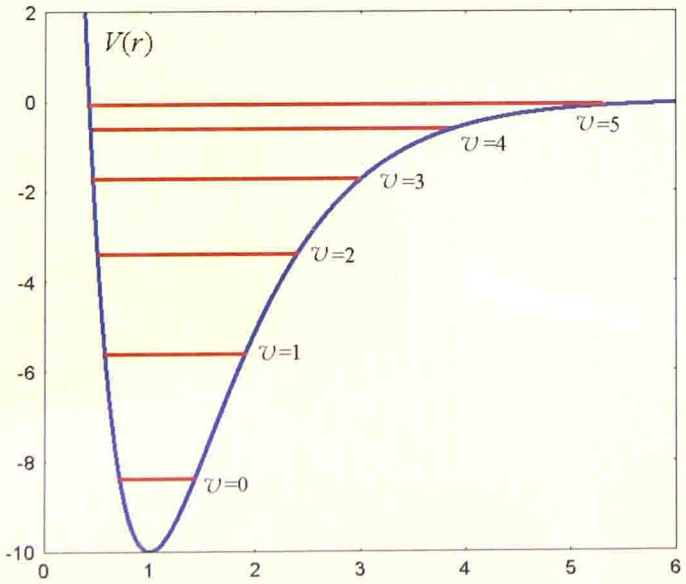
量子力学 I

Quantum Mechanics I

〔德〕顾 樵 (Qiao GU) 著

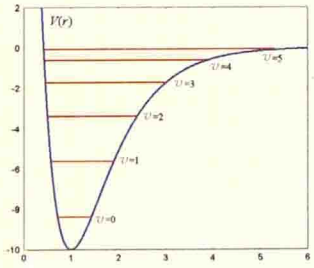


科学出版社

(O—5542.01)

量子力学 I

Quantum Mechanics I



www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-040971-3

9 787030 409713 >

科学数理分社
责任编辑：刘凤娟
联系电话：（010）64033515
E-mail：liufengjuan@mail.sciencep.com
网址：http://www.math-phy.cn

销售分类建议：物理

定 价：88.00 元

量子力学 I

Quantum Mechanics I

〔德〕顾樵（Qiao GU） 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是一部内容丰富、贯通中西的综合性量子力学专著，根据作者20多年来在德国和中国开设量子力学讲座和相关研究成果提炼而成。全书共17章，划分为六个层次：背景知识，基本理论，基本理论问题的新解法，重要专题讨论，扩展到其他学科，联系到最新进展和前沿课题。全书注重自身理论体系的科学性、严谨性、完整性与实用性。将中国传统教材与国外先进教学内容相结合；将量子力学的纵向演化与知识现状相结合；将基本理论问题与相应的新解法相结合；将概念性表述与专题讨论相结合；将应用实践与其他学科相结合；将基础性知识与最新进展和前沿课题相结合。既为教学所用，又适应科研需要。附有大量不同类型的综合性例题，便于不同层次读者从中学习和掌握分析问题、解决问题的思路与方法。量子力学Ⅰ为前8章，量子力学Ⅱ为第9～第17章。

本书适合用作物理学和相关理工科专业的本科生和研究生的教材，可供高等院校教师和科研院所技术人员在理论研究与工程技术中使用，也可供具有一定物理学及数学基础的自学者自修，还可供在国外学习的本科生、研究生及访问学者参考。

图书在版编目(CIP)数据

量子力学Ⅰ＝Quantum Mechanics Ⅰ(德)顾樵著. —北京：科学出版社，2014.6

ISBN 978-7-03-040971-3

Ⅰ.①量… Ⅱ.①顾… Ⅲ.①量子力学 Ⅳ.①O413.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第121860号

责任编辑：刘凤娟 / 责任校对：胡小洁

责任印制：钱玉芬 / 封面设计：耕 者

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

http://www.sciencep.com

北京佳信达欣艺术印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年6月第 一 版 开本：720×1000 1/16

2014年6月第一次印刷 印张：20 3/4 插页：1

字数：401 000

定价：88.00元

(如有印装质量问题，我社负责调换)



物理学教授　顾樵博士

前　言

量子力学是描述微观粒子(分子、原子、原子核、基本粒子等)运动规律的理论，它是在量子假设和实验事实的基础上建立起来的。与牛顿力学、麦克斯韦电动力学、爱因斯坦相对论力学的建立方式迥然不同，由于量子理论的复杂性，它不是由一个人而是由多个国家的一群人建立、发展和完善起来的。量子力学的创立，作为多方智慧的融合与结晶，是人类科学发展史上最有魅力、最激动人心的篇章之一。它是一部最有标新立异、最具奇思妙想、最富诗情画意的科学思想史；也是一门严格、自洽、完整、实用的物理学理论。那么，人类的创造力如何超越自身的想象力，从而铸就这一空前辉煌的科学丰碑？

量子论的哲学思想有悖传统的思维方式，它的基本观点至今没有渗透到大众的意识中去，这给它蒙上了一道神秘的面纱，使许多人望而却步。我作为一介学习、研究、应用量子理论长达30年之久的“老兵”，面对量子力学的“神奇莫测”曾无数次陷于“迷惑”之中(玻尔语：“If you are not confused by quantum physics then you haven't really understand it.”)；当然也常常因为领悟到它的奥妙与精彩而兴奋不已。我愿意带着自己的感受，与广大读者一起，一步步地踏入量子力学这座神秘而流光溢彩的科学殿堂，去领略和欣赏由众多大师精心雕琢而成的那一件件具有艺术美感的科学瑰宝。

量子力学的起源可以追溯到1900年。这一年德国物理学家马克思·普朗克提出了“量子”概念并建立了著名的黑体辐射公式，这标志着一个新的物理学时代的开始。一个多世纪以来，量子理论已经开辟了极为广阔的科学天地，固体物理学、量子统计力学、量子场论、量子电动力学、量子色动力学、量子电子学、量子光学、量子信息学、量子化学、量子生物学等应运而生。再看看周围的世界，伴随我们这一代人的成长，高科技产业层出不穷：电子显微镜、半导体、激光器、电视、电子计算机、电子通信、光纤通信、超导材料和各种新型材料、核磁共振成像等。它们的出现和应用已经极大地推进了人类的物质文明和精神文明。而所有这一切，无一不同量子力学相联系！

20多年前我来到德国，一直从事生物光子学(属于量子生物学)的研究、应用与开发。由于自身理论物理的学术背景以及研究所的工作需要，也经常开设一些学术讲座，主讲数学物理方法和量子力学。对于所使用的外文教材，作为一个注重严密逻辑推理的中国教授，我感到系统性与缜密性不足。因此，我总是按照自己认定的内容与方式授课，与学生手中的教材大相径庭。

近年来，我常回中国讲学。除了介绍国外科学前沿与高新技术，也讲授数学物理方法和量子力学等基础课程。所用的通常是中文教材，面对母语颇感亲切。但对于一个熟谙西方治学方法的学者，又觉得欠缺灵活性与实用性。所以我的授课依然与学生的课本不相配合。而且不提供课件。学生给我发邮件诉求："说句真心话，听顾老师的课是一种享受，您讲课太棒了！不知您能否把课件上传，这样我们复习就可以节约一些时间。"问题还是没有称心如意的教材。许多学生以及听课教师问我为什么不出版自己的教材。我的想法是，有写教材的时间，不如去钻研重要的生物光子学课题。

但是，这样的想法随着听课人数的不断增加发生了改变，授课与课本不相配合产生的负面作用越来越明显，学生普遍感到压力很大。于是，我渐渐萌生了写书的念头。就在这时，我发现不少学生已经设法将我的课件复制下来并传到网上。这说明学生们对课件的喜爱，但孰不知其中很多原创内容尚未公开发表。这个情况使写书的念头突然间上升为一种冲动。其实，平心而论，作为一名定居海外多年的学者，在讲学和研究之余，能为祖国留下几本教科书，以飨众多中国读者，也是一件很有意义的事情。

成书后的《量子力学 I》和《量子力学人 II》是一套综合性专著。按内容分成17章，但就知识结构而言可以划分为以下六个层次：

(1) 背景知识。在综述经典物理学(特别注重对量子力学直接有用的知识)的基础上，讲述量子力学的背景知识(附以真实有趣的历史故事)，涉及量子概念与黑体辐射、光电效应与康普顿散射、原子结构与玻尔理论、物质波(波粒二象性)与波动力学。

(2) 基本理论。包括波函数与薛定谔方程，一维束缚态的性质，一维无限深势阱，势垒贯穿，线性谐振子，力学量的算符表示，类氢离子(氢原子)，厄米算符(对易关系和测不准原理)，表象变换与矩阵力学表述，微扰论，光的吸收与发射，散射问题，全同粒子与自旋，二次量子化等。

(3) 基本理论问题的新解法。例如，利用德布罗意关系和亥姆霍兹方程推导定态薛定谔方程，用哈密顿算符的本征方程导出薛定谔方程的形式解，用驻波条件计算一维无限深势阱的本征能量，用傅里叶变换法求解 δ 势阱中的束缚态(包括双 δ 势阱和三重 δ 势阱)，用薛定谔方程的数值解论证谐振子的量子化条件，谐振子问题的算符代数法及本征函数的合流超几何函数表示，类氢离子径向本征函数的合流超几何函数表示，用傅里叶变换法推导测不准关系，用格林函数法求解薛定谔方程进而讨论散射问题的玻恩近似，用算符代数法讨论角动量问题(导出角量子数取整数和半整数两种情况)。

(4) 重要专题讨论。例如，自由粒子波包(包括自由粒子波包的箱归一化处理)，原子核的 α 衰变，量子共振腔，电子流的加速，双势阱模型(中央势垒取低能和高能两种情况)，普薛耳-特勒势(复指标连带勒让德函数、束缚态和无反射势)，双

曲正切势(超几何函数和反射系数),惰性气体分子的伦纳德-琼斯势,双原子分子的莫尔斯势与振动能级,普薛耳-特勒势阱(束缚态和极限行为),谐振子高斯波包的周期性振荡,无限深球形势阱(黎卡提-贝塞尔函数),碱金属原子的能级和波函数,密度算符与力学量的平均值,动量波函数(自由粒子的动量波函数、一维无限深势阱的动量波函数、基态氢原子的动量波函数等),利用能量-时间测不准关系讨论激光的相干性,卢瑟福散射的经典与量子理论,无损耗传输线与单模辐射场的量子化,氢原子能级的精细结构(狄拉克方程和相对论量子力学微扰论)。

(5) 扩展到其他学科。例如,分子物理学(克拉策分子势及分子的振动-转动能级),激光物理(光放大机制和激光的量子特性),固体物理(电子气模型和能带论),量子统计力学(玻尔兹曼统计、费米-狄拉克统计、玻色-爱因斯坦统计、化学势与费米能级、光子统计与热辐射、声子与德拜模型、库珀对与超导现象等),半导体物理(载流子、导带、价带、有效质量、迁移率等),量子光学(光子数态、混沌态、相干态、压缩态、非经典光等)和量子信息学。

(6) 联系到最新进展和前沿课题。例如,超大分子的波动性,有机物的着色机制(共轭链系统中的 π 电子),扫描隧道显微镜和原子力显微镜,双势阱中的周期性势垒贯穿(振荡频率为 10^{14} Hz 的光学钟),中微子振荡(一般双态问题),哈密顿替代法(微扰论),合作自发发射(超荧光和超辐射),光子晶体(光在周期性介质中的传播、色散曲线、光子晶体光纤),石墨烯(具有完美晶格结构的二维材料、能带结构、零带隙半导体、奇异的量子效应),薛定谔猫态(相干态之间的量子干涉),量子纠缠态(一个体系的微观状态与宏观状态的耦合),量子退相干,杰恩斯-卡明斯模型(单模辐射场与单个二能级原子的相互作用)和穿衣态,腔 QED 和量子计算机,反物质及应用(肿瘤的诊断和治疗、反物质燃料、反物质武器等)。

学习量子力学有一个潜在性问题,即所谓培养“量子空间想象力”。中学学习立体几何的时候,老师经常说培养“空间想象力”。它指的是由一个几何体的数学描述想象它的三维构象。什么是“量子空间想象力”? 量子世界是看不见的,在没有量子力学知识的情况下去想象量子世界,一定会下意识地沿袭经典物理学的思路。这样你无法想象下列现象:

- 量子体系的能量不是连续而是分立变化的,基态的能量是非零的,在基态之下没有状态存在;
- 微观粒子在运动中可以贯穿高能量的势垒,出现透射现象;
- 谐振子可以出现在振幅以外的区域;
- 氢原子中的电子可能出现在空间的任何位置(不限于玻尔轨道);
- 电子不但有轨道角动量,还有自旋角动量,而自旋角动量在空间任何方向上的投影只能取两个值,即 $\pm\frac{1}{2}\hbar$;

……

这些经典物理学中不可思议的“奇怪”现象正是量子理论的自然结果。这些知识和理念需要在求解各种量子体系中不断积累，与此同时，一种“量子空间想象力”就在逐渐培养之中。当你认真求解和深入讨论四、五个典型的量子体系之后，你的量子空间想象力就在潜移默化中产生了。你就会努力想象一个微观体系在那个看不见的量子空间所展示的种种特性。

可见，求解量子体系（特别是求解薛定谔方程）是至关重要的。毫无疑问，这中间要用到大量的数学知识。求解物理问题就像工匠干活一样，得心应手的工具可以使操作变得很简单。求解一个量子体系如果没有专用的数学工具而仅凭数学分析之类，就像用螺丝刀装卸汽车轮胎一样。所以学习量子力学之前（或与此同时）必须学习和掌握相关的数学知识。顺便说，本人编著的《数学物理方法》（科学出版社，2012 年 1 月出版，2014 年 2 月第三次印刷）正是这套《量子力学Ⅰ》和《量子力学Ⅱ》的数学基础。这两本书可谓姊妹篇，内容上密切相关，写作风格也保持一致。当然还有许多优秀的专著可供参考，如柯朗和希尔伯特的专著《数学物理方法》（中译本，科学出版社，2011 年出版）。

与通常的量子力学教科书不同，本书作为一部综合性专著所涉及的内容相当广泛，本科教学中可根据课时和需要加以取舍。书中所述知识绝非一个学期就可以完全掌握，需要长期反复思考与练习，所以本书对硕士生和博士生同样有用。另外，本人根据自己的经历深深感到，即使是从事相关教学、科研或工程技术多年的专业人员，也常常需要查阅量子力学的基础性知识。所以既为教学所用，又适应科研需要，是本书的宗旨。书中列出大量例题，读者可从中感受和领会解决实际问题的思路与方法。却没有像普通教科书那样附上练习题。实际上授课老师寻找一些练习题布置给学生（或者学生自找练习题）并非一件难事。

本专著物理论述及数学推导简明、直观、详尽、易懂，可以作为各类人员的自学教材及参考书。

在多年的学术讲座和授课中，国内外不少学生、听课教师和其他听课人员提出许多有意义的问题，使本书内容日臻丰富，在此向他们致谢。另外，作者感谢与 Fritz A. Popp 教授的有益讨论，与他在德国国际生物物理研究所多年的学术合作使我受益匪浅。本人自 1977 年读大学以来，在 30 多年的科学生涯中一直受到妻子张爱华的全力支持和悉心关照，谨此表示由衷的感谢。

顾樵
Prof. Dr. Qiao GU (Chief Scientist)
gu-qiao@gmx.de
International Institute of Quantum Biology
Haßloch, Germany
20 March 2014

目　　录

前言
第 1 章　量子力学基础 …… 1
1.1　经典物理学综述 …… 1
1.1.1　牛顿力学 …… 1
1.1.2　热力学与统计物理 …… 3
1.1.3　光学 …… 8
1.1.4　电磁学与电动力学 …… 10
1.2　作用量子与黑体辐射 …… 15
1.2.1　作用量子与黑体辐射 …… 15
1.2.2　黑体辐射的实验规律 …… 17
1.2.3　黑体辐射的理论研究 …… 18
1.2.4　普朗克黑体辐射公式 …… 20
1.3　光电效应与康普顿散射 …… 28
1.3.1　光电效应 …… 28
1.3.2　康普顿散射 …… 30
1.4　原子结构与玻尔理论 …… 35
1.4.1　电子的发现 …… 35
1.4.2　原子的结构 …… 37
1.4.3　原子的玻尔理论 …… 41
1.5　物质波与波动力学 …… 46
1.5.1　德布罗意物质波理论 …… 46
1.5.2　电子波动性的实验观测 …… 49
1.5.3　超大分子的波动性 …… 50
1.5.4　波粒二象性 …… 53
1.5.5　波动力学的建立 …… 54
第 2 章　波函数与薛定谔方程 …… 56
2.1　波函数 …… 56
2.1.1　从“轨道”到“概率” …… 56
2.1.2　波函数的性质 …… 58
2.1.3　力学量的平均值和期待值 …… 62
2.2　薛定谔方程 …… 65

2.2.1 自由粒子波函数 …… 65
2.2.2 薛定谔方程的建立 …… 67
2.2.3 定态薛定谔方程 …… 70
2.2.4 本征解的性质 …… 71
2.2.5 一个简单的推导方法 …… 74
2.3 薛定谔方程的一般解 …… 74
2.3.1 束缚态:本征态的叠加 …… 74
2.3.2 散射态:自由粒子波包 …… 79
2.4 一维束缚态的性质 …… 93
2.4.1 一维束缚态问题 …… 93
2.4.2 能级的非简并性 …… 94
2.4.3 本征函数为实函数 …… 95
2.4.4 本征函数的正交性 …… 95
2.4.5 本征函数的完备性和封闭性 …… 96
2.4.6 一般解与能量期待值 …… 97
第 3 章 一维势场模型 …… 99
3.1 无限深势阱模型 …… 99
3.1.1 模型的求解 …… 99
3.1.2 本征函数和本征能量 …… 101
3.1.3 典型例题 …… 106
3.1.4 含时问题的一般解 …… 108
3.2 半无限深势阱模型 …… 114
3.2.1 模型的求解 …… 114
3.2.2 束缚态能量 …… 115
3.2.3 束缚态波函数 …… 119
3.3 有限深势阱模型 …… 120
3.3.1 模型的求解 …… 120
3.3.2 非对称势阱 …… 123
3.4 散射态问题 …… 125
3.4.1 阶跃势场 …… 125
3.4.2 方形势垒 …… 129
3.5 势垒贯穿 …… 133
3.5.1 势垒贯穿 …… 133
3.5.2 原子核的 α 衰变 …… 135
3.6 δ 势场中的束缚态与散射态 …… 137

3.6.1 狄拉克δ函数 …… 137
3.6.2 δ势阱中的束缚态 …… 138
3.6.3 δ势垒散射 …… 144
3.6.4 无限深势阱中的δ势垒 …… 146
第4章 一维势场模型的应用 …… 151
4.1 量子共振腔 …… 151
4.1.1 腔模与激发模 …… 151
4.1.2 腔模的放大与抑制 …… 154
4.1.3 量子共振腔 …… 155
4.2 电子流的加速 …… 158
4.2.1 行波解:1/3阶汉克尔函数 …… 158
4.2.2 电子流的加速 …… 159
4.3 双势阱模型:低势垒情况 …… 160
4.3.1 偶宇称态和奇宇称态 …… 160
4.3.2 分立谱和本征函数 …… 163
4.3.3 体系的极限行为:连续谱 …… 166
4.4 双势阱模型:高势垒情况 …… 168
4.4.1 分立谱和本征函数 …… 168
4.4.2 量子振荡现象 …… 171
4.4.3 势垒强度对体系能量的影响 …… 172
4.4.4 量子振荡频率 …… 174
4.4.5 体系的极限行为:独立双势阱 …… 174
4.5 普薛耳-特勒势 …… 175
4.5.1 复指标连带勒让德函数 …… 175
4.5.2 束缚态 …… 176
4.5.3 散射态:无反射势 …… 179
4.6 双曲正切势场 …… 181
4.6.1 超几何函数 …… 181
4.6.2 反射系数 …… 183
4.7 有机物着色问题 …… 186
4.7.1 π电子的特性 …… 186
4.7.2 共轭系统的吸收谱 …… 187
4.7.3 有机物着色的机制 …… 189
4.8 隧穿效应的应用 …… 190
4.8.1 冷电子发射 …… 190

4.8.2 热核聚变 …… 191
4.8.3 隧道二极管 …… 192
4.8.4 扫描隧道显微镜 …… 193
4.8.5 原子钟 …… 193
4.8.6 化学与生物方面的应用 …… 194
第 5 章 量子谐振子 …… 196
5.1 谐振子模型 …… 196
5.1.1 谐振子:从经典到量子 …… 196
5.1.2 模型的求解:厄米多项式 …… 198
5.2 量子谐振子的性质 …… 205
5.2.1 量子化条件:薛定谔方程的数值解 …… 205
5.2.2 本征函数 …… 208
5.2.3 概率密度 …… 212
5.2.4 含时问题的一般解 …… 218
5.3 合流超几何函数 …… 221
5.4 谐振子:算符代数法 …… 222
5.4.1 降阶算符和升阶算符 …… 223
5.4.2 基态和任意本征态 …… 225
5.4.3 归一化常数 …… 226
5.4.4 本征函数的表达式 …… 227
5.4.5 本征函数的正交性 …… 229
第 6 章 谐振子模型的应用 …… 232
6.1 伦纳德-琼斯势:惰性气体分子 …… 232
6.2 莫尔斯势:双原子分子 …… 234
6.2.1 谐振子近似 …… 234
6.2.2 精确解 …… 236
6.2.3 双原子分子的振动能级 …… 239
6.3 普薛耳-特勒势阱 …… 241
6.3.1 谐振子近似 …… 241
6.3.2 精确解 …… 243
6.3.3 体系的极限行为 …… 245
6.4 谐振子波包的振荡:光学钟 …… 247
6.5 原子力显微镜 …… 250
第 7 章 力学量的算符表示 …… 252
7.1 算符的基本知识 …… 252

7.2　厄米算符 …… 255
7.2.1　厄米算符的定义和性质 …… 255
7.2.2　厄米算符的本征函数 …… 258
7.3　具有连续谱的本征函数 …… 259
7.3.1　动量本征函数 …… 259
7.3.2　坐标本征函数 …… 262
7.4　箱归一化 …… 263
7.4.1　具有分立谱的动量本征函数 …… 263
7.4.2　本征函数的封闭性和完备性 …… 266
7.4.3　应用举例：自由粒子波包 …… 267
7.5　角动量算符 …… 268
第 8 章　三维空间的量子力学 …… 272
8.1　三维束缚态问题的一般解 …… 272
8.2　角向解 …… 273
8.2.1　中心势场 …… 273
8.2.2　连带勒让德函数 …… 275
8.2.3　球谐函数 …… 278
8.3　径向解 …… 281
8.3.1　库仑场中的束缚态 …… 281
8.3.2　广义拉盖尔多项式 …… 286
8.3.3　合流超几何函数 …… 289
8.4　本征函数、概率密度与一般解 …… 290
8.5　氢原子 …… 292
8.5.1　氢原子光谱 …… 292
8.5.2　径向概率密度：电子轨道 …… 293
8.5.3　角向概率密度：电子云 …… 300
8.5.4　电流密度和磁矩 …… 301
8.6　无限深球形势阱 …… 303
8.7　碱金属原子 …… 306
8.7.1　价电子的能级 …… 306
8.7.2　基态：波函数和径向概率密度 …… 308
8.7.3　极限情况 …… 309
8.8　双原子分子：克拉策分子势 …… 310
8.8.1　谐振子近似 …… 310
8.8.2　精确解 …… 311

8.8.3 分子的振动-转动能级 …… 316

量子力学 Ⅱ

第 9 章 测不准原理 …… 319
第 10 章 表象与矩阵力学 …… 367
第 11 章 微扰论 …… 401
第 12 章 原子与光场相互作用 …… 433
第 13 章 散射 …… 451
第 14 章 角动量与自旋 …… 469
第 15 章 全同粒子与固体 …… 496
第 16 章 辐射场的量子态 …… 542
第 17 章 相对论量子力学与反物质 …… 583
索引 …… 602

第 1 章　量子力学基础

自 1900 年德国物理学家马克思·普朗克(Max Planck)提出“量子”概念并建立黑体辐射公式以来,量子力学已经走过了 100 多年。量子理论在众多科学和技术领域取得了巨大的成功。今天,我们应当如何理解和掌握这门重要学科的核心思想与基本原理?法国著名实证主义哲学家奥古斯特·孔德(Auguste Comte)指出:“要了解一门科学,必须知道它的历史。”如果只注重横向地了解一门知识,而忽略追踪这门知识的纵向演化,这是一种缺憾。不知道一门科学的历史,就不可能透彻理解它的现状。本章在综述经典物理学基本知识的基础上,介绍量子力学产生、发展和完善的历史过程。这些背景知识对于理解量子理论体系的建立具有十分重要的意义。

1.1　经典物理学综述

在历史上,经典物理学(classical physics)经过两个多世纪的发展,到 19 世纪末叶已经达到它的鼎盛时期。这表现在诸多物理学科的建立、完善及其广泛的应用。主要涉及牛顿力学、热力学与统计物理、光学、电磁学与电动力学。本节对经典物理学的基本知识予以综述,它们对于量子力学(quantum mechanics)的建立具有重要的奠基作用。

1.1.1　牛顿力学

首先,1687 年牛顿(Newton)在其著名的《自然哲学的数学原理》一书中,对万有引力和质点动力学的三个定律进行了细致的描述。特别是牛顿第二定律在数学上表示为

$$\boldsymbol{F}=m\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t^2} \tag{1.1.1}$$

其中,m 表示质点的质量,$\boldsymbol{r}$ 是质点在时刻 t 的位移,而 $\boldsymbol{F}$ 则是质点受到的合力。牛顿力学的研究思路是非常明确的:只要知道了质点的初始位移 $\boldsymbol{r}(0)$ 和初始动量 $m\dot{\boldsymbol{r}}(0)$,通过求解微分方程(1.1.1),就可以得到任意时刻的位移 $\boldsymbol{r}(t)$,并进而得到任意时刻的动量 $m\dot{\boldsymbol{r}}(t)$。因此牛顿力学(Newtonian mechanics)的物理图像是质点的轨道(图 1.1.1),反映在哲学上,则是因果律(causality)。在这里,初始条件与微分方程同属“因”,二者是同等重要的。牛顿力学在当时解决了无数个工程上的

问题，没有遇到任何理论上的障碍。因此物理学家中普遍存在一种乐观的情绪，认为力学在物理上已经发展到尽头了，已经成为所谓“经典力学”（classical mechanics），剩下的问题“只是求解微分方程而已”。

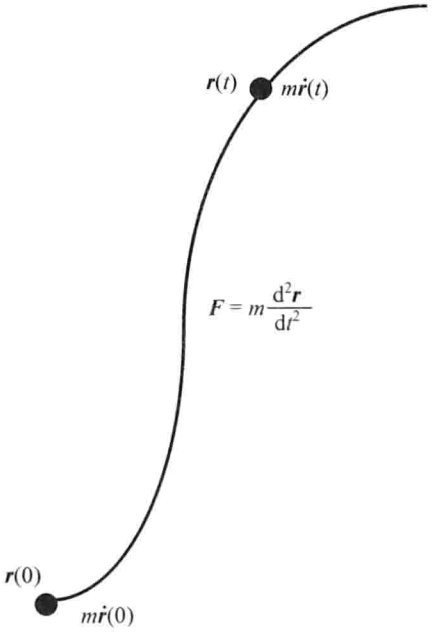


图 1.1.1 牛顿力学的物理图像：质点的轨道

经典力学的巨大成功还表现在物理模型（physical model）的成功。经典力学的主要研究对象是“质点”（particle），质点是一个“几何点”：只有位置和质量，没有大小。但是，质点动力学可以用来描述天体的运行，如月亮和地球的运动。特别是，牛顿力学的质点模型直接导致了海王星的发现（Neptune's discovery）。

海王星作为太阳系的第八行星，其发现过程非常奇特。之前发现的众多行星，都是首先通过肉眼或望远镜观测，然后根据观测数据，计算出运动轨道。而海王星的情况恰恰相反，它的发现是根据太阳系的第七颗行星天王星运动轨道观测值与理论计算结果不相符合的事实，推测太阳系应该还有一颗未知行星。然后按照计算的结果，用望远镜去观测，果然在预言的位置发现了太阳系的第八行星——海王星。海王星的发现是牛顿力学质点模型最重要、最激动人心的科学成果。

“质点”是一个最基本、最抽象、最实用的物理模型。一般来讲，物理模型的基本特点在于：

（1）它概括了大量实际系统所共有的最为本质的特点；

（2）它相对于实际系统简化到了极点；

（3）物理模型的精确解可以描述无数实际系统的物理状态和变化规律。

模型是物理学的精髓，也是物理学内在之美的具体表现。什么是“美”？“简单”才是美。正如美学大师埃迪·蒙托（Idee Monto）所说：“Less is more.”简单是

一种境界，简单是一种超脱，简单其实并不简陋，并不单薄。

1.1.2　热力学与统计物理

经典物理学的另一学科是热力学和统计物理。热力学(thermodynamics)也有以下三大定律。

(1) 热力学第一定律是能量守恒与转化在热力学系统中的表现。它表达为外界传给系统的热量等于系统内能的增加和对外做功的总和。如果外界传递给系统的热量为 Q，使系统经某一过程从平衡态Ⅰ到平衡态Ⅱ，内能的增加为 $U_{\mathrm{II}}-U_{\mathrm{I}}$，同时对外界做功 A，则热力学第一定律可以表示为

$$Q=(U_{\mathrm{II}}-U_{\mathrm{I}})+A \tag{1.1.2}$$

(2) 热力学第二定律指出了一切与热现象有关的宏观过程的不可逆性，它的最直观的表述是，热量不可能自动地由低温物体向高温物体传递。而热现象总是与大量分子的无规则热运动相联系，所以热力学第二定律从统计的观点可以理解为，一个孤立系统内部发生的任何过程，总是从概率小的状态向概率大的状态进行，总是从包含微观状态数目少的宏观态向包含微观状态数目多的宏观态进行。这样一来，利用熵(entropy)的定义 $S=k_{\mathrm{B}}\ln W$(其中，W 是微观状态数目，k_{B} 是玻尔兹曼常量)，热力学第二定律又可以表述为，在孤立系统中发生的一切实际过程，总是使整个系统的熵值增加，就是所谓熵增加原理(principle of entropy increase)。根据这个原理，热力学第二定律可以表示为

$$S_{\mathrm{II}}-S_{\mathrm{I}}\geqslant\int_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}\frac{\mathrm{d}Q}{T} \tag{1.1.3}$$

式中，不等号对应于不可逆过程；等号对应于可逆过程；下标Ⅰ和Ⅱ分别表示系统的初状态和末状态；T 和 S 分别表示系统的温度和熵。

(3) 热力学第三定律的基本表述为：绝对零度不可能达到(即不可能通过有限个步骤使物体冷却到绝对零度)。而化学热力学中普遍采用的表述为：在绝对零度时任何纯物质的完整晶体的熵等于零。这里所谓完整晶体是指晶体中的原子或分子都只有一种排列形式。热力学第三定律的内容与熵的概念是一致的。在绝对零度时，纯物质的完整晶体中，所有的微粒都处于理想的晶格结点位置上，没有任何热运动，是一种理想的完全有序状态，所以其熵值为零。这个定律在数学上可表示为

$$\lim_{T\to 0}S=0 \tag{1.1.4}$$

热力学理论中最具学术意义和应用价值的结果之一是范德瓦耳斯方程(van der Waals equation)

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \tag{1.1.5}$$

它描述了 1mol 气体的压强 P、体积 V 和温度 T 之间的关系，其中，R 是普适气体常数，a 和 b 是实际气体的参数。若 $a=b=0$，则给出众所周知的理想气体(ideal gas)的状态方程。方程(1.1.5)描述真实气体的状态，它与理想气体的状态方程有很大的区别。事实上，它计及了分子之间的引力和斥力以及分子自身的有限体积，这些因素被修正项 a/V^2 和 b 刻画。

图 1.1.2 显示了不同温度下的 P-V 曲线，每一条曲线都是方程(1.1.5)的等温线。在温度较高的情况下($T>T_c$)，压强随体积的增加单调下降，这就是理想气体的状态变化。等温线在温度低于临界值 T_c 时显示奇异的性质，它有极大值和极小值。在实际气体状态变化的实验观察中发现，随着气体压强的缓慢增加，处于温度 $T<T_c$ 的气体，其状态并不是沿着 $ABCDEFG$ 的过程变化。事实上到达 B 点之后，在压强不变的情况下，其体积被不断压缩(实际的变化过程是直线 BDF)。在这个过程中气体不断被液化，这就是所谓气体到液体的相变过程。当气体完全液化后(F 点之后)，图中显示的是液体的 P-V 曲线。众所周知，由于压缩液体的困难性，液体体积的略微减小需要极大的压强增量，正如 FG 段所示。直线 BDF 的位置由麦克斯韦条件(Maxwell condition)确定：弧形区域 BCD 和弧形区域 DEF 有相等的面积。在临界温度 $T=T_c$，整个 $BCDEF$ 过程缩成一个点。压强、体积、温度的临界值由 P 对于 V 的一阶和二阶偏微商为零来确定：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=-\frac{RT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{V^3}=0 \tag{1.1.6a}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T=\frac{2RT}{(V-b)^3}-\frac{6a}{V^4}=0 \tag{1.1.6b}$$

从式(1.1.6)和式(1.1.5)，容易得到压强、体积、温度的临界值：

$$T_c=\frac{8}{27}\frac{a}{Rb},\quad V_c=3b,\quad P_c=\frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \tag{1.1.7}$$

它们表征气体和液体之间的相变(phase transition)临界点，这是典型的一阶相变。范德瓦耳斯方程所描述的气-液相变过程不但在热力学技术中具有广泛的应用价值，而且因为提供了一个最简单、最直观的相变模型而具有十分重要的学术意义。由此范德瓦耳斯在他 73 岁高龄时获得了 1910 年诺贝尔物理学奖。

我们再来看统计物理学(statistical physics)。有人说，统计物理学是最美妙的科学，它的全部基础就是所谓“等概率原理”(the principle of equal probability)，如掷骰子，掷足够多次以后，每个点数出现的概率均为 1/6。之所以称之为“原理”，因为它不是推导出来的，也不是人为的“假设”，而是公认的道理。就是这样一部出发点最为简单的统计物理学却演绎出了许多美妙的统计方法(玻尔兹曼统计、费米-狄拉克统计、玻色-爱因斯坦统计等)。

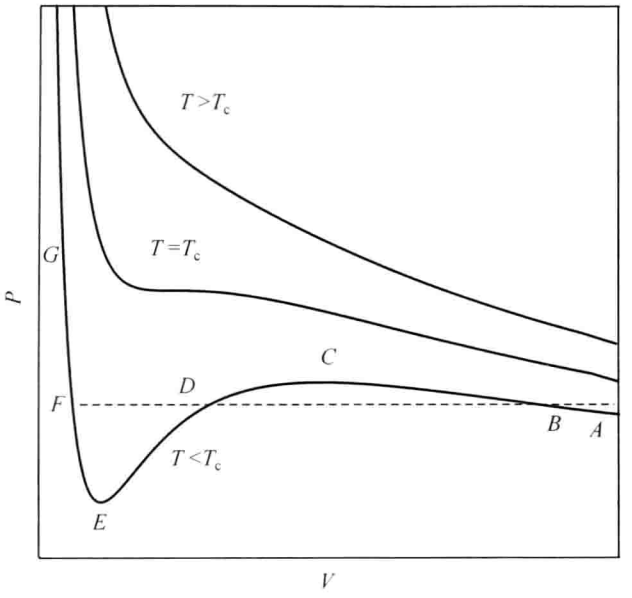


图 1.1.2　范德瓦耳斯方程(1.1.5)的等温线

温度较高的情况($T>T_c$)相应于理想气体的状态变化，温度较低时($T<T_c$)，出现气-液相变。临界温度由 P 对于 V 的一阶和二阶偏微商为零来确定

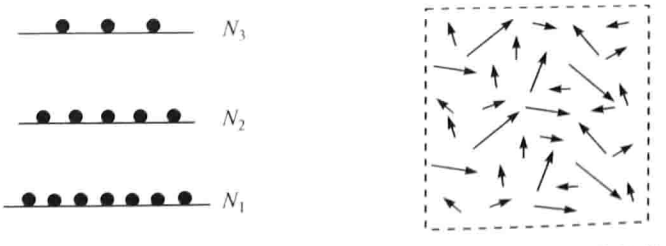
根据等概率原理，一个系统处于温度为 T 的热平衡状态时，系统所包含的微观粒子在能级上的分布(或布居数) N_1，N_2，…服从玻尔兹曼统计(Boltzmann statistics)

$$\frac{N_i}{N}=\frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \tag{1.1.8}$$

式中

$$Z=\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \tag{1.1.9}$$

称为配分函数(partition function)；N 为系统的总粒子数；N_i 是处于能级 E_i 上的粒子数。按照玻尔兹曼分布，能量越高的状态所分布的微观粒子越少(图 1.1.3(a))。在许多情况下，微观粒子表述为热振动的振子。在热平衡系统中，振子的振动幅度越大，其数目越少(图 1.1.3(b))。



(a) 各个能级上的粒子数分布　　(b) 热振动的振子数分布

图 1.1.3　热平衡系统的玻尔兹曼分布

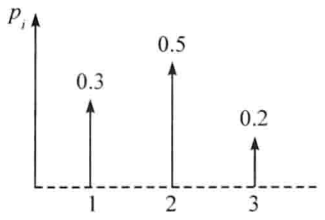


图 1.1.4 一个三态分布

统计物理学的另一个重要概念是统计熵(statistical entropy)

$$S=-k_{\mathrm{B}}\sum_i p_i\ln p_i \tag{1.1.10}$$

其中，p_i 是一个任意的归一化分布；k_{B} 是玻尔兹曼常量(Boltzmann constant)。计算一个分布的统计熵时常取 $k_{\mathrm{B}}=1$，例如，对于图 1.1.4 所示的三态分布，其统计熵为

$$S=[-(0.3\ln 0.3)]+[-(0.5\ln 0.5)]+[-(0.2\ln 0.2)]=1.030 \tag{1.1.11}$$

统计熵是一个分布的不确定性的度量，即信息含量的度量。如果一个系统有 W 个微观状态，所有状态以相同概率 $p_i=1/W$ 出现，则系统的统计熵为

$$S=-\sum_i p_i\ln p_i=-\sum_{i=1}^{W}\frac{1}{W}\ln\frac{1}{W}=\ln W \tag{1.1.12}$$

这正是玻尔兹曼熵(Boltzmann entropy)：对于三态分布，$S=\ln 3=1.099$。这时，系统的熵最大，表示系统没有任何倾向性，其状态完全不确定，不给出任何信息。另外，如果系统处在状态 i 的概率为 1，处于其他状态的概率为零，则

$$S=-\sum_i p_i\ln p_i=-p_i\ln p_i=-1\cdot\ln 1=0 \tag{1.1.13}$$

这时，系统的熵为零，其状态完全确定，具有最大信息量。

统计熵具有极为广泛的用途，涉及物理学、统计学、概率论、信息论以及众多的新兴交叉学科，甚至包括生命科学和经济学。基于统计熵表述的最大熵原理则进一步指出如何从随机变量的测量数据推导出最合理概率分布(the most reasonable probability distribution)，一个基本的问题是下面的例题。

例 利用最大熵原理推导出玻尔兹曼分布，并进而导出相关的热力学关系式。

解 对一个系统的能量值进行多次随机性测量，设测量值 E_i 出现的概率为 p_i，则该系统能量的平均值为

$$\sum_{i=1}E_ip_i=U \tag{1.1.14}$$

这里，概率分布 p_i 是归一化的：

$$\sum_{i=1}p_i=1 \tag{1.1.15}$$

下面我们按照最大熵原理(maximum entropy principle)，由约束条件(1.1.15)和测量值(1.1.14)推导出最合理概率分布。为此利用式(1.1.10)对 p_i 求变分，得到

$$\delta S=\sum_i(1+\ln p_i)\delta p_i=0 \tag{1.1.16}$$

进一步在约束条件和测量值中取变分

$$\sum_i\delta p_i=0 \tag{1.1.17a}$$

$$\sum_i E_i \delta p_i = 0 \tag{1.1.17b}$$

按照拉格朗日乘子法(Lagrange multiplier method),对式(1.1.17a)乘以参数 λ,对式(1.1.17b)乘以参数 β,然后将它们与式(1.1.16)相加,得到

$$\sum_i (1 + \ln p_i + \lambda + \beta E_i)\delta p_i = 0 \tag{1.1.18}$$

式(1.1.18)中参与求和的各项是相互独立的,因此式(1.1.18)成立的必要充分条件是每一项为零,即

$$1 + \ln p_i + \lambda + \beta E_i = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \cdots) \tag{1.1.19}$$

由此得到

$$p_i = \frac{1}{Z}\exp(-\beta E_i) \tag{1.1.20}$$

其中

$$Z = \exp(\lambda + 1) \tag{1.1.21}$$

称为配分函数。式(1.1.20)就是最大熵原理所确定的最合理概率分布。现在我们考查其中的配分函数 Z,为此将式(1.1.20)分别代入式(1.1.15)和式(1.1.14),得到

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) \tag{1.1.22}$$

$$U = \frac{1}{Z}\sum_{i=1} E_i \exp(-\beta E_i) \tag{1.1.23}$$

利用式(1.1.22)求 $\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z$,并注意到式(1.1.23),我们有

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z \tag{1.1.24}$$

它表达配分函数 Z、能量测量值 U、参数 β 三者之间的关系。下面进一步考查参数 β 的意义,为此将式(1.1.20)代入式(1.1.10),并利用式(1.1.23),得到

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} \ln \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} \\ &= -k_B \sum_i \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} (-\beta E_i - \ln Z) \\ &= k_B \beta U + k_B \ln Z \end{aligned} \tag{1.1.25}$$

即

$$U - \frac{1}{k_B \beta} S = -\frac{1}{\beta}\ln Z \tag{1.1.26a}$$

式(1.1.26a)与熟知的热力学关系式

$$U - TS = F \tag{1.1.26b}$$

相比较得到

$$\frac{1}{k_B\beta}=T \tag{1.1.27a}$$

$$F=-k_BT\ln Z \tag{1.1.27b}$$

式(1.1.27a)可以理解为热力学温度 T 的定义，而式(1.1.27b)正是系统自由能 F 的表示式。这样一来，最合理概率分布(1.1.20)变为

$$p_i=\frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{E_i}{k_BT}\right) \tag{1.1.28}$$

这正是玻尔兹曼分布(1.1.8)。由上述过程可以看出，利用最大熵原理不但推导出了玻尔兹曼分布，而且给出了热力学温度的定义式(1.1.27a)以及重要的热力学关系式(1.1.24)、式(1.1.26b)及式(1.1.27b)。

1.1.3 光学

光学是最古老的物理学分支之一。光的本性问题一直是人们十分关心和热衷探讨的问题。1678 年牛顿提出光是微粒流的理论。他认为光微粒从光源发出，由于惯性的作用，在真空中或在均匀介质中作匀速直线传播，并以此观点解释了光的直进、反射和折射现象。

光现象的直观描述是几何光学，而几何光学的理论基础是费马原理(Fermat's principle)。它规定了光线传播的实际路径：光线在任意介质(均匀或不均匀)内从一点向另一点传播时，沿所需时间最短(或等价地，沿所取光程最短)的路径传播。下面我们用一种简单的方法推导出费马原理的表达式。设光在任意介质中从 A 点传播到 B 点所需的时间为

$$T=\int_A^B \mathrm{d}t=\frac{1}{c}\int_A^B\frac{c}{v}\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t=\frac{1}{c}\int_A^B n\,\mathrm{d}s \tag{1.1.29}$$

其中，c 是光在真空中的速度；$v=\dfrac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t}$ 是光在介质中的速度；$n=\dfrac{c}{v}$ 是介质的折射率。从 A 点到 B 点的光程定义为

$$S=\int_A^B n\,\mathrm{d}s \tag{1.1.30}$$

按照费马原理，光在介质中从 A 点传播到 B 点，其最短时间由 $\int_A^B \mathrm{d}t$ 的变分为零来确定，而最短光程由 $\int_A^B n\,\mathrm{d}s$ 的变分为零来确定，即

$$\delta\int_A^B \mathrm{d}t=0 \text{ 或 } \delta\int_A^B n\,\mathrm{d}s=0 \tag{1.1.31}$$

这就是费马原理的数学表示式。

作为费马原理的应用，现在我们讨论光的折射定律。设光线从介质 1 入射到

介质 2(图 1.1.5)。光线在 AOB 传播中需要的时间为

$$t=\frac{\sqrt{x^2+d^2}}{c/n_1}+\frac{\sqrt{(D-x)^2+d^2}}{c/n_2} \tag{1.1.32}$$

从 $\delta t=0$ 得到

$$\frac{n_1}{c}\frac{x}{\sqrt{x^2+d^2}}-\frac{n_2}{c}\frac{D-x}{\sqrt{(D-x)^2+d^2}}=0 \tag{1.1.33}$$

即

$$n_1\sin\theta_1=n_2\sin\theta_2 \tag{1.1.34}$$

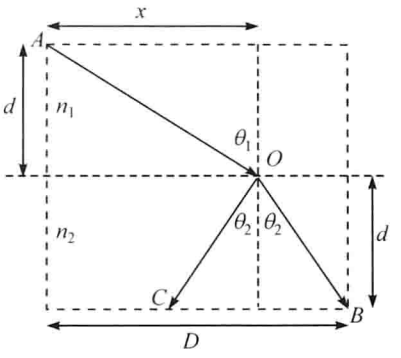


图 1.1.5　光线从介质 1 入射到介质 2

费马原理允许光在介质 2 中按 OB 和 OC 两种路径传播(二者具有相同的光程),后者是一种所谓"负光学现象"(入射线和折射线在法线的同一侧)

这就是众所周知的光的折射定律。需要特别指出的是,在介质 2 中,对于相同的 θ_2 值,光线可以按 OB 和 OC 两种路径传播,它们的光程是相等的。光线按 AOC 传播的现象是一种所谓"负光学现象"(入射线和折射线在法线的同一侧)。它是费马原理所允许的传播途径。

1690 年惠更斯在《光论》一书中提出了光的波动说,开创了物理光学的先河。物理光学的理论基础是光的叠加原理,典型的实验是杨氏双缝干涉(Young's double-slit interference),如图 1.1.6 所示。图中的 A 屏上有两条相互平行的狭缝 S_1 和 S_2。光源 S 发出的频率为 ω 的单色光穿过双狭缝在接收屏 B 上发生干涉。以 E_1、E_1 表示两束光传播 r_1、r_2 距离后在接收屏上任意点 P 形成的光振幅:

$$E_1=E_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_1-\omega t)},\quad E_2=E_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_2-\omega t)} \tag{1.1.35}$$

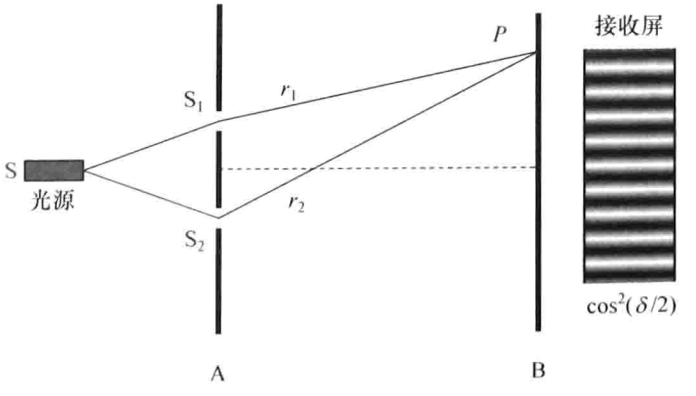


图 1.1.6　光的双缝干涉实验:接收屏上呈现明暗相间的条纹

其中,$\boldsymbol{k}$ 是波矢量。根据光的叠加原理(the principle of light superposition),P 点的光振幅为 $E=E_1+E_2$,从而该点的光强度为

$$\begin{aligned}I&=|E_1+E_2|^2=|E_1|^2+|E_2|^2+(E_1^*E_2+E_2^*E_1)\\&=4|E_0|^2\cos^2(\delta/2)\end{aligned} \tag{1.1.36}$$

式中，$|E_0|^2=|E_1|^2=|E_2|^2$ 是来自一个狭缝的光到达 P 点的强度，而

$$\delta=\frac{2\pi}{\lambda}(r_2-r_1) \tag{1.1.37}$$

是两束光的位相差，其中，λ 是单色光的波长：$\lambda=2\pi/k$。由式(1.1.36)和式(1.1.37)可以看出，当 P 点的位置满足

$$\frac{r_2-r_1}{\lambda}=n \quad (n=0,\pm1,\pm2,\cdots) \tag{1.1.38}$$

时，该点的光强度最大：$I=4|E_0|^2$，由此圆满解释了双缝干涉的实验观察。

1.1.4 电磁学与电动力学

电磁学中最简单的系统是平行板电容器。在一个理想的无限大平行板电容器(parallel plate capacitor)中，电场强度是均匀的，电场强度与电位梯度的关系如图 1.1.7所示，电场强度为

$$E=-\frac{U_{低}-U_{高}}{d} \tag{1.1.39}$$

其中，$U_{高}$ 和 $U_{低}$ 分别表示平行板电容器的高、低电位；d 是二平行板的间距。

进而考虑一个任意电荷系统形成的电场(图 1.1.8)，在任意 x 点的电场强度 $E(x)$可以近似为微元 Δx 范围内的平行板电容器的电场强度，因此

$$E(x)=-\frac{U|_{x+\Delta x}-U|_x}{\Delta x}=-\frac{\Delta U}{\Delta x}\approx-\frac{\partial U}{\partial x} \tag{1.1.40}$$

注意到电场强度是单位电荷受到的作用力：$E(x)=F(x)/q$，而电势能为 $V(x)=qU(x)$，于是由式(1.1.40)可以写出

$$F(x)=-\frac{\partial V(x)}{\partial x} \tag{1.1.41}$$

这是一个很一般的关系式。事实上，在物理学中，任何一个力 $F(x)$，如引力、电磁力等，均对应一个势能函数 $V(x)$。将式(1.1.40)推广到三维情况，有

$$\boldsymbol{E}=-\nabla u \tag{1.1.42}$$

这就是电场强度与电位的一般关系式。

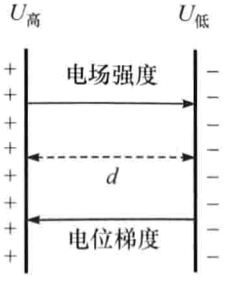


图 1.1.7 均强电场中电场强度与电位梯度的关系

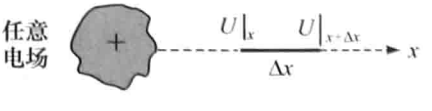


图 1.1.8 非均匀电场中电场强度与电位梯度的关系

描述电磁波时空变化规律的麦克斯韦方程(Maxwell's equations)为

$$\nabla \cdot \boldsymbol{D}=\rho \tag{1.1.43a}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E}=-\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{1.1.43b}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B}=0 \tag{1.1.43c}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H}=\boldsymbol{J}+\frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} \tag{1.1.43d}$$

其中,$\boldsymbol{D}$ 是电位移矢量;$\boldsymbol{E}$ 是电场强度;$\boldsymbol{B}$ 是磁感应强度;$\boldsymbol{H}$ 是磁场强度;ρ 是自由电荷体密度;$\boldsymbol{J}$ 是传导电流密度。另外还有物质方程:

$$\boldsymbol{D}=\varepsilon \boldsymbol{E} \tag{1.1.44a}$$

$$\boldsymbol{B}=\mu \boldsymbol{H} \tag{1.1.44b}$$

$$\boldsymbol{J}=\sigma \boldsymbol{E} \tag{1.1.44c}$$

其中,ε、μ 和 σ 分别是介质的介电常数、磁导率与电导率。

现在我们从式(1.1.43)和式(1.1.44)出发,推导电磁场方程。将矢量运算公式

$$\nabla(\nabla \cdot \boldsymbol{E})-\nabla^2 \boldsymbol{E}=\nabla \times(\nabla \times \boldsymbol{E}) \tag{1.1.45}$$

中的 $\boldsymbol{E}$ 视为电场强度,利用式(1.1.43a)和式(1.1.44a),得到

$$\nabla(\nabla \cdot \boldsymbol{E})=\frac{1}{\varepsilon}\nabla(\nabla \cdot \boldsymbol{D})=\frac{1}{\varepsilon}\nabla\rho=0 \tag{1.1.46}$$

最后一步是假定自由电荷密度 ρ 为常数。进而利用式(1.1.43)和式(1.1.44),有

$$\begin{aligned}\nabla \times(\nabla \times \boldsymbol{E}) &= -\nabla \times \frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial t}\nabla \times \boldsymbol{B} \\ &= -\mu \frac{\partial}{\partial t}\nabla \times \boldsymbol{H}=-\mu \frac{\partial}{\partial t}\left(\boldsymbol{J}+\frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t}\right) \\ &= -\mu\left(\frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial t}+\frac{\partial^2 \boldsymbol{D}}{\partial t^2}\right)=-\mu\sigma \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t}-\mu\varepsilon \frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2}\end{aligned}$$

将这个结果和式(1.1.46)代入式(1.1.45),得到

$$\mu\varepsilon \frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2}+\mu\sigma \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t}=\nabla^2 \boldsymbol{E} \tag{1.1.47a}$$

这是电场方程。同理可得磁场方程

$$\mu\varepsilon \frac{\partial^2 \boldsymbol{H}}{\partial t^2}+\mu\sigma \frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t}=\nabla^2 \boldsymbol{H} \tag{1.1.47b}$$

式(1.1.47)中的一阶微商项刻画系统的损耗,电导率 σ 扮演了一个唯象的损耗因子(表征系统的损耗,如吸收、衍射,散射等)。如果系统的损耗为零,则式(1.1.47)变为

$$\frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2}=c^2\,\nabla^2 \boldsymbol{E},\quad \frac{\partial^2 \boldsymbol{H}}{\partial t^2}=c^2\,\nabla^2 \boldsymbol{H} \tag{1.1.48}$$

这是电磁场的波动方程，其中，$c=\sqrt{1/(\mu\varepsilon)}$正是电磁波的传播速度。我们看到，从麦克斯韦方程推导出了电磁场的波动方程(1.1.48)。利用方程(1.1.47)或方程(1.1.48)可以直接研究各种系统中电场(或磁场)的时空变化规律。

例 (1) 求解长度为 L 的一维空腔中电场的本征模(设腔两端的电场为零)；(2) 计算边长为 L 的正方体空腔中电场本征模的密度。

解 (1) 设一维空腔中电场的本征模为 $E(x,t)$，由式(1.1.48)的第一个方程及给定的边界条件，可以得到

$$\begin{cases}\dfrac{\partial^2 E}{\partial t^2}=c^2\dfrac{\partial^2 E}{\partial x^2} & (0<x<L,\quad t>0) \qquad (1.1.49a)\\ u\big|_{x=0}=0,\ u\big|_{x=L}=0 & (t>0) \qquad (1.1.49b)\end{cases}$$

设方程(1.1.49a)有变量分离的形式解

$$E(x,t)=X(x)T(t) \tag{1.1.50}$$

将 $E(x,t)$ 代入方程(1.1.49a)，得到

$$\frac{X''(x)}{X(x)}=\frac{T''(t)}{c^2 T(t)}=-\lambda \tag{1.1.51}$$

其中，λ 为分离常数。式(1.1.51)给出

$$X''(x)+\lambda X(x)=0 \tag{1.1.52a}$$

$$T''(t)+\lambda c^2 T(t)=0 \tag{1.1.52b}$$

方程(1.1.52a)与边界条件

$$X(0)=0,\quad X(L)=0 \tag{1.1.53}$$

结合成本征值问题，其解为

$$\lambda=\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2,\quad X(x)=\sin\frac{n\pi}{L}x\quad (n=1,2,3,\cdots) \tag{1.1.54}$$

将 λ 代入方程(1.1.52b)，解出

$$T(t)=A\cos\frac{cn\pi}{L}t+B\sin\frac{cn\pi}{L}t \tag{1.1.55}$$

其中，A 和 B 是任意常数。这样式(1.1.50)给出

$$E(x,t)=\left(A\cos\frac{cn\pi}{L}t+B\sin\frac{cn\pi}{L}t\right)\sin\frac{n\pi}{L}x\quad (n=1,2,3,\cdots) \tag{1.1.56}$$

这就是长度为 L 的一维空腔中电场的本征模式。它表示一个驻波模(图 1.1.9)。

腔内允许存在的驻波波长为

$$\lambda=\frac{2L}{n}=2L,L,\frac{2}{3}L,\cdots \tag{1.1.57}$$

相应地，腔内允许存在的驻波波数为

$$k=\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{\pi}{L},2\left(\frac{\pi}{L}\right),3\left(\frac{\pi}{L}\right),\cdots \tag{1.1.58}$$

可见波数的间隔为 π/L，这样在 k-空间(k-space)中驻波模的密度为 L/π。

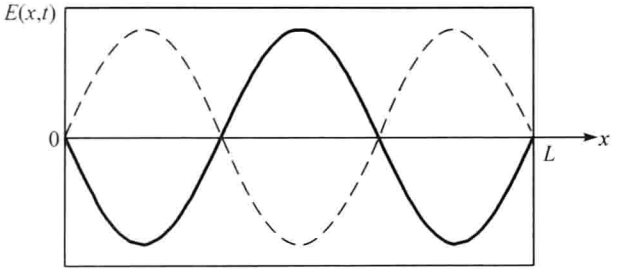


图 1.1.9　长度为 L 的一维空腔中电场的本征模
(实线和虚线相应于不同的时刻)

本征模是一个驻波模，满足驻波条件 $L=\frac{\lambda}{2}n$，图中取 $n=3$

注意到，相邻驻波模的波长(相对)间隔为

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}=\frac{1}{\lambda}\left(\frac{1}{n}-\frac{1}{n+1}\right)2L=\frac{1}{n+1} \tag{1.1.59}$$

我们来估算这一间隔的数量级，设腔长 $L=5\text{cm}$，波长 $\lambda=1\mu\text{m}$(微波)，由 $n=2L/\lambda$ 得到 $n=10^7$，则间隔为 $\Delta\lambda/\lambda\approx10^{-7}$(对于光频模，$n$ 值更大，间隔 $\Delta\lambda/\lambda$ 更小)。这时腔内本征模的波长变化可以看成连续的。相应地，波数的变化也可以看成连续的。

(2) 现在考虑边长为 L 的正方体空腔，腔内允许存在的波数为

$$\{k_x,k_y,k_z\}=\frac{\pi}{L}\{l_1,l_2,l_3\} \tag{1.1.60}$$

其中，l_1,l_2,l_3 是一组正整数。三维 k-空间中模的密度为 $(L/\pi)^3$。现在对于 k_x，k_y,k_z 连续变化的情况，考查从直角坐标系(k_x,k_y,k_z)到球坐标系的变换。我们知道，一个半径为 k、厚度为 Δk 的球壳(图 1.1.10)的体积为 $4\pi k^2\Delta k$。由于 k_x,k_y,k_z 只限于取正值，它们只构成 1/8 空间，相应球壳的体积为 $\frac{1}{8}(4\pi k^2\Delta k)$，如图 1.1.11 所示。而全空间表示为

$$\begin{pmatrix}+\\+\\+\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}+\\+\\-\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}+\\-\\+\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}+\\-\\-\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}-\\+\\+\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}-\\+\\-\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}-\\-\\+\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}-\\-\\-\end{pmatrix} \tag{1.1.61}$$

由于模的密度为 $(L/\pi)^3$，因此 1/8 球壳内的模数为

$$2\cdot\frac{1}{8}(4\pi k^2\Delta k)\left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \tag{1.1.62a}$$

式中，因子 2 是由于一个腔模包含两个偏振态。利用 $k=2\pi/\lambda=2\pi\nu/c$，式(1.1.62a)写为

$$L^3\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\Delta\nu=L^3g(\nu)\Delta\nu \tag{1.1.62b}$$

其中

$$g(\nu)=\frac{8\pi\nu^2}{c^3} \tag{1.1.63}$$

是三维空腔中单位体积及单位频率间隔内的模数，即模密度(mode density)。它与模的频率有关，高频模的密度较大。式(1.1.63)是一个很有用的结果。

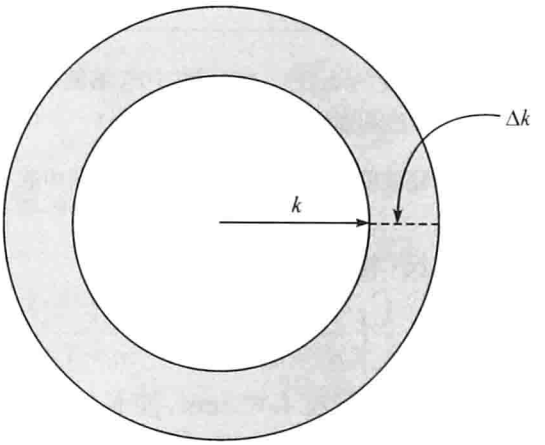


图 1.1.10 球壳($k\to k+\Delta k$)的体积为 $4\pi k^2\Delta k$

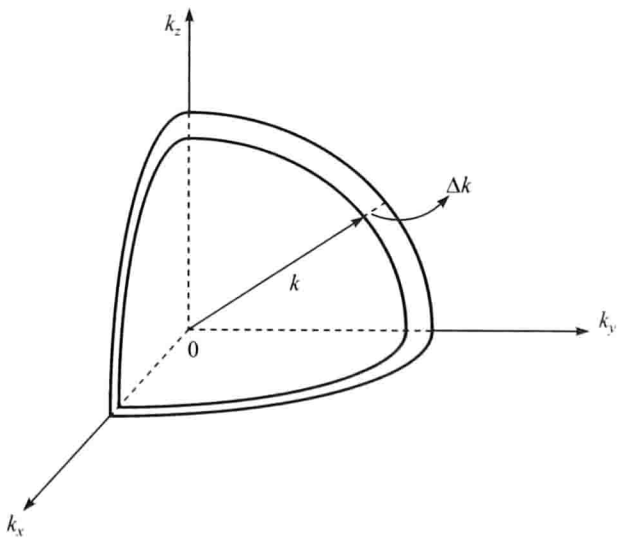


图 1.1.11 k-空间的 1/8 球壳

半径为 k，厚度为 Δk，体积为 $\frac{1}{8}(4\pi k^2\Delta k)$

最后需要说明，本节所述的关于牛顿力学、热力学与统计物理、光学、电磁学与电动力学的基本知识，是经典物理学的核心内容。我们将会看到，它们对于量子力学的建立具有重要的奠基作用。

1.2　作用量子与黑体辐射

经典物理学的辉煌成就令物理学家沉浸在一片喜悦和满足之中。1871 年麦克斯韦受命筹建剑桥大学卡文迪许实验室，他在就任演说中以无比自豪和自信的心情说道："在未来几年中，所有重要的物理常数将被近似估计出来……给科学界留下的只是如何提高这些常数的观察值的精确度。"据统计，在 1890～1900 年，发表于各种物理学期刊的论文几乎没有"科学上的探索"，只是原子光谱数据及各种物质属性的测量结果，例如，黏度系数、弹性系数、电导率、热导率、膨胀系数、折射系数等。这些"研究"本质上都是经验性的。

这样的沉静，在 1900 年岁末，当新年钟声即将敲响时被打破了。它起始于一个对物理学"公理"的反叛。

1.2.1　作用量子与黑体辐射

仔细考查会发现，整个经典物理学隐含了一个公理：能量与物质的变化是连续的。的确，物体在辐射能量时，可以稍微多一点或稍微少一点。这个"稍微"可以随便多么小，它是连续的。同样，物质也是连续的，剪短一根绳子时，可以随便从哪里剪开；从杯子里喝水时，可以随便喝多少。总而言之，能量与物质都具有连续性（可以任意分割和无限分割）。这条公理般的自然信仰，仿佛根本不需要证明，也从未被任何人证明过。

其实这是一个哲学上的理念。"物质无限可分"（substance infinitely divisible）的思想，中国古代早已有之。2000 多年前，战国时期道家学派的代表人物庄子就说过："一尺之棰，日取其半，万世不竭。"然而，这种物质无限可分的哲理在微观世界的深处终结了，代替它的是一个最小单元"量子"的概念。

历史上第一次用物理学语言说出"量子"（quantum）这个词，是在 1900 年 12 月 14 日。那是德国物理学会在柏林举行的一次年会上。而说出这个词的是德国物理学家马克斯·普朗克。作为大学教授的普朗克是一个典型的严谨的德国人，是个循规蹈矩、小心谨慎的科学家。当普朗克对柏林的物理学家们说，他不得不引进"量子"这个概念时，他的感觉就像是正在演出"绝望的一幕"。这使人想起三年前的伦敦，当时剑桥大学教授汤姆孙也是"极不情愿地"报告说，电子的存在是一个无可置疑的事实。科学上的许多发现在最初问世的时候，不但别人难以置信，就连发现者自己也往往是"惴惴不安"的。

普朗克的研究是关于黑体辐射(blackbody radiation)的光谱分布。这个问题有强烈的社会背景。那么,什么是黑体辐射?为了建立关于黑体辐射的概念,让我们从自然界的辐射现象说起,一个最贴近人类活动的自然辐射就是太阳辐射。当太阳光以 30 万 km/s 的速度射到地球上时,人们发现它原来是七彩缤纷的(图 1.2.1),而且太阳辐射呈现有峰值的光谱分布。

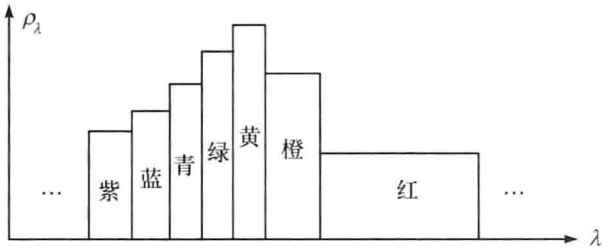


图 1.2.1 太阳光谱示意图

横坐标 λ 为波长,纵坐标 ρ_λ 表示单位波长间隔的能量,

ρ_λ 在 $\lambda_m \approx 475$nm(黄光)取极大值

太阳光谱为什么不是单调变化的?如何理解太阳辐射的物理实质?其实太阳辐射在物理上是一种"黑体辐射"。黑体辐射概念是德国物理学家基尔霍夫在 1859 年提出的。要了解什么是黑体辐射,我们先介绍什么是黑体。黑体是一个"物理模型",具有一些特别的电磁学和热力学特性:①黑体能够完全吸收外来的电磁波;②黑体不会反射电磁波;③黑体在任何高于绝对零度的情况下会辐射电磁波;④在相同温度下,黑体的辐射比其他任何物体都强。简言之,黑体以最强的能力吸收和辐射电磁波,并处于吸收和辐射的热平衡。黑体的物理模型如图 1.2.2 所示。黑体辐射的物理机制是,由于物体中含有电子、质子等带电粒子,只要物体温度高于绝对零度,这些粒子就有热振动。而带电粒子的振动则形成电偶极子,电偶极子会辐射电磁波(就像天线振子辐射电磁波一样)。而且带电粒子的温度越高,振动速度越快,辐射强度越高。可见黑体辐射与辐射体的温度有关,因此黑体

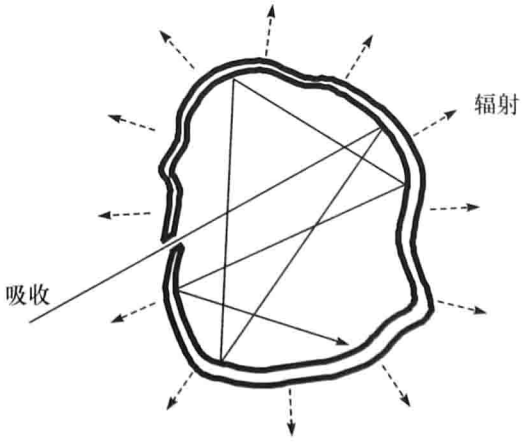


图 1.2.2 黑体的物理模型(小口空腔)

处于热平衡的黑体以最强的能力吸收和辐射电磁波

辐射也常称为热辐射。另外，带电粒子的能量服从玻尔兹曼分布(式(1.1.8))，它们所具有的能量是连续变化的。而粒子振动的幅度与取向也是连续变化的(图 1.1.3(b))，因此黑体辐射呈现连续谱分布(与原子跃迁产生的分立谱不同)。

为什么要研究黑体辐射？黑体辐射研究有怎样的社会背景？什么是黑体辐射研究的驱动力？其实，黑体辐射研究有着深刻的社会背景，它的直接驱动力是钢铁工业的需要。19 世纪，欧洲的钢铁工业迅速崛起和发展，冶炼过程需要用科学的方法进行严格的控制和细致的分析。铁块的辐射是一个典型的黑体辐射：当加热铁块时，起初看不出它有明显的发光。随着温度的不断升高，它逐渐变得暗红、赤红、橙黄、甚至黄绿色……这说明铁块在不同温度下，具有不同的辐射波长。确切地说，当铁块温度升高时，其辐射峰向短波方向移动。因此铁块的热辐射信号可以反映冶炼过程的细节。可见黑体辐射研究是钢铁工业的需要(它决定所有的制造业，特别是武器制造业)。

1.2.2　黑体辐射的实验规律

从科学的角度看，黑体辐射(热辐射)的研究在历史上可以追溯到 1800 年，这一年英国天文学家赫歇尔(Herschel)首次观察到了太阳的红外辐射。在之后的 100 年间，经过基尔霍夫、维恩、斯特藩、玻尔兹曼、瑞利、琼斯等众多科学家的悉心研究，积累了非常丰富的实验知识，并建立了不同形式的理论模型。

1893 年，德国物理学家维恩(Wien)在总结实验数据的基础上，发现了黑体辐射的峰值波长 λ_m 与辐射体温度 T 之间的关系：

$$\lambda_m T=b \tag{1.2.1}$$

式(1.2.1)称为“维恩位移定律”(Wien's displacement law)。它表明，辐射体温度升高时，辐射的峰值波长变短，而二者的乘积维持为常数。这一常数为

$$b=2.8978\times10^{-3}\,\mathrm{m\cdot K} \tag{1.2.2}$$

式(1.2.1)是很有用的，例如，我们利用太阳辐射的峰值波长 $\lambda_m\approx475\mathrm{nm}$(图 1.1.9)，可以计算出太阳表面的温度

$$T=\frac{b}{\lambda_m}=\frac{2.8978\times10^{-3}}{475\times10^{-9}}=6101\mathrm{K} \tag{1.2.3}$$

类似地，利用人体表面温度37℃，可以得出人体热辐射的峰值波长

$$\lambda_m=\frac{b}{T}=\frac{2.8978\times10^{-3}}{273+37}=9348\mathrm{nm} \tag{1.2.4}$$

显然人体热辐射的峰值波长在红外波段(是不可见的)。

1879 年奥地利物理学家斯特藩由实验数据归纳出一个重要的结果：黑体辐射总能量与辐射体的绝对温度的 4 次方成正比。1884 年这一关系由玻尔兹曼利用电磁理论和热力学方法加以证明，这就是斯特藩-玻尔兹曼定律(Stefan-Boltzmann law)：

$$E(T)=\int_0^\infty \rho_\lambda \mathrm{d}\lambda=\sigma T^4 \tag{1.2.5}$$

其中

$$\sigma=5.67\times10^{-8}\mathrm{J/(m^2\cdot s\cdot K^4)} \tag{1.2.6}$$

是斯特藩常量。式(1.2.5)对于估算黑体辐射的总能量是非常有用的。作为一个例子，图 1.2.3 显示了光电倍增管(photomultiplier tube，PMT)的热噪声随其温度变化的示意图，它不但说明冷却光电倍增管对降低噪声的作用，而且说明对压缩噪声起伏的作用。

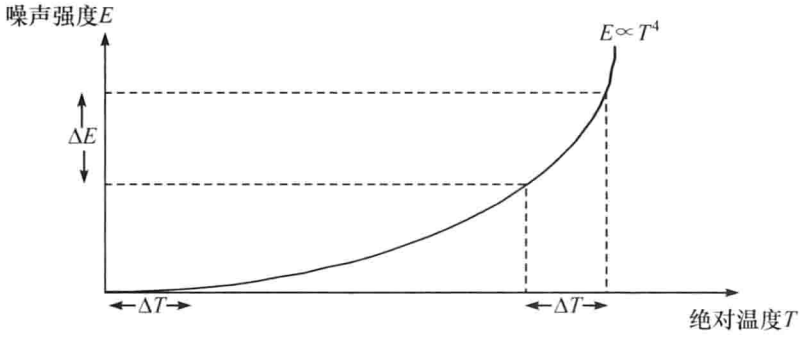


图 1.2.3 光电倍增管的热噪声与其绝对温度的 4 次方成正比
当降低温度时，不但噪声幅度 E 降低，而且噪声起伏 ΔE 被压缩

1.2.3 黑体辐射的理论研究

在发现黑体辐射实验规律的基础上，科学家又进一步从不同的角度进行理论研究，并建立了描述黑体辐射光谱分布的表达式。其中最典型的是维恩公式(Wien's formula)和瑞利-琼斯公式(Rayleigh-Jeans formula)。

维恩从热力学理论出发，把光辐射现象用分子的行为来类比，认为辐射按频率的分布类似于分子按速率的分布，因此服从麦克斯韦速率分布律(Maxwell velocity distribution law)。在分析实验数据的基础上，他于 1896 年给出了一个关于黑体辐射光谱分布的公式

$$\rho_\lambda(T)=\frac{C_1}{\lambda^5}\exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right) \tag{1.2.7}$$

其中，C_1 和 C_2 是经验参数，通过与实验曲线的拟合来确定。式(1.2.7)称为维恩公式，这是一个半经验公式，它的曲线如图 1.2.4 所示。进而求 $\rho_\lambda(T)$ 对 λ 的导数：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\rho_\lambda(T)=\frac{C_1}{\lambda^7}\left(\frac{C_2}{T}-5\lambda\right)\exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right) \tag{1.2.8}$$

从 $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\rho_\lambda(T)=0$ 得到

$$\lambda_m T=\frac{C_2}{5}=b \tag{1.2.9}$$

它正好是式(1.2.1)所示的维恩位移定律。另外，从维恩分布(1.2.7)对 λ 求积分得到辐射总能量

$$E(T)=\int_0^\infty \frac{C_1}{\lambda^5}\exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right)\mathrm{d}\lambda \tag{1.2.10}$$

利用

$$c=\lambda\nu \quad \left(\mathrm{d}\nu=-\frac{c}{\lambda^2}\mathrm{d}\lambda\right) \tag{1.2.11}$$

将式(1.2.10)变换成对 ν 的积分，给出

$$E(T)=\frac{C_1}{c^4}\int_0^\infty \nu^3\exp\left(-\frac{C_2}{cT}\nu\right)\mathrm{d}\nu=6\,\frac{C_1}{C_2^4}T^4=\sigma T^4$$

这正好是斯特藩-玻尔兹曼定律式(1.2.5)。

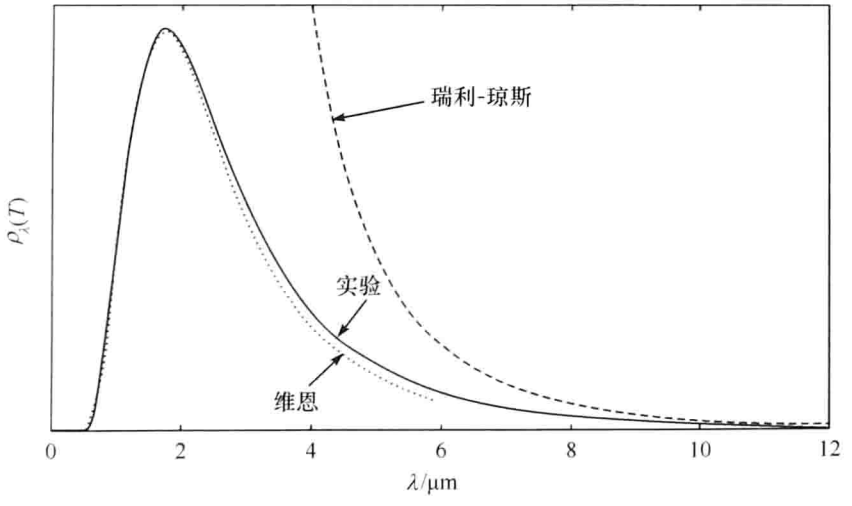


图 1.2.4　维恩线(1.2.7)和瑞利-琼斯线(1.2.14)与实验的比较(T=1646K)
图中的实线是实验数据的拟合曲线(即普朗克线)

上述结果显示了维恩公式(1.2.7)的正确性。维恩以他在热辐射研究中的卓越贡献荣获 1911 年诺贝尔物理学奖。维恩研究成果的意义在于，为从经典物理学向量子物理学的过渡架起了一座桥梁。正像 1914 年诺贝尔物理学奖得主劳厄所说的，维恩的不朽的荣耀是“他为我们打开了通往量子物理学的大门”。

1900 年，英国物理学家瑞利和琼斯发表论文，批评维恩在引入黑体辐射分布时的假设(辐射按频率的分布类似于分子按速率的分布)不可靠。他们认为黑体辐射是由带电粒子的振动引起的，当系统处于热平衡状态时，振子数目按能量的分布遵从玻尔兹曼公式(即式(1.1.28))

$$f_\varepsilon=\frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \tag{1.2.12}$$

其中，f_ε 表示能量为 ε 的振子出现的概率；Z 为归一化常数。由此得到单个振子的平均辐射能量为

$$\langle\varepsilon\rangle=\frac{\int_0^\infty \varepsilon\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\mathrm{d}\varepsilon}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\mathrm{d}\varepsilon}=k_B T \tag{1.2.13}$$

再利用振子密度表示式(1.1.63)，立即得到黑体辐射的能量密度

$$\rho_\nu(T)=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}k_B T \tag{1.2.14}$$

这就是瑞利-琼斯公式。

维恩公式(1.2.7)和瑞利-琼斯公式(1.2.14)是关于黑体辐射光谱分布的两个理论结果，将它们与实验相比较时(图 1.2.4)，可以看出，维恩线可以描述短波情况，而在长波部分与实验有明显偏离；而瑞利-琼斯线在长波部分与实验符合较好，但在短波部分与实验结果完全相反，它显示一种“紫外发散”(ultraviolet divergence)。事实上容易估算，如果黑体辐射能量密度真的像瑞利-琼斯公式所预言的那样，当人眼睛盯着壁炉里的火光时，火光的紫外线会刺瞎人的眼睛，这显然是荒谬的。“紫外发散”的谱分布预示着经典物理学面临一场“紫外灾难”。

维恩分布在理论上不够严格(它是一个半经验公式)，与实验不完全符合是可以理解的。瑞利-琼斯公式是严格按照经典统计物理学理论和经典电磁场理论推导出来的。然而它在短波部分与实验结果出现了极端尖锐的矛盾，这给物理学带来极大的困惑。事实上，瑞利-琼斯公式作为一个“悖论”，颠覆了经典物理学的普适性。

1.2.4 普朗克黑体辐射公式

普朗克用了 6 年时间试图寻求一个普遍适用的公式来刻画黑体辐射的光谱分布，但是一直未能找到。直到 1900 年他发现如果取一个非常奇怪的假设之后，才能获得成功。这个假设就是：黑体辐射的能量不是连续变化的，而是量子化的，是以 $h\nu$ 为单位一份一份进行的：

$$0,h\nu,2h\nu,3h\nu,\cdots,nh\nu,\cdots \tag{1.2.15}$$

其中

$$h=6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s} \tag{1.2.16}$$

是一个普适常量，这就是众所周知的普朗克常量(Planck's constant)，$h\nu$ 当时称为“作用量子”(quantum of action)。反映在普朗克的计算中，就是将瑞利-琼斯公式

推导中表征能量连续变化的积分(式(1.2.13)),用分立变化的求和代替:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp\left(-\frac{nh\nu}{k_B T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nh\nu}{k_B T}\right)} \tag{1.2.17}$$

为了计算单个振子的平均能量$\langle \varepsilon \rangle$,令$\beta=\frac{1}{k_B T}$,式(1.2.17)变为

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp(-nh\nu\beta)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\nu\beta)} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left[\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\nu\beta)\right] \tag{1.2.18}$$

令$x=\exp(-h\nu\beta)$,利用级数展开式

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (|x|<1) \tag{1.2.19}$$

式(1.2.18)变为

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left[\frac{1}{1-\exp(-h\nu\beta)}\right] = \frac{h\nu}{\exp(h\nu\beta)-1} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)-1} \tag{1.2.20}$$

考虑到振子密度(oscillator density)表示式(1.1.63),立即得到

$$\rho_\nu(T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)-1} \tag{1.2.21}$$

这就是普朗克黑体辐射公式(Planck's blackbody radiation formula)。它的得出似乎只是一个简单的由积分到求和的数学技巧,而本质上却包含着非常深刻的物理含义——能量量子化(energy quantization)。这是一个里程碑,标志一个新的物理学时代的开始。

下面我们首先对普朗克黑体辐射公式进行直观的分析。利用关系式$\rho_\nu(T)\mathrm{d}\nu=\rho_\lambda(T)\mathrm{d}\lambda$写出式(1.2.21)的波长表示形式

$$\rho_\lambda(T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right)-1} \tag{1.2.22}$$

对于短波情况$\lambda k_B T \ll hc$,即$\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \gg 1$,式(1.2.22)变为

$$\rho_\lambda(T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \tag{1.2.23}$$

它正是维恩分布(1.2.7),而其中的常数确定为 $C_1=8\pi hc$ 和 $C_2=hc/k$。另外,对于长波(低频)情况 $h\nu\ll k_BT$,即 $\exp\left(\frac{h\nu}{k_BT}\right)\approx 1+\frac{h\nu}{k_BT}$,代入式(1.2.21)即得瑞利-琼斯公式(1.2.14)。总之,普朗克黑体辐射公式在短波和长波情况下,分别约化为与实验相符合的维恩公式和瑞利-琼斯公式。

普朗克黑体辐射公式的定量正确性,在他发布的当天晚上就得到了证实。多年以后,当普朗克谈起他在 1900 年 12 月 14 日发布的那个历史性通告时,曾异常兴奋地回忆道:"第二天一大早,我的同行鲁宾斯就找到了我,并告诉我说,会后他将我的公式与他测量的数据进行了比较,一直弄到深夜,到处都发现二者令人愉快地相符合。"

这里我们按照式(1.2.23)画出黑体辐射的能量密度随波长变化的曲线,如图 1.2.5所示。至此可以清楚地看出:黑体辐射光谱只与辐射体的温度有关,与辐射体的性质(材料、质量、尺度、形状等)无关。因为普朗克公式中不包含关于辐射体个性的参数,只有三个物理学常数:c, k_B, h。这意味着:只要处于相同的温度,任何辐射体的光谱都是相同的。例如,6000K 的铁水与太阳有相同的辐射光谱。可见黑体辐射规律具有一种"绝对性"。这种不显示个体参数的公式反映了自然界的普遍规律。

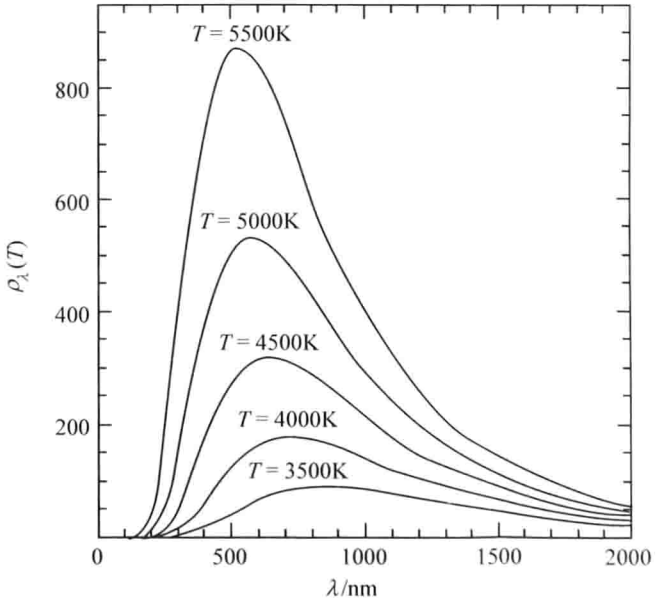


图 1.2.5 普朗克黑体辐射公式(1.2.22)在不同温度下的曲线

在量子假设(1.2.15)基础上所得到的普朗克黑体辐射公式是一个完美的理论结果。它的正确性表明量子假设的正确性。事实上,量子单元 $h\nu$ 是一个很小的数。现在我们可以对于典型的可见光进行估算:取 $\nu\sim 10^{14}$ Hz,量子单元为 $h\nu\sim 10^{-20}$ J,

这在宏观上是一个很小的能量值。这意味着:秉承能量连续性的经典物理学,在能量的微观尺度走到了它的尽头,代之而来是能量分立变化的量子特征。普朗克的作用量子概念,为后来光量子概念的建立奠定了基础。普朗克因为量子假设和黑体辐射理论而获得了 1918 年诺贝尔物理学奖。

现在我们介绍普朗克黑体辐射公式的最新应用。为了验证宇宙大爆炸(big-bang of universe)理论的正确性,1989 年美国国家航空航天局(National Aeronautus and Space Administration, NASA)向太空发射了名为"宇宙背景探测器"(cosmic background explorer, COBE)的探测卫星,旨在探测宇宙大爆炸理论(the big-bang theory)所预言的遗留在今天的宇宙微波背景辐射(cosmic microwave background radiation)。测量结果(图 1.2.6)显示,宇宙微波背景辐射与普朗克黑体辐射公式(1.2.21)高度吻合,该辐射相当于 $T=2.725\text{K}$ 的黑体辐射,峰值波长为

$$\lambda_{\text{m}}=\frac{b}{T}=\frac{2.8978\times10^{-3}}{2.725}=1.063\text{mm} \tag{1.2.24}$$

它处于微波波段。

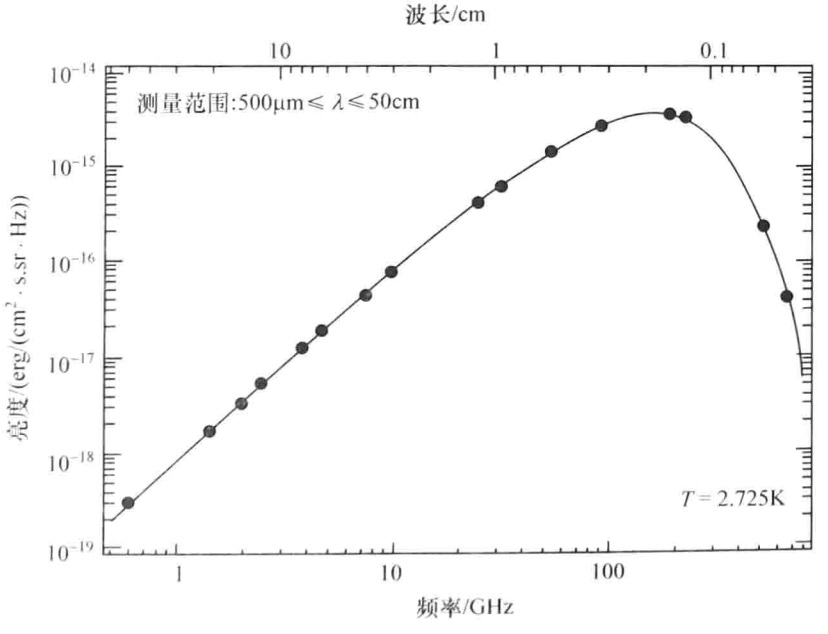


图 1.2.6　"宇宙背景探测器"所探测的宇宙微波背景辐射的光谱分布与普朗克黑体辐射公式(1.2.21)高度吻合

该项目负责人美国天体物理学家马瑟(Mather)由于此项目的成功而荣获 2006 年诺贝尔物理学奖。$1\text{erg}=10^{-7}\text{J}$

宇宙微波背景辐射与普朗克黑体辐射公式的高度吻合说明了普朗克量子概念和黑体辐射公式(1.2.21)的普适性。

例 1 (1) 由普朗克黑体辐射公式(1.2.21)和(1.2.22)分别计算守恒量$\frac{\nu_{\max}}{T}$和守恒量$\lambda_{\max}T$的值,其中,$\nu_{\max}$和$\lambda_{\max}$分别是$\rho_\nu(T)$的峰值频率和$\rho_\lambda(T)$的峰值波长;(2) 计算乘积$\nu_{\max}\cdot\lambda_{\max}$。

解 (1) 令$x\equiv\frac{h\nu}{k_B T}$,利用式(1.2.21)计算$\rho_\nu(T)$对$\nu$的导数,由

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\nu}\rho_\nu(T)=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\nu}\left[\frac{8\pi h}{c^3}\nu^3\ (\mathrm{e}^x-1)^{-1}\right]$$

$$=\frac{8\pi h\nu^2}{c^3}(\mathrm{e}^x-1)^{-1}\left[3-x\mathrm{e}^x\ (\mathrm{e}^x-1)^{-1}\right]=0 \tag{1.2.25}$$

得到

$$\mathrm{e}^{-x}=1-\frac{x}{3} \tag{1.2.26}$$

超越方程(1.2.26)的非零解为$x=2.821$,即$\frac{h\nu}{k_B T}=2.821$,由此得到

$$\frac{\nu_{\max}}{T}=2.821\ \frac{k_B}{h}=5.88\times10^{10}\ \mathrm{Hz/K} \tag{1.2.27}$$

这是守恒量$\frac{\nu_{\max}}{T}$的值。

另外,令$y\equiv\frac{hc}{\lambda k_B T}$,利用式(1.2.22)计算$\rho_\lambda(T)$对$\lambda$的导数,由

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\rho_\lambda(T)=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\left[\frac{8\pi hc}{\lambda^5}(\mathrm{e}^y-1)^{-1}\right]$$

$$=-\frac{8\pi hc}{\lambda^6}(\mathrm{e}^y-1)^{-1}\left[5-y\mathrm{e}^y\ (\mathrm{e}^y-1)^{-1}\right]=0 \tag{1.2.28}$$

得到

$$\mathrm{e}^{-y}=1-\frac{y}{5} \tag{1.2.29}$$

超越方程(1.2.29)的非零解为$y=4.965$,于是

$$\lambda_{\max}T=\frac{1}{4.965k_B}\frac{hc}{k_B}=2.897\times10^{-3}\ \mathrm{m\cdot K} \tag{1.2.30}$$

这是守恒量$\lambda_{\max}T$的值,式(1.2.30)即为维恩位移定律。

(2)由式(1.2.27)和式(1.2.30)得到

$$\lambda_{\max}\cdot\nu_{\max}=\gamma \tag{1.2.31}$$

其中

$$\gamma=\frac{2.821}{4.965}c=1.703\times10^8\ \mathrm{m/s} \tag{1.2.32}$$

是一个常数，但不等于光速 c！这是因为以频率为单位的测量跟以波长为单位的测量是不成正比的（见式(1.2.11)）。利用式(1.2.31)和式(1.2.32)可以在 λ_{max} 和 ν_{max} 之间相互计算。例如，对于太阳光谱，我们知道其峰值波长为 $\lambda_{max}=475\text{nm}$（黄光），而峰值频率为 $\nu_{max}=\gamma/\lambda_{max}=3.585\times10^{14}\,\text{Hz}$，与之相应的波长为 $\lambda=c/\nu_{max}=836\text{nm}$（近红外）。再如，对于图 1.2.6 所示的宇宙微波背景辐射，其峰值波长为 $\lambda_{max}=1.063\text{mm}$，而峰值频率为 $\nu_{max}=160.2\text{GHz}$（正是图 1.2.6 中曲线的峰值位置）。这个值还可以由式(1.2.27)中取 $T=2.725\text{K}$ 而直接得出，与之相应的波长为 $\lambda=1.871\text{mm}$。

例 2　由普朗克黑体辐射公式推导出斯特藩-玻尔兹曼定律。

解　利用式(1.2.21)求 $\rho_\nu(T)$ 对 ν 的积分，我们有

$$E(T)=\frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty\frac{\nu^3}{\exp\left(\dfrac{h\nu}{k_BT}\right)-1}\mathrm{d}\nu \tag{1.2.33}$$

令 $x\equiv\dfrac{h\nu}{k_BT}$，由式(1.2.33)得到

$$E(T)=\left(\frac{k_BT}{h}\right)^4\frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty\frac{x^3}{\mathrm{e}^x-1}\mathrm{d}x \tag{1.2.34}$$

其中的积分为

$$\begin{aligned}\int_0^\infty\frac{x^3}{\mathrm{e}^x-1}\mathrm{d}x&=\int_0^\infty x^3\mathrm{e}^x\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-x}}\mathrm{d}x=\int_0^\infty x^3\mathrm{e}^x\sum_{n=0}^\infty\mathrm{e}^{-nx}\mathrm{d}x\\&=\sum_{n=0}^\infty\int_0^\infty x^3\mathrm{e}^{-(n+1)x}\mathrm{d}x=\sum_{n=0}^\infty\frac{1}{(n+1)^4}\int_0^\infty t^3\mathrm{e}^{-t}\mathrm{d}t\\&=6\sum_{n=0}^\infty\frac{1}{(n+1)^4}=\frac{\pi^4}{15}\end{aligned} \tag{1.2.35}$$

由此，式(1.2.34)变为

$$E(T)=\frac{8\pi^5}{15}\frac{k^4}{c^3h^3}T^4 \tag{1.2.36}$$

这就是斯特藩-玻尔兹曼定律（见式(1.2.3)），并得到斯特藩常量的理论值 $\sigma=\dfrac{8\pi^5}{15}\dfrac{k^4}{c^3h^3}$。

例 3　由普朗克给出的单个振子的平均能量表达式(1.2.20)，计算固体比热并将结果与实验相比较。

解　假定固体处于温度 T，其中所含原子都以同一频率 ν 振动，每个原子有三个自由度，N 个原子的平均能量由式(1.2.20)表示为

$$\langle E\rangle=3N\langle\varepsilon\rangle=3N\frac{h\nu}{\exp\left(\dfrac{h\nu}{k_BT}\right)-1} \tag{1.2.37}$$

简单起见，考查 1mol 的固体，则式(1.2.37)中的 N 表示阿伏伽德罗常量(Avogadro constant)。

固体比热(solid specific heat)定义为 $C=\dfrac{\partial\langle E\rangle}{\partial T}$，它表示固体温度升高 1K 所需要的能量。式(1.2.37)对温度 T 求导数，得到

$$C=3R\left(\frac{h\nu}{k_{\mathrm{B}}T}\right)^{2}\frac{\exp\left(\dfrac{h\nu}{k_{\mathrm{B}}T}\right)}{\left[\exp\left(\dfrac{h\nu}{k_{\mathrm{B}}T}\right)-1\right]^{2}} \tag{1.2.38}$$

式中，$R=k_{\mathrm{B}}N=1.987\mathrm{cal/(mol\cdot K)}$($1\mathrm{cal}=4.1868\mathrm{J}$)是普适气体常数(universal gas constant)。式(1.2.38)是固体比热的量子理论结果，由爱因斯坦于 1907 年得出。

下面我们对式(1.2.38)作进一步讨论，为此令 $x\equiv\dfrac{h\nu}{k_{\mathrm{B}}T}$，然后利用公式 $\sinh y=\dfrac{1}{2}(\mathrm{e}^{y}-\mathrm{e}^{-y})$，将式(1.2.38)改写为

$$c(x)\equiv\frac{C}{3R}=\frac{x^{2}}{4\sinh^{2}(x/2)}=\frac{x^{2}}{2(\cosh x-1)} \tag{1.2.39}$$

这里，$c(x)$ 称为爱因斯坦比热函数(Einstein specific heat function)。由式(1.2.39)可以看出，对于高温情况 $k_{\mathrm{B}}T\gg h\nu(x\to 0)$，有 $c\to 1$，即 $C\to 3R$(常数)，这正是固体比热的经典物理学结果。实际上，得到这一结果的简单方法是直接利用单个振子的经典表达式(1.2.13)，即 $\langle\varepsilon\rangle=k_{\mathrm{B}}T$，对于 N 个原子则有 $\langle E\rangle=3Nk_{\mathrm{B}}T$，由此立即得到 $C=3k_{\mathrm{B}}N=3R$。

不过对于低温情况 $k_{\mathrm{B}}T\ll h\nu(x\to\infty)$，式(1.2.39)给出

$$c(x)=x^{2}\exp(-x)=\left(\frac{h\nu}{k_{\mathrm{B}}T}\right)^{2}\exp\left(-\frac{h\nu}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\xrightarrow{T\to 0}0 \tag{1.2.40}$$

这一结果的物理意义是，当低温足够低时，固体比热不再是常数，而是随着固体温度的降低而下降。特别是，当固体温度 $T\to 0$ 时，其比热趋近于零。经典物理学不能解释这样的结果，这是一个纯量子效应(purely quantum effect)。

我们利用式(1.2.39)作出比热函数 $c(x)$ 随 x 变化的曲线，如图 1.2.7 所示。它表明，经典结果 $c=1(C=3R)$ 只适用于 $x\to 0$ 情况。随着 x 的增加，固体比热单调下降，特别是当 $x\to\infty$ 时，$c\to 0$。而且，$c(x)$ 随 x 的下降还存在一个拐点。现在我们利用式(1.2.39)来计算这个拐点，它对 x 求导数，得到

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}=\frac{x-c\sinh x}{\cosh x-1} \tag{1.2.41}$$

再次对 x 求导数，由 $\dfrac{\mathrm{d}^{2}c}{\mathrm{d}x^{2}}=0$ 得到

$$2\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\sinh x+c\cosh x-1=0 \tag{1.2.42}$$

将式(1.2.39)和式(1.2.41)代入式(1.2.42)，计算出拐点 $x_i=2.35$。这意味着，随着参数 x 的增加，固体比热在 $x=2.35$ 时下降最快。由图 1.2.7 还可以看出，当 $x\to 10$ 时，基本上有 $c\to 0$。

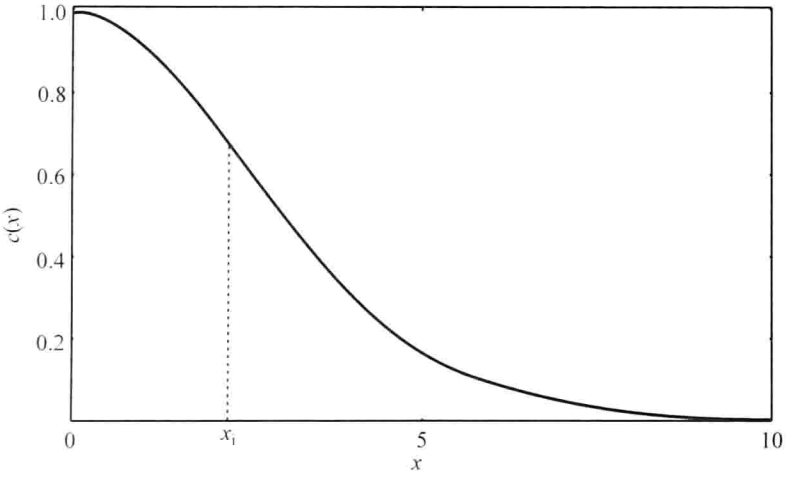


图 1.2.7　比热函数 $c(x)$ 随 x 的变化曲线

拐点 $x_i=2.35$

我们进一步利用式(1.2.38)作出固体比热 C 随温度参量

$$\frac{1}{x}\equiv\frac{T}{\beta\nu}\left(\beta=\frac{h}{k_B}\right) \tag{1.2.43}$$

变化的曲线，并与实验结果相比较(图 1.2.8)。可以看出，这个模型大致上能够描述测量值的变化趋势，但二者之间看上去存在系统性的误差(预言值普遍低于测量值)。一个更好的理论描述是德拜模型(见 15.5.1 节)。

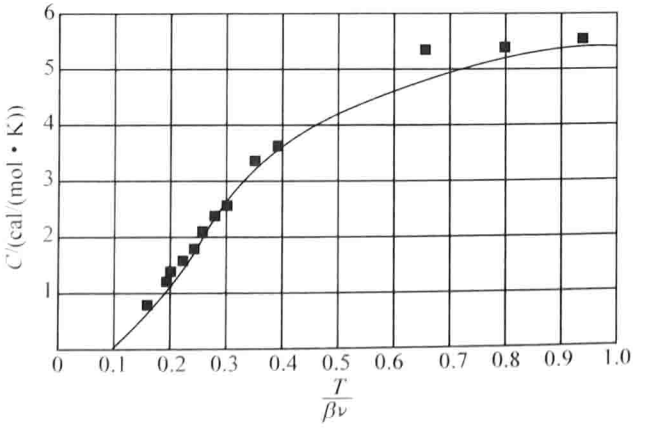


图 1.2.8　固体比热 C 随温度参量 $\dfrac{T}{\beta\nu}$ 变化的曲线(来自式(1.2.38))

图中的实验数据来自金刚石比热的测量，1cal=4.1868J

1.3 光电效应与康普顿散射

1.3.1 光电效应

1905 年，26 岁的爱因斯坦在德国《物理学年鉴》第 17 卷发表了关于布朗运动、狭义相对论和光电效应理论的三篇论文。后来的科学发展证明，这三篇论文都是永载自然科学史册的不朽之作。这是“石破天惊、前无古人”的，1905 年被称为爱因斯坦的奇迹年。

基于普朗克的“作用量子”假设，爱因斯坦提出了光量子(light quantum)概念，他明确指出：“量子是物理学的实体，而光子流就是一颗颗的粒子。”爱因斯坦认为，电磁辐射不仅在发射和吸收时以能量为 $h\nu$ 的微粒形式出现，而且按这种形式以速度 c 在空间传播。显然，“光量子”是“作用量子”概念的具体化。

按照光量子概念，爱因斯坦建立了光电效应理论。光电效应(photoelectric effect)是光照射到金属上，从金属中激发出电子的现象，如图 1.3.1 所示。按照光的经典电磁理论，在光的照射下，金属内部的电子受到电磁波的作用作简谐振动。入射光越强，电子振动的幅度越大，越容易从金属内部逃逸出来，产生的光电子越多。但实验中发现，当入射光的频率比较低时，无论入射光多强，照射时间多长，都激发不出电子。爱因斯坦认为，光电效应中的入射光是一颗颗的光子，每个光子的能量为 $h\nu$。当这个光子与金属内部的电子作用时，必须把一部分能量转移给电子(对电子做功)，使之能够克服金属离子的束缚而逸出表面，它称为逸出功。电子逸出后，可能还具有一定的动能，这样整个过程的能量守恒关系式为

$$h\nu=W+\frac{1}{2}mV^2 \tag{1.3.1}$$

这就是爱因斯坦的光电效应方程。其中，$h\nu$ 是入射光子能量，W 是逸出功，而 $\frac{1}{2}mV^2$ 则是逸出电子的动能。由方程(1.3.1)可以看出，只有当入射光的能量 $h\nu$ 大于逸出功 W，即入射光的频率 ν 大于确定值 W/h，才有电子激发出来。若 $\nu<W/h$，则无论光强度多大，照射时间多长，都没有电子产生。入射光的这一频率称为“红限频率”(red limit frequency)，表示为 $\nu_0=W/h$。另外，所逸出的电子动能的大小也取决于入射光的频率：入射光的频率越高，逸出电子的动能越大。在入射光频率高于红限频率($\nu>\nu_0$)的情况下，入射光子数决定逸出的电子数。光电效应理论不但圆满解释了实验现象，而且为相关的实际应用提供了理论根据。爱因斯坦由此获得了 1921 年诺贝尔物理学奖。

光电效应有非常广泛的应用，最重要的便是光电倍增管，其工作原理如

图 1.3.2所示，入射光子射向光电倍增管的阴极，在阴极上打出电子。电子聚焦后射向倍增极，被逐级放大，最后抵达阳极。从阳极收集到的电子数比最初从阴极发射的电子数增加很多倍。而一个光子最终转换为$10^6 \sim 10^7$ 个电子。所探测的电子信号的强度反映了入射光的强度。光电倍增管主要用来探测微弱光信号。

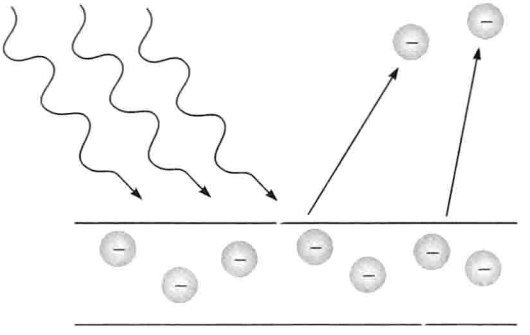


图 1.3.1　光电效应：光照射到金属上有电子从金属表面逸出的现象

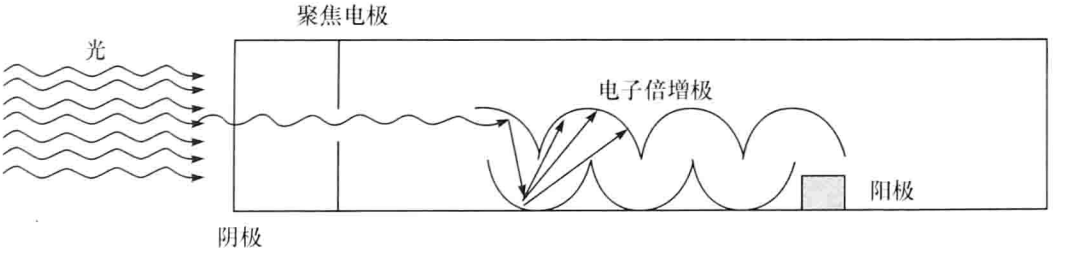


图 1.3.2　光电倍增管工作原理

光电效应的另一个应用是光控继电器(light control relay)，如图 1.3.3 所示。它的工作原理是，当入射光照在光电管上时，光电管电路中产生光电流。经过放大器后电流变得足够强，使电磁铁 M 磁化，把衔铁 N 吸住，继而控制别的机构。当光电管上的光照被阻隔时，电路中没有电流，电磁铁 M 则中断控制。

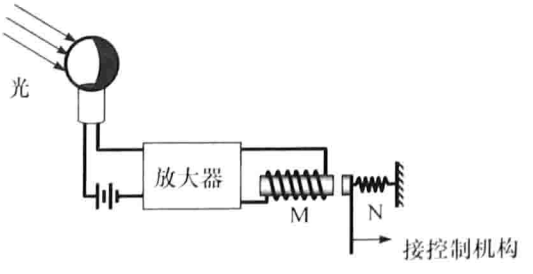


图 1.3.3　光控继电器工作原理

例　用波长为 $\lambda = 200\text{nm}$ 的光照射金属铯表面时，出射电子的能量为 $E = 4.2\text{eV}$，求铯的逸出功。

解 入射光子的能量为

$$h\nu=\frac{hc}{\lambda}=6.2\text{eV} \tag{1.3.2}$$

故铯的逸出功为

$$W=h\nu-E=2\text{eV} \tag{1.3.3}$$

1.3.2 康普顿散射

光的粒子性的直接验证是美国物理学家康普顿(Compton)在 1923 年发现的 X 射线被电子散射时所出现的奇异现象。康普顿从实验上发现:X 射线被电子散射后,波长有增大的现象,这就是所谓康普顿效应(Compton effect)。这种现象与经典电动力学是相矛盾的。按照经典电动力学理论,电磁波被散射后波长不应改变。康普顿把 X 射线被电子散射看成 X 射线的光子与电子碰撞的过程,这样一来可以圆满地解释实验现象。

为了描述光子与电子的碰撞,需要写出光子的能量、动量表示式。按照爱因斯坦的光量子概念,一个光子的能量为

$$E=h\nu \tag{1.3.4}$$

关于光子的动量,由相对论知道,以速度 v 运动的粒子的能量为

$$E=mc^2=\frac{m_0c^2}{\sqrt{1-\dfrac{v^2}{c^2}}} \tag{1.3.5}$$

其中,m_0 和 m 分别为粒子的静止质量和运动质量。对于在真空中传播的光子,$v=c$,式(1.3.5)的分母为零,而光子的能量 E 是有限的,所以式(1.3.5)的分子也必须为零,即光子的静止质量 $m_0=0$。再由相对论的能量与动量关系

$$E^2=c^2p^2+m_0^2c^4 \tag{1.3.6}$$

即得光子能量 E 与动量 p 之间的关系

$$E=cp \tag{1.3.7}$$

式(1.3.7)与式(1.3.4)相比较,便得到光子的动量

$$p=\frac{h\nu}{c}=\frac{h}{\lambda} \tag{1.3.8}$$

利用 $\hbar=\dfrac{h}{2\pi}$,角频率 $\omega=2\pi\nu$ 和波矢量 $\boldsymbol{k}=\dfrac{2\pi}{\lambda}\boldsymbol{n}$($\boldsymbol{n}$ 表示光子运动方向的单位矢量),式(1.3.4)和式(1.3.8)可以写为

$$E=\hbar\omega \tag{1.3.9a}$$

$$\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k} \tag{1.3.9b}$$

式(1.3.9)把光的二重性联系起来,等式左边的能量和动量是描述粒子性的,而右

边的频率和波长是描述波动性的。

在康普顿散射(Compton scattering)过程中，光子与电子的碰撞如图 1.3.4 所示。以 $h\nu_0$ 和 $h\nu$ 分别表示光子在碰撞前和碰撞后的能量，而电子在碰撞前(静止)和碰撞后的能量分别为 m_0c^2 和 γm_0c^2，γ 是相对论因子：

$$\gamma=\frac{1}{\sqrt{1-\dfrac{v^2}{c^2}}} \tag{1.3.10}$$

其中，v 是碰撞后电子的速度。由碰撞前后系统的能量守恒(图 1.3.4(a))，有

$$h\nu_0+m_0c^2=h\nu+\gamma m_0c^2 \tag{1.3.11}$$

另外，设碰撞前光子的运动方向为 x 轴(图 1.3.4(b))，以 h/λ_0 和 h/λ 分别表示光子在碰撞前和碰撞后的动量，而电子在碰撞前和碰撞后的动量分别为 0 和 γm_0v。按照动量守恒，在 x 方向和 y 方向，分别有

$$\frac{h}{\lambda_0}=\frac{h}{\lambda}\cos\theta+\gamma m_0v\cos\phi \tag{1.3.12a}$$

$$0=\frac{h}{\lambda}\sin\theta-\gamma m_0v\sin\phi \tag{1.3.12b}$$

由式(1.3.12a)与式(1.3.12b)联立消去 ϕ，得

$$\left(\frac{h}{\lambda_0}\right)^2+\left(\frac{h}{\lambda}\right)^2-2\frac{h^2}{\lambda_0\lambda}\cos\theta=(\gamma m_0v)^2=(\gamma m_0c)^2-(m_0c)^2 \tag{1.3.13}$$

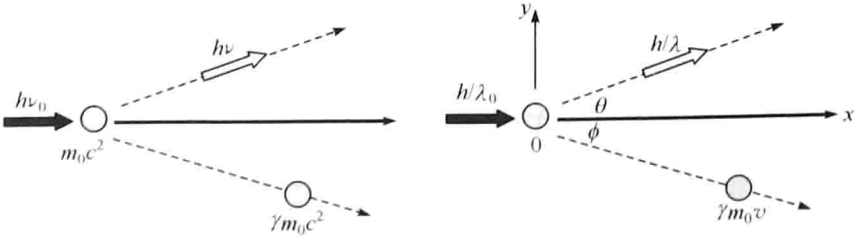
式(1.3.11)两边同除以 c，给出

$$\gamma m_0c=\frac{h}{\lambda_0}-\frac{h}{\lambda}+m_0c \tag{1.3.14}$$

将式(1.3.14)代入式(1.3.13)，整理后得

$$\lambda-\lambda_0=\frac{h}{m_0c}(1-\cos\theta) \tag{1.3.15}$$

这就是康普顿散射的理论结果。



(a) 能量守恒　　(b) 动量守恒

图 1.3.4　康普顿散射

式(1.3.15)的得出还有一个简单的方法。设碰撞前、后光子的动量分别为矢

量$\boldsymbol{p}_0$和$\boldsymbol{p}$，碰撞后电子的动量为矢量$\gamma m_0\boldsymbol{v}$，系统的动量守恒(图 1.3.5)给出

$$\boldsymbol{p}_0=\boldsymbol{p}+\gamma m_0\boldsymbol{v} \tag{1.3.16a}$$

利用式(1.3.7)写出碰撞前、后的能量守恒表示式

$$p_0c+m_0c^2=pc+\gamma m_0c^2 \tag{1.3.16b}$$

即

$$p_0+m_0c=p+\gamma m_0c \tag{1.3.16c}$$

由式(1.3.16a)和式(1.3.16c)，得到

$$\begin{aligned}p_0^2+p^2-2p_0p\cos\theta&=(\gamma m_0v)^2=(\gamma m_0c)^2-(m_0c)^2\\&=(p_0-p+m_0c)^2-(m_0c)^2\\&=(p_0-p)(p_0-p+2m_0c)\\&=p_0^2+p^2-2p_0p+2m_0c(p_0-p)\end{aligned}$$

这样一来，我们有

$$1-\cos\theta=m_0c\frac{p_0-p}{p_0p}=m_0c\left(\frac{1}{p}-\frac{1}{p_0}\right)=m_0c\,\frac{1}{h}(\lambda-\lambda_0) \tag{1.3.17}$$

其中的运算用到了式(1.3.8)，由式(1.3.17)立即得到式(1.3.15)。可以看出，光子与电子碰撞后波长的变化(即散射光的红移量)只依赖于散射角θ，与入射波长λ_0无关，与散射体的材料组成无关。

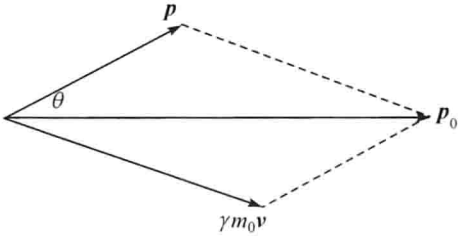


图 1.3.5 康普顿散射中的动量守恒

康普顿散射的物理实质是光子将能量转移给电子。为了研究能量转移的细节，我们由式(1.3.15)写出

$$R=\frac{1}{1+r(1-\cos\theta)} \tag{1.3.18}$$

其中

$$R\equiv\frac{h\nu}{h\nu_0},\quad r\equiv\frac{h\nu_0}{m_0c^2} \tag{1.3.19}$$

这里，R是散射光子能量与入射光子能量的比值(即散射光的相对能量)，而r是入射光子能量与电子静止能量的比值。式(1.3.18)刻画相对能量R对θ、r的依赖关系。利用式(1.3.18)，我们首先对于不同的r值，画出相对能量R随θ变化的曲线以及电子能量的相对增加量$D=1-R$随θ变化的曲线，如图 1.3.6(a)～(c)所示。特别是，当$r=1$(即入射光子能量等于电子的静止能量)时，在$\pi/2<\theta<3\pi/2$区间，光子将其一半以上的能量转移给电子。进而，R和D随r变化的曲线(对于$\theta=\pi/2$)显示在图 1.3.6(d)，可以看出，r值越大(即入射光子能量$h\nu_0$越大)，光子转移给电子的能量份额越高。

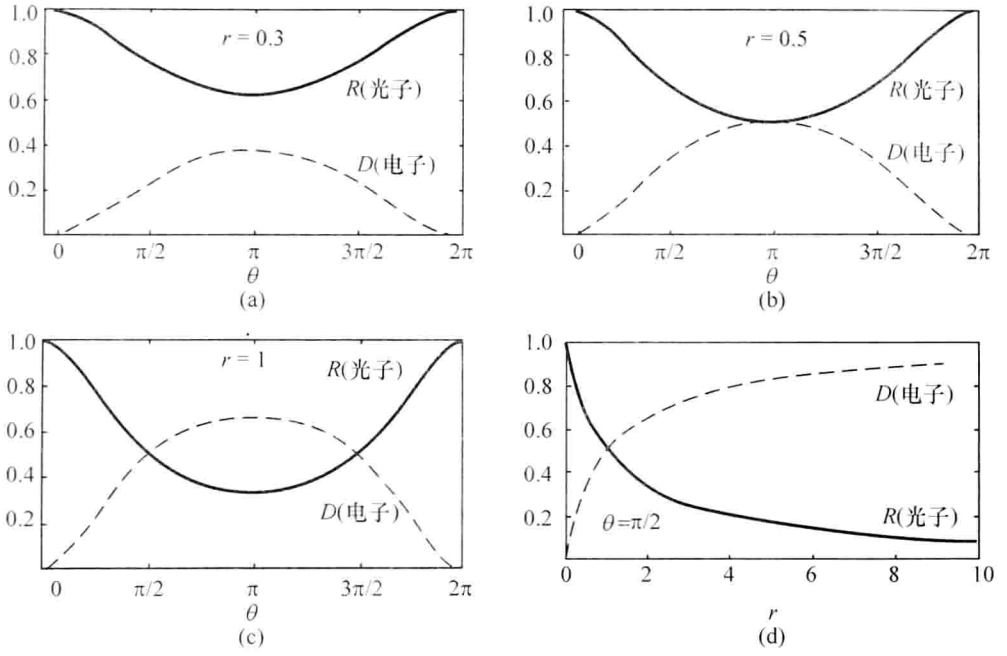


图 1.3.6　康普顿散射中光子能量的减少及电子能量的增加

来自式(1.3.18)

式(1.3.15)中的常数因子为

$$\frac{h}{m_0 c}=\frac{hc}{m_0 c^2}=\frac{1240(\text{eV}\cdot\text{nm})}{0.511\text{MeV}}=2.4\times10^{-3}\text{nm} \tag{1.3.20}$$

它被称为(电子的)康普顿波长(Compton wavelength)。式(1.3.15)显示,康普顿波长决定散射光的红移量($\Delta\lambda=\lambda-\lambda_0$)。利用式(1.3.20)所示的康普顿波长的量值,我们可以分析一个问题:康普顿散射的红移量 $\Delta\lambda$ 与入射波长 λ_0 无关,那么观察这一现象为什么要用 X 射线。让我们对不同入射光波长进行估算(取 $\theta=180°$),对于 $\lambda_0=400$nm 的可见光,$\Delta\lambda=4.8\times10^{-3}$ nm,相对红移量为 $\Delta\lambda/\lambda_0\approx10^{-5}$,这样小的红移量使得观察散射光非常困难;而对于 $\lambda_0=0.05$nm 的 X 射线,$\Delta\lambda$ 不变,但相对红移量为 $\Delta\lambda/\lambda_0\approx0.1$,这样观察散射光要容易得多。从另一个角度看,正如图 1.3.6(d)所显示的那样,r 值越大(即入射光子能量 $h\nu_0$ 越大),光子转移给电子的能量份额越高,康普顿效应越显著。

图 1.3.7 显示了康普顿散射的实验结果。实验中将 $\lambda_0=0.71$Å 的 X 射线入射到散射体上,然后在不同的角度测量散射光的强度。当 $\theta=0$ 时,只测量到波长为 λ_0 的光(这些光子在穿过散射体的过程中没有撞到电子)。当 $\theta=45°,90°,135°$ 时,除了 λ_0 成分之外,还观察到波长为 λ 的散射光($\lambda>\lambda_0$),其相对强度随散射角 θ 的增加而增大。特别是,对于相同的散射角 θ,多种样品的散射光红移量 $\Delta\lambda=\lambda-\lambda_0$ 均相等,与散射体材料无关。所有这些实验观察都与理论结果相符合。

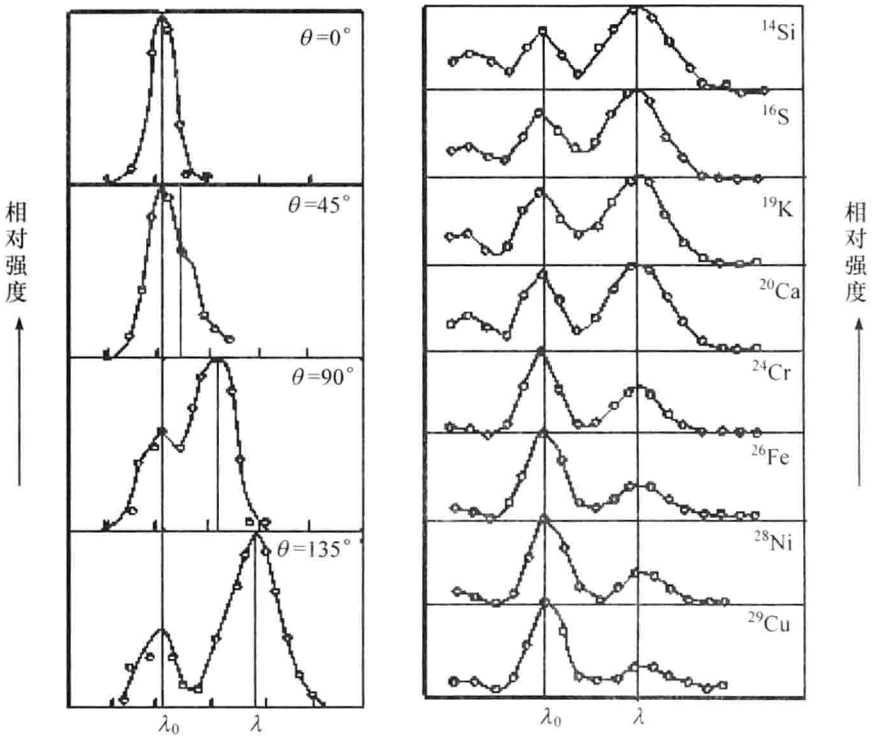


图 1.3.7　康普顿散射的实验结果

康普顿散射实验与理论预言的相符合，表明了康普顿效应的重要意义：

(1) 把电磁波被电子的散射看作光子与电子的碰撞过程，这样的思路能解释并定量描述实验结果，这首先证明了光量子概念的正确性。

(2) 证明了光子能量表示式 $E=h\nu$ 及动量表达式 $p=h/\lambda$ 的定量正确性，因此实验上可以利用红移量 $\Delta\lambda$ 和散射角 θ 测定普朗克常量 h。

(3) 普朗克常量 h 在康普顿散射中扮演核心的角色(散射红移量 $\Delta\lambda\propto h$)，这意味着康普顿效应是一个量子现象。如果 $h\to 0$，则 $\lambda=\lambda_0$，这就是经典散射理论的结果。而红移量 $\Delta\lambda$ 的典型值为康普顿波长(式(1.3.20))，它相对于宏观光散射现象而言，是一个很小的量。

(4) 在微观的单个粒子碰撞事件中，动量及能量守恒定律仍然是成立的。

简言之，康普顿效应验证了普朗克与爱因斯坦的理论所揭示的光的粒子性(particle nature of light)的正确性。康普顿由此获得了 1927 年的诺贝尔物理学奖。但需要指出，光的粒子性并不否定光的波动性(wave nature of light)，因为光的波动性早已被干涉、衍射等现象所证实，而且被麦克斯韦方程所描述。这样，光就具有微粒与波动的双重性质，这就是所谓光的波粒二象性(wave-particle duality)。

例　波长为 $\lambda_0=0.01$nm 的 X 射线光子与静止的电子发生碰撞。在与入射光方向垂直的方向上($\theta=90°$)观察时，散射 X 射线的波长为多大？碰撞后电子获得

的能量是多少 eV?

解　利用式(1.3.15)和式(1.3.20),得到

$$\lambda-\lambda_0=\frac{h}{m_0c}(1-\cos\theta)=\frac{h}{m_0c}=0.0024\text{nm} \tag{1.3.21}$$

故散射光波长为 $\lambda=0.0124$nm。碰撞后电子获得的能量等于入射光子损失的能量,该能量为

$$E=h\nu_0-h\nu=\frac{hc(\lambda-\lambda_0)}{\lambda_0\lambda}=2.4\times10^4\text{eV} \tag{1.3.22}$$

1.4　原子结构与玻尔理论

1.4.1　电子的发现

1858 年,德国科学家普鲁克(Plucker)对一个装有金制电极的玻璃管加上高电压进行通电实验,当他把玻璃管内空气抽出,使管内压强降到10^{-5}大气压之下时,发现真空玻璃管内阴极附件的管壁上出现了绿色的辉光。后来确认这种辉光是由阴极所产生的某种射线形成的,于是这种射线被称为"阴极射线"(cathode ray)。

1897 年,英国物理学家、卡文迪许实验室教授汤姆孙(Thomson)发现:阴极射线在电场和磁场中的运动特征与负电荷是一致的。汤姆孙的实验装置如图 1.4.1 所示,阴极产生的粒子流在自然状态下以速度 $\boldsymbol{V}$ 沿水平方向直线行进。粒子流射到图中 S 处(涂有硫化锌)会引起闪光。闪光的位置便记录粒子的"径迹"。平行板 A、B 之间产生竖直向上的电场 $\boldsymbol{E}$,在垂直于电场方向加一磁场 $\boldsymbol{B}$。如果只施加电场,粒子向下偏转;如果只施加磁场,粒子向上偏转,这些现象都证明粒子带负电。

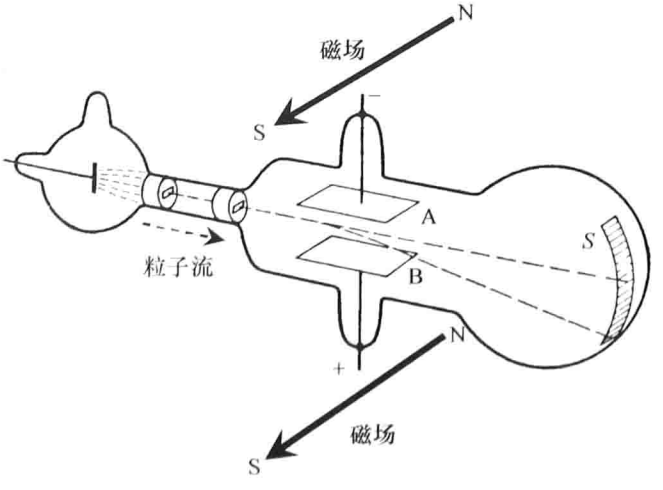


图 1.4.1　汤姆孙的实验装置:测量阴极射线的性质和阴极射线粒子的荷质比

汤姆孙还进一步测量带电粒子的荷质比(charge to mass ratio)。实验中同时施加电场和磁场,并调节它们的强度,使粒子上下的偏转互相抵消,仍做水平直线运动。这时粒子受到的电场力$\boldsymbol{F}_e=e\boldsymbol{E}$与洛伦兹力(Lorentz force)$\boldsymbol{F}_m=-e\boldsymbol{V}\times\boldsymbol{B}$达到平衡,其中,$e$是粒子的电量。这样粒子速度的大小$V$由

$$eE=eVB \tag{1.4.1}$$

确定为

$$V=\frac{E}{B} \tag{1.4.2}$$

下一步关掉电场,粒子以速度$\boldsymbol{V}$进入磁场后,以洛仑兹力$\boldsymbol{F}_m$为向心力,在垂直于磁场的平面内做圆周运动(图 1.4.2),故

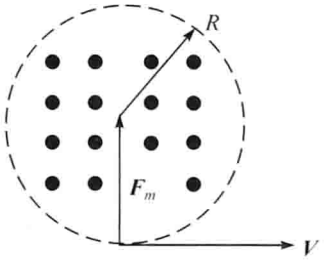


图 1.4.2　速度为$\boldsymbol{V}$的粒子,在磁场中以洛仑兹力$\boldsymbol{F}_m$为向心力,在垂直于磁场的平面内作圆周运动,运动半径为R

$$m\frac{V^2}{R}=eVB \tag{1.4.3}$$

其中,R是粒子运动的半径。由式(1.4.2)和式(1.4.3)联立消去V,得到荷质比

$$\frac{e}{m}=\frac{E}{RB^2} \tag{1.4.4}$$

关于粒子运动半径R的确定,有一个简单而巧妙的方法。设平行板 A、B 的间距为d,平行板在粒子运动方向的长度为L。实验中,首先只施加电场,并调节其强度使粒子流达到最大偏转(即贴着平行板的后端离开电场,如图 1.4.3 所示),测出此时的电场强度E,随后保持E不变。进而施加磁场并调节其强度,使粒子流恢复水平直线行进,测出此时的磁感应强度B,则粒子流的速度为$V=E/B$。现在式(1.4.3)中的半径R能被完全确定。事实上,只施加电场时,从平行板中央(高度为$d/2$)进入的粒子受竖直向下的电场力eE的作用,以水平速度E/B做抛物线运动。设粒子在平行板内运动的时间为t,则粒子在水平和竖直方向的运动分别被

$$L=\frac{E}{B}t \tag{1.4.5a}$$

$$\frac{d}{2}=\frac{1}{2}\frac{eE}{m}t^2=\frac{1}{2R}\left(\frac{E}{B}t\right)^2 \tag{1.4.5b}$$

描述。式(1.4.5b)的写出利用了质点运动学(particle kinematics)公式$S=\frac{1}{2}at^2$及式(1.4.3)。由式(1.4.5)得到

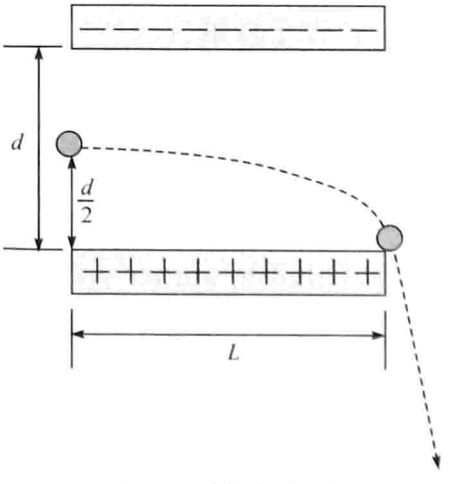


图 1.4.3　粒子在平行板内的最大偏转

$$R=\frac{L^2}{d} \tag{1.4.6}$$

代入式(1.4.4)得

$$\frac{e}{m}=\frac{dE}{L^2B^2} \tag{1.4.7}$$

用它就可以计算出阴极射线粒子的荷质比。

汤姆孙测出的阴极射线粒子的荷质比是当时已知的质量最小的单价氢离子荷质比的 2000 倍(现在知道准确值是 1840 倍)。汤姆孙发现,如果用其他气体产生阴极射线,或者用不同的金属材料制作电极,都测得相同的荷质比。这表明,该阴极射线粒子是构成各种物质的共同粒子。之后,汤姆孙直接测量出阴极射线粒子的电荷,发现与氢离子的电荷大小基本相等,这说明阴极射线粒子比任何一种原子的质量都小得多,从而确认了更小的物质单元的存在,它定名为"电子"(electron)。

由于发现电子的杰出贡献,汤姆孙在 1905 年获得诺贝尔物理学奖,并就任卡文迪许实验室主任长达 35 年。

1.4.2　原子的结构

电子的发现大大激发了人们研究原子结构的热情。由于原子呈现电中性,既然电子带负电,那么原子内部一定还有带正电的部分。汤姆孙在发现电子的基础上进一步提出了关于原子结构的葡萄干布丁模型(图 1.4.4)。该模型认为:①正电荷在原子中均匀分布,电子就像葡萄干一样镶嵌其中,电子的负电荷与正电荷相互抵消;②原子在受到激发时,电子会离开原子,形成阴极射线。汤姆孙的葡萄干布丁模型能够解释一些实验现象,例如,镶嵌在原子中的电子在平衡位置附近作简谐振动,利用这样的物理图像可以定性地解释某些光辐射问题。不过这一模型后来受到强有力的挑战,挑战者是来自南半球岛国新西兰的卢瑟福(Rutherford)。卢瑟福挑战汤姆孙模型的思路是向原子"投射"一群粒子,看原子如何"发落"它们,由此推断原子的内部结构和运行机制。

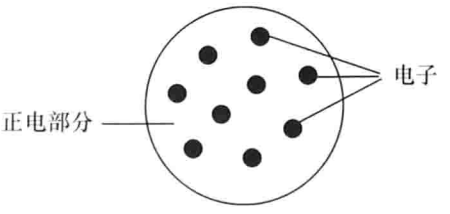


图 1.4.4　原子的葡萄干布丁模型

1895 年,25 岁的卢瑟福来到剑桥大学,他是第一位在卡文迪许实验室攻读博士学位的外国人。他是新西兰一个农场主的儿子。当他刚到剑桥大学的时候,那里的人们根本看不起他。但不久,剑桥就流传着一位著名的物理学家的话:"我们从南半球国家得到一只野兔,而且这只兔子掘洞很深!"说卢瑟福像兔子是很不贴切的。他有副大力士的体格和一个硕大的脑袋。卢瑟福说话的声音极大,甚至会干扰精密的实验仪器。他日后担任卡文迪许实验室主任时,他的同事搞笑地在实

验室挂起了一个牌子，上面写着“TALK SOFTLY PLEASE”。然而“野”字对于卢瑟福却是恰如其分的。他性格外向，我行我素，不按常规“出牌”，却常常得到意想不到的结果。他到英国之后，一直从事放射性(radioactivity)实验研究。

1906 年夏，卢瑟福在加拿大麦克希尔大学工作时，一个细小的实验结果惊动了他的思维：一束细细的 α 粒子在通过薄薄的云母片后稍稍散开了一点(偏离 2°)。偏离 2°似乎是小事一桩，但质量如此之大(是氢原子的 4 倍)，而且高速飞行的粒子(从放射性物质中飞出时的速度为 1～2 万 km/s)为什么会发生偏转呢？什么作用能使它们偏离直线运动？因为 α 粒子带正电(是电子电荷的 2 倍)，卢瑟福猜想是电磁作用的缘故。卢瑟福经过简单的计算得出了惊人的结果：产生偏转作用的电场应为 10 万 V/cm(现在知道氢原子内部电场为 5×10^9 V/cm)。于是卢瑟福当时写道：“这样的结果清楚表明，物质原子一定是极强电场的集中点。”

这样一个偶然的发现，开启了卢瑟福走向原子深处的旅程。又过了三年，卢瑟福在曼彻斯特自己的实验室里又开始了有关 α 粒子的实验工作。这时，他的实验室来了一位新西兰的年轻人迈尔斯登(20 岁)，他的工作是帮助德国来的盖革博士(就是后来发明盖革计数器的那个人)做一些实验工作。卢瑟福给迈尔斯登派了一个工作。半个世纪后，古稀之年的迈尔斯登回忆当年卢瑟福给他派工作的情景时说道：“他向我转过身来，说道：‘请你看看，能不能造成一种 α 粒子从金属表面直接反射回来的效应？’”

这种想法就连卢瑟福自己都感到异想天开。后来他不止一次地说：“这件事看起来是如此地不可能，就好像你用 15in(1in＝2.54cm)的重磅炮弹射击一层薄烟纸，但炮弹却被弹了回来，打中了你自己。”可以猜到，卢瑟福让一个 20 岁的青年人做这个前所未有的实验，是出于“面子”上的考虑。把明显荒唐的事交给一个老手去干是不明智的。这样，以后会产生一些负面的说法，对自己不利。可是新手的失败就另当别论了，因为没有经验，失败不足为奇。总之，让迈尔斯登做实验一事，说明卢瑟福自己已经意识到，拟订要做的实验不大可能成功。

但是年轻人迈尔斯登没有白忙活，很快盖革博士也帮助起自己的助手来了。因为希望之光在他们的远处闪烁。是真的在闪烁！高速行进的 α 粒子流垂直射到金箔靶面上，发生散射。为了追踪散射的 α 粒子，他们从各个角度安置了荧光屏。当四下偏转的 α 粒子打在屏上时，就会引起闪光。根据这些闪光的数目和位置，就能对散射的 α 粒子计数并确定它们的散射方向，实验装置如图 1.4.5 所示。整个装置处于真空系统之中。

实验结果是，绝大多数 α 粒子穿过金箔后仍然沿入射方向前进，但有少数 α 粒子发生了较大的偏转，有极少数粒子的偏转超过了90°，有的甚至几乎达到180°(大约 8000 个粒子中有一个这样的粒子)，这正是卢瑟福期待的结果。事情过了 27 年，在卢瑟福去世的前一年，他还以那种同从前一样的惊异表情回忆起 1909 年春

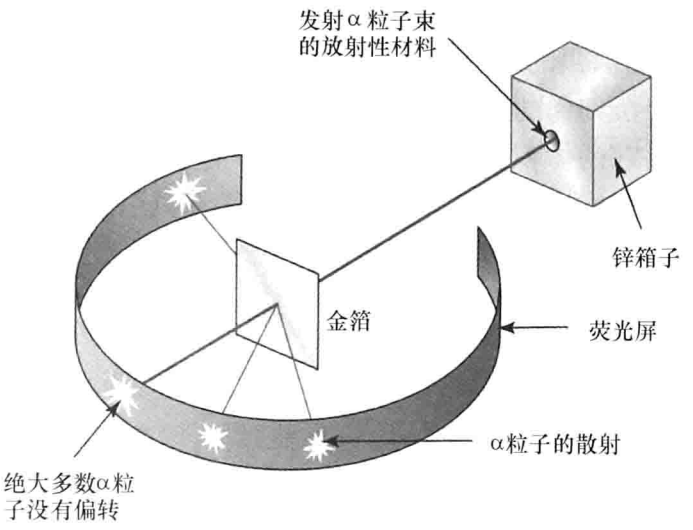


图 1.4.5　α 粒子散射实验

日的一天:"……盖革冲到我的房间,非常激动地告诉我:'我们观察到直接反射回来的 α 粒子了!'"这一天,历史是应该记住的,因为它标志着一个根据实验观察而不是人为想象来构造原子模型的新时代开始了(到底是哪一天,却真的没有记下来,只记得是 1909 年春日的一天)。然而,令盖革不解的是,他们艰辛而卓有成效的实验工作并没有立即得到卢瑟福的肯定和嘉奖,甚至连任何反馈都没有,那个期待中的反馈延迟了两年之久。

如何理解 α 粒子散射的实验结果? α 粒子的大角度散射意味着什么? 绝大多数 α 粒子很容易就穿透了金箔靶,这是汤姆孙模型不能解释的。按照葡萄干布丁模型,正电荷部分差不多具有整个原子的质量,它们均匀分布在原子内部。这样的话,α 粒子在穿透金箔靶时就会均匀地被阻挡,就不会出现绝大多数粒子轻易透过的现象。换言之,绝大多数 α 粒子能穿透过去,说明原子内部有"非常宽阔的空间"!

而 α 粒子被直接反弹回来意味着什么? 能否是逐次偏转的结果,即粒子在靶内被偏转多次而返回? 不言而喻,粒子在靶内行进时,是要穿过许多原子的。假若 α 粒子每穿过一个原子都偏转一点点,如 2°,那么第一次偏转 2°,第二次又偏转 2°……这样穿过 90 个原子就可以积累到180°,最终从靶上反弹回来。这是大角度散射的答案吗? 概率论的规律当然不接受这样的答案。一个粒子始终实行一连串相同行为的偏转,这在实际上是不可能的。这相当于一个人在掷硬币时,一连掷了 90 次,每次都是有图案的那个面朝上。这种神话般的结果出现的概率小得无法想象:$(1/2)^{90}$。按照概率论的规律(即统计学的概率),α 粒子多次偏转不可能发生任何有倾向性的结果。因此多次偏转的机制决不能解释粒子反弹的现象。

或者是多次偏转,或者是一次偏转,没有别的选择。如果把反向散射看成一个

α 粒子与一个原子碰撞的结果，那么原子既然是可以穿透的，何以又能把 α 粒子反弹回来！原子内部轻飘飘的电子绝不能对抗沉重的 α 粒子。现在只剩下一种可能：在原子内部有个沉甸甸的“核”，它能与 α 粒子进行一对一的对抗。既然原子差不多是空的，这个“核”的体积就应当很小，但它却集中了原子的主要质量以及全部的正电荷（与在外围区域游荡的电子的负电荷相平衡）。结论很清楚，只有当原子是一种核式结构时，才能同时出现绝大多数 α 粒子透过而极少数弹回的现象，正如图 1.4.6 所显示的那样。

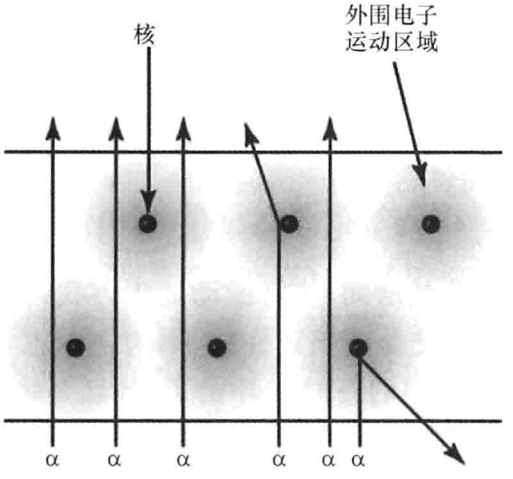


图 1.4.6 α 粒子的散射径迹

现在，卢瑟福已经有足够的根据来构筑原子模型了。中心是核，像太阳一样，外围是电子，像行星一样。电子被核吸引着，但不会落到核上，因为电子不停地绕核运动着，像行星围绕太阳运转一样。总之，原子是巨大太阳系的一个精致的微观模型。而且根据大角度散射具有 1/8000 概率的结果，还能想象出原子与原子核的比例。这意味着，假如原子像足球场那么宽阔，那么原子核只是一颗小小的乒乓球。

卢瑟福看来对原子结构的认识已经胸有成竹。但为什么沉默了两年？同样又过了 27 年，这次轮到盖革回忆 1911 年的那个春天，这也许是一个在他人生中期待最久的日子：“有一天，卢瑟福冲到我的房间。我看得出他的精神极好。他对我说：‘我现在知道原子是什么样的了！’”当年 5 月卢瑟福终于在权威的英国《哲学杂志》上发表文章，向外界宣布了原子结构的核式模型。他在文中的措辞很谨慎：“原子看起来像……”他所描绘的正是我们今天熟知的原子的核式结构。

那么，那两年究竟用到哪里去了？首先，必须大量重复实验。为了使实验结果在统计上具有可靠性，盖革和迈尔斯登不得不在黑暗中数出上百万次的闪烁，工作量非常巨大（爱因斯坦曾把该实验比喻为“在漆黑一团中开枪打麻雀”）。这些有献身精神的探索者要在多次可重复的实验观察中确认结果的正确性。也许卢瑟福在

得知存在后向散射的当天就认定了原子的核式结构。甚至，也许他在两年前要迈尔斯登做实验时，脑海中就已经有了原子结构的雏形（为什么要迈尔斯登考查后向散射？）。我们不难想象，行星式原子的景象在他的眼前变得越来越清晰。但同时，“灾难”也非常清晰地显现出来。他很可能还来不及兴奋，就限于沉重的沮丧之中：因为这个模型与经典物理学相抵触，那样的原子是不存在的！按照经典的电动力学理论，带电粒子在做圆周运动（加速运动）时要产生电磁辐射；单位时间内辐射的能量由拉莫尔公式（Larmor formula）（见式（12.3.27））给出：

$$I=\frac{2q^2a^2}{3c^3} \tag{1.4.8}$$

其中，q 是粒子的电量；a 是粒子的加速度；c 是真空中的光速。这样一来，粒子在运动中不断失去能量，运动半径将越来越小，最终电子必然落到核上，如图 1.4.7 所示。事实上，原子在旋转中必须保持稳定状态。那么，如何解释原子的稳定性运转，这是一个非常棘手的问题，卢瑟福不敢妄下结论，必须反复思考。

卢瑟福很清楚，围绕原子结构和运动状态，还有更深层的问题尚未解决。所以他在文章开头就小心翼翼地说道：“在这一阶段，还不能探讨原子的稳定性问题。”这就等于说：“先生们，我承认，今天我的原子是经不住你们批评的。它是注定要毁灭的。但在我们的科学中，除了今天之外还有明天！”

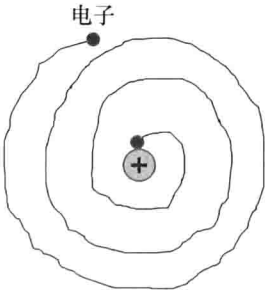


图 1.4.7　按照经典理论，电子做加速运动时不断失去能量，半径越来越小，最终将落到核上

卢瑟福的原子模型发表之后，科学界有何反响呢？当年秋天，23 位欧洲著名的物理学家聚集布鲁塞尔，召开第一次索尔维会议（会议的倡导者和组织者是庇护科学和艺术的大财主索尔维）。与会者大谈普朗克的辐射和量子，但是没有人谈及原子的行星模型（planetary model of the atom）。原子行星模型的说法传到剑桥，卡文迪许实验室也没有人认真看待（也许大家觉得这个模型太荒唐了，不屑一顾）。但是有一个人例外，这就是刚刚获得博士学位，在卡文迪许实验室工作，来自丹麦的一个年轻人。他后来回忆说：“我知道这个模型后立刻就相信了它。”这个人后来成为量子力学“哥本哈根学派”的领袖，他就是原子量子理论的创始人玻尔（Bohr）。

1.4.3　原子的玻尔理论

有一件事足以证明玻尔相信卢瑟福的模型：那就是 1912 年 3 月，在卢瑟福模型无人问津（甚至连批评的话都没有）的时候，玻尔毅然地从剑桥转到了曼彻斯特，也就是从汤姆孙那里转到了卢瑟福那里。汤姆孙轻易地放走了这个丹麦人，可他

不知道放走的是谁；卢瑟福也轻易地接受了这个丹麦人，但不知道他得到的是谁。他不可能想象，这个刚得到博士学位的年轻人，会成为他那个濒临绝境的原子模型的救星。

卢瑟福与玻尔，两个人的出身及性格都截然不同。一个来自新西兰的农场，另一个出自哥本哈根的书香门第。前者刚强暴烈，后者温文尔雅。但是共同的志趣使他们在探索微观世界奥秘的艰难征途上创造出了一个神话般的奇迹。玻尔到曼彻斯特后的第一件事情，就是考虑卢瑟福无法解释的原子稳定性(atomic stability)问题。玻尔的问题是：如果原子是像太阳系那样构成的话，为什么它们能稳定运转？如果经典规律不允许行星式的原子存在，那么究竟是什么样的规律支配原子的运动？玻尔虽然初来乍到，其实已经有了自己的想法。大约 50 年之后，玻尔在纪念卢瑟福的演讲中说道："1912 年春天，在我逗留于曼彻斯特的早期，我得出结论，电子群在卢瑟福原子中的结构是被作用量子(普朗克常量 h)制约的。"这就是玻尔的思路：一个"灾难"产生的原因竟然是由于另一个"灾难"！其实他既不惧怕普朗克的"量子灾难"，也不害怕卢瑟福的"原子灾难"，而是看到了蕴藏于"灾难"之后的"希望"。

经典规律给原子外围的每一个电子都安排好了最终的命运——落到核上。但没有人大胆地问一问：经典规律是否会在物质的深处失去它的适用性。玻尔的成功正是由于他离经叛道的思想。而从思想的孕育到理论的成型，玻尔仅用了一年的时间。1912 年下半年，玻尔从英国回到了故乡，平日就常常处于"休眠"状态的玻尔，更是在冬日寒冷的哥本哈根，把自己"屏蔽"起来。日日夜夜的沉思默想使他那个关于原子结构的图像一步步地向理论高度迈进。寒冬之后，这个丹麦人迎来了他人生旅途中最为灿烂的春天。1913 年 2 月初的一天，他的大学同学、光谱学家汉森问他："你的理论怎么解释光谱公式？""什么光谱公式？"玻尔诧异地问。50 年之后，玻尔仍记得汉森提问和他当时莫名其妙的情景，在给历史学家讲述他与汉森的那次谈话时，他微笑着、诚恳地说："我根本就不知道有什么光谱公式！"其实它就是著名的关于氢原子光谱的巴耳末公式(Balmer formula)：

$$\nu=R_H c\left(\frac{1}{m^2}-\frac{1}{n^2}\right)\quad (m=1,2,3,\cdots;n=2,3,4,\cdots;m<n) \tag{1.4.9}$$

其中，R_H 是里德伯常量(Rydberg constant)。

巴耳末公式是 1885 年发表的，正好是玻尔出生的那一年。它是所有资深物理学家早就熟悉的公式，年轻的玻尔并不知道！就在当天，他从文献堆里找到这个公式。他刚看了那公式一眼，就立刻意识到，巴耳末公式正是他苦苦寻找的行星式原子稳定性的证据。玻尔的学生、助手和青年朋友，比利时理论物理学家罗森菲尔德曾这样证实："他不止一次对我说：'我刚一看见巴耳末公式，一切就在我眼前立即明朗起来！'"玻尔说过，巴耳末公式对他的理论构想来说，"就像是七巧板游戏中的

最后一块”。这是因为巴耳末公式和他的原子稳定性理论是完全吻合的。此后不久，玻尔就发表了他那著名的三卷著作《论原子与分子的结构》。其中，特别阐述了原子的量子理论。今天我们知道玻尔的原子理论(Bohr's atomic theory)的要点如下(图 1.4.8)：

(1) 存在一系列不连续的原子的稳定状态，其能级由 E_m、E_n、…表示，处在定态中的电子虽然做轨道运动，但不发射电磁波；

(2) 当电子从一个轨道“跃迁”(transition)到另一轨道时，发射(或吸收)一个光子，其能量为 $h\nu=E_n-E_m$。

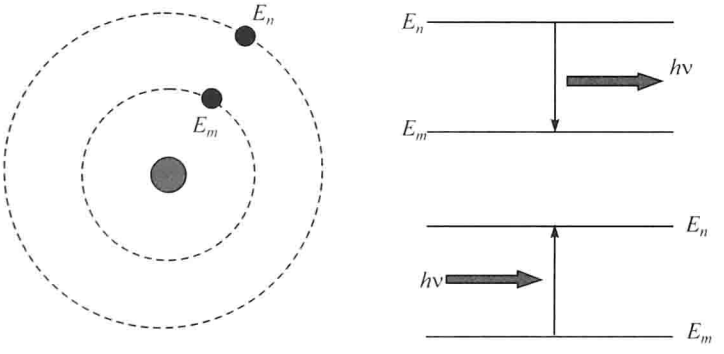


图 1.4.8　原子的定态运转

原子在定态之间跃迁时，发射(或吸收)一个光子

很清楚，E_n 和 E_m 对应于巴耳末公式中的整数 n 和 m。至此人们清楚地看到：两个“灾难”(光量子和原子定态)被玻尔理论如此和谐地联系和统一起来。原子在两个定态之间的跃迁产生光子，这是一个多么简单、直观而合乎逻辑的结论。原来电磁量子辐射与原子行星结构是一个问题的两个方面：前者是对外的信号，后者是内在的机理，它们构成了一幅完整美妙的物理图像。

玻尔理论的进一步表述是量子化条件(quantization condition)，即电子做圆周运动的角动量必须是 $\hbar$ 的整数倍：

$$mvr=n\hbar \quad (n=1,2,3,\cdots) \tag{1.4.10}$$

其中，m、v 和 r 分别表示电子的质量、运动速度和轨道半径。这时电子受核的库仑吸引力就是电子做圆周运动的向心力：

$$\frac{e^2}{r^2}=m\frac{v^2}{r} \tag{1.4.11}$$

其中，$-e$ 是电子电荷。由式(1.4.10)和式(1.4.11)可以算出电子的轨道半径 r_n 及运动速度 v_n：

$$r_n=\frac{n^2\hbar^2}{me^2} \tag{1.4.12a}$$

$$v_n=\frac{e^2}{n\hbar} \tag{1.4.12b}$$

它们取分立值。因此电子的能量只能取分立值

$$E_n=\frac{1}{2}mv_n^2-\frac{e^2}{r_n}=-\frac{me^4}{2\hbar^2n^2} \tag{1.4.13}$$

这就是原子的能级。原子在定态 E_n 和 E_m 之间的跃迁给出

$$\nu=\frac{E_n-E_m}{h}=Rc\left(\frac{1}{m^2}-\frac{1}{n^2}\right) \tag{1.4.14}$$

其中

$$R=\frac{me^4}{4\pi\hbar^3c} \tag{1.4.15}$$

式(1.4.14)正是巴耳末公式,而式(1.4.15)给出里德伯常量的理论值。

在诸多不连续的电子轨道中,有一个是特殊的,那就是最为靠近原子核的轨道。这个轨道是悬在核上的,而核与这个轨道之间的空间,是不允许电子存在的。因为那里没有任何允许的能级。电子可以在这个第一轨道上无限期地旋转。这样一来,原子的这个状态就是能量最低的状态,具有最大的稳定性,玻尔称之为"基态"(ground state)。那么原子处于基态时,电子轨道的半径就应该作为原子的正常尺度。由式(1.4.12a)得到

$$a\equiv r_1=\frac{\hbar^2}{me^2}=5.3\times10^{-11}\text{m} \tag{1.4.16}$$

这就是众所周知的玻尔半径(Bohr radius)。而氢原子基态能由式(1.4.13)给出:

$$E_1=-\frac{me^4}{2\hbar^2}=-13.6\text{eV} \tag{1.4.17}$$

它的数值正好是氢原子的电离能,这验证了玻尔理论的正确性。玻尔以其建立原子量子理论的开创性工作荣获 1922 年诺贝尔物理学奖。

式(1.4.10)所示的量子化条件只适用于电子的圆周轨道,即电子只具有一个自由度的情况。后来索末菲(Sommerfeld)将玻尔的量子化条件推广为

$$\oint p\mathrm{d}q=nh\quad(n=1,2,3,\cdots) \tag{1.4.18}$$

其中,q 是电子的一个广义坐标;p 是对应的广义动量;回路积分是沿运动轨道积分一圈。这个推广后的量子化条件可以应用于多自由度的情况。这样一来,式(1.4.18)不但能够描述氢原子光谱,而且对于只有一个价电子的原子(Li、Na、K等)的光谱也能给出很好的解释。

下面我们通过几个典型例题进一步阐述玻尔理论及量子化条件的应用。

例 1 证明当 n 很大时,氢原子在相邻两个能级之间的跃迁所发射的光子频率等于电子绕核运转的频率,即玻尔理论过渡到经典情况。

证明　设相邻两个态为 $n_k=n$ 和 $n_l=n-1$，这里 $n\gg1$。利用式(1.4.15)所示的里德伯常量，能级(1.4.13)写为

$$E_n=-\frac{chR}{n^2} \tag{1.4.19}$$

故氢原子从 E_k 态跃迁到 E_l 态发射光子的频率为

$$\nu_n=\left(\frac{1}{n_l^2}-\frac{1}{n_k^2}\right)cR=\frac{(n_k+n_k)(n_k-n_k)}{n_k^2n_l^2}cR \tag{1.4.20}$$

我们有 $n_k-n_k=1$，$n_k+n_k=2n-1\approx2n$，$n_k^2n_l^2\approx n^4$，故

$$\nu_n\approx\frac{2cR}{n^3} \tag{1.4.21}$$

另外，利用氢原子的玻尔理论，电子绕核运转的频率为

$$f_n=\frac{v_n}{2\pi r_n} \tag{1.4.22}$$

将式(1.4.12a)和式(1.4.12b)代入式(1.4.22)，并利用式(1.4.21)，我们得到

$$f_n=\frac{4\pi^2me^4}{h^3}\frac{1}{n^3}=\frac{2cR}{n^3}=\nu_n \tag{1.4.23}$$

这与电磁学的经典理论吻合：以频率 f 旋转的电荷发出频率为 f 的电磁辐射。

例 2　由推广的量子化条件(1.4.18)推导出氢原子的量子化条件(1.4.10)。

解　对氢原子来说，式(1.4.18)中的广义坐标为角位移 ϕ，而广义动量为角动量 L，故式(1.4.18)写为

$$\oint L\mathrm{d}\phi=nh\quad(n=1,2,3,\cdots) \tag{1.4.24}$$

由于电子以速度 v 做圆周运动，角动量 $L=mvr$ 不随 ϕ 变化，而 $\oint\mathrm{d}\phi=2\pi$，因此式(1.4.24)变为

$$mvr=n\hbar\quad(n=1,2,3,\cdots) \tag{1.4.25}$$

这就是氢原子的量子化条件(1.4.10)。

例 3　利用推广的量子化条件(1.4.18)，求一维谐振子的能量。

解　一维谐振子的能量为(见式(5.1.5))

$$E=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{1.4.26}$$

其中，x 和 p 为谐振子的位移和动量；m 和 ω 为它的质量和振动的角频率。现在式(1.4.18)中的广义坐标(generalized coordinates)为位移 x，而广义动量(generalized momentum)为动量 p，所以

$$\oint p\mathrm{d}x=nh\quad(n=1,2,3,\cdots) \tag{1.4.27}$$

由式(1.4.26)解出振子的动量

$$p=\sqrt{2m\left(E-\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)} \tag{1.4.28}$$

它要求

$$E-\frac{1}{2}m\omega^2x^2\geqslant 0 \tag{1.4.29}$$

即

$$-\frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{2E}{m}}\leqslant x\leqslant\frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{2E}{m}} \tag{1.4.30}$$

令 $A=\frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{2E}{m}}$,则式(1.4.27)所示的环积分变为

$$\begin{aligned}\oint p\mathrm{d}x&=\int_{-A}^{A}p\,\mathrm{d}x+\int_{A}^{-A}(-p)\,\mathrm{d}x=2\int_{-A}^{A}p\,\mathrm{d}x\\&=2\int_{-A}^{A}\sqrt{2m\left(E-\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)}\,\mathrm{d}x\\&=4m\omega\int_{0}^{A}\sqrt{A^2-x^2}\,\mathrm{d}x=\frac{2\pi E}{\omega}\end{aligned}$$

利用式(1.4.27)得到

$$E_n=n\hbar\omega\quad(n=1,2,3,\cdots) \tag{1.4.31}$$

这就是推广的量子化条件(1.4.18)所确定的谐振子的能量。这是一个很好的近似结果,关于量子力学谐振子能量的精确解将在第 5 章详细讨论。

最后需要指出,玻尔的原子理论打开了认识原子结构及其运转机制的大门,取得了重大的成功。但玻尔理论存在明显的局限性,对于简单程度仅次于氢原子的氦原子,其结果与实验不相符合。即使对于氢原子,这个理论也只能求出谱线的频率,而不能确定谱线的强度。究其原因,是用经典力学的规律描述微观粒子的运动是不自洽的。从理论体系来讲,量子化条件与经典力学难以融为一炉,因此它不可能是描述微观粒子运动规律的最终理论。直到 1924 年德布罗意揭示出微观粒子的特性——波粒二象性之后,才确立了研究微观粒子运动规律的正确途径。

1.5 物质波与波动力学

1.5.1 德布罗意物质波理论

至此,在作用量子(普朗克常量 h)的意义上,辐射的理论和原子的理论已经双双建立起来。要说科学发现减少了未知的范围,这是完全合乎逻辑的;要说科学发现扩大了未知的范围,也同样是合乎逻辑的。这些理论的建立立即引起了一个新

的问题：不能用经典物理学描述的微观世界究竟服从什么样的规律？应该怎样去刻画光子、电子、原子这些微观粒子的行为？也就是说，什么是量子世界的“力学”(mechanics)？

量子力学的建立有两根支柱，一根是光的粒子性，另一根则是实物粒子的波动性。光的粒子性是由普朗克、爱因斯坦和康普顿等建立和确认的，而实物粒子波动性(即物质波)理论则是法国青年物理学家德布罗意(de Broglie)的卓越贡献。

德布罗意有法兰西王族的血统。该家族属于法兰西波旁王朝谱系的一枝，自 17 世纪以来在法国军界、政治、外交方面颇具盛名。1909 年，刚满 17 岁的德布罗意获得历史学学士学位。1913 年又获得理学学士学位。第一次世界大战结束后，德布罗意来到他哥哥的物理学实验室攻读博士学位。自古以来，“亲王”在自然科学领域著书立说的例子极为罕见。然而这位沉默寡言、过着独身生活的“另类”亲王，决心用事实证明，他不是一个纨绔子弟，在亲王中也能出现堪与渔夫后裔罗蒙诺索夫、泥瓦匠后裔高斯、农场主后裔卢瑟福这些人并驾齐驱的科学家。

其实，德布罗意对物理学产生兴趣是有历史渊源的。还在第一次世界大战之前，德布罗意的哥哥参加了 1911 年第一次索尔维会议，并担任会议秘书。那时，年仅 19 岁的德布罗意对哥哥从布鲁塞尔带回来的资料产生了浓厚的兴趣，对其中一些还读得入了迷。从此物理学成了他的终身不渝的信仰。纵观历史，德布罗意是法兰西波旁王朝氏族 900 多年历史中的第一位科学王子。

德布罗意虽然不长于实验，但是他知识渊博，才思敏捷。1924 年，他完成了自己的博士论文，题目是《量子理论的研究》。他的立论非常奇怪：电子除了“粒子性”之外还具有“波动性”。他写道：“整个世纪以来，在辐射理论上，比起波动的研究方法来，是过于忽略了粒子的研究方法；在实物理论上，是否发生了相反的错误呢？是不是我们关于‘粒子’的图像想得太多，而过分地忽略了波的图像呢？”德布罗意甚至还将描述光的波粒二象性的表达式(见式(1.3.9))

$$E=\hbar\omega,\quad \boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k} \tag{1.5.1}$$

推广到实物粒子。等式的左边(能量和动量)是粒子性的标志，右边(频率和波长)是波动性的特征。这两个公式应用于实物粒子时，看上去既优美又精彩，但是令人费解！德布罗意的导师朗之万在评审德布罗意的答辩论文时说道：“这个博士答辩生的思想当然很荒唐，但表述得非常优美和精彩，所以我同意答辩。”这是什么话啊，难道可以给“荒唐”开绿灯吗？为什么呢？就是因为它表述得精彩吗？其实这位著名的科学家这次稍微耍了点滑头，因为他在内心深处可能相信，胡说八道不可能表述得如此优美而精彩。一个理论之所以显得完美，是因为在它的深层一定潜藏着某种真实的东西……这使人想起爱因斯坦对玻尔理论的赞誉：“这是思维领域中最优美的音乐。”朗之万实际上想说的是：伪学说无法和谐。而德布罗意正是要揭示实物粒子波动性的内在真实性。

几乎所有的评审者都怀疑德布罗意的理论。但是在一片反对声中，有一个人却投了双手赞同票，这个人就是独具慧眼的爱因斯坦。他高度评价德布罗意的工作，说它“揭开了一个巨大面纱的一角”。爱因斯坦凭什么？凭他的物理知觉——“自然界的对称性”。我们知道爱因斯坦有两个理念是终生坚信不移的：一个是“自然界的因果律”，另一个则是“自然界的对称性”。前者驱使他与量子理论所主张的微观世界的概率解释作了至死不渝的对抗（他的名言是：“I can't believe that God plays dice.”）；后者却提携了德布罗意，从而客观上加快了量子力学建成的步伐。事实上，“自然界的对称性”是爱因斯坦在许多难题面前出奇制胜的法宝。他在孩提时，就经常用对称性的理念，通过最简捷的途径来求证几何学中的难题。而狭义相对论中的四维时空坐标的建立，则是把他对于对称性的理解和运用发挥到了极致。爱因斯坦对于德布罗意的支持，是因为他顷刻之间就发现：德布罗意关于“实物粒子的波动性”与他自己所主张的“光的粒子性”在物理规律上是相互对称的（图 1.5.1）。

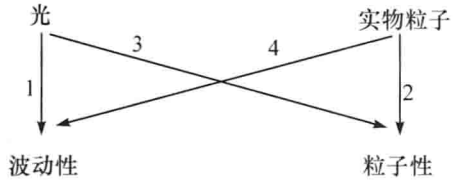


图 1.5.1 物理规律的对称性：光的粒子性与实物粒子的波动性是相互对称的

由于爱因斯坦的支持，德布罗意的博士论文答辩会于 1924 年深秋如期举行，地点在巴黎古老的索尔蓬纳大学。会上，专家们的问题集中在“如何在实验上演示实物粒子的波动性”。德布罗意对此早有准备，他建议用电子流作用于晶体，他非常清晰地解释道：“当电子贯穿晶片时，要绕过晶体点阵上的原子而产生衍射图样，该图样与 X 射线产生的结果相同。”德布罗意的最后一句话不是没有根据的，因为按照他的公式，人们立刻就能算出来，对于普通的“实验室电子”（速度不太快也不太慢的电子），电子波的波长与 X 射线有相同的数量级，都是几埃。事实上，如果一个自由粒子的速度 $v \ll c$，其动能的非相对论近似为

$$E=\sqrt{m_0^2c^4+p^2c^2}-m_0c^2=\frac{1}{2}m_0v^2+\cdots \tag{1.5.2}$$

例如，动能为 $E=20\text{eV}$ 的电子，其速度为

$$v=\sqrt{\frac{2E}{m_0}}=\sqrt{\frac{2\times20\times1.602\times10^{-19}}{9.109\times10^{-31}}}=2.67\times10^6\text{m/s} \tag{1.5.3}$$

则电子的德布罗意波长（de Broglie wavelength）为

$$\lambda=\frac{h}{m_0v}=\frac{6.626\times10^{-34}}{9.109\times10^{-31}\times2.67\times10^6}\text{m}\approx3\text{Å} \tag{1.5.4}$$

确实与 X 射线有相同的数量级。

由于德布罗意在博士论文答辩中所提出的关于演示实物粒子波动性建议的准确性，仅三年之后，实验科学家就观察到了电子衍射现象，德布罗意的预言得到了

证实。瑞典皇家科学院也异常迅速地将 1929 年的诺贝尔物理学奖授予德布罗意。而式(1.5.1)称为德布罗意关系式(de Broglie relations)。

1.5.2　电子波动性的实验观测

关于物质波(matter waves)的实验观测，德布罗意最初建议在他哥哥的实验室进行。德布罗意 70 岁高龄以后，曾告诉历史学家，当初他曾建议该实验室非常能干的实验科学家多维叶进行这项实验，但遭到了拒绝。他正忙着进行电视方面的实验研究，这是更有“实惠”的工作。的确，很多人热衷于有“实惠”的工作。然而，历史经常无情地告诫人们：当基础理论研究成为牺牲品时，“实惠”最终也会落空。要是多维叶最初知道，被他拒绝的基础性实验中，潜藏着未来的电子显微镜、量子电子学以及现代技术中的全部量子奇迹时，若是知道前面还有诺贝尔奖金在等待着，多维叶还会拒绝吗？但是历史并没有预先把结果告诉那些过分“精明”的人。后来，这份奖金授予了美国贝尔电话公司的戴维逊和英国阿贝丁大学的汤姆孙(就是发现电子的那个汤姆孙的儿子)，“因为他们发现了电子在晶体中的衍射”。这正是当年深信电子波存在的德布罗意建议多维叶去发现的东西。

戴维逊和汤姆孙是在 1927 年彼此独立地发现了电子的波动性。后来才知道，早在六年前，戴维逊用电子和镍晶片进行实验时，就观察到了电子衍射图样。但当时他不明白那奇怪的花纹是什么。他想不到他面对的是电子波(electron wave)的画面。爱因斯坦曾经说过：“只有理论才能决定我们可以观察到什么。”许多人觉得这话有点偏激，但它的正确性在此处得到了证实。而汤姆孙在进行那些精细的实验时，作了充分的准备。他预先就知道，根据德布罗意的理论，他应该看见什么。实验中他成功地拍摄到了电子衍射(electron diffraction)的画面，这成为实物粒子波动性最有力的证据。物理学之神对汤姆孙家族是如此的厚爱，将发现电子粒子性和电子波动性的巨大荣耀投在了父子二人的身上。戴维逊和汤姆孙分享了 1937 年诺贝尔物理学奖。

戴维逊和他的同事用镍的立方晶体作为观测电子衍射的样品。他们不用通常立方晶体的表面作为电子的入射面，而是对称地切去立方晶体的一个角后形成一个三角形平面，让一束电子以预先确定的速度 v 正对着这个三角形平面射来(图 1.5.2)。而晶体本身则以入射电子束为轴转动，这样便可以测量被三角形平面衍射的电子束的平均强度。衍射电子束由法拉第圆筒收集，它是可转动的，以测量不同角度 θ 的衍射强度。实验显示，衍射电子束的强度随 θ 而改变，当 θ 取某些确定值时，衍射强度有极大值。这与 X 射线的衍射现象相同，充分说明电子具有波动性。根据衍射理论，衍射强度极大值由公式 $n\lambda = d\sin\theta$ 确定，d 是原子晶格常数，λ 是电子波的波长，n 是衍射极大值序号。根据衍射强度极大值对应的角度便可以计算出电子波波长。实验发现，从衍射数据中求得的波长与按照德布罗意关

系式 $\lambda=h/(mv)$(来自式(1.5.1)的第二式)计算出的波长相一致,由此证实了物质波理论的定量正确性。

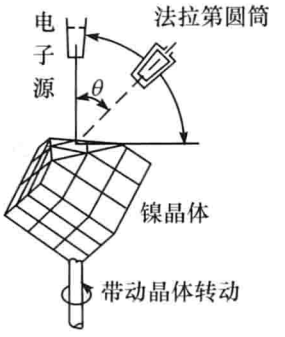


图 1.5.2 电子在晶体表面的衍射

除了电子在晶体表面可以发生衍射之外,当电子束穿过晶体粉末或薄金属片后,也像 X 射线一样形成衍射图案。汤姆孙的实验是一种更典型的电子衍射实验(图 1.5.3)。其中电子源是一支电子"枪",由一根发热的金属丝(金属丝发热后能把电子"蒸发"出来)和一个能把电子加速的电场组成。衍射材料为金箔片,当一个电子衍射后抵达涂有磷的接收屏时,发出一次闪光。实验显示,如果电子枪一次发射充分多的电子,即入射电子流强度充分大,则在接收屏上立即形成衍射图样。如果减小入射电子流强度(甚至让电子一个一个地发射),开始时,电子在接收屏上无规则出现,但经过足够长的时间后,也可以形成规则的衍射图样。实验发现:一次发射充分多的电子与充分长时间内逐个地发射单电子,两种情况的衍射图样是完全相同的。这说明,每个电子的衍射行为与其他电子无关,衍射图样不是由电子之间的相互作用而产生的。

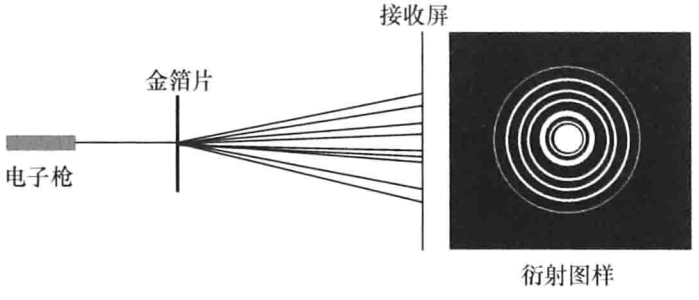


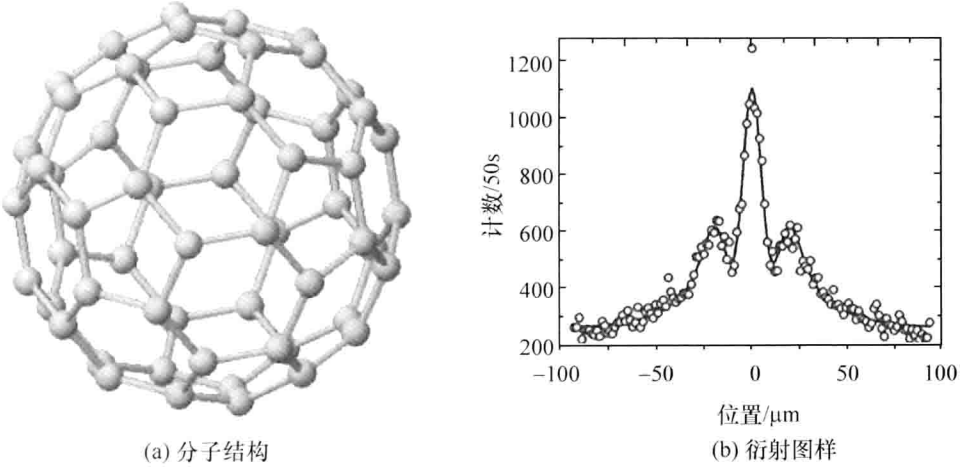
图 1.5.3 典型的电子衍射示意图

1.5.3 超大分子的波动性

微观粒子波动性的实验观测一直是一个饶有兴趣的课题。除了电子之外,在中子、原子、分子的相关实验中都观察到波动现象。1999 年维也纳大学的塞林格(Zeilinger)小组甚至利用超大分子 C_{60},即富勒烯(fullerene),也成功观察到了衍射图样。我们知道,C_{60} 是由 60 个碳原子构成的球状分子(图 1.5.4(a)),质量为 $m=1.196\times10^{-24}$kg,直径为 1nm,俗称"小足球"。

观测 C_{60} 波动性的实验装置如图 1.5.5 所示,从 900～1000K 的高温炉中发射出来的纯度为 99.5%的 C_{60} 分子束,射入宽度为 10μm 的准直狭缝,传播 1.04m 后射入第二个准直狭缝(缝宽仍为 10μm)。然后通过一个衍射光栅(周期为

$d=100\text{nm}$，缝宽为 $a=50\text{nm}$），在光栅后面 $L=1.25\text{m}$ 处的探测器中形成衍射图样（图 1.5.4(b)）。可以看出，衍射零级极大与一级极大的间隔为 $x\approx 20\mu\text{m}$，二者之间的极小值是由于 C_{60} 的德布罗意波通过相邻狭缝后相遇而产生的“相消”干涉，而衍射一级极大则是“相长”干涉。



(a) 分子结构　　(b) 衍射图样

图 1.5.4　C_{60} 分子及衍射图样

零级极大与一级极大的间隔为 $x\approx 20\mu\text{m}$，观察值与基尔霍夫衍射理论（实线）符合很好

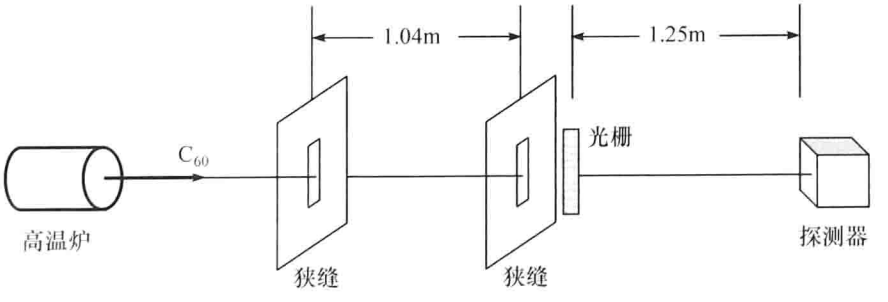


图 1.5.5　观测 C_{60} 波动性的实验装置

下面进一步作计算。实验中 C_{60} 分子束的速度分布为

$$f(v)=v^3\exp[-(v-v_0)^2/v_m^2] \tag{1.5.5}$$

其中，$v_0=166\text{m/s}$，$v_m=92\text{m/s}$，由此得到最概然速度为 $v=220\text{m/s}$。相应的德布罗意波长为

$$\lambda=\frac{h}{mv}=\frac{6.626\times10^{-34}}{1.196\times10^{-24}\times220}\text{m}=2.5\text{pm} \tag{1.5.6}$$

这一结果比典型的 γ 射线还低 2 个数量级。现在可以利用式(1.5.6)计算衍射角（衍射束的一级极大与光轴的夹角）。在小角度近似下，它是波长与光栅周期的比值

$$\theta=\frac{\lambda}{d}=\frac{2.5\times10^{-12}}{10^{-7}}=25\mu\text{rad} \tag{1.5.7}$$

注意在光波和电子波衍射情况下用来计算衍射角的关系式 $\theta\approx x/L$，现在不适合 C_{60} 分子，因为“小足球”的质量是电子的 130 万倍，因此它在衍射过程中的重力影响是很显著的。事实上，它从光栅传播到探测器下落了 0.7mm。重力影响下的衍射角将小于式(1.5.7)的值。实际上，利用 $x\approx20\mu$m 和 $L=1.25$m 得到衍射角为 16μrad(与式(1.5.7)相比较仍是相同的数量级)。

还有一个有趣的情况是，经典物理学告诉我们：光波产生干涉、衍射的条件是缝宽与波长相比拟。现在缝宽为 $a=50$nm，波长为 $\lambda=2.5$pm，$a/\lambda=2\times10^4$，居然还能“看出”衍射图样，这是显示技术高度发达的结果。事实上，比值 a/λ 越大，衍射图样的展宽尺度越小。光波衍射在 $a/\lambda\sim1$ 条件下的展宽通常为厘米的量级(是眼睛可以看出来的)。而现在 C_{60} 的衍射展宽尺度是微米量级(用眼睛当然看不出任何衍射图样)，必须用仪器来显示。高分辨率的记录和显示技术，为我们提供了观察微观粒子性质的有力工具。

上述实验不但说明了 C_{60} 分子的波动性，而且可以根据 $\lambda=h/(mv)$ 确定它的德布罗意波长，并将该波长与衍射图样的数据相联系。不过一个耐人寻味的问题是，质量和尺度如此之大、结构如此复杂(内部包含很多自由度)的分子仍然具有明显的波动性，它的微观机制何在？

下面我们通过两个例题进一步讨论微观粒子的波动性。

例 1 设中子的速度相应于温度为 25℃时的平均热运动动能，这样的中子束射到晶体上有可能观察到衍射图样吗？

解 按照能均分定理，中子在热平衡状态下的平均热运动动能为

$$E=\frac{3}{2}k_{\text{B}}T=3.85\times10^{-2}\text{eV} \tag{1.5.8}$$

另外，我们有

$$E=\frac{p^2}{2m_{\text{n}}} \tag{1.5.9}$$

其中，$m_{\text{n}}=1.67\times10^{-27}$ kg 是中子的质量，p 是它的动量。由式(1.5.8)和式(1.5.9)得到

$$p=\sqrt{2m_{\text{n}}E}=4.54\times10^{-24}\text{kg}\cdot\text{m/s} \tag{1.5.10}$$

由此得到中子的德布罗意波长为

$$\lambda=\frac{h}{p}=0.146\text{nm} \tag{1.5.11}$$

这是晶体中原子间隙的数量级，因此这样的中子束(neutron beam)射到晶体上能观察到衍射现象，与 X 射线的衍射行为相似。

例 2　在大型加速器中，一个电子可以加速到 $E=10^9\text{eV}$ 的能量，计算这种电子的速度和德布罗意波长。

解　我们注意到，电子的静止能量是

$$m_0c^2=0.511\times10^6\text{eV} \tag{1.5.12}$$

当电子的能量为 $E=10^9\text{eV}$ 时，必然有很高的速度，这时电子的能量和动量之间服从相对论力学的关系式(1.3.6)，即

$$E^2=c^2p^2+m_0^2c^4 \tag{1.5.13}$$

现在 $E\gg m_0c^2$，式(1.5.13)近似为

$$E=cp=c\frac{m_0v}{\sqrt{1-\dfrac{v^2}{c^2}}} \tag{1.5.14}$$

由此得到电子的速度

$$v=\frac{c}{\sqrt{1+\left(\dfrac{m_0c^2}{E}\right)^2}}=0.999\ 999\ 9c \tag{1.5.15}$$

电子的德布罗意波长为

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{hc}{E}=1.2\times10^{-15}\text{m}=1.2\text{fm} \tag{1.5.16}$$

将电子加速到如此高的能量，可以用来探测原子核的结构(nuclear structure)。

1.5.4　波粒二象性

德布罗意的物质波理论使我们认识到：微观粒子与宏观物体不同，它不但具有粒子性，还具有波动性，这与光的本性是一样的。总而言之，光与实物粒子都具有波粒二象性：

$$E=\hbar\omega,\quad \boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k} \tag{1.5.17}$$

式(1.5.17)显示，粒子性的标志是有能量、动量(实物粒子和光子的能量都由 $E=mc^2$ 表示，而二者的动量都由 $E^2=c^2p^2+m_0^2c^4$ 决定)；波动性的标志是有频率、波长(经典光波和概率波都服从波的本质性原理，即波的叠加原理 $\psi=\psi_1+\psi_2$)。

但是从它们各自的宏观表现与微观特征来看，二者是恰好相反的：光的宏观表现是波动性，粒子性是它的微观特征；而实物粒子的宏观表现是粒子性，波动性是它的微观特征。实物粒子和光子在被测量时都是完整出现的(当今的技术可以在相当确定的位置测量单电子和单光子)；而经典光波和概率波则都是弥漫于整个空间的(我们不能问：波在哪?)。波动性和粒子性不能同时被测量：测量光与实物粒子的波动性时，不能测量到它们的粒子性；反之，测量光与实物粒子的粒子性时，不能测量到它们的波动性。就像测量“薛定谔猫”态(见 16.6 节)一样，只能测量到

“活猫”或“死猫”，不能同时测量到两个状态。

至此，我们可以作出一个描绘光与实物粒子的波粒二象性的示意图(图 1.5.6)，它与“对立统一、相生相克”，“我中有你、你中有我”的道教太极图有异曲同工之妙。从这个意义上说，波粒二象性开启了一页领悟中国传统哲学的窗口。

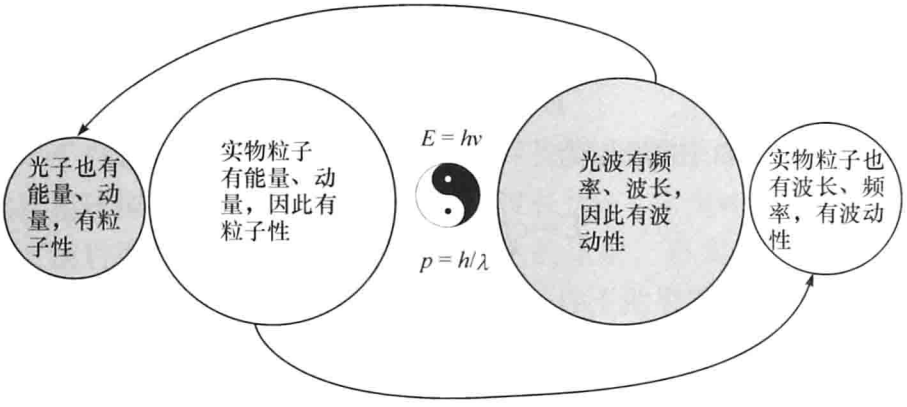


图 1.5.6 光与实物粒子的波粒二象性

1.5.5 波动力学的建立

在对微观粒子波动性深刻认识的基础上，一个能够定量描述微观世界运动规律的力学呼之欲出。玻尔在 1925 年夏天预言：“与迄今我们描绘自然所采用的方式作最后决裂的时刻即将到来。”他意识到的正是量子力学的问世。他却不知道，在那个夏天，他所预言的决裂正在加速到来。推动这个决裂的主要人物之一就是奥地利物理学家薛定谔(Schrödinger)。

德布罗意物质波的存在使薛定谔确信，微观世界的力学是波的力学，微观粒子的运动具有波动的特征。有记载显示，薛定谔关于波动力学(wave mechanics)的研究论文是 1926 年 1 月 27 日送到德国杂志《物理学年鉴》编辑部的。在这里他详细阐述了波动力学的思想并给出了波函数所满足的偏微分方程(后来称为“薛定谔方程”)。薛定谔方程在量子力学中扮演着核心的角色。近百年来，量子力学研究的对象已经由最初的氢原子扩展到各种原子、分子、有机分子、生物大分子，甚至宏观量子系统，而人们解决量子系统问题的最重要手段一直是求解薛定谔方程。通过求解这一方程，得到系统的波函数和能量，之后就可以知道系统的全部信息。薛定谔方程是如此的神奇，那么建立薛定谔方程的灵感从何而来？

关于薛定谔波动力学灵感的产生有两种说法。根据一种说法，他是 1925 年在阿尔卑斯山区得到这个灵感的。那年春天，因为他有肺病，医生建议他离开城市，去阿尔卑斯山区的阿罗扎村住几个月。后来，薛定谔夫人曾对历史学家说：“我们喜欢这个小小的、安静的阿罗扎村。他关于波动力学的最初的想法，就是在那儿出

现的。”另一种说法，不是山区的宁静，而是苏黎世湖的涟漪激发了薛定谔的灵感。阿基米德曾一边喊“我发现了！”，一边从浴缸里跳了出来。薛定谔也很可能像阿基米德那样，欢呼着从湖滨浴场上跳起来。1925 年夏秋，人们常在苏黎世的斯特兰巴德湖看见薛定谔。人们相传，微观世界波动力学的思想来自那里的蓝天、碧水、海鸥和帆船。

灵感在那里产生也许说不清楚，但有一件事是确凿的。1925 年在瑞士，薛定谔的老师德拜(Debye，荷兰人，由于在 X 射线衍射和分子偶极矩理论方面的杰出贡献，获得 1936 年诺贝尔化学奖)让薛定谔作一个关于德布罗意波的学术报告。之后，德拜提醒薛定谔：“You speak about waves, but where is the wave equation?”受此启发和激励，薛定谔努力钻研，几个月后就拿出了一个波动方程。

薛定谔方程不是推导出来的，它是由物理的直觉“构造”出来的。它的正确性是由它所预言的结论与实验相符合来验证的。而构造薛定谔方程的直接依据，毫无疑问是德布罗意的物质波理论和微观粒子的波动性实验。正如薛定谔在他的论文中所提到的：“我要特别感谢路易斯·德布罗意先生的精湛论文，是它激起了我对物质波在空间分布的思考。”

关于波函数与薛定谔方程以及其他量子力学大师(如海森伯、玻恩、泡利、狄拉克等)对量子力学的卓越贡献，我们将从第 2 章开始进行详细的讨论和介绍。

第 2 章　波函数与薛定谔方程

波函数是量子力学的基本概念，薛定谔方程是量子力学的核心表述。本章以实物粒子波动性的理论和实验为依据，在与牛顿力学的质点轨道图像相对比的基础上，引进描述微观粒子运动状态的波函数，并详细讨论波函数的性质。另外，我们利用自由粒子波函数的表达式，构建了关于自由粒子的波动方程，并进而建立量子力学的薛定谔方程。在此基础上，我们详细讨论薛定谔方程的本征解。然后我们对薛定谔方程进行一般性求解，涉及束缚态（本征态的叠加）与散射态（自由粒子波包）。最后我们讨论最基本的量子力学状态（一维束缚态）的一般性质。

2.1　波　函　数

2.1.1　从“轨道”到“概率”

牛顿力学的物理图像是质点的轨道（图 1.1.1），只要知道了质点的初始位置 $\boldsymbol{r}(0)$ 和初始动量 $m\dot{\boldsymbol{r}}(0)$，通过求解微分方程（1.1.1），就可以得到质点在任意时刻的位置 $\boldsymbol{r}(t)$，并进而得到任意时刻的动量 $m\dot{\boldsymbol{r}}(t)$。在这里，质点在每一时刻的位置都是完全确定的，质点位置随时间的变化形成一条清晰的轨道（orbit）。

由于微观粒子显示波动的性质，轨道的概念不能用来描述微观粒子的运动状态。为了刻画微观粒子的波动性，我们需要建立在逻辑上与牛顿力学相对应的“波动力学”。具体而言，需要建立与质点动力学方程 $\boldsymbol{F}=m\ddot{\boldsymbol{r}}$ 相对应的“波动方程”（wave equation），需要寻找与位置函数 $\boldsymbol{r}(t)$ 相对应的“波函数”（wave function）。而薛定谔所建立的方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V(\boldsymbol{r})\Psi \tag{2.1.1}$$

就是描述微观粒子波动性的方程，其中，$\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 就是波函数，m 是粒子的质量，而 $V(\boldsymbol{r})$ 是粒子的势能。

波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 的物理意义是什么？围绕这个问题，历史上曾有两种不同的观点。方程（2.1.1）是薛定谔提出的，他认为：“波函数”就是通常意义上的经典波。以玻尔为首的哥本哈根学派则有完全不同的解释，他们认为：“波函数”表征“概率波”（probability wave）。确切地说，波函数的绝对值平方 $|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$ 表示任意 t 时刻粒子在空间 $\boldsymbol{r}$ 处的单位体积中出现的概率，即所谓概率密度（probability density），如图 2.1.1 所示。这就是波函数的统计解释（statistical interpretation of

the wave function)。这样一来，$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 表示粒子在体积元 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 内出现的概率。由于粒子在它运动的整个空间的总概率是 1，所以

$$\int_V |\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1 \tag{2.1.2}$$

这就是波函数的归一化条件(normalization condition)，式中，V 是粒子可能存在的整个空间。

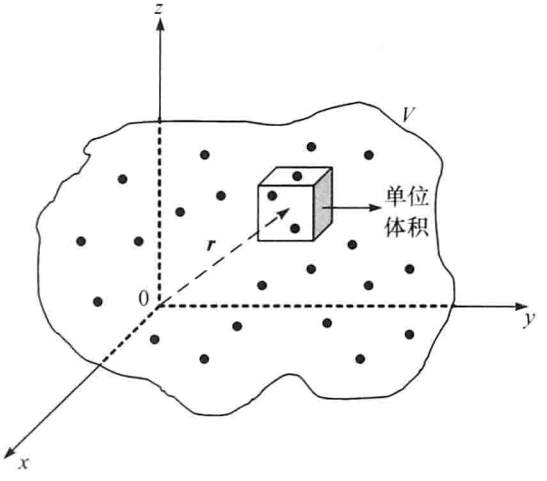


图 2.1.1　波函数的绝对值平方 $|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$

表示任意 t 时刻粒子在 $\boldsymbol{r}$ 处的单位体积内出现的概率，即概率密度，V 是粒子可能存在的整个空间

经过多年的深入探讨，概率波观点逐渐被普遍接受。而最充分、最细致、最客观地论述了波函数统计解释的德国科学家玻恩(Born)，终于在概率波概念提出 28 年后的 1954 年获得了诺贝尔物理学奖。

用“概率”观点认识和描绘微观世界是物理学的一种进步，是物理思想的一个升华。对于微观粒子运动状态的刻画，必须放弃确定性的轨道图像，采用概率的方法(即统计的方法)。这样的描述与经典物理学的严格因果律是不相容的。不过玻恩在 1926 年发布过一句名言：“粒子的运动遵守概率定律，但概率本身还是受因果律支配的。”这一论述将概率与因果律统一起来，使波函数的统计解释纳入经典物理学的思路。其实，玻恩的论述可以按一种简单的方式理解如下。

引入算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r}) \tag{2.1.3}$$

它称为体系的哈密顿算符，则薛定谔方程(2.1.1)写为

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}\Psi \tag{2.1.4}$$

设 $t=0$ 时刻体系的波函数为 $\Psi(\boldsymbol{r},0)$。由于哈密顿算符 $\hat{H}$ 不含时间 t，则体系演

化一段时间 t 之后，式(2.1.4)给出(见式(2.3.9b))

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\right)\Psi(\boldsymbol{r},0) \tag{2.1.5}$$

显然，式(2.1.5)描述了波函数由 $\Psi(\boldsymbol{r},0)$ 到 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 的演化，而这个演化确实是一种因果关系，它是由算符 $\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\right)$ 支配的，这就是量子力学的时间演化算符(time evolution operator)。

2.1.2 波函数的性质

现在我们进一步讨论波函数的性质，简单起见考虑一维情况。按照波函数的统计解释，我们可以概念性地作出一个波函数 $\Psi(x,t)$ 和它的绝对值平方 $|\Psi(x,t)|^2$ 的曲线(图 2.1.2)。波函数的归一化条件(2.1.2)现在写为

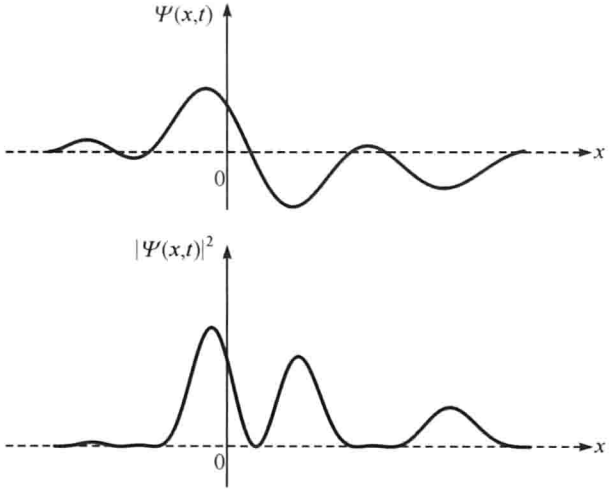


图 2.1.2 一个波函数 $\Psi(x,t)$ 和相应的概率密度 $|\Psi(x,t)|^2$ 的示意图

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,t)|^2\mathrm{d}x=1 \tag{2.1.6}$$

这里，$\Psi(x,t)$ 是归一化的波函数。波函数必须被归一化，这是波函数统计解释的需要。考查方程(2.1.1)会发现，如果 $\Psi(x,t)$ 是它的解，那么 $A\Psi(x,t)$ 也是，这里 A 是一个任意的常数。从概率波的观点看，$A\Psi(x,t)$ 与 $\Psi(x,t)$ 描述体系的同一个状态。不过，归一化条件(2.1.6)不允许波函数中的常数取任意值。例如，一个波函数为

$$\Psi(x,t)=A\exp\left(-\frac{1}{2}ax^2\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\quad(-\infty<x<\infty) \tag{2.1.7a}$$

其中，a 和 ω 为正常数，归一化条件(2.1.6)要求

$$|A|^2=\frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty}\left|\exp\left(-\frac{1}{2}ax^2\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\right|^2\mathrm{d}x}=\frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ax^2}\mathrm{d}x}=\left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2}$$

(2.1.7b)

这里，A 称为归一化常数(normalization constant)。归一化常数的位相没有物理意义，可以只取它的模值，故 $A=(a/\pi)^{1/4}$。于是归一化波函数为

$$\Psi(x,t)=\left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/4}\exp\left(-\frac{1}{2}ax^2\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \tag{2.1.8}$$

归一化条件(2.1.6)表明波函数 $\Psi(x,t)$ 是平方可积的函数(square-integrable function)，即 $\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,t)|^2\mathrm{d}x$ 是有限的，这要求波函数满足

$$\text{当 } x\to\pm\infty\text{时，}\quad \Psi(x,t)\to 0 \tag{2.1.9}$$

正如图 2.1.2 所示。利用式(2.1.9)，我们可以进一步分析量子理论内部的自洽性(具体而言，是指波函数的统计解释与薛定谔方程之间的自洽性)。

首先，由式(2.1.6)可以看出，波函数 $\Psi(x,t)$ 在时间演化中始终保持是归一化的。也就是说，如果波函数在 $t=0$ 时刻是归一化的，则它在时间演化中的每一个时刻 t 都是归一化的。现在的问题是，由薛定谔方程

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}V(x)\Psi \tag{2.1.10}$$

解出的 $\Psi(x,t)$ 是否也如此呢？事实上，薛定谔方程具有不同寻常的特性，它会自动地保持波函数的归一化(如果没有这个关键的性质，薛定谔方程将会同波函数的统计解释发生矛盾，整个理论体系将会崩溃!)。下面我们给出详细的证明，首先写出

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,t)|^2\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(x,t)|^2\mathrm{d}x \tag{2.1.11}$$

另外，我们有

$$\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2=\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^*\Psi)=\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}+\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\Psi \tag{2.1.12}$$

写出方程(2.1.10)的共轭式

$$\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}V(x)\Psi^* \tag{2.1.13}$$

这里已经假定势函数 $V(x)$ 是实函数。将式(2.1.10)和式(2.1.13)代入式(2.1.12)，得到

$$\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left(\Psi^*\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}-\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}\Psi\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right)\right] \tag{2.1.14}$$

将式(2.1.14)代入式(2.1.11)右边的积分，完成积分后，得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,t)|^2\mathrm{d}x=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left[\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right]_{-\infty}^{\infty}=0 \tag{2.1.15}$$

这里已经利用了式(2.1.9),于是

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,t)|^2\mathrm{d}x=0 \tag{2.1.16}$$

这一结果显示积分 $\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,t)|^2\mathrm{d}x$ 是一个常数(不依赖于时间)。这意味着,如果初始 $t=0$ 时刻的 $\Psi(\boldsymbol{r},0)$是归一化的,则任意时刻的 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$也是归一化的,即

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,0)|^2\mathrm{d}x=1\Rightarrow\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,t)|^2\mathrm{d}x=1 \tag{2.1.17}$$

至此我们证明了在式(2.1.9)的条件下,薛定谔方程具有保持波函数归一化的特性。其实式(2.1.17)的结论在概率波的意义上是容易理解的。例如,考虑氢原子中的电子,假定初始时刻电子处在基态,演化到任意 t 时刻,它可能仍处在基态或跃迁到某个激发态。但不管是处在什么状态,在电子运动的整个空间总能找到这个电子,它出现的总概率为 1。

继续上述讨论,我们进一步令

$$\rho\equiv|\Psi|^2 \tag{2.1.18a}$$

$$J\equiv-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right) \tag{2.1.18b}$$

式(2.1.14)变为

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{\partial J}{\partial x}=0 \tag{2.1.19}$$

这就是所谓连续性方程(continuity equation),其中,ρ 是粒子的概率密度,J 为粒子的概率流密度(current density of probability)。由于概率密度和概率流密度应当连续,所以波函数 Ψ 在其变量变化的全部区域内必须是有限的和连续的。此外,由于 $\rho\equiv|\Psi|^2$ 表示粒子出现的概率,它应是坐标和时间的单值函数,这样才能使粒子的概率在时空点(x,t)取单一的确定值。综合上述,波函数在其变量变化的全部区域内必须满足三个条件:有限性、连续性和单值性。这三个条件称为波函数的标准条件(standard conditions of the wave function)。我们将会看到,它们在求解具体的量子力学问题中扮演非常重要的角色。

最后需要指出波函数的一个奇特性质。我们知道波函数 $\Psi(x,t)$的物理意义是通过粒子的概率密度 $|\Psi(x,t)|^2$ 来表达的。在确保 $|\Psi(x,t)|^2$ 取值不变的情况下,波函数 $\Psi(x,t)$可以乘以一个任意的位相因子,变成 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}\Psi(x,t)$,二者具有相同的概率密度:

$$|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}\Psi(x,t)|^2=|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}|^2\,|\Psi(x,t)|^2=|\Psi(x,t)|^2 \tag{2.1.20}$$

这表示,如果两个波函数的差别只是一个相因子,则它们表示相同的概率波,即相

同的量子态。波函数可以含有一个相因子的性质将被用来讨论电子在周期势场中的能带结构(见第 15 章)。

例　设 $t=0$ 时,微观粒子的波函数为

$$\Psi(x,0)=\begin{cases}Ax & (0\leqslant x\leqslant 1)\\ \dfrac{A}{3}(4-x) & (1\leqslant x\leqslant 4)\\ 0 & (\text{其他位置})\end{cases} \tag{2.1.21}$$

其中,A 是归一化常数。

(1) 计算 A,写出归一化的波函数;

(2) 画出波函数 $\Psi(x,0)$和概率密度 $|\Psi(x,0)|^2$ 随 x 变化的曲线;

(3) 计算粒子在 $0\leqslant x\leqslant 1$ 和 $1\leqslant x\leqslant 4$ 区域内出现的概率。

解　(1) 由归一化条件(2.1.6)得到

$$A^2\int_0^1 x^2\mathrm{d}x+\frac{A^2}{9}\int_1^4(4-x)^2\mathrm{d}x=1\Rightarrow A=\frac{\sqrt{3}}{2} \tag{2.1.22}$$

故归一化的波函数为

$$\Psi(x,0)=\begin{cases}\dfrac{\sqrt{3}}{2}x & (0\leqslant x\leqslant 1)\\ \dfrac{\sqrt{3}}{6}(4-x) & (1\leqslant x\leqslant 4)\\ 0 & (\text{其他位置})\end{cases} \tag{2.1.23}$$

(2) 相应的概率密度为

$$|\Psi(x,0)|^2=\begin{cases}\dfrac{3}{4}x^2 & (0\leqslant x\leqslant 1)\\ \dfrac{1}{12}(^4-x)2 & (1\leqslant x\leqslant 4)\\ 0 & (\text{其他位置})\end{cases} \tag{2.1.24}$$

利用式(2.1.23)和式(2.1.24)作出 $\Psi(x,0)$和 $|\Psi(x,0)|^2$ 随 x 变化的曲线,如图 2.1.3所示。由于概率密度 $|\Psi(x,0)|^2$ 是二次函数形式,所以在任意 x 处有 $|\Psi(x,0)|^2<\Psi(x,0)<1$。特别是,在最有可能发现粒子的 $x=1$ 处,$\Psi(1,0)=0.86$,而 $|\Psi(1,0)|^2=0.75$。

(3) 粒子在 $0\leqslant x\leqslant 1$ 和 $1\leqslant x\leqslant 4$ 区域内出现的概率分别为

$$\frac{3}{4}\int_0^1 x^2\mathrm{d}x=\frac{1}{4},\quad \frac{1}{12}\int_1^4(4-x)^2\mathrm{d}x=\frac{3}{4} \tag{2.1.25}$$

可见粒子在整个空间出现的总概率为 1,满足归一化条件。

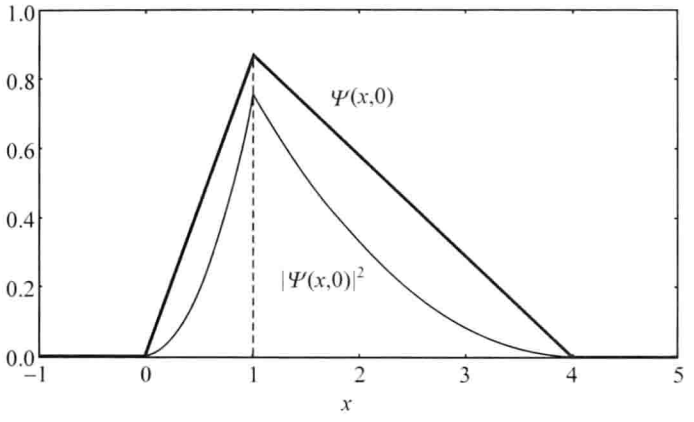


图 2.1.3 式(2.1.23)所示的波函数 $\Psi(x,0)$和相应的概率密度 $|\Psi(x,0)|^2$

2.1.3 力学量的平均值和期待值

既然 $|\Psi(x,t)|^2$ 是粒子在空间出现的概率密度，它就是一个通常所谓的“分布函数”，我们可以用它来求力学量 $F(x)$在空间的平均值。例如，对于最简单的情况 $F(x)=x$，粒子坐标 x 的平均值为

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x\,|\Psi(x,t)|^2 \mathrm{d}x \tag{2.1.26}$$

这个表达式就是普通概率论中的平均值(mean value)公式。

现在我们进而考虑粒子动量的平均值。在量子力学中，无法确定微观粒子的准确位置，因此无法确定它的速度，不过我们可以期待粒子速度的平均值等于粒子位置平均值的时间微商，即$\left\langle\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right\rangle=\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t}$，这样我们有

$$\langle p\rangle = m\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} \tag{2.1.27}$$

式(2.1.27)称为粒子动量的期待值(expectation value)。下面我们求它的具体表示式。

当体系随时间演化时，$\langle x\rangle$将发生变化(因为 $\Psi(x,t)$包含时间 t)，对式(2.1.26)求导数，并利用式(2.1.14)，得到

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{-\infty}^{\infty} x\,|\Psi(x,t)|^2\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} x\frac{\partial}{\partial t}\,|\Psi(x,t)|^2\mathrm{d}x\\ &= \frac{i\hbar}{2m}\int_{-\infty}^{\infty} x\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right)\right]\mathrm{d}x\\ &= \frac{i\hbar}{2m}\int_{-\infty}^{\infty} x\mathrm{d}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right)\end{aligned}$$

利用分部积分法，并注意到式(2.1.9)，我们有

$$\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t}=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\Psi^{*}\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^{*}}{\partial x}\Psi\right)\mathrm{d}x \tag{2.1.28}$$

对右边第二项再进行一次分部积分，则式(2.1.28)变为

$$\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t}=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{m}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^{*}\frac{\partial\Psi}{\partial x}\mathrm{d}x \tag{2.1.29}$$

利用式(2.1.27)，我们得到动量的期待值

$$\langle p\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^{*}\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi\mathrm{d}x \tag{2.1.30}$$

其中，$-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$称为动量算符(momentum operator)，用符号 $\hat{p}$ 表示为

$$\hat{p}=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x} \tag{2.1.31}$$

上述过程表明，式(2.1.31)所示的动量算符表达式，是动量期待值定义式(2.1.27)的自然结果。从式(2.1.27)还可以得出一个重要的结论：如果一个微观粒子的坐标平均值为常数(不依赖于时间)，则该粒子的动量期待值为零。

至于其他力学量，都可以表示为坐标和动量的函数，因此任意力学量 $Q(x,p)$ 的算符表示为 $\hat{Q}(x,\hat{p})$，它在 $\Psi(x,t)$ 中的期待值为(详细证明见 9.1.1 节)

$$\langle\hat{Q}\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^{*}\hat{Q}(x,\hat{p})\Psi\mathrm{d}x \tag{2.1.32}$$

例如，动能算符(kinetic energy operator)为

$$\hat{T}=-\frac{\hbar^{2}}{2m}\frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} \tag{2.1.33}$$

它在 $\Psi(x,t)$ 中的期待值为

$$\langle\hat{T}\rangle=-\frac{\hbar^{2}}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^{*}\frac{\partial^{2}\Psi}{\partial x^{2}}\mathrm{d}x \tag{2.1.34}$$

例 1　对于式(2.1.23)所示的波函数，计算平均值$\langle x\rangle$和期待值$\langle p\rangle$。

解　由式(2.1.26)和式(2.1.24)得到

$$\langle x\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}x\,|\Psi(x,0)|^{2}\mathrm{d}x=\frac{3}{4}\int_{0}^{1}x^{3}\mathrm{d}x+\frac{1}{12}\int_{1}^{4}x\,(4-x)^{2}\mathrm{d}x=1.5$$

由式(2.1.30)得到

$$\begin{aligned}\langle p\rangle&=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^{*}\hat{p}\Psi\mathrm{d}x\\&=\frac{3}{4}\int_{0}^{1}x\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)x\mathrm{d}x+\frac{1}{12}\int_{1}^{4}(4-x)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)(4-x)\mathrm{d}x\\&=-\mathrm{i}\hbar\left[\frac{3}{4}\int_{0}^{1}x\mathrm{d}x-\frac{1}{12}\int_{1}^{4}(4-x)\mathrm{d}x\right]\\&=0\end{aligned}$$

这个结果还可以由式(2.1.27)及$\langle x\rangle$=常数直接得出。

例 2 对于一个动量为 p,势能为 $V(x)$ 的微观粒子,证明牛顿力学的基本方程(the basic equations of Newtonian mechanics)

$$\frac{\mathrm{d}\langle p\rangle}{\mathrm{d}t}=\left\langle -\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle \tag{2.1.35}$$

依然成立,其中,$\langle p\rangle$是动量期待值,而$\left\langle -\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle$是力函数(式(1.1.24))

$$F(x)=-\frac{\partial V(x)}{\partial x} \tag{2.1.36}$$

的平均值。

证明 我们首先写出动量的期待值

$$\langle p\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^{*}\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi\mathrm{d}x \tag{2.1.37a}$$

和力函数的平均值

$$\langle F\rangle=-\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^{*}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)\Psi\mathrm{d}x \tag{2.1.37b}$$

其中,Ψ 是粒子的波函数;Ψ^{*} 是相应的复共轭(complex conjugate)。它们满足薛定谔方程

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\frac{\partial^{2}\Psi}{\partial x^{2}}-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}V(x)\Psi \tag{2.1.38a}$$

及相应的共轭式

$$\frac{\partial\Psi^{*}}{\partial t}=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\frac{\partial^{2}\Psi^{*}}{\partial x^{2}}+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}V(x)\Psi^{*} \tag{2.1.38b}$$

式(2.1.37a)对时间 t 求导数,得到

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\langle p\rangle}{\mathrm{d}t}&=-\mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\left[\frac{\partial\Psi^{*}}{\partial t}\frac{\partial\Psi}{\partial x}+\Psi^{*}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)\right]\mathrm{d}x\\&=-\mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\left(\dot{\Psi}^{*}\frac{\partial\Psi}{\partial x}+\Psi^{*}\frac{\partial\dot{\Psi}}{\partial x}\right)\mathrm{d}x\end{aligned} \tag{2.1.39}$$

利用分部积分法计算式(2.1.39)右边的第二个积分,并注意到式(2.1.9),则式(2.1.39)变为

$$\frac{\mathrm{d}\langle p\rangle}{\mathrm{d}t}=-\mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\left(\dot{\Psi}^{*}\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\dot{\Psi}\frac{\partial\Psi^{*}}{\partial x}\right)\mathrm{d}x \tag{2.1.40}$$

将式(2.1.38)代入式(2.1.40),整理后得

$$\frac{\mathrm{d}\langle p\rangle}{\mathrm{d}t}=-\frac{\hbar^{2}}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{\partial^{2}\Psi^{*}}{\partial x^{2}}\frac{\partial\Psi}{\partial x}+\frac{\partial^{2}\Psi}{\partial x^{2}}\frac{\partial\Psi^{*}}{\partial x}\right)\mathrm{d}x+\int_{-\infty}^{\infty}\left(\Psi^{*}V\frac{\partial\Psi}{\partial x}+V\Psi\frac{\partial\Psi^{*}}{\partial x}\right)\mathrm{d}x \tag{2.1.41}$$

用分部积分法完成下列积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)\mathrm{d}x=-\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\right)\mathrm{d}x \tag{2.1.42}$$

由此可见式(2.1.41)中右边第一个积分的两项相互抵消。再对式(2.1.41)中右边最后一项分部积分，得到

$$\frac{\mathrm{d}\langle p\rangle}{\mathrm{d}t}=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*\left[V\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial(V\Psi)}{\partial x}\right]\mathrm{d}x \tag{2.1.43}$$

利用

$$\frac{\partial(V\Psi)}{\partial x}=V\frac{\partial\Psi}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial x}\Psi \tag{2.1.44}$$

我们最终得到

$$\frac{\mathrm{d}\langle p\rangle}{\mathrm{d}t}=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*\left(-\frac{\partial V}{\partial x}\right)\Psi\mathrm{d}x=\left\langle-\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle=\langle F\rangle \tag{2.1.45}$$

这个结果表示，在量子体系中力学量的期待值的变化遵从经典定律，它称为埃伦费斯特定理(Ehrenfest's theorem)。这个定理意味着，由量子行为向经典退化的一个途径是取力学量的期待值。

2.2　薛定谔方程

2.2.1　自由粒子波函数

本节我们要建立最简单的量子体系的波函数，即自由粒子波函数(free particle wave function)。为此，我们从平面波说起。众所周知，振动的传播形成波动，设原点 $x=0$ 处的简谐振动为 $y(0,t)=A\cos(\omega t)$，其中，A 和 ω 是振幅和圆频率。设该振动以速度 V 沿 x 轴正向传播，则传到任意 x 点时引起的振动比原点延迟一段时间 x/V，故 x 点的振动为(图 2.2.1)

$$y(x,t)=A\cos\omega\left(t-\frac{x}{V}\right)=A\cos(kx-\omega t) \tag{2.2.1}$$

其中，k 是波数：

$$k=\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{\omega}{V} \tag{2.2.2}$$

式(2.2.2)表示沿 x 方向传播的平面波(plane wave)，它具有确定的频率和波长。在式(2.2.2)的基础上，我们可以写出沿任意方向传播的平面波

$$E(\boldsymbol{r},t)=E_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \tag{2.2.3}$$

其中，$\boldsymbol{k}$ 是波矢量。式(2.2.4)是经典物理学中平面波的一般表达式。正是利用这一表达式，我们讨论过图 1.1.6 所示的光波双缝实验。

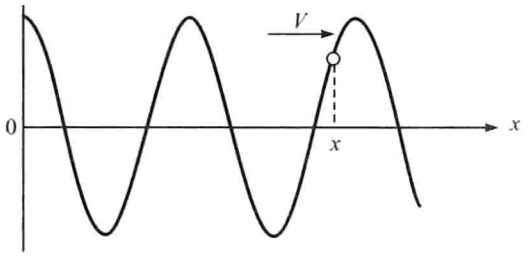


图 2.2.1 振动的传播形成波动

光波双缝实验是一个经典现象，它的量子对应是电子双缝衍射。这一现象最早是由德国科学家克劳斯·琼森(Claus Jönsson)在 1961 年观测到的。实验中他用铜箔片制成微米级宽度的双缝，电子束通过双缝后在接收屏上相遇，形成明暗相间的条纹(图 2.2.2)。衍射图样与光波的双缝实验结果(见 1.1.3 节)非常类似。这种类似性表明，电子的波动性也可以考虑用式(2.2.3)描述。事实上，利用波粒二象性表达式 $E=\hbar\omega$ 和 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$，式(2.2.3)可以写成

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=A\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)} \tag{2.2.4}$$

由于式(2.2.3)表示平面波的光振动，因此式(2.2.4)可以理解为自由电子的波函数。这样一来，来自狭缝 S_1 和 S_2 的电子束在接收屏上任意点 P 的波函数分别为

$$\Psi_1=A_0\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}_1-Et)},\quad \Psi_2=A_0\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}_2-Et)} \tag{2.2.5}$$

则接收屏上的电子波强度为

$$\begin{aligned}|\Psi|^2&=|\Psi_1+\Psi_2|^2=|\Psi_1|^2+|\Psi_2|^2+(\Psi_1^*\Psi_2+\Psi_2^*\Psi_1)\\&=4|A_0|^2\cos^2(\Delta/2)\end{aligned}$$

其中

$$\Delta=\frac{2\pi}{\lambda}(r_2-r_1) \tag{2.2.6}$$

显然在

$$\frac{r_2-r_1}{\lambda}=n\quad(n=0,\pm1,\pm2,\cdots) \tag{2.2.7}$$

处，电子波强度呈现极大值 $|\Psi|^2=4|A_0|^2$。

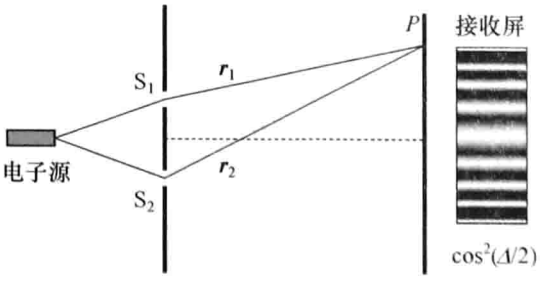


图 2.2.2 克劳斯·琼森的电子双缝衍射示意图

可以看出，上述电子双缝衍射与光波的双缝实验有相同的描述方式和类似的实验结果。特别是，用式(2.2.7)不但可以确定衍射强度的极大值位置，而且由衍射图样计算出的衍射波波长 λ 与实验中采用的电子动量 p 的量值满足 $p=h/\lambda$。这样的结果不但显示了电子的波动性(验证了德布罗意关系)，而且说明了自由电子波函数用式(2.2.4)表示的正确性。

最后需要指出，式(2.2.4)不仅表示自由电子的波函数，它实际上描述一般自由粒子的波函数。

例　证明一维自由粒子的速度 v 可以表示为

$$v=\frac{J}{\rho} \tag{2.2.8}$$

其中，ρ 和 J 分别是一维自由粒子的概率密度和概率流密度。

证明　一维自由粒子波函数及其共轭式为

$$\Psi(x,t)=A\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(px-Et)},\quad \Psi^*(x,t)=A^*\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(px-Et)} \tag{2.2.9}$$

由式(2.1.18)求得自由粒子的概率密度和概率流密度：

$$\rho=|\Psi(x,t)|^2=|A|^2 \tag{2.2.10a}$$

$$J=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right)=\frac{p}{m}|A|^2=v\rho \tag{2.2.10b}$$

于是式(4.2.8)得证。这是概率密度与概率流密度之间的基本关系。

2.2.2　薛定谔方程的建立

以上我们由经典的平面波表达式(2.2.4)引导出量子体系的自由粒子波函数(2.2.5)。下面我们将要建立自由粒子波函数所满足的波动方程。这意味着，式(2.2.5)将是所要建立的波动方程的解。现在我们从式(2.2.5)出发，反推出它所满足的方程。为此，对式(2.2.5)两边关于 t 求偏导数，得到

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E\Psi \tag{2.2.11}$$

这还不是我们所需要的方程，因为它的系数中还包含未知能量 E。我们进而对式(2.2.5)两边关于 x 求偏导数：

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}\left[A\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p_xx+p_yy+p_zz-Et)}\right]=A\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p_xx+p_yy+p_zz-Et)}=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x\Psi \tag{2.2.12}$$

式(2.2.12)再次对 x 求偏导数，得到

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=\frac{\partial}{\partial x}\left[A\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p_xx+p_yy+p_zz-Et)}\right]=-\frac{p_x^2}{\hbar^2}\Psi \tag{2.2.13}$$

同理有

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}=-\frac{p_y{}^2}{\hbar^2}\Psi,\quad \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}=-\frac{p_z{}^2}{\hbar^2}\Psi \tag{2.2.14}$$

以上三式相加，得到

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}=-\frac{1}{\hbar^2}(p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2)\Psi=-\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi \tag{2.2.15}$$

即

$$\nabla^2\Psi=-\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi \tag{2.2.16}$$

式(2.2.16) 也不是我们所需要的方程，因为它的系数中还包含未知动量 p。现在，对式(2.2.11)两边同乘以 $\mathrm{i}\hbar$，对式(2.2.16)两边同乘以 $\hbar^2/(2m)$，然后二式相加，并注意到自由粒子的能量-动量关系式 $E=\dfrac{p^2}{2m}$，我们有

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi \tag{2.2.17}$$

这就是自由粒子波函数所满足的微分方程。它看上去像一个输运方程，但由于复数单位 i 的存在，我们将会看出，它实际上是一个波动方程。

方程(2.2.17)的建立还有一种简捷的途径。事实上，式(2.2.11)和式(2.2.16)可以改写为如下形式：

$$E\Psi=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi \tag{2.2.18a}$$

$$(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{p})\Psi=(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\cdot(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\Psi \tag{2.2.18b}$$

式中

$$\nabla=\frac{\partial}{\partial x}\boldsymbol{i}+\frac{\partial}{\partial y}\boldsymbol{j}+\frac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{k} \tag{2.2.19}$$

是矢量微分算符。从式(2.2.18)可以看出能量 E 和动量 $\boldsymbol{p}$ 分别有下列相应性表示式：

$$E\rightarrow\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} \tag{2.2.20}$$

$$\boldsymbol{p}\rightarrow-\mathrm{i}\hbar\nabla \tag{2.2.21}$$

这里，$\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}$和$-\mathrm{i}\hbar\nabla$分别称为能量算符(energy operator)和动量算符，而后者正是式(2.1.31)的三维形式。

对于动能 $T=\dfrac{p^2}{2m}$，则相应的算符表示为

$$\frac{p^2}{2m}=\frac{1}{2m}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{p}\rightarrow\frac{1}{2m}(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\cdot(-\mathrm{i}\hbar\nabla)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \tag{2.2.22}$$

而$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$称为动能算符。现在将$E=\frac{p^2}{2m}$的两端分别用算符(2.2.20)和算符(2.2.22)代替,并作用于波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$,所得结果与方程(2.2.17)相同。这种方法的正确性说明能量和动量用算符表示(式(2.2.20)和式(2.2.21))的合理性。

上述讨论只涉及自由粒子(只有动能)。在一般情况下,粒子处于势场之中,能量与动量的关系式变为

$$E=\frac{p^2}{2m}+V(\boldsymbol{r}) \tag{2.2.23}$$

其中,$V(\boldsymbol{r})$是粒子的势能,它一般情况下是坐标变量$\boldsymbol{r}$的函数。将式(2.2.23)的两端分别用算符(2.2.20)和算符(2.2.22)代替(注意$V(\boldsymbol{r})$的算符形式就是$V(\boldsymbol{r})$本身),并作用于波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$,便得到

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V(\boldsymbol{r})\Psi \tag{2.2.24}$$

这个方程就是微观粒子的波动方程,称为薛定谔波动方程(Schrödinger wave equation),简称薛定谔方程(Schrödinger equation)。它描述质量为m的粒子在势场$V(\boldsymbol{r})$中的状态随空间-时间的变化。

从能量算符的观点出发,薛定谔方程(2.2.24)的得出有更加简单的方式。我们知道,一个粒子的总能量式(2.2.23)在经典力学中称为哈密顿量(Hamiltonian),与之相应的哈密顿算符(Hamiltonian operator)是

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r}) \tag{2.2.25}$$

这样用式(2.2.23)两边的算符形式,即$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}$和$\hat{H}$,作用于波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$,立即得到薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=\hat{H}\Psi \tag{2.2.26}$$

由此可见,能量算符与哈密顿算符是完全相当的:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\leftrightarrow\hat{H} \tag{2.2.27}$$

必须注意,薛定谔方程(2.2.24)或(2.2.26)只是利用自由粒子波函数构造出来的,并直接推广到存在势场的情况,而不是从现有的经典物理学理论推导出来的。事实上,薛定谔方程作为量子理论的核心,不可能从经典理论推导出来。薛定谔方程反映了微观粒子的运动规律,它的正确性是由它所预言的结论与实验相符合来验证的。

薛定谔方程是一个线性偏微分方程(方程中波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$以及它的时间导数、空间导数都是一次幂),因此满足叠加原理(superposition principle)。这意味

着，如果 Ψ_1 和 Ψ_2 是体系的可能状态，则它们的线性组合

$$\Psi=c_1\Psi_1+c_2\Psi_2 \quad (c_1、c_2 \text{ 是复数}) \tag{2.2.28}$$

也是体系的一个可能状态，这就是量子力学的态叠加原理。式(2.2.28)所示的态叠加原理表示，具有波函数 Ψ 的粒子可以同时处于两个不同的状态 Ψ_1 和 Ψ_2，而处于这两个态的概率分别是 $|c_1|^2$ 和 $|c_2|^2$(详细的讨论见 9.1 节)。量子力学的前沿研究表明，一个叠加态的性质是由分量态 Ψ_1 和 Ψ_2 之间的相干性决定的。这种相干性可以引出许多奇异的结果，一个典型的例子是相干态的叠加(见 16.6 节)。

2.2.3 定态薛定谔方程

现在我们求解薛定谔方程(2.2.26)。假设哈密顿算符 $\hat{H}$ 不含时间，则方程(2.2.26)可以通过分离变量法(separation of variables)来求解(注意：分离变量法是求解物理学中的偏微分方程的首选)。设方程(2.2.26)有变量分离的形式解

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\psi(\boldsymbol{r})T(t) \tag{2.2.29}$$

其中，$\psi(\boldsymbol{r})$是一个只与空间变量 $\boldsymbol{r}$ 有关的函数(波函数的空间部分)，而 $T(t)$是一个只与时间 t 有关的函数(波函数的时间部分)。将式(2.2.29)代入方程(2.2.26)，得到

$$\mathrm{i}\hbar\psi(\boldsymbol{r})T'(t)=\hat{H}[\psi(\boldsymbol{r})T(t)]=T(t)\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.2.30}$$

两边同除以 $\psi(\boldsymbol{r})T(t)$，得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{1}{T(t)}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=\frac{\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})}{\psi(\boldsymbol{r})} \tag{2.2.31}$$

式(2.2.31)两边对 t 求导数，注意到右边不含 t，故

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\mathrm{i}\hbar\frac{1}{T(t)}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right]=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\frac{\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})}{\psi(\boldsymbol{r})}\right]=0 \tag{2.2.32}$$

于是

$$\mathrm{i}\hbar\frac{1}{T(t)}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=\frac{\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})}{\psi(\boldsymbol{r})}=E(\text{常数}) \tag{2.2.33}$$

其中，E 是分离常数。由式(2.2.33)得到波函数的时间部分和空间部分的方程：

$$\frac{\mathrm{d}T}{T}=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E\,\mathrm{d}t \tag{2.2.34a}$$

和

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.2.34b}$$

对方程(2.2.34a)积分得到通解 $c\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)$，但是我们可以把常数 c 合并到因子 $\psi(\boldsymbol{r})$之中去(因为我们需要的是乘积 $\psi(\boldsymbol{r})T(t)$)，这样方程(2.2.34a)的解(波函数的时间部分)可写为

$$T(t)=\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right) \tag{2.2.35}$$

方程(2.2.34b)是哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征方程(eigenequation)，波函数的空间部分 $\psi(\boldsymbol{r})$ 是本征函数(eigenfunctions)，而分离常数 E 就是本征值(eigenvalues)。对于式(2.2.25)所示的哈密顿算符，方程(2.2.34b)写为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right)\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.2.36}$$

它不含时间，称为定态薛定谔方程(time-independent Schrödinger equation)；相应地，方程(2.2.24)则称为含时薛定谔方程(time-dependent Schrödinger equation)。进而将式(2.2.35)代入式(2.2.29)得到

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\psi(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right) \tag{2.2.37}$$

鉴于该波函数的空间部分 $\psi(\boldsymbol{r})$ 是哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征函数，因此我们将式(2.2.37)称为薛定谔方程(2.2.24)的本征解。

2.2.4　本征解的性质

现在对薛定谔方程的本征解(2.2.37)讨论如下。

(1) 这个解的时间依赖性表现为 $\exp(-\mathrm{i}\omega t)=\cos(\omega t)-\mathrm{i}\sin(\omega t)$ $(\omega=E/\hbar)$，它呈现正弦波 $\sin(\omega t)$ 和余弦波 $\cos(\omega t)$ 的形式。可见薛定谔方程具有波动方程的特征。

(2) 式(2.2.37)必须服从归一化条件

$$\int|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\int|\psi(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r}=1 \tag{2.2.38}$$

由此可以确定 E 是实数。事实上，如果将式(2.2.37)中的 E 写为 $E=E_0+\mathrm{i}E_1$ 的形式(E_0 和 E_1 均为实数)，我们有

$$\int\left|\psi(\boldsymbol{r})\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_0+\mathrm{i}E_1)t\right]\right|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\exp\left(2\frac{E_1}{\hbar}t\right)\int|\psi(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{2.2.39}$$

为了使式(2.2.39)在任何时刻 t 都满足归一化条件(2.2.38)，必须有 $E_1=0$。

(3) 由式(2.2.37)可以看出 $\Psi(\boldsymbol{r},0)=\psi(\boldsymbol{r})$，即含时薛定谔方程的本征解 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 在 $t=0$ 时的波函数就是定态薛定谔方程的解 $\psi(\boldsymbol{r})$，因此 $\psi(\boldsymbol{r})$ 可以称为定态波函数(time-independent wave function)，它所描述的状态称为定态(time-independent state)。

(4) 尽管波函数式(2.2.37)明显依赖于时间 t，但是概率密度

$$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2=\left|\psi(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)\right|^2=|\psi(\boldsymbol{r})|^2 \tag{2.2.40}$$

却在时间演化中维持不变。而任意力学量 Q 在态(2.2.37)中的期待值(即

式(2.1.32)的三维形式)为

$$\langle\hat{Q}\rangle=\int\psi^*(\boldsymbol{r})\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)\hat{Q}(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{p}})\psi(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$=\int\psi^*(\boldsymbol{r})\hat{Q}(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{p}})\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{2.2.41}$$

它显示期待值$\langle\hat{Q}\rangle$在时间演化中也维持不变。

(5) 现在我们按照一般表示式(2.1.32)计算能量在态(2.2.37)中的期待值,利用本征方程(2.2.34b),我们有

$$\langle\hat{H}\rangle=\int\psi^*(\boldsymbol{r})\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$=\int\psi^*(\boldsymbol{r})\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=E\int|\psi(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r}=E\int|\Psi(\boldsymbol{r},0)|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r}=E \tag{2.2.42a}$$

它就是初始波函数$\psi(\boldsymbol{r})$的能量本征值。求能量期待值的另一个方法是利用能量算符(2.2.27),我们有

$$\langle E\rangle=\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}=E\int|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r}=E \tag{2.2.42b}$$

在式(2.2.42a)中,$\Psi(\boldsymbol{r},0)$是归一化的,所以式(2.2.42b)中的$\Psi(\boldsymbol{r},t)$也是归一化的。式(2.2.42)表示体系在时间演化中保持能量守恒(energy conservation)。

上述讨论表明,如果体系的初始波函数是哈密顿算符$\hat{H}$的本征函数$\psi(\boldsymbol{r})$,则体系任意时刻的波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$与$\psi(\boldsymbol{r})$只有位相因子$\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)$的差别,它们表征相同的量子态,因此体系的概率密度和各个力学量的期待值在时间演化中维持不变。

下面我们通过一个典型例题进一步讨论薛定谔方程本征解的性质。

例 基态氢原子的含时波函数为

$$\Psi(r,t)=\psi_{100}(r)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_1t\right) \tag{2.2.43}$$

其中,E_1是基态氢原子的能量,而

$$\psi_{100}(r)=\frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\exp\left(-\frac{r}{a}\right) \tag{2.2.44}$$

是基态本征函数,式中,a为玻尔半径(式(1.4.16))。试在态(2.2.43)中求动能$T=\frac{p^2}{2m}$的期待值和势能$V=-\frac{e^2}{r}$的平均值以及总能量,其中,$-e$是电子的电量。

解 根据式(2.2.41),力学量的期待值在时间演化中维持不变,因此动能算符(见式(2.2.22))

$$\hat{T}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \tag{2.2.45}$$

在含时态 $\Psi(r,t)$中的期待值等于在初态 $\psi_{100}(r)$中的期待值：

$$\langle\hat{T}\rangle=\int\Psi^*(r,t)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\Psi(r,t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\int\psi_{100}^*(r)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\psi_{100}(r)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{2.2.46}$$

由于基态本征函数 $\psi_{100}(r)$是球对称的，我们需要用球坐标系中的拉普拉斯算符(Laplace operator)

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \tag{2.2.47}$$

它在球对称体系中(与角向变量 θ,ϕ 无关)表示为

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) \tag{2.2.48}$$

故动能的期待值式(2.2.46)变为

$$\langle\hat{T}\rangle=\int\psi_{100}^*(r)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right]\psi_{100}(r)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{2.2.49}$$

这里，$\mathrm{d}\boldsymbol{r}=r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$，角向积分为

$$\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi=4\pi \tag{2.2.50}$$

故式(2.2.49)给出

$$\begin{aligned}\langle\hat{T}\rangle&=\frac{4}{a^3}\int_0^\infty r^2\exp\left(-\frac{r}{a}\right)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right]\exp\left(-\frac{r}{a}\right)\mathrm{d}r\\&=-\frac{2\hbar^2}{ma^3}\int_0^\infty\exp\left(-\frac{r}{a}\right)\left[-\frac{1}{a}\left(2r-\frac{r^2}{a}\right)\right]\exp\left(-\frac{r}{a}\right)\mathrm{d}r\\&=\frac{2\hbar^2}{ma^4}\int_0^\infty\left(2r-\frac{r^2}{a}\right)\exp\left(-\frac{2r}{a}\right)\mathrm{d}r\\&=\frac{e^2}{2a}=\frac{me^4}{2\hbar^2}\end{aligned}$$

势能的平均值可以直接利用分布函数 $|\Psi(r,t)|^2=|\psi(r)|^2$ 计算，得到

$$\begin{aligned}\langle V\rangle&=\int_0^\infty\left(-\frac{e^2}{r}\right)|\psi(r)|^2\mathrm{d}r\\&=\int_0^\infty\left(-\frac{e^2}{r}\right)\frac{4}{a^3}r^2\exp\left(-\frac{2r}{a}\right)\mathrm{d}r\\&=-4\frac{e^2}{a^3}\int_0^\infty r\exp\left(-\frac{2r}{a}\right)\mathrm{d}r=-\frac{e^2}{a}=-\frac{me^4}{\hbar^2}\end{aligned}$$

故总能量为

$$E_1=\langle\hat{T}\rangle+\langle V\rangle=-\frac{me^4}{2\hbar^2} \tag{2.2.51}$$

这与玻尔理论的结果(式(1.4.17))相同。

2.2.5 一个简单的推导方法

我们知道,薛定谔方程不是从经典理论推导出来的,但是将经典电磁波理论和德布罗意关系式结合起来,可以推导出定态薛定谔方程。作为本节的结尾,我们介绍这种简单的推导方法。

在电磁波方程(1.1.48)中,设电场可以表示为 $E(\boldsymbol{r},t)=\psi(\boldsymbol{r})T(t)$,则空间函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 满足

$$\nabla^2\psi(\boldsymbol{r})+k^2\psi(\boldsymbol{r})=0 \tag{2.2.52}$$

这是熟知的亥姆霍兹方程(Helmholtz equation),其中,$k=\dfrac{2\pi}{\lambda}$ 是波数(λ 为波长)。考虑一个质量为 m 的微观粒子,利用德布罗意关系式,其动量为

$$p=\frac{h}{\lambda} \tag{2.2.53a}$$

而其动能为

$$T=\frac{p^2}{2m} \tag{2.2.53b}$$

我们有

$$k^2=\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2=\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2=\frac{2m}{\hbar^2}T=\frac{2m}{\hbar^2}(E-V) \tag{2.2.54}$$

其中,E 和 V 分别是粒子的总能量和势能。将式(2.2.54)代入式(2.2.52),得到

$$\nabla^2\psi(\boldsymbol{r})+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\psi(\boldsymbol{r})=0 \tag{2.2.55}$$

它就是定态薛定谔方程。这个结果的得出意味着德布罗意关系式与薛定谔方程是相互自洽的,也说明亥姆霍兹方程(2.2.52)中的 $\psi(\boldsymbol{r})$ 在一定条件下可以扮演量子力学波函数的角色(例如,见方程(3.1.4))。

2.3 薛定谔方程的一般解

2.3.1 束缚态:本征态的叠加

在经典力学中,如果一个能量为 E 的粒子处于如图 2.3.1 所示的势阱 $V(x)$ 中,$V(x)$ 的两边都比粒子的能量高,则粒子的运动被限制在势阱内(它在势能最高

的两个拐点之间运动，不能越过它们）。我们称这种情况为束缚态（bound states）。在量子力学体系中，也存在类似的情况，但是我们将会看到，粒子处在经典拐点（classical turning point）之外的概率不为零。本节我们利用本征态的叠加来构造薛定谔方程的一般解（general solution of Schrödinger equation）。

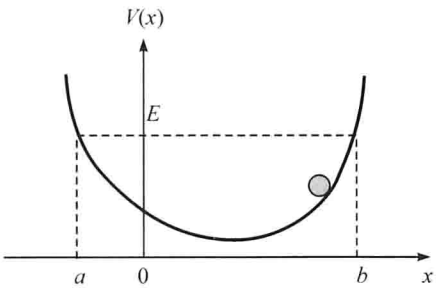


图 2.3.1　一个经典束缚态
a 和 b 为经典拐点（势能最高点）

考虑一个一般的量子力学体系，现在我们求解体系的薛定谔方程与任意初始条件构成的初值问题

$$\begin{cases} \mathrm{i}\hbar \dfrac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r},t) & (2.3.1a) \\ \Psi(\boldsymbol{r},0)=f(\boldsymbol{r}) & (2.3.1b) \end{cases}$$

其中，$\hat{H}$ 是体系的哈密顿算符（假定 $\hat{H}$ 不显含时间）；$f(\boldsymbol{r})$ 表示初始 $t=0$ 时刻体系的波函数（因此它是连续的）。

在量子力学体系中，哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征函数要满足归一化条件和有限性、连续性、单值性的标准条件，这导致哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征值通常是一系列分立的值，而相应的本征函数是一系列分立的函数，即

$$\hat{H}\psi_n(\boldsymbol{r})=E_n\psi_n(\boldsymbol{r}) \quad (\text{设 } n=1,2,3,\cdots) \tag{2.3.2}$$

式（2.3.2）所描述的本征态称为量子体系的束缚态（本征值的变化构成分立谱）。这样，本征解（2.2.37）可以写为

$$\Psi_n(\boldsymbol{r},t)=\psi_n(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt\right) \tag{2.3.3}$$

它们是含时束缚态。薛定谔方程（2.3.1a）是线性的，服从叠加原理。为了满足任意初始条件（2.3.1b），我们将本征解（2.3.3）按 n 的变化叠加起来构成一般解（general solution）：

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_n c_n\psi_n(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt\right) \tag{2.3.4}$$

式中，展开系数 c_n 是复常数。在 $t=0$ 时，式（2.3.4）应给出初始波函数（2.3.1b）：

$$f(\boldsymbol{r})=\sum_n c_n\psi_n(\boldsymbol{r}) \tag{2.3.5}$$

下面我们计算展开系数 c_n。哈密顿算符是体系的能量算符，它的本征值是体系的能量（实数），因此哈密顿算符是一个厄米算符（Hermitian operator），其本征函数满足正交性关系式（见 7.2.2 节）

$$\int\psi_m^*(\boldsymbol{r})\psi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\delta_{nm} \tag{2.3.6}$$

其中，δ_{mn} 是克罗内克符号(Kronecker symbol)，定义为

$$\delta_{mn}=\begin{cases}1 & (m=n)\\ 0 & (m\neq n)\end{cases} \tag{2.3.7}$$

现在我们利用式(2.3.6)求式(2.3.5)中的展开系数 c_n，为此以 $\psi_m^*(\boldsymbol{r})$ 乘式(2.3.5)两端，然后对 $\boldsymbol{r}$ 变化的整个区域积分，并利用式(2.3.6)，得到

$$\begin{aligned}\int\psi_m^*(\boldsymbol{r})f(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}&=\int\psi_m^*(\boldsymbol{r})\Big[\sum_n c_n\psi_n(\boldsymbol{r})\Big]\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\&=\sum_n c_n\int\psi_m^*(\boldsymbol{r})\psi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\&=\sum_n c_n\delta_{mn}=c_m\end{aligned}$$

这里已假定可以交换求和与积分的顺序。这样

$$c_n=\int\psi_n^*(\boldsymbol{r})f(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{2.3.8}$$

这就是式(2.3.4)中的展开系数，它由哈密顿算符的本征函数 $\psi_n(\boldsymbol{r})$ 与初始波函数 $f(\boldsymbol{r})$ 确定。式(2.3.8)所给出的 c_n，既确定了一般解(2.3.4)中的展开系数，又满足了初始条件(2.3.1b)。一旦求出 c_n，就可以写出薛定谔方程的一般解(2.3.4)。可见，薛定谔方程初值问题(2.3.1)的求解归结为哈密顿算符的本征值问题(2.3.2)。对于实际的问题，首先求解本征方程(2.3.2)，得到本征值 E_n 和本征函数 $\psi_n(\boldsymbol{r})$，再利用 $\psi_n^*(\boldsymbol{r})$ 和初始波函数 $f(\boldsymbol{r})$ 求出展开系数 c_n，最后将 c_n、E_n 和 $\psi_n(\boldsymbol{r})$ 代入式(2.3.4)，即得一般解。

现在我们将式(2.3.4)用另一种方式来表示。为此由式(2.3.2)写出(见式(7.1.19))

$$\exp\Big(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\Big)\psi_n(\boldsymbol{r})=\exp\Big(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt\Big)\psi_n(\boldsymbol{r}) \tag{2.3.9a}$$

我们有

$$\begin{aligned}\Psi(\boldsymbol{r},t)&=\sum_n c_n\exp\Big(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt\Big)\psi_n(\boldsymbol{r})=\sum_n c_n\exp\Big(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\Big)\psi_n(\boldsymbol{r})\\&=\exp\Big(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\Big)\sum_n c_n\psi_n(\boldsymbol{r})=\exp\Big(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\Big)\Psi(\boldsymbol{r},0)\end{aligned} \tag{2.3.9b}$$

这正是式(2.1.5)所示的波函数的时间演化。它意味着，如果薛定谔方程(2.3.1a)中的哈密顿算符 $\hat{H}$ 不含时间，则该方程的解可以写成时间演化算符 $\exp\Big(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\Big)$ 对初始波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},0)$ 的作用，这是一种薛定谔方程的形式解(form solution of Schrödinger equation)。对于具体问题，只要将初始波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},0)$ 按 $\hat{H}$ 的本征函数展开便得到一般解(2.3.4)。由于初始波函数的任意性和时间演化算符的简单

性，这个形式解具有非常广泛的应用。

接下来我们按照式(2.2.42a)计算能量在一般态(2.3.4)中的期待值，我们有

$$\begin{aligned}\langle \hat{H} \rangle &= \int \Psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \int \left[\sum_m c_m^* \psi_m^*(\boldsymbol{r})\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_m t\right)\right]\hat{H}\left[\sum_n c_n \psi_n(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right)\right]\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n E_n \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_m - E_n)t\right]\int \psi_m^*(\boldsymbol{r})\psi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n E_n \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_m - E_n)t\right]\delta_{mn} \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n \end{aligned} \tag{2.3.10a}$$

求能量期待值的另一个方法是利用式(2.2.42b)，得到

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \int \Psi^* \left(\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \int \left[\sum_m c_m^* \psi_m^*(\boldsymbol{r})\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_m t\right)\right]\left(\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right)\left[\sum_n c_n \psi_n(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right)\right]\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \int \left[\sum_m c_m^* \psi_m^*(\boldsymbol{r})\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_m t\right)\right]E_n\left[\sum_n c_n \psi_n(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right)\right]\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n \end{aligned} \tag{2.3.10b}$$

式(2.3.10)的结果与时间无关，它表明体系在时间演化中保持能量守恒。这是能量守恒定律在量子力学中的体现。这样在一个含时态中求任意时刻的能量期待值时，可以用在初始态的期待值代替。

式(2.3.10)表示体系的能量期待值是一个统计平均值(statistical average)，而 $|c_n|^2$ 是能量 E_n 出现的概率，因此所有概率之和一定为 1。事实上，我们有

$$\begin{aligned}1 &= \int \Psi^*(\boldsymbol{r},0)\Psi(\boldsymbol{r},0)\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int \left[\sum_m c_m^* \psi_m^*(\boldsymbol{r})\right]\left[\sum_n c_n \psi_n(\boldsymbol{r})\right]\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int \psi_m^*(\boldsymbol{r})\psi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \sum_n |c_n|^2 \end{aligned}$$

例　设一个体系的哈密顿算符的本征方程为 $\hat{H}\psi_n(\boldsymbol{r}) = E_n\psi_n(\boldsymbol{r})$ $(n=1,2,3,\cdots)$，该体系的初始波函数 $f(\boldsymbol{r})$ 是前两个本征函数的叠加，即 $f(\boldsymbol{r}) = c_1\psi_1(\boldsymbol{r}) + c_2\psi_2(\boldsymbol{r})$，求：

(1) 体系在任意 t 时刻的波函数；

(2) 任意 t 时刻的概率密度；

(3) 体系的能量期待值。

解 (1) 任意 t 时刻体系的波函数为

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_n c_n\psi_n(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right) \tag{2.3.11}$$

将初始波函数 $f(\boldsymbol{r})=c_1\psi_1(\boldsymbol{r})+c_2\psi_2(\boldsymbol{r})$ 代入式(2.3.8),并利用式(2.3.6),得到展开系数

$$c_n=\int\psi_n^*(\boldsymbol{r})[c_1\psi_1(\boldsymbol{r})+c_2\psi_2(\boldsymbol{r})]\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\begin{cases}c_1 & (n=1)\\ c_2 & (n=2)\\ 0 & (n\neq 1,2)\end{cases} \tag{2.3.12}$$

这样式(2.3.11)变为

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=c_1\psi_1(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_1 t\right)+c_2\psi_2(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_2 t\right) \tag{2.3.13}$$

这就是体系在任意 t 时刻的波函数。

(2) 任意 t 时刻的概率密度为

$$\begin{aligned}|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2=&\left[c_1^*\psi_1^*(\boldsymbol{r})\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_1 t\right)+c_2^*\psi_2^*(\boldsymbol{r})\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_2 t\right)\right]\\ &\cdot\left[c_1\psi_1(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_1 t\right)+c_2\psi_2(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_2 t\right)\right]\\ =&|c_1|^2|\psi_1(\boldsymbol{r})|^2+|c_2|^2|\psi_2(\boldsymbol{r})|^2\\ &+c_1^*c_2\psi_1^*(\boldsymbol{r})\psi_2(\boldsymbol{r})\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_2-E_1)t\right]\\ &+c_2^*c_1\psi_2^*(\boldsymbol{r})\psi_1(\boldsymbol{r})\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_2-E_1)t\right]\end{aligned} \tag{2.3.14}$$

设

$$c_1^*c_2\psi_1^*(\boldsymbol{r})\psi_2(\boldsymbol{r})=|c_1c_2||\psi_1(\boldsymbol{r})\psi_2(\boldsymbol{r})|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta} \tag{2.3.15}$$

令

$$\omega=\frac{E_2-E_1}{\hbar} \tag{2.3.16}$$

则式(2.3.14)变为

$$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2=|c_1|^2|\psi_1(\boldsymbol{r})|^2+|c_2|^2|\psi_2(\boldsymbol{r})|^2+2|c_1c_2||\psi_1(\boldsymbol{r})\psi_2(\boldsymbol{r})|\cos(\omega t-\delta) \tag{2.3.17}$$

式(2.3.17)表示体系的概率密度以 ω 为频率作周期振荡(periodic oscillations),这显然不是一个定态,而是具有不同能量 E_1 和 E_2 的两个定态 $\psi_1(x)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_1 t\right)$ 和 $\psi_2(x)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_2 t\right)$ 的叠加,叠加所引起的"干涉"(interference)是 $|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$ 周期性变化的根源。

(3) 由式(2.3.10)得到体系的能量期待值为$\langle \hat{H} \rangle = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2$。

2.3.2　散射态：自由粒子波包

本节讨论自由粒子薛定谔方程的一般解。自由粒子在经典理论中意味着运动速度为常数的粒子，但是在量子力学中变得相当奇妙。事实上，量子力学的自由粒子由于不受束缚，可以出现在空间任意位置，因此不像 2.3.1 节所讨论的束缚态粒子那样具有分立的能量。事实上，量子力学的自由粒子具有连续变化的动量值和连续变化的能量值。这种运动状态相对于“束缚态”而言，称为“散射态”(scattering states)。

现在我们一般性地考虑一维自由粒子的初值问题

$$\begin{cases} \mathrm{i}\hbar \dfrac{\partial \Psi}{\partial t} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} & (2.3.18a) \\ \Psi(x,0) = f(x) & (2.3.18b) \end{cases}$$

其中，$f(x)$是自由粒子的初始波函数。由 2.2.2 节的讨论可知，一维自由粒子薛定谔方程(2.3.18a)的解(式(2.2.5))是

$$\Psi_p(x,t) = \psi_p(x)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right) \tag{2.3.19}$$

它具有确定的能量 E，式中

$$\psi_p(x) = A\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px\right) \tag{2.3.20}$$

是定态波函数(具有确定的动量 p)，A 是归一化常数。而

$$E = \frac{p^2}{2m} \tag{2.3.21}$$

是自由粒子的能量-动量关系式。式(2.3.19)是方程(2.3.18a)的本征解。

注意对于自由粒子情况，不存在任何束缚条件对式(2.3.19)～式(2.3.21)中的动量 p 和能量 E 的取值加以限制，因此它们的变化是连续的。另外，由式(2.3.19)和式(2.3.20)可以看出$|\Psi_p(x,t)|^2 = |A|^2$(常数)，这表示自由粒子在空间所有位置(包括无穷远点)以相同的概率密度出现，式(2.3.19)显然不满足归一化条件(2.1.17)。散射态的这些性质我们将在随后的章节中讨论，它们不影响我们现在求解初值问题(2.3.18)。

方程(2.3.18a)是线性的，服从叠加原理。为了使初始条件(2.3.18b)得以满足，我们必须将本征解(2.3.19)叠加起来构成一般解。不过，由于本征值 p 是连续变化的(称为连续谱)，现在的“叠加”实际上变成对式(2.3.19)的积分，所以一维自由粒子薛定谔方程(2.3.18a)的一般解为

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} c(p)\Psi_p(x,t)\mathrm{d}p \tag{2.3.22}$$

这个解相当于分立谱情况下的式(2.3.4),展开系数 $c(p)$ 与积分变量 p 有关(相当于式(2.3.4)中的展开系数 c_n 与求和指标 n 有关)。式(2.3.22)所表示的状态是将本征解 $\Psi_p(x,t)$ 按动量 p 的变化积分起来形成的自由粒子态,在量子力学中称为自由粒子波包(free particle wave packet),而 $|\Psi(x,t)|^2$ 表示波包的"强度"。

利用式(2.3.19)和式(2.3.20),将式(2.3.22)写为

$$\Psi(x,t)=A\int_{-\infty}^{\infty}c(p)\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px\right)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)\mathrm{d}p \tag{2.3.23}$$

现在我们利用初始条件(2.3.18b)确定式(2.3.23)中的系数 $c(p)$,当 $t=0$ 时,我们有

$$f(x)=A\int_{-\infty}^{\infty}c(p)\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px\right)\mathrm{d}p \tag{2.3.24}$$

利用波数 $k=p/\hbar$,式(2.3.24)可以写为

$$f(x)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}F(k)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\,\mathrm{d}k \tag{2.3.25}$$

其中

$$F(k)=2\pi\hbar Ac(k) \tag{2.3.26}$$

式(2.3.25)显示,$F(k)$ 是 $f(x)$ 的傅里叶变换(Fourier transform),即

$$F(k)=\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}\,\mathrm{d}x \tag{2.3.27}$$

所以由式(2.3.26)和式(2.3.27)得到

$$c(k)=\frac{1}{2\pi\hbar A}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}\,\mathrm{d}x \tag{2.3.28}$$

现在可以看出,自由粒子薛定谔方程的定解问题(2.3.18)的一般解由式(2.3.23)表示,其中的系数 $c(p)$ 由积分(2.3.28)给出。至此只有常数 A 未定。事实上,式(2.3.20)作为"归一化"的动量本征函数,有 $A=1/\sqrt{2\pi\hbar}$(见式(7.3.7))。这样式(2.3.28)和式(2.3.23)写为(注意到式(2.3.21))

$$c(k)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\exp(-\mathrm{i}kx)\,\mathrm{d}x \tag{2.3.29}$$

$$\Psi(x,t)=\sqrt{\frac{\hbar}{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}c(k)\exp\left[\mathrm{i}\left(kx-\frac{\hbar t}{2m}k^2\right)\right]\mathrm{d}k \tag{2.3.30}$$

式(2.3.29)和式(2.3.30)就是关于自由粒子波包的一般性结果。对于具体问题,首先按照自由粒子的初始波函数 $f(x)$,由式(2.3.29)求出展开系数 $c(k)$,再代入式(2.3.30)完成积分后即得自由粒子波包 $\Psi(x,t)$。

下面我们通过一些典型例题进一步讨论自由粒子波包的性质。

例 1 设自由粒子的初始波函数为 $f(x)=\cos(k_0x)$($k_0=p/\hbar$ 是粒子的德布罗意波数),求自由粒子波包 $\Psi(x,t)$ 和波包强度 $|\Psi(x,t)|^2$。

解　方法 1　首先利用函数 $\cos(k_0x)$ 的傅里叶变换

$$\int_{-\infty}^{\infty}\cos(k_0x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}\,\mathrm{d}x=\pi[\delta(k+k_0)+\delta(k-k_0)] \tag{3.3.31}$$

将式(2.3.29)表示为

$$c(k)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}\cos(k_0x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}\,\mathrm{d}x=\sqrt{\frac{\pi}{2\hbar}}[\delta(k+k_0)+\delta(k-k_0)] \tag{2.3.32}$$

代入式(2.3.30),得到

$$\begin{aligned}\Psi(x,t)&=\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}[\delta(k+k_0)+\delta(k-k_0)]\exp(\mathrm{i}kx)\exp\left(-\mathrm{i}\frac{\hbar t}{2m}k^2\right)\mathrm{d}k\\&=\frac{1}{2}[\exp(\mathrm{i}k_0x)+\exp(-\mathrm{i}k_0x)]\exp\left(-\mathrm{i}\frac{\hbar t}{2m}k_0^2\right)\\&=\cos(k_0x)\exp\left(-\mathrm{i}\frac{\hbar t}{2m}k_0^2\right)\end{aligned} \tag{2.3.33}$$

这就是所求的自由粒子波包,而波包强度为 $|\Psi(x,t)|^2=\cos^2(k_0x)$(与时间无关)。

方法 2　现在的初始波函数

$$\cos(k_0x)=\frac{1}{2}\exp(\mathrm{i}k_0x)+\frac{1}{2}\exp(-\mathrm{i}k_0x)=\frac{1}{2}\exp\left(\mathrm{i}\frac{p}{\hbar}x\right)+\frac{1}{2}\exp\left(-\mathrm{i}\frac{p}{\hbar}x\right) \tag{2.3.34}$$

是两个分立本征态 $\frac{1}{2}\exp(\mathrm{i}k_0x)$ 和 $\frac{1}{2}\exp(-\mathrm{i}k_0x)$ 的叠加,相应的本征值为 $p_1=\hbar k_0$ 和 $p_2=-\hbar k_0$。这样一来,对动量 p 的积分又变成了对 p_1、p_2 的求和,于是任意 t 时刻的波函数(形如式(2.3.4))为

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{2}\exp\left(\mathrm{i}\frac{p}{\hbar}x\right)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_1t\right)+\frac{1}{2}\exp\left(-\mathrm{i}\frac{p}{\hbar}x\right)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_2t\right) \tag{2.3.35}$$

其中,E_1 和 E_2 是两个本征态的能量,而它们是相等的:

$$E_1=\frac{p^2}{2m}=\frac{\hbar^2k_0^2}{2m},\quad E_2=\frac{(-p)^2}{2m}=\frac{\hbar^2k_0^2}{2m} \tag{2.3.36}$$

故式(2.3.35)变为

$$\Psi(x,t)=\cos(k_0x)\exp\left(-\mathrm{i}\frac{\hbar t}{2m}k_0^2\right) \tag{2.3.37}$$

与式(2.3.33)相同。这个解法的物理含义是,体系的初态 $\cos k_0x$ 作为一个驻波正好分解成两个行波 $\exp(\mathrm{i}k_0x)$ 和 $\exp(-\mathrm{i}k_0x)$。这两个行波在时间演化中具有不

同的动量 $p_1=\hbar k_0$ 和 $p_2=-\hbar k_0$，但是有相同的能量，这使得它们在任意 t 时刻又可以合成为一个驻波，从而给出式(2.3.37)所示的波包。

方法 3 由于自由粒子哈密顿算符 $\hat{H}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}$（式(2.1.33)）不含时间，而且初始波函数 $\cos(k_0x)$ 是算符 $\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}$ 的本征函数：$\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\cos(k_0x)=-k_0^2\cos(k_0x)$，我们可以用薛定谔方程的形式解（式(2.1.4)），直接给出

$$\begin{aligned}\Psi(x,t)&=\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\right)\Psi(x,0)\\&=\exp\left(\mathrm{i}\frac{\hbar t}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\cos(k_0x)=\cos(k_0x)\exp\left(-\mathrm{i}\frac{\hbar t}{2m}k_0^2\right)\end{aligned}\tag{2.3.38}$$

这一方法非常简捷。

例 2 设自由粒子的初始波函数为 $f(x)=\delta(x)$，求自由粒子波包 $\Psi(x,t)$ 和波包强度 $|\Psi(x,t)|^2$。

解 首先由式(2.3.29)得到

$$c(k)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x)\exp(-\mathrm{i}kx)\,\mathrm{d}x=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\tag{2.3.39}$$

代入式(2.3.30)，得到

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[\mathrm{i}\left(kx-\frac{\hbar t}{2m}k^2\right)\right]\mathrm{d}k\tag{2.3.40}$$

为求式(2.3.40)右边的积分，对其中的指数配平方，得到

$$\mathrm{i}\left(kx-\frac{\hbar t}{2m}k^2\right)=-\mathrm{i}\frac{\hbar t}{2m}\left(k^2-\frac{2mx}{\hbar t}k\right)=-\mathrm{i}\frac{\hbar t}{2m}\left(k-\frac{mx}{\hbar t}\right)^2+\mathrm{i}\frac{mx^2}{2\hbar t}\tag{2.3.41}$$

令

$$\alpha=\frac{\hbar t}{2m}\tag{2.3.42a}$$

$$u=k-\frac{mx}{\hbar t}\tag{2.3.42b}$$

式(2.3.40)变为

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{2\pi}\exp\left(\mathrm{i}\frac{mx^2}{2\hbar t}\right)\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\mathrm{i}\alpha u^2)\,\mathrm{d}u\tag{2.3.43}$$

令 $y=\sqrt{\alpha}u$，式(2.3.43)变为

$$\begin{aligned}\Psi(x,t) &= \frac{1}{2\pi\sqrt{\alpha}}\exp\left(\mathrm{i}\frac{mx^2}{2\hbar t}\right)\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\mathrm{i}y^2)\mathrm{d}y \\ &= \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{m}{2\hbar t}}\exp\left(\mathrm{i}\frac{mx^2}{2\hbar t}\right)\left[\int_{-\infty}^{\infty}\cos(y^2)\mathrm{d}y-\mathrm{i}\int_{-\infty}^{\infty}\sin(y^2)\mathrm{d}y\right] \\ &= \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{m}{2\hbar t}}\exp\left(\mathrm{i}\frac{mx^2}{2\hbar t}\right)(1-\mathrm{i})\sqrt{\frac{\pi}{2}} \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar t}}\exp\left[\mathrm{i}\left(\frac{mx^2}{2\hbar t}-\frac{\pi}{4}\right)\right] \end{aligned} \tag{2.3.44}$$

其中的运算用到菲涅耳积分 $\int_{-\infty}^{\infty}\cos(y^2)\mathrm{d}y=\int_{-\infty}^{\infty}\sin(y^2)\mathrm{d}y=\sqrt{\pi/2}$。式(2.3.44)就是所求的自由粒子波包。波包强度为 $|\Psi(x,t)|^2=\dfrac{m}{2\pi\hbar t}$(与空间变量无关)。

注意式(2.3.44)在 $t=0$ 时应给出初始波函数 $\delta(x)$,这意味着存在下列表示式:

$$\lim_{\beta\to\infty}\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\pi}{4}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta x^2}=\delta(x) \tag{2.3.45}$$

其中,$\beta=\dfrac{m}{2\hbar t}$。我们将在下一例题中证明式(2.3.45)。

例 3　(1) 证明 $\delta(x)$函数有极限表示式(2.3.45);

(2) 证明自由粒子波包式(2.3.30)在长时间后($t\to\infty$),取下列极限形式:

$$\Psi(x,t)=\sqrt{\frac{m}{t}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\pi}{4}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}mx^2}{2\hbar t}\right)c\left(\frac{mx}{\hbar t}\right) \tag{2.3.46}$$

证明　(1) 对于一个任意的连续函数 $f(x)$,考虑定积分

$$I^+=\lim_{\beta\to\infty}\sqrt{\beta}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta x^2}\mathrm{d}x \tag{2.3.47}$$

其中,β 是一个正参数。式(2.3.47)可以表示为

$$I^+=\lim_{\beta\to\infty}\sqrt{\beta}\left[\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\cos(\beta x^2)\mathrm{d}x+\mathrm{i}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\sin(\beta x^2)\mathrm{d}x\right] \tag{2.3.48}$$

式中,$\cos(\beta x^2)$和 $\sin(\beta x^2)$都是 x 的偶函数,它们的曲线如图 2.3.2 所示。很明显,这两个函数随着 $|x|$ 的增大在[1,−1]区间加快振荡,这意味着在 $|x|$ 取较大值的区域内,积分 $\int f(x)\cos(\beta x^2)\mathrm{d}x$ 和 $\int f(x)\sin(\beta x^2)\mathrm{d}x$ 的值较小。事实上,积分 $\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\cos(\beta x^2)\mathrm{d}x$ 和 $\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\sin(\beta x^2)\mathrm{d}x$ 的值主要来自 $x\approx0$ 附近的区域。这样式(2.3.48)的积分区间可以取为 $-\varepsilon<x<\varepsilon$($\varepsilon$ 是一个较小的正数),而该区间内的 $f(x)$可以用 $f(0)$近似代替。于是,式(2.3.48)可以近似为

$$
\begin{aligned}
I^{+} &= f(0)\lim_{\beta\to\infty}\sqrt{\beta}\left[\int_{-\epsilon}^{\epsilon}\cos(\beta x^2)\,\mathrm{d}x+\mathrm{i}\int_{-\epsilon}^{\epsilon}\sin(\beta x^2)\,\mathrm{d}x\right]\\
&= f(0)\lim_{\beta\to\infty}\left[\int_{-\epsilon\sqrt{\beta}}^{\epsilon\sqrt{\beta}}\cos(y^2)\,\mathrm{d}y+\mathrm{i}\int_{-\epsilon\sqrt{a}}^{\epsilon\sqrt{a}}\sin(y^2)\,\mathrm{d}y\right]\quad(y=\sqrt{\beta}x)\\
&= f(0)\left[\int_{-\infty}^{\infty}\cos(y^2)\,\mathrm{d}y+\mathrm{i}\int_{-\infty}^{\infty}\sin(y^2)\,\mathrm{d}y\right]\\
&= f(0)(1+\mathrm{i})\sqrt{\frac{\pi}{2}}=\sqrt{\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\pi}{4}}f(0)
\end{aligned}
$$

进而利用 $\delta(x)$的筛选性质

$$\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\delta(x)\,\mathrm{d}x=f(0)\tag{2.3.49}$$

得到

$$\lim_{\beta\to\infty}\sqrt{\beta}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta x^2}\,\mathrm{d}x=\sqrt{\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\pi}{4}}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\delta(x)\,\mathrm{d}x\tag{2.3.50}$$

由于 $f(x)$是任意的，我们有

$$\lim_{\beta\to\infty}\sqrt{\beta}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta x^2}=\sqrt{\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\pi}{4}}\delta(x)\tag{2.3.51}$$

它给出式(2.3.45)。

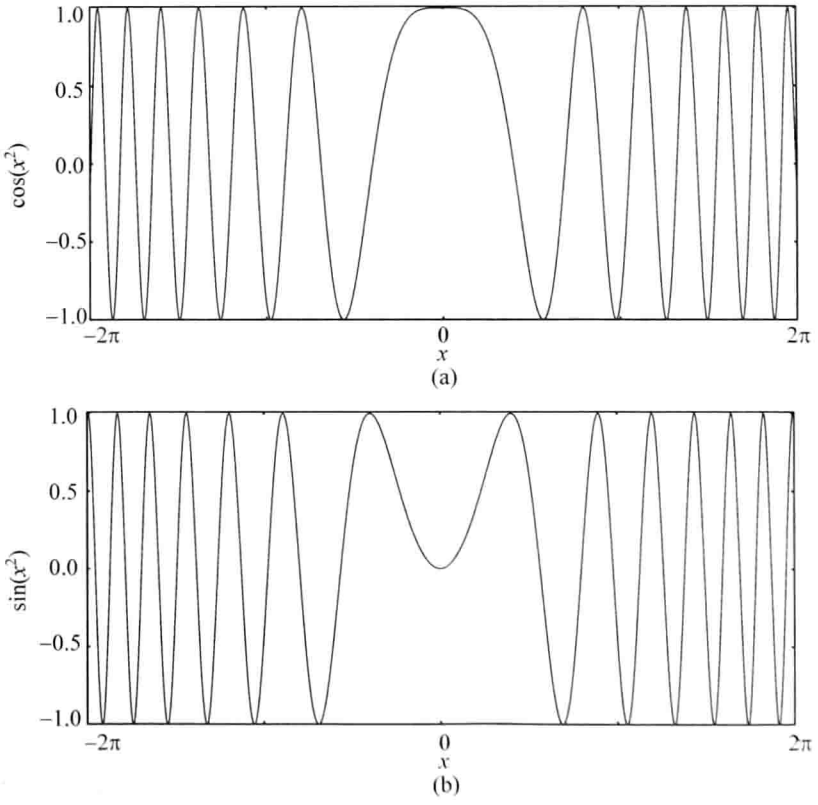


图 2.3.2 偶函数 $\cos(\beta x^2)$(a)和偶函数 $\sin(\beta x^2)$(b)的曲线

图中取 $\beta=1$

如果最初将式(2.3.47)取为

$$I^{-}=\lim_{\beta\to\infty}\sqrt{\beta}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\beta x^{2}}\,\mathrm{d}x \tag{2.3.52}$$

按照上述得到 I^{+} 的过程可得

$$I^{-}=f(0)(1-\mathrm{i})\sqrt{\frac{\pi}{2}}=\sqrt{\pi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\pi}{4}}f(0) \tag{2.3.53}$$

于是我们得到 $\delta(x)$ 函数的另一个极限表示式

$$\lim_{\beta\to\infty}\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\pi}{4}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\beta x^{2}}=\delta(x) \tag{2.3.54}$$

(2) 利用式(2.3.41)和式(2.3.42)，将式(2.3.30)写为

$$\begin{aligned}\Psi(x,t)&=\sqrt{\frac{\hbar}{2\pi}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}mx^{2}}{2\hbar t}\right)\int_{-\infty}^{\infty}c(k)\exp\left[-\mathrm{i}\frac{\hbar t}{2m}\left(k-\frac{mx}{\hbar t}\right)^{2}\right]\mathrm{d}k\\&=\sqrt{\frac{\hbar}{2\pi}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}mx^{2}}{2\hbar t}\right)\int_{-\infty}^{\infty}c(k)\exp(-\mathrm{i}\alpha u^{2})\,\mathrm{d}u\end{aligned} \tag{2.3.55}$$

利用式(2.3.54)，可将式(2.3.55)中的指数因子 $\exp(-\mathrm{i}\alpha u^{2})$ 在 $\alpha\to\infty$(即 $t\to\infty$)情况下写为

$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha u^{2}}=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\pi}{4}}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\delta(u)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\pi}{4}}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\delta\left(k-\frac{mx}{\hbar t}\right) \tag{2.3.56}$$

将式(2.3.56)代入式(2.3.55)，并利用式(2.3.42a)的变换，得到

$$\begin{aligned}\Psi(x,t)&=\sqrt{\frac{\hbar}{2\pi}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\pi}{4}}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}mx^{2}}{2\hbar t}\right)\int_{-\infty}^{\infty}c(k)\delta\left(k-\frac{mx}{\hbar t}\right)\mathrm{d}k\\&=\sqrt{\frac{m}{t}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\pi}{4}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}mx^{2}}{2\hbar t}\right)c\left(\frac{mx}{\hbar t}\right)\end{aligned}$$

这就是长时间后自由粒子波包的表示式(即式(2.3.46))，而相应的波包强度为

$$|\Psi(x,t)|^{2}=\frac{m}{t}\left|c\left(\frac{mx}{\hbar t}\right)\right|^{2} \tag{2.3.57}$$

例 4　设自由粒子的初始波函数为

$$\Psi(x,0)=\begin{cases}A & (|x|<a)\\0 & (|x|>a)\end{cases} \tag{2.3.58}$$

其中，A 和 a 都是正常数，求自由粒子波包 $\Psi(x,t)$ 和长时间后的波包强度。

解　首先我们需要将初始波函数 $\Psi(x,0)$ 归一化，为此由归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,0)|^{2}\mathrm{d}x=|A|^{2}\int_{-a}^{a}\mathrm{d}x=2a\,|A|^{2}=1 \tag{2.3.59}$$

得到 $A=1/\sqrt{2a}$。然后我们利用式(2.3.29)计算系数 $c(k)$：

$$c(k)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\frac{1}{\sqrt{2a}}\int_{-a}^{a}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}\mathrm{d}x=\frac{1}{\sqrt{\pi\hbar a}}\frac{1}{k}\left(\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka}-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka}}{2\mathrm{i}}\right)=\frac{1}{\sqrt{\pi\hbar a}}\frac{\sin(ka)}{k} \tag{2.3.60}$$

将式(2.3.60)代入式(2.3.30),得到

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{\pi\sqrt{2a}}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin(ka)}{k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\exp\left(-\mathrm{i}\frac{\hbar t}{2m}k^2\right)\mathrm{d}k$$

$$=\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{2}{a}}\int_0^{\infty}\frac{\sin(ka)\cos(kx)}{k}\exp\left(-\mathrm{i}\frac{\hbar t}{2m}k^2\right)\mathrm{d}k \tag{2.3.61}$$

这个积分不能积出。当 $t=0$ 时,式(2.3.61)给出

$$\Psi(x,0)=\frac{2A}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{\sin(ka)\cos(kx)}{k}\mathrm{d}k \tag{2.3.62}$$

由积分公式

$$\frac{2}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{\sin(ak)\cos(kx)}{k}\mathrm{d}k=\begin{cases}1 & (|x|<a)\\ 0 & (|x|>a)\end{cases} \tag{2.3.63}$$

可以看出,式(2.3.62)就是式(2.3.58)所示的初始波函数。

长时间后的波包强度由式(2.3.57)和式(2.3.60)给出为

$$|\Psi(x,t)|^2=\frac{m}{t}\left|\frac{1}{\sqrt{\pi\hbar a}}\frac{\sin\left(\frac{mx}{\hbar t}a\right)}{\frac{mx}{\hbar t}}\right|^2 \tag{2.3.64}$$

下面我们对 $|\Psi(x,t)|^2$ 作数值计算,为此将式(2.3.64)写成无量纲形式:

$$|\Phi(X,\tau)|^2=\frac{\tau}{\pi}\left(\frac{1}{X}\right)^2\sin^2\left(\frac{X}{\tau}\right) \tag{2.3.65}$$

其中,$X=\frac{x}{a}$,$\tau=\frac{\hbar t}{ma^2}$,$|\Phi(X,\tau)|^2=|\Psi(x,t)|^2a$。波包强度式(2.3.65)作为坐标变量 X 的函数,在不同时刻 τ 的图形如图 2.3.3 所示。可以看出,波包随着时间的推移逐渐塌缩下来。

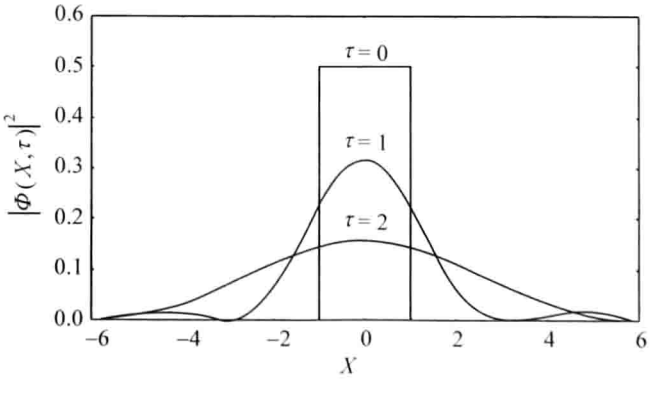


图 2.3.3 波包强度 $|\Phi(X,\tau)|^2$(来自式(2.3.65))在不同时刻的图形
其中 $\tau=0$ 的图形来自式(2.3.58)

例 5　设自由粒子的初始波函数为

$$\Psi(x,0)=Ae^{-\lambda|x|} \tag{2.3.66}$$

其中，λ 为正常数，求自由粒子波包 $\Psi(x,t)$ 和长时间后的波包强度。

解　首先我们需要将初始波函数归一化，由

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,0)|^2\mathrm{d}x=|A|^2\int_{-\infty}^{\infty}e^{-2\lambda|x|}\mathrm{d}x$$

$$=|A|^2\left(\int_{-\infty}^{0}e^{2\lambda x}\mathrm{d}x+\int_{0}^{\infty}e^{-2\lambda x}\mathrm{d}x\right)=\frac{|A|^2}{\lambda}=1 \tag{2.3.67}$$

得到 $A=\sqrt{\lambda}$。然后我们利用式(2.3.29)计算系数 $c(k)$：

$$c(k)=\sqrt{\frac{\lambda}{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\lambda|x|}\exp(-\mathrm{i}kx)\mathrm{d}x=\sqrt{\frac{2\lambda}{\pi\hbar}}\frac{\lambda}{\lambda^2+k^2} \tag{2.3.68}$$

进而由式(2.3.30)得到

$$\Psi(x,t)=\frac{\sqrt{\lambda}}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\lambda}{\lambda^2+k^2}\exp\left[\mathrm{i}\left(kx-\frac{\hbar t}{2m}k^2\right)\right]\mathrm{d}k \tag{2.3.69}$$

这个积分不能积出，但式(2.3.69)在 $t=0$ 时给出式(2.3.66)的初始波函数

$$\Psi(x,0)=\frac{\sqrt{\lambda}}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\lambda}{\lambda^2+k^2}e^{\mathrm{i}kx}\mathrm{d}k=\frac{2\sqrt{\lambda}}{\pi}\int_{0}^{\infty}\frac{\lambda\cos(kx)}{\lambda^2+k^2}e^{\mathrm{i}kx}\mathrm{d}k=Ae^{-\lambda|x|} \tag{2.3.70}$$

现在利用式(2.3.57)求长时间后的波包强度，由式(2.3.68)得到

$$|\Psi(x,t)|^2=\frac{m}{t}\left|\sqrt{\frac{2\lambda}{\pi\hbar}}\frac{\lambda}{\lambda^2+\left(\frac{mx}{\hbar t}\right)^2}\right|^2 \tag{2.3.71}$$

引入无量纲参量 $X=\lambda x,\tau=\dfrac{\lambda^2\hbar t}{m}$，$|\Phi(X,\tau)|^2=|\Psi(x,t)|^2/\lambda$，则式(2.3.71)写为

$$|\Phi(X,\tau)|^2=\frac{2}{\pi\tau}\frac{1}{[1+(X/\tau)^2]^2} \tag{2.3.72}$$

波包强度式(2.3.72)作为坐标变量 X 的函数，在不同时刻 τ 的图形如图 2.3.4 所示。可以看出，波包随着时间的推移逐渐塌缩下来。

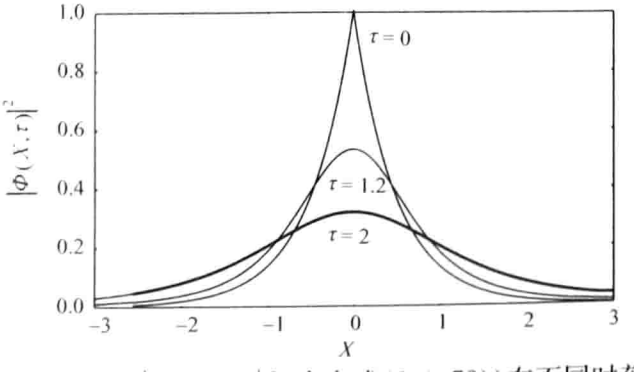


图 2.3.4　波包强度 $|\Phi(X,\tau)|^2$（来自式(2.3.72)）在不同时刻的图形

其中 $\tau=0$ 的图形来自式(2.3.66)

例 6 设自由粒子的初始波函数为高斯函数(见式(2.1.7))

$$\Psi(x,0)=\left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/4}\exp\left(-\frac{1}{2}ax^2\right) \tag{2.3.73}$$

其中,a 为正常数。

(1) 求自由粒子波包 $\Psi(x,t)$和波包强度$|\Psi(x,t)|^2$;

(2) 求长时间后的波包强度;

(3) 讨论波包宽度的时间演化。

解 (1) 首先我们将式(2.3.73)代入式(2.3.29)计算展开系数

$$\begin{aligned}c(k)&=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/4}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{1}{2}ax^2\right)\exp(-\mathrm{i}kx)\,\mathrm{d}x\\&=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/4}\sqrt{\frac{2\pi}{a}}\exp\left(-\frac{k^2}{2a}\right)\\&=\frac{1}{\sqrt{\hbar}}\left(\frac{1}{\pi a}\right)^{1/4}\exp\left(-\frac{k^2}{2a}\right)\end{aligned} \tag{2.3.74}$$

将式(3.3.74)代入式(2.3.30),得到

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{\pi a}\right)^{1/4}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{k^2}{2a}\right)\exp\left[\mathrm{i}\left(kx-\frac{\hbar t}{2m}k^2\right)\right]\mathrm{d}k \tag{2.3.75}$$

将式(2.3.75)中的指数配平方,有

$$-\left(\frac{1}{2a}+\mathrm{i}\frac{\hbar t}{2m}\right)k^2+\mathrm{i}xk=-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a}+\mathrm{i}\frac{\hbar t}{m}\right)\left(k-\frac{\mathrm{i}x}{\frac{1}{a}+\mathrm{i}\frac{\hbar t}{m}}\right)^2-\frac{x^2}{2\left(\frac{1}{a}+\mathrm{i}\frac{\hbar t}{m}\right)} \tag{2.3.76}$$

令

$$\lambda=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a}+\mathrm{i}\frac{\hbar t}{m}\right) \tag{2.3.77}$$

$$\gamma=\frac{\mathrm{i}x}{\frac{1}{a}+\mathrm{i}\frac{\hbar t}{m}} \tag{2.3.78}$$

式(2.3.75)变为

$$\Psi(x,t)=\left(\frac{1}{\pi a}\right)^{1/4}\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\exp\left(-\frac{x^2}{4\lambda}\right)\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-\lambda(k-\gamma)^2]\mathrm{d}k \tag{2.3.79}$$

利用高斯函数的积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-\lambda(k-\gamma)^2]\mathrm{d}k=\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \tag{2.3.80}$$

式(2.3.79)变为

$$\Psi(x,t)=\left(\frac{1}{\pi a}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt{\frac{1}{a}+\mathrm{i}\frac{\hbar t}{m}}}\exp\left[-\frac{1}{2}\frac{x^2}{\left(\frac{1}{a}+\mathrm{i}\frac{\hbar t}{m}\right)}\right] \tag{2.3.81}$$

这就是所求的自由粒子波包，它在 $t=0$ 时约化为初始波函数式(2.3.73)。下面求波包强度，为此先写出共轭式

$$\Psi^*(x,t)=\left(\frac{1}{\pi a}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt{\frac{1}{a}-\mathrm{i}\frac{\hbar t}{m}}}\exp\left[-\frac{1}{2}\frac{x^2}{\left(\frac{1}{a}-\mathrm{i}\frac{\hbar t}{m}\right)}\right] \tag{2.3.82}$$

式(2.3.81)与式(2.3.82)相乘，得到

$$|\Psi(x,t)|^2=\sqrt{\frac{a}{\pi}}\frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{a\hbar t}{m}\right)^2}}\exp\left[-\frac{ax^2}{1+\left(\frac{a\hbar t}{m}\right)^2}\right] \tag{2.3.83}$$

这就是波包强度。用无量纲参量 $X=\sqrt{a}x$，$\tau=\dfrac{a\hbar t}{m}$，$|\Phi(X,\tau)|^2=|\Psi(x,t)|^2/\sqrt{a}$，将式(2.3.83)写为

$$|\Phi(X,\tau)|^2=\sqrt{\frac{1}{\pi}}\frac{1}{\sqrt{1+\tau^2}}\exp\left(-\frac{X^2}{1+\tau^2}\right) \tag{2.3.84}$$

式(2.3.84)作为坐标变量 X 的函数，在不同时刻 τ 的图形如图 2.3.5 所示。可以看出，波包随着时间推移逐渐塌缩下来。

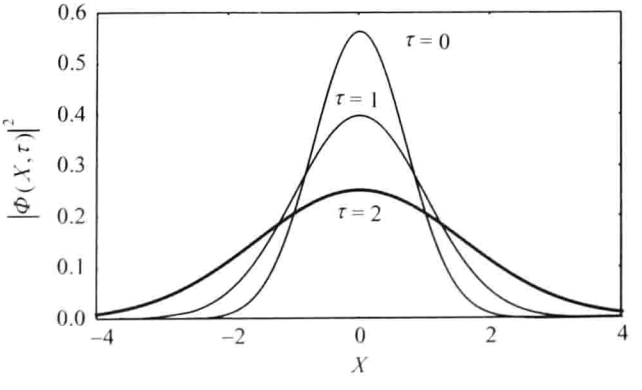


图 2.3.5　波包强度 $|\Phi(X,\tau)|^2$（来自式(2.3.84)）在不同时刻的图形
其中 $\tau=0$ 的图形来自式(2.3.73)

(2) 现在利用式(2.3.57)计算长时间后的波包强度，由式(2.3.74)得到

$$|\Psi(x,t)|^2=\frac{1}{\sqrt{\pi a}}\frac{m}{\hbar t}\exp\left[-\left(\frac{mx}{\sqrt{a}\hbar t}\right)^2\right] \tag{2.3.85}$$

这个结果与精确解(2.3.83)是一致的。事实上,在精确解(2.3.83)中,当 t 变得足够大时,有 $1+\left(\frac{a\hbar t}{m}\right)^2\approx\left(\frac{a\hbar t}{m}\right)^2$,正好变成式(3.3.85)。

(3) 最后我们讨论波包宽度(width of wave packet)的时间演化,波包的初始宽度 A 可以由

$$\frac{|\Psi(A,0)|^2}{|\Psi(0,0)|^2}=\exp(-aA^2)=\frac{1}{\mathrm{e}} \tag{2.3.86}$$

定义(即 $aA^2=1$),这样 $A=1/\sqrt{a}$。由式(2.3.83)得到任意 t 时刻的波包宽度为

$$A(t)=\frac{1}{\sqrt{a}}\sqrt{1+\left(\frac{a\hbar t}{m}\right)^2} \tag{2.3.87}$$

当 t 变得足够大时,有

$$A(t)\approx\frac{1}{\sqrt{a}}\left(\frac{a\hbar t}{m}\right)=\frac{\sqrt{a}\hbar t}{m} \tag{2.3.88}$$

它与时间 t 成正比,即波包随时间变得越来越宽,如图 2.3.5 所示。

例 7 设自由粒子的初始波函数是振幅为高斯函数的行波:

$$\Psi(x,0)=\left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/4}\exp\left(-\frac{1}{2}ax^2\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0x} \tag{2.3.89}$$

其中,k_0 为行波的波数。

(1) 求自由粒子波包 $\Psi(x,t)$ 和波包强度 $|\Psi(x,t)|^2$;

(2) 讨论波包的传播特征;

(3) 讨论概率流的时间演化。

解 (1) 首先利用式(2.3.29)计算展开系数,按照得到式(2.3.75)的方法,我们有

$$\begin{aligned}c(k)&=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/4}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{1}{2}ax^2\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k-k_0)x}\mathrm{d}x\\&=\frac{1}{\sqrt{\hbar}}\left(\frac{1}{\pi a}\right)^{1/4}\exp\left[-\frac{(k-k_0)^2}{2a}\right]\end{aligned} \tag{2.3.90}$$

将式(2.3.90)代入式(2.3.30),得到

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{\pi a}\right)^{1/4}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{(k-k_0)^2}{2a}+\mathrm{i}\left(kx-\frac{\hbar t}{2m}k^2\right)\right]\mathrm{d}k \tag{2.3.91}$$

对其中的指数配平方,我们有

$$-\frac{(k-k_0)^2}{2a}+\mathrm{i}\left(kx-\frac{\hbar t}{2m}k^2\right)=-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a}+\mathrm{i}\frac{\hbar t}{m}\right)k^2+\left(\frac{k_0}{a}+\mathrm{i}x\right)k-\frac{k_0^2}{2a}$$

$$=-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a}+\mathrm{i}\frac{\hbar t}{m}\right)\left(k-\frac{\dfrac{k_0}{a}+\mathrm{i}x}{\dfrac{1}{a}+\mathrm{i}\dfrac{\hbar t}{m}}\right)^2+\frac{\left(\dfrac{k_0}{a}+\mathrm{i}x\right)^2}{2\left(\dfrac{1}{a}+\mathrm{i}\dfrac{\hbar t}{m}\right)}-\frac{k_0^2}{2a} \tag{2.3.92}$$

将式(2.3.92)代入式(2.3.91)，并利用式(2.3.80)，得到

$$\Psi(x,t)=\left(\frac{1}{\pi a}\right)^{1/4}\frac{\exp\left(-\dfrac{k_0^2}{2a}\right)}{\sqrt{\dfrac{1}{a}+\mathrm{i}\dfrac{\hbar t}{m}}}\exp\left[\frac{\left(\dfrac{k_0}{a}+\mathrm{i}x\right)^2}{2\left(\dfrac{1}{a}+\mathrm{i}\dfrac{\hbar t}{m}\right)}\right] \tag{2.3.93}$$

这就是所求的自由粒子波包，它在 $t=0$ 时约化为初始波函数(2.3.89)。下面求波包强度，为此先写出共轭式

$$\Psi^*(x,t)=\left(\frac{1}{\pi a}\right)^{1/4}\frac{\exp\left(-\dfrac{k_0^2}{2a}\right)}{\sqrt{\dfrac{1}{a}-\mathrm{i}\dfrac{\hbar t}{m}}}\exp\left[\frac{\left(\dfrac{k_0}{a}-\mathrm{i}x\right)^2}{2\left(\dfrac{1}{a}-\mathrm{i}\dfrac{\hbar t}{m}\right)}\right] \tag{2.3.94}$$

式(2.3.93)与式(2.3.94)相乘，得到波包强度

$$|\Psi(x,t)|^2=\sqrt{\frac{a}{\pi}}\frac{1}{\sqrt{1+\left(\dfrac{a\hbar t}{m}\right)^2}}\exp\left[-\frac{a\left(x-\dfrac{k_0\hbar t}{m}\right)^2}{1+\left(\dfrac{a\hbar t}{m}\right)^2}\right] \tag{2.3.95}$$

(2) 现在我们讨论波包的传播特征。由式(2.3.95)可以看出，该高斯波包以速度 $v_0=\dfrac{k_0\hbar}{m}$ 沿 x 轴传播 ($k_0>0$ 时沿 x 轴正向传播，$k<0$ 时沿 x 轴反向传播)，k_0 值越大，波包传播越快；而粒子质量 m 越大，波包传播越慢。波峰在初始 $t=0$ 时刻位于 $x_0=0$，而在任意 t 时刻位于 $x_0=\dfrac{k_0\hbar t}{m}=v_0t$，相应的波峰高度为

$$|\Psi(x_0,t)|^2=\sqrt{\frac{a}{\pi}}\frac{1}{\sqrt{1+\left(\dfrac{a\hbar t}{m}\right)^2}} \tag{2.3.96}$$

它只依赖于时间 t(与 k_0 无关)。在 $t=0$ 时取最大值 $\sqrt{a/\pi}$，而在时间演化中逐渐塌缩下来，当 $t\to\infty$ 时，$|\Psi(x_0,t)|^2\to0$(波峰高度为零)。

下面我们通过数值计算进一步显示波包传播的特征，为此引入无量纲参量 $X=$

$\sqrt{a}x,\tau=\dfrac{a\hbar t}{m},\kappa=\dfrac{k_0}{\sqrt{a}}$，$|\Phi(X,\tau)|^2=|\Psi(x,t)|^2/\sqrt{a}$，则式(2.3.95)变为

$$|\Phi(X,\tau)|^2=\sqrt{\frac{1}{\pi}}\frac{1}{\sqrt{1+\tau^2}}\exp\left[-\frac{(X-\kappa\tau)^2}{1+\tau^2}\right] \tag{2.3.97}$$

波包强度式(2.3.97)作为坐标变量 X 的函数，对于不同 κ 值和不同时刻 τ 的曲线如图 2.3.6 所示。可以看出，κ 值越大(即 k_0 越大)，波包传播越快；而波峰的高度只依赖于时间，与 k_0 的大小无关。

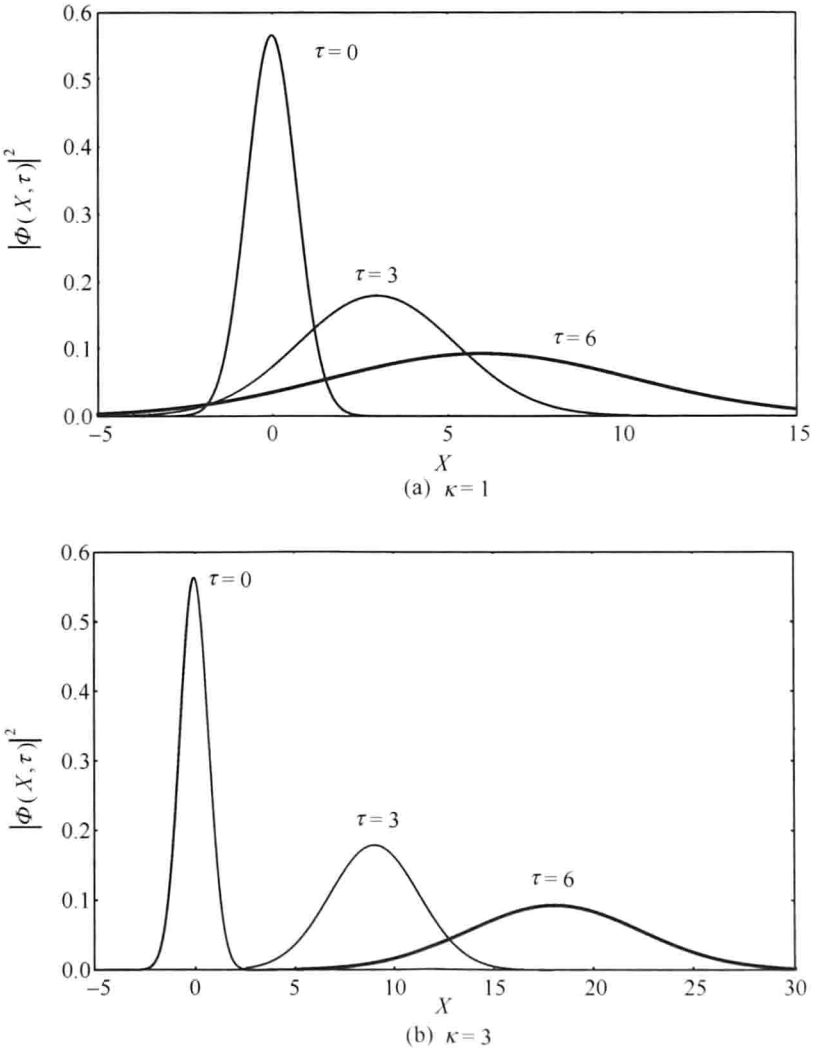


图 2.3.6 自由粒子波包(来自式(2.3.97))的传播特征

① k_0 值越大，传播越快；② 波峰高度随时间下降；③ 相同时刻的波峰高度不因 k_0 的变化而改变

(3) 现在讨论概率流的时间演化(time evolution of the probability current)。首先由式(2.3.89)得到

$$\frac{\partial \Psi(x,0)}{\partial x}=(-ax+\mathrm{i}k_0)\Psi(x,0) \tag{2.3.98}$$

于是初始概率流(式(2.1.18b))为

$$J(x,0)=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left[\Psi^*(x,0)\frac{\partial \Psi(x,0)}{\partial x}-\frac{\partial \Psi^*(x,0)}{\partial x}\Psi(x,0)\right]=v_0\,|\Psi(x,0)|^2 \tag{2.3.99}$$

这是概率与概率流之间的一个基本关系,如式(2.2.8)所示。对于任意 t 时刻,由式(2.3.93)得到

$$\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial x}=\mathrm{i}k_0\,\frac{1+\mathrm{i}x\dfrac{a}{k_0}}{1+\mathrm{i}\dfrac{a\hbar t}{m}}\Psi(x,t) \tag{2.3.100}$$

因此 t 时刻的概率流为

$$\begin{aligned}J(x,t)&=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left[\Psi^*(x,t)\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial x}-\frac{\partial \Psi^*(x,t)}{\partial x}\Psi(x,t)\right]\\&=v_0\,\frac{1+\dfrac{a^2\hbar xt}{mk_0}}{1+\left(\dfrac{a\hbar t}{m}\right)^2}\,|\Psi(x,t)|^2\end{aligned} \tag{2.3.101}$$

它一般情况下不满足式(2.3.99)所示的基本关系。不过在波峰 $x_0=\dfrac{k_0\hbar t}{m}=v_0t$ 处,式(2.3.101)变为 $J(x_0,t)=v_0\,|\Psi(x_0,t)|^2$,这正是式(2.3.99)所示的基本关系。可以看出

$$J(x,t)<v_0\,|\Psi(x_0,t)|^2 \quad (x<x_0) \tag{2.3.102a}$$

$$J(x,t)>v_0\,|\Psi(x_0,t)|^2 \quad (x>x_0) \tag{2.3.102b}$$

这是合理的,因为在 $x<x_0$($x>x_0$)点,波包在 t 时刻已经抵达的那部分的速度小于(大于)v_0。

2.4　一维束缚态的性质

2.4.1　一维束缚态问题

由 2.3.1 节的讨论可知,一维薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}+V(x)\Psi \tag{2.4.1}$$

的含时束缚态解为(式(2.3.3))

$$\Psi_n(x,t)=\psi_n(x)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right) \tag{2.4.2}$$

其中，$\psi_n(x)$是定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi_n}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\psi_n=E_n\psi_n \tag{2.4.3}$$

的束缚态解，E_n 是相应的分立谱能级。

下面我们将要详细讨论束缚态 $\psi_n(x)$的性质。首先我们假定 $\Psi_n(x,0)$是归一化的，这样 $\Psi_n(x,t)$便是归一化的，那么由式(2.4.2)可知 $\psi_n(x)$是归一化的：

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi_n(x)|^2\mathrm{d}x=1 \tag{2.4.4}$$

式(2.4.4)所示的平方可积条件要求

$$\text{当 } x\to\pm\infty\text{时，}\psi_n(x)\to 0 \tag{2.4.5}$$

以上知识是我们讨论一维束缚态问题的基础。

2.4.2 能级的非简并性

考虑任意两个束缚态 $\psi_m(x)$和 $\psi_n(x)$，我们首先要证明：如果 $E_m=E_n$，则 $\psi_m(x)$和 $\psi_n(x)$描述同一个状态。为此，由方程(2.4.3)写出 $\psi_m(x)$和 $\psi_n(x)$所满足的方程：

$$\frac{2m}{\hbar^2}(E_m-V)\psi_m=-\frac{\mathrm{d}^2\psi_m}{\mathrm{d}x^2} \tag{2.4.6a}$$

$$\frac{2m}{\hbar^2}(E_n-V)\psi_n=-\frac{\mathrm{d}^2\psi_n}{\mathrm{d}x^2} \tag{2.4.6b}$$

以 ψ_n 乘式(2.4.6a)，以 ψ_m 乘式(2.4.6b)，然后二式相减，得到

$$\frac{2m}{\hbar^2}(E_m-E_n)\psi_m\psi_n=\frac{\mathrm{d}^2\psi_n}{\mathrm{d}x^2}\psi_m-\frac{\mathrm{d}^2\psi_m}{\mathrm{d}x^2}\psi_n=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\frac{\mathrm{d}\psi_n}{\mathrm{d}x}\psi_m-\frac{\mathrm{d}\psi_m}{\mathrm{d}x}\psi_n\right) \tag{2.4.7}$$

由于 $E_m=E_n$，故

$$\frac{\mathrm{d}\psi_n}{\mathrm{d}x}\psi_m-\frac{\mathrm{d}\psi_m}{\mathrm{d}x}\psi_n=C(\text{常数}) \tag{2.4.8}$$

式(2.4.8)左边对于任意 x 均等于同一常数。由式(2.4.5)知，当 $x\to\infty$时，式(2.4.8)左边为零，因此可以确定常数 $C=0$。这样

$$\frac{\mathrm{d}\psi_n}{\mathrm{d}x}\psi_m-\frac{\mathrm{d}\psi_m}{\mathrm{d}x}\psi_n=0 \tag{2.4.9}$$

式(2.4.9)两边同除以 $\psi_m\psi_n$，得到

$$\frac{\psi_m\dfrac{\mathrm{d}\psi_n}{\mathrm{d}x}-\psi_n\dfrac{\mathrm{d}\psi_m}{\mathrm{d}x}}{\psi_m\psi_n}=0 \tag{2.4.10}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[\ln\left(\frac{\psi_n}{\psi_m}\right)\right]=0\Rightarrow\ln\left(\frac{\psi_n}{\psi_m}\right)=\text{常数} \tag{2.4.11}$$

积分得

$$\psi_n(x)=A\psi_m(x) \tag{2.4.12}$$

可见在 $E_m=E_n$ 情况下，$\psi_m(x)$和 $\psi_n(x)$只相差一个常数 A，故它们描述同一个状态。即同一个能级对应一个波函数，这称为能级是非简并的(nondegenerate)。

2.4.3　本征函数为实函数

对于确定的能量 E_n，相应的束缚态本征函数 $\psi_n(x)$总可以取作实函数(不像本征解(2.4.2)中的 $\Psi_n(x,t)$一定是复函数)。这并不是说任何定态薛定谔方程的解一定都是实函数(real function)，而是说，如果相应于能量 E_n 的波函数 $\psi_n(x)$是复函数，可以对它进行“改造”，在维持相同能量 E_n 的情况下，使之成为实函数。这意味着，总能找到相应于能量 E_n 的实的波函数。下面我们具体讨论这个问题，为此写出式(2.4.6a)的共轭式：

$$\frac{2m}{\hbar^2}(E_m-V)\psi_m^*=-\frac{\mathrm{d}^2\psi_m^*}{\mathrm{d}x^2} \tag{2.4.13}$$

其中，E_m 是实数(见 2.2.4 节的证明)。式(2.4.13)与式(2.4.6a)相比较可以看出，ψ_m^* 与 $\psi_m(x)$是对应同一能级 E_m 的两个本征函数，由 2.4.2 节的结论可知，它们只能相差一个常数 A：

$$\psi_m^*(x)=A\psi_m(x) \tag{2.4.14}$$

对式(2.4.14)两边取共轭，得到

$$\psi_m(x)=A^*\psi_m^*(x)=|A|^2\psi_m(x)\Rightarrow|A|^2=1 \tag{2.4.15}$$

这样 $A=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta}$($\delta$ 是与 x 无关的实数)，于是式(2.4.14)写为 $\psi_m^*(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta}\psi_m(x)$，而其中的 $\psi_m(x)$能表示为

$$\psi_m(x)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\delta}{2}}|\psi_m(x)| \tag{2.4.16}$$

式(2.4.16)表示实函数$|\psi_m(x)|$与 $\psi_m(x)$只相差一个位相因子，它们描述相同的状态，现在将能量为 E_m 的本征函数取为$|\psi_m(x)|$即可。我们的结论是，相应于能量 E_m 的本征函数总可以取为实函数。这样一来，归一化条件(2.4.4)可以写为

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^2(x)\mathrm{d}x=1 \tag{2.4.17}$$

不需要取 $\psi_n(x)$的绝对值。

2.4.4　本征函数的正交性

现在我们进一步证明束缚态本征函数的正交性(orthogonality)关系式

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x=0 \quad (m\neq n) \tag{2.4.18}$$

其中，$\psi_m(x)$和 $\psi_n(x)$是相应于能量 E_m 和 E_n 的实函数。我们直接对式(2.4.7)两边取积分，得到

$$\frac{2m}{\hbar^2}(E_m-E_n)\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x=\left[\frac{\mathrm{d}\psi_n}{\mathrm{d}x}\psi_m-\frac{\mathrm{d}\psi_m}{\mathrm{d}x}\psi_n\right]_{-\infty}^{\infty}=0 \tag{2.4.19}$$

最后一步用到式(2.4.5)。而 $E_m\neq E_n$，故式(2.4.18)成立。式(2.4.17)与式(2.4.18)组合起来即得

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x=\delta_{mn} \tag{2.4.20}$$

式(2.4.20)就是束缚态本征函数的正交归一性表示式。

2.4.5 本征函数的完备性和封闭性

设 $f(x)$表示一个任意的量子力学波函数(因此是连续的)，假定 $f(x)$可以按束缚态函数集合$\{\psi_n(x)\}$展开：

$$f(x)=\sum_n c_n\psi_n(x) \tag{2.4.21}$$

其中，$\psi_n(x)$是相应于能量 E_n 的实函数。式(2.4.21)描述函数集$\{\psi_n(x)\}$的完备性(completeness)。现在求展开系数 c_n，为此以实函数 $\psi_m(x)$乘以式(2.4.21)两端，然后对 x 积分，并利用式(2.4.20)得到

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m(x)f(x)\mathrm{d}x&=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m(x)\left[\sum_n c_n\psi_n(x)\right]\mathrm{d}x\\&=\sum_n c_n\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x\\&=\sum_n c_n\delta_{mn}=c_m\end{aligned} \tag{2.4.22}$$

这里已经假定可以交换求和与积分的顺序。这样

$$c_n=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n(x)f(x)\mathrm{d}x \tag{2.4.23}$$

这就是式(2.4.21)中的展开系数，它由任意波函数 $f(x)$和束缚态本征函数 $\psi_n(x)$确定。

现在将式(2.4.23)代回式(2.4.21)，给出

$$f(x)=\sum_n\left[\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n(x')f(x')\mathrm{d}x'\right]\psi_n(x) \tag{2.4.24}$$

将式(2.4.24)重新整理得到

$$f(x)=\int_{-\infty}^{\infty}f(x')\left[\sum_n\psi_n(x')\psi_n(x)\right]\mathrm{d}x' \tag{2.4.25}$$

式中，$f(x)$是一个任意连续函数，由 δ 函数的筛选性质，我们有

$$\sum_n \psi_n(x')\psi_n(x) = \delta(x-x') \tag{2.4.26}$$

式(2.4.26)描述了正交归一函数集$\{\psi_n(x)\}$的封闭性(closure)。可以看出,式(2.4.26)来自式(2.4.21)所示的完备性。封闭性关系式(2.4.26)具有一般性,只要求其中的$\psi_n(x)$是正交归一的,不限于定态薛定谔方程的束缚态本征函数。

2.4.6　一般解与能量期待值

在上述讨论的基础上,我们可以写出薛定谔方程(2.4.1)的一般解,它是本征解(2.4.2)的叠加:

$$\Psi(x,t)=\sum_n c_n\psi_n(x)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right) \tag{2.4.27}$$

其中,展开系数为

$$c_n=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n(x)\Psi(x,0)\mathrm{d}x \tag{2.4.28}$$

它由体系的初始波函数$\Psi(x,0)$和束缚态本征函数$\psi_n(x)$确定。

最后由式(2.3.10)给出体系的能量期待值:

$$\langle\hat{H}\rangle=\sum_n |c_n|^2 E_n \tag{2.4.29}$$

它不随时间变化,反映了体系的能量守恒。

下面我们通过一个例题讨论常数势情况下定态薛定谔方程的求解。

例　设质量为m、能量为E的粒子在一维势场$V(x)=V_0$中运动,其中,V_0是常数。按以下三种情况求解粒子的定态薛定谔方程:

(1) $E>V_0$;

(2) $E<V_0$;

(3) $E=V_0$。

解　一般情况下定态薛定谔方程为(式(2.4.3))

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)\psi=0 \tag{2.4.30}$$

(1) 在$E>V_0$情况下,令

$$\rho^2=\frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0) \tag{2.4.31}$$

方程(2.4.30)写为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\rho^2\psi=0 \tag{2.4.32}$$

它的通解是

$$\psi(x)=A\cos(\rho x)+B\sin(\rho x) \tag{2.4.33}$$

其中,A、B是任意常数。式(2.4.33)在物理上称为"驻波"解。而借助欧拉公式

$$e^{iz}=\cos z+i\sin z,\quad e^{-iz}=\cos z-i\sin z \tag{2.4.34}$$

方程(2.4.32)的通解还可以写成“行波”的形式

$$y(x)=C\exp(i\rho x)+D\exp(-i\rho x) \tag{2.4.35}$$

其中,C、D 是任意常数。这种解的典型应用见 3.4.1 节。

(2) 在 $E<V_0$ 情况下,令

$$K^2=\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-E) \tag{2.4.36}$$

方程(2.4.30)写为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}-K^2\psi=0 \tag{2.4.37}$$

它的通解是

$$\psi(x)=ae^{Kx}+be^{-Kx} \tag{2.4.38}$$

其中,a、b 是任意常数。利用公式

$$\cosh z=\frac{e^z+e^{-z}}{2},\quad \sinh z=\frac{e^z-e^{-z}}{2} \tag{2.4.39}$$

方程(2.4.37)的通解还可以表示为双曲函数形式

$$\psi(x)=c\cosh(Kx)+d\sinh(Kx) \tag{2.4.40}$$

其中,c、d 是任意常数。这种解的典型应用见 3.4.2 节。

(3) 在 $E=V_0$ 情况下,方程(2.4.30)约化为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=0 \tag{2.4.41}$$

它的通解是线性函数

$$\psi(x)=f+gx \tag{2.4.42}$$

其中,f、g 是任意常数。

第 3 章　一维势场模型

微观粒子在一维势场中的运动是量子力学的基本问题，最简单的势场是一维势阱和一维势垒。关于势阱，从阱的深度考虑，有无限深、半无限深与有限深各种情况；从阱的形状考虑，有方形、三角形与曲线形势阱；从势场的空间对称性考虑，有对称和非对称势阱；而势阱和势垒的不同作用机制又导致束缚态与散射态问题；还存在阶跃势场、δ 势场、周期性势场以及各种组合势场。每一种势场模型都有明确的物理含义，不同的势场结构导致微观粒子不同的波函数和能量。本章讨论一些典型的一维势阱模型，包括无限深势阱、半无限深势阱、有限深势阱和 δ 势阱。关于散射态问题，我们的讨论将涉及阶跃势场、方形势垒、任意曲线势垒和 δ 势垒。作为散射态问题的核心，我们详细讨论了势垒贯穿现象，特别介绍了 α 粒子在库仑势垒中的隧穿效应，即原子核的 α 衰变。

3.1　无限深势阱模型

3.1.1　模型的求解

考虑一个置于 x 轴的细金属杆，其两端处于 $x=0$ 和 $x=a$，杆内有电子沿 x 轴自由运动，但不能从两个端面逸出。电子所处的势场可以表示为

$$V(x)=\begin{cases}0 & (0<x<a)\\ \infty & (x\leqslant 0, x\geqslant a)\end{cases} \tag{3.1.1}$$

这就是所谓一维无限深势阱(infinite square well)，如图 3.1.1 所示。一维无限深势阱是最简单的量子力学模型，却有相当广泛的应用。我们随后的讨论将涉及固体中的电子、原子核中的质子和中子、细胞中的生物大分子、有机共轭体系中的 π 电子等。

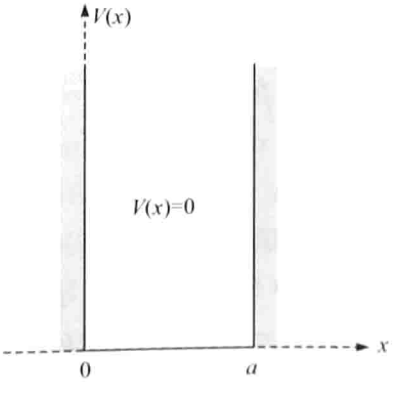


图 3.1.1　无限深势阱

一维无限深势阱的经典模型是一个小车在水平光滑的轨道上以确定的速度做匀速运动，在轨道的两端发生完全弹性碰撞(perfectly elastic collision)，碰撞后速度的大小不变。小车在来回往返运动中，其速度的大小可以是任意的，因此小车的能量可以在 0 和 ∞ 之间取任意值。另外，由于小车运动是匀速的，它在轨道上各处出现的概率相等。现在我们按照量子力学理论，考查一维无

限深势阱中微观粒子的特征。

首先，由于势阱是无限深的，粒子不能逸出，因此粒子在势阱外出现的的概率为零，即波函数 $\psi(x)=0$。粒子在势阱内是自由的（只有动能，势能为零），因此粒子在势阱内的哈密顿算符为（式(2.1.33)）

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{3.1.2}$$

其中，m 是粒子的质量。而粒子的定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=E\psi \tag{3.1.3}$$

式中，$\psi(x)$是哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征函数；$E(E>0)$是相应的本征值，表示粒子的能量。式(3.1.3)可以写为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi=0 \tag{3.1.4}$$

其中

$$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{3.1.5}$$

我们需要考查 k 的物理意义，由式(3.1.5)得

$$k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}=\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\frac{p^2}{2m}}=\frac{p}{\hbar}=\frac{1}{\hbar}\frac{h}{\lambda}=\frac{2\pi}{\lambda} \tag{3.1.6}$$

在式(3.1.6)中，我们已经用到

$$E=\frac{p^2}{2m},\quad p=\frac{\lambda}{h} \tag{3.1.7}$$

它们分别是自由粒子的能量和动量，可见式(3.1.6)中的 k 表示自由粒子的德布罗意波数(de Broglie wave number)。

现在我们求解方程(3.1.4)，它的通解为（式(2.4.33)）

$$\psi(x)=A\sin(kx)+B\cos(kx) \tag{3.1.8}$$

其中，A 和 B 是任意常数。$\psi(x)$在 $x<0$ 和 $x>a$ 区域为零，而波函数的标准条件要求 $\psi(x)$在 $x=0$ 和 $x=a$ 均保持连续，由此给出波函数的边界条件(boundary conditions of the wave function)

$$\psi(0)=\psi(a)=0 \tag{3.1.9}$$

由 $\psi(0)=0$ 可以确定式(3.1.8)中 $B=0$，故式(3.1.8)变为

$$\psi(x)=A\sin(kx) \tag{3.1.10}$$

再由 $\psi(a)=0$ 得到 $A\sin(ka)=0$，因 $A\neq0$（否则式(3.1.8)给出平庸解 $\psi(x)=0$（没有意义）），故由 $\sin(ka)=0$ 得到 $ka=n\pi(n=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots)$。但是 $n=0$ 导致平庸解 $\psi(x)=0$，而负的 n 值（即负的 k 值）并不给出新的本征函数，因为 $\sin(-\theta)=$

$-\sin\theta$，我们可以把负号合并到 A 中。这样

$$k_n=\frac{n\pi}{a}\quad(n=1,2,3,\cdots)\tag{3.1.11}$$

进而由式(3.1.5)得到本征能量(eigenenergy)

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\tag{3.1.12}$$

而本征函数(3.1.10)成为

$$\psi_n(x)=A\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\tag{3.1.13}$$

下面我们对该本征函数归一化：

$$\int_0^a A^2\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\mathrm{d}x=A^2\frac{a}{2}=1\Rightarrow A=\sqrt{\frac{2}{a}}\tag{3.1.14}$$

A 取负值的波函数与式(3.1.13)属于相同的量子态。这样归一化的本征函数(normalized eigenfunctions)为

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\tag{3.1.15}$$

至此，我们得到了一维无限深势阱模型的基本结果，即哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征能量(3.1.12)和本征函数(3.1.15)。

3.1.2　本征函数和本征能量

让我们对上述结果作进一步的讨论。首先考查本征函数(3.1.15)的性质。

(1)这些本征函数相对于势阱的中心($x=a/2$)是偶、奇交替的(图 3.1.2)：ψ_1 是偶函数，ψ_2 是奇函数，ψ_3 是偶函数……为了使这个对称性更加明显，可以从一开始将势阱的中心置于原点($x=0$)，势阱范围取为$[-a,a]$，这时体系的本征函数是

$$\psi_{+n}(x)=\frac{1}{\sqrt{a}}\cos\left(\frac{n\pi}{2a}x\right)\quad(n=1,3,5,\cdots)\tag{3.1.16a}$$

$$\psi_{-n}(x)=\frac{1}{\sqrt{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{2a}x\right)\quad(n=2,4,6,\cdots)\tag{3.1.16b}$$

这样的本征函数被称为具有确定的宇称：偶函数(3.1.16a)相应于偶宇称(even parity)；奇函数(3.1.16b)相应于奇宇称(odd parity)。本征函数具有确定的宇称是由势函数关于原点的对称性 $V(-x)=V(x)$ 引起的。事实上，$\psi_{+n}(x)$ 和 $\psi_{-n}(x)$ 可以合并为一个本征函数

$$\psi_n(x)=\frac{1}{\sqrt{a}}\sin\left[\frac{n\pi}{2a}(x+a)\right]\quad(n=1,2,3,\cdots)\tag{3.1.16c}$$

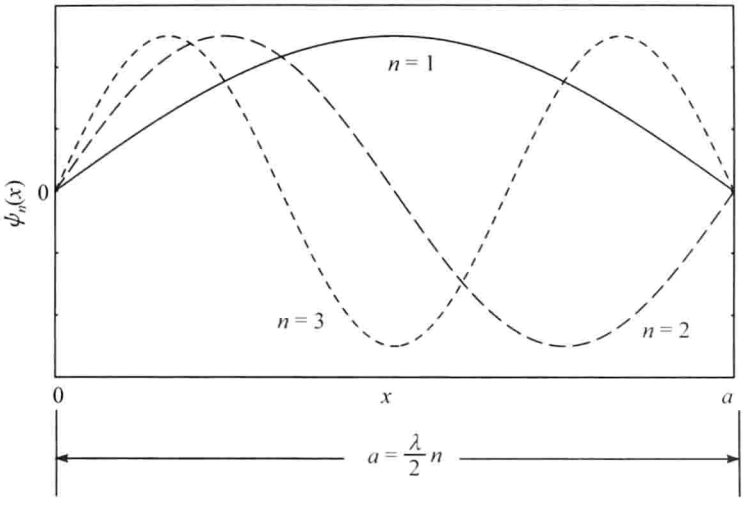


图 3.1.2 一维无限深势阱模型的前三个本征函数(来自式(3.1.15))
本征函数 $\psi_n(x)$满足驻波条件

(2) 我们看出,由方程(3.1.4)和条件(3.1.9)构成的边值问题正好是数学物理方法中两端固定弦振动的空间本征值问题(顾樵,《数学物理方法》,科学出版社,2012 年)。这样,本征函数(3.1.15)表示势阱中的一个驻波。事实上,由式(3.1.11)立即得到势阱中的驻波条件(standing wave condition)

$$a=\frac{n\pi}{k_n}=\frac{1}{2}\frac{2\pi}{k_n}n=\frac{\lambda_n}{2}n \tag{3.1.17}$$

它的物理含义是:由一个正整数 n 表征的本征函数 $\psi_n(x)$表示势阱中微观粒子的一个德布罗意驻波(de Broglie standing wave),它具有确定的波长 $\lambda_n=2a/n$,n 就是所谓量子数(quantum number)。

(3) 势阱端点 $x=0$ 和 $x=a$ 是势场(3.1.1)的奇点:$V(0)\to\infty$,$V(a)\to\infty$。由定态薛定谔方程(2.4.3)可以看出:$\psi''(0)\to\infty$,$\psi''(a)\to\infty$,这样 ψ'在 $x=0$ 和 $x=a$ 均是不连续的,即 ψ 在 $x=0$ 和 $x=a$ 均是不光滑的(这由图 3.1.2 可以直接看出)。利用式(3.1.15)可以计算出 ψ'的跃变:

$$\psi'_n(0^+)-\psi'_n(0^-)=\sqrt{\frac{2}{a}}\frac{n\pi}{a} \tag{3.1.18a}$$

$$\psi'_n(a^+)-\psi'_n(a^-)=(-1)^{n+1}\sqrt{\frac{2}{a}}\frac{n\pi}{a} \tag{3.1.18b}$$

可见波函数在势场的奇点是不光滑的。不过一般情况下,波函数在势场奇点以外的地方都是光滑的。这一点可以被理解为波函数的第四个标准条件(前三个条件见 2.1.2 节),这个条件将用于有限深势阱模型的求解(3.2.1 节)。

(4) 无限深势阱模型属于一维束缚态问题,按照一维束缚态问题的一般性结论(见 2.4.4 节),本征函数(3.1.15)满足正交性关系式(2.4.20)。事实上,如果

$m\neq n$，可以计算出

$$\begin{aligned}
&\int_0^a \psi_m^*(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x \quad (m,n=1,2,3,\cdots)\\
&=\frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{m\pi x}{a}\sin\frac{n\pi x}{a}\mathrm{d}x\\
&=\frac{1}{a}\int_0^a\left[\cos\frac{(m-n)\pi x}{a}-\cos\frac{(m+n)\pi x}{a}\right]\mathrm{d}x\\
&=\frac{1}{\pi}\left[\frac{1}{m-n}\sin\frac{(m-n)\pi x}{a}-\frac{1}{m+n}\sin\frac{(m+n)\pi x}{a}\right]_0^a\\
&=\frac{1}{\pi}\left[\frac{\sin(m-n)\pi}{m-n}-\frac{\sin(m+n)\pi}{m+n}\right]\\
&=0 \quad (m\neq n)
\end{aligned}$$

再利用本征函数的归一性表示式(3.1.14)，我们得到

$$\int_0^a \psi_m^*(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x=\delta_{mn} \tag{3.1.19}$$

这就是本征函数(3.1.15)的正交归一性(orthonormality)表示式。

(5) 按照一维束缚态问题的一般性结论(见 2.4.5 节)，本征函数(3.1.15)构成完备集$\{\psi_n(x)\}$。事实上，一维无限深势阱中的任一波函数 $f(x)$可以展开为

$$f(x)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sum_{n=1}^{\infty}c_n\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \tag{3.1.20}$$

以本征函数 $\psi_m^*(x)$乘式(3.1.20)两端，然后对 x 积分，并利用式(3.1.19)得到

$$\begin{aligned}
\int_0^a \psi_m^*(x)f(x)\mathrm{d}x&=\int_0^a \psi_m^*(x)\left[\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(x)\right]\mathrm{d}x\\
&=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\int_0^a \psi_m^*(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x\\
&=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\delta_{mn}=c_m
\end{aligned}$$

即

$$c_n=\int_0^a \psi_n(x)f(x)\mathrm{d}x=\sqrt{\frac{2}{a}}\int_0^a \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)f(x)\mathrm{d}x \tag{3.1.21}$$

这就是式(3.1.20)中的展开系数，它由 $f(x)$和本征函数 $\psi_n(x)$确定。

(6) 按照一维束缚态问题的一般性结论(见 2.4.5 节)，本征函数(3.1.15)具有封闭性(式(2.4.26))。事实上，将式(3.1.21)代入式(3.1.20)，得到

$$f(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sum_{n=1}^{\infty}\left[\sqrt{\frac{2}{a}}\int_0^a \sin\left(\frac{n\pi}{a}x'\right)f(x')\mathrm{d}x'\right]\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

$$=\int_0^a f(x')\left[\sum_{n=1}^{\infty}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x'\right)\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\right]\mathrm{d}x'$$

由此得到

$$\sum_{n=1}^{\infty}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x'\right)\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)=\delta(x-x') \tag{3.1.22}$$

这正是本征函数(3.1.15)的封闭性表示式。

(7) 我们由式(3.1.15)得出粒子在势阱中的概率密度

$$|\psi_n(x)|^2=\frac{2}{a}\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \tag{3.1.23}$$

图 3.1.3 显示了式(3.1.23)所示的概率密度分布。它在一般情况下呈现周期性变化,这与经典模型的常数概率完全不同。这一结果为众多量子器件(quantum devices)的设计和制造提供了理论依据。

接下来我们讨论本征能量(3.1.12)的性质。

(1) 式(3.1.12)显示,粒子的本征能量随量子数 n 的增加是分立变化的(图 3.1.4),即能量是量子化的。这与经典模型(能量可以在 0 和∞之间取任意值)的情况完全不同。能量量子化是波函数满足边界条件(3.1.9)的结果。

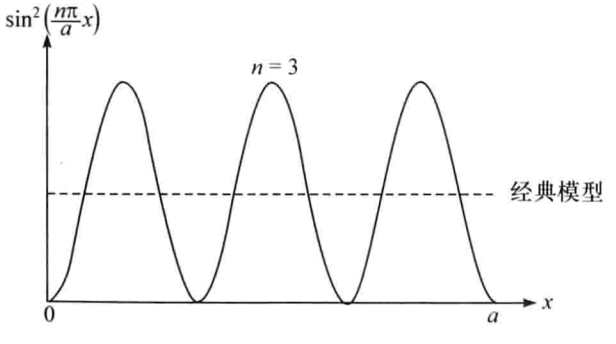


图 3.1.3 粒子在势阱内的概率密度分布呈周期性变化,与经典模型的常数概率完全不同

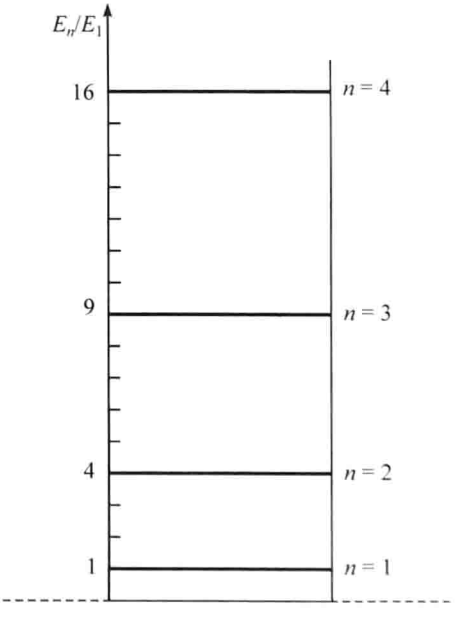


图 3.1.4 一维无限深势阱中粒子的量子化能量和能级间隔 $\left(\text{以 } E_1=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\text{ 为单位}\right)$

(2) 由式(3.1.12)可得粒子的最低能量,即基态($n=1$)能量

$$E_1=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \tag{3.1.24}$$

它不等于零，而经典粒子的最低能量为零。一维无限深势阱中基态能量不为零的物理机制在于测不准原理（见 9.6.2 节）。

（3）相邻两个能级的间隔为

$$\Delta E=E_{n+1}-E_n=(2n+1)\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \tag{3.1.25}$$

可见，能级不是等间隔的，随着量子数 n 的增大，间隔变得越来越宽，如图 3.1.4 所示。

本节最后讨论量子理论结果向经典情况的过渡。首先从式(3.1.25)可以看出，当势阱宽度 $a\to\infty$ 时，能级间隔 $\Delta E\to 0$，能量变化成为连续的，体系呈现经典特征。这意味着，当一个微观体系被扩大到宏观尺度时，其中的量子效应消失。

我们再由式(3.1.25)和式(3.1.12)计算出相对能级间隔：

$$\frac{\Delta E}{E_n}=\frac{2n+1}{n^2}=\frac{2}{n}+\frac{1}{n^2}\xrightarrow{n\to\infty}0 \tag{3.1.26}$$

很明显，当量子数 n 很大时，能量的相对变化成为连续的，量子效应退化成经典行为。另一方面，当 n 很大时，概率密度(3.1.23)呈现快速振荡（图 3.1.5），其平均值（即实际测量值）为

$$\langle|\psi_n(x)|^2\rangle=\frac{1}{a}\int_0^a\frac{2}{a}\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\mathrm{d}x=\frac{1}{a} \tag{3.1.27}$$

即粒子在阱内各处的概率相等，这正是经典情况。上述情况表明：一个量子体系在其量子数 n 很大时，趋于相应的经典体系。

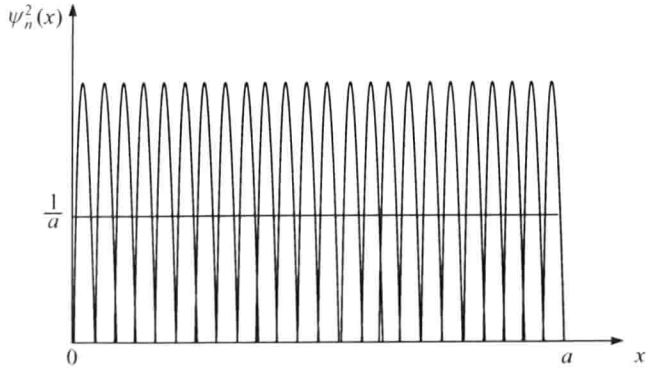


图 3.1.5　一维无限深势阱中粒子的概率密度在量子数 n 很大时呈现快速振荡，其平均值为常数（经典情况）

至此，我们可以对量子行为过渡到经典情况作一小结：① 普朗克常量趋于零（如康普顿散射效应在 $h\to 0$ 时消失）；② 力学量取平均值（如 2.1.3 节例 2 所讨论的牛顿力学方程在平均值情况下成立）；③ 量子数趋于无穷大；④ 微观体系被扩大到宏观尺度。

3.1.3 典型例题

本节我们通过一些典型例题进一步讨论一维无限深势阱模型的性质及应用。

例 1 利用一维无限深势阱的驻波条件(式(3.1.17))确定粒子的量子化能量。

解 关于一维无限深势阱模型的量子化能量(3.1.12)的得出,有一个非常简捷的方法,它是基于无限深势阱中粒子的波动性。由于粒子在势阱中是自由的,其德布罗意波长为

$$\lambda=\frac{h}{mv} \tag{3.1.28}$$

其中,v 是粒子的速度。而粒子的德布罗意波满足驻波条件

$$a=\frac{\lambda}{2}n \quad (n=1,2,3,\cdots) \tag{3.1.29}$$

另外,阱内粒子只有动能

$$E=\frac{1}{2}mv^2 \tag{3.1.30a}$$

由以上三式,我们有

$$E=\frac{1}{2}m\left(\frac{h}{m\lambda}\right)^2=\frac{1}{2}\frac{h^2}{m}\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2=\frac{1}{2}\frac{h^2}{m}\left(\frac{n}{2a}\right)^2=\frac{h^2n^2}{8ma^2} \tag{3.1.30b}$$

这与求解薛定谔方程的结果(3.1.12)相同,这个结果的得出表明德布罗意关系与薛定谔方程是相互自洽的(这种自洽性的另一个例子是 2.2.5 节所述的定态薛定谔方程的推导),也说明阱内微观粒子的一个本征态相应于一个具有特定波长的德布罗意驻波。

例 2 计算一维无限深势阱中粒子坐标的平均值$\langle x\rangle$和动量的期待值$\langle p\rangle$。

解 由式(2.1.26)得到

$$\langle x\rangle=\int_0^a x\,|\psi_n(x)|^2\mathrm{d}x=\frac{2}{a}\int_0^a x\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\mathrm{d}x=\frac{a}{2} \tag{3.1.31a}$$

即粒子坐标的平均值为势阱的中心。由式(2.1.30)得到

$$\langle p\rangle=-\mathrm{i}\hbar\frac{2}{a}\int_0^a\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\right]\mathrm{d}x=0 \tag{3.1.31b}$$

这一结果还可以由式(2.1.27)及$\langle x\rangle=a/2$(常数)直接得出。

例 3 计算一维无限深势阱中电子的前三级能量,设势阱的宽度为 $a=5\text{Å}$。

解 由式(3.1.12)得

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}=n^2\,\frac{\pi^2\times(1.05\times10^{-34})^2}{2\times(9.11\times10^{-31})\times(5\times10^{-10})^2}=n^2(2.41\times10^{-19})\text{J} \tag{3.1.32a}$$

或

$$E_n = n^2 \frac{2.41\times10^{-19}}{1.6\times10^{-19}} = n^2(1.51)\text{eV} \tag{3.1.32b}$$

则

$$E_1 = 1.51\text{eV},\quad E_2 = 6.04\text{eV},\quad E_3 = 13.59\text{eV} \tag{3.1.32c}$$

从这些结果可以看出束缚态电子能量的数量级。

例 4　原子核内的质子和中子可以粗略地当成处于无限深势阱中而不能逸出，它们在核中可以认为是自由的。按一维无限深势阱模型估算，质子从第一激发态($n=2$)跃迁到基态($n=1$)时，所释放的能量是多少 MeV？所辐射的光子的波长是多少？原子核的线度取为 $a\approx1.0\times10^{-14}\,\text{m}$，质子的质量为 $m_p=1.673\times10^{-27}\,\text{kg}$。

解　由式(3.1.24)，质子(proton)的基态能量为

$$E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_p a^2} = \frac{\pi^2\times(1.05\times10^{-34})^2}{2\times(1.67\times10^{-27})\times(1.0\times10^{-14})^2} = 3.3\times10^{-13}\text{J} \tag{3.1.33}$$

第一激发态的能量为

$$E_2 = \frac{4\pi^2\hbar^2}{2m_p a^2} = 4E_1 = 13.2\times10^{-13}\text{J} \tag{3.1.34}$$

质子从第一激发态跃迁到基态释放的能量是

$$E_2 - E_1 = 9.9\times10^{-13}\text{J} = \frac{9.9\times10^{-13}}{1.6\times10^{-19}}\text{eV} = 6.2\text{MeV} \tag{3.1.35}$$

这与原子核物理(nuclear physics)的计算结果相符合。由

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{3.1.36}$$

得到

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} = \frac{6.63\times10^{-34}\times3\times10^{8}}{9.9\times10^{-13}}\text{m} = 2\times10^{-4}\text{nm} \tag{3.1.37}$$

它在 γ 射线波段。众所周知，γ 射线是由原子核能级间的跃迁产生的，核爆炸本身就是一个 γ 射线辐射源。这里我们用简单的一维无限深势阱模型得到了原子核物理的一个重要结果。

例 5　一个细胞的典型线度为 $a=10\mu\text{m}$，其中一个蛋白质分子的质量为 $m=10^{-14}\,\text{g}$。按一维无限深势阱模型估算，该分子的 $n=100$ 激发态以及 $n=101$ 激发态的能量各是多少？它们之间的能量间隔是多少？

解　由式(3.1.12)得到

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = n^2\frac{\pi^2\times(1.05\times10^{-34})^2}{2\times10^{-17}\times(10^{-5})^2} = n^2(5.4\times10^{-41})\text{J} \tag{3.1.38}$$

所以

$$E_{100}=(100)^2\times5.4\times10^{-41}=5.4\times10^{-37}\text{J} \tag{3.1.39}$$

$$E_{101}=(100+1)^2\times5.4\times10^{-41}=5.5\times10^{-37}\text{J} \tag{3.1.40}$$

能量间隔为

$$\Delta E=E_{101}-E_{100}=0.11\times10^{-37}\text{J} \tag{3.1.41}$$

相对能量间隔为

$$\frac{\Delta E}{E_{100}}=2\% \tag{3.1.42}$$

在如此高的量子数之下，能量的相对变化仍不是高度连续的，可见细胞中的生物大分子(biological macromolecules)具有明显的量子特征。

3.1.4 含时问题的一般解

现在我们考虑一维无限深势阱中粒子的含时薛定谔方程的一般解，即求解下面的初值问题：

$$\begin{cases} \mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t)=\hat{H}\Psi(x,t) & (3.1.43\text{a}) \\ \Psi(x,0)=f(x) & (3.1.43\text{b}) \end{cases}$$

式中，哈密顿算符 $\hat{H}$ 由式(3.1.2)表示，$f(x)$是任意的初始波函数。按照含时束缚态问题的一般性结论(见 2.3.1 节)，边值问题(3.1.43)的一般解为

$$\Psi(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(x)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt\right) \tag{3.1.44}$$

其中，本征函数 $\psi_n(x)$和本征值 E_n 分别由式(3.1.15)和式(3.1.12)表示，即

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \tag{3.1.45}$$

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \tag{3.1.46}$$

式(3.1.44)中的展开系数为

$$c_n=\int_0^a\psi_n(x)f(x)\mathrm{d}x \tag{3.1.47}$$

式(3.1.44)显示了波函数 $\Psi(x,t)$随空间和时间的变化关系。关于波函数的空间行为，当 $t=0$ 时，由式(3.1.44)和式(3.1.45)得到

$$\Psi(x,0)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sum_{n=1}^{\infty}c_n\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \tag{3.1.48}$$

它给出 $\Psi(0,0)=0$ 和 $\Psi(a,0)=0$。这意味着，如果用式(3.1.44)表示初值问题(3.1.43)的一般解，则体系的初始波函数 $f(x)$必须满足 $f(0)=0$ 和 $f(a)=0$ 的边界条件。另一方面，体系的时间变化归结于因子

$$\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right)=\cos(\omega_n t)-\mathrm{i}\cos(\omega_n t)\quad\left(\omega_n=\frac{n^2\pi^2\hbar}{2ma^2}\right)\tag{3.1.49}$$

其中，ω_n 是一个特征频率(characteristic frequency)，它是基态频率 ω_1 的整数倍，这样由各种频率成分叠加而成的一般解(3.1.44)具有周期性的时间行为。

下面我们通过两个典型例题进一步讨论一般解(3.1.44)的性质。

例 1　设粒子处于宽度 $a=1$ 的无限深势阱中，其初始波函数(图 3.1.6)为

$$f(x)=\begin{cases}4x & \left(0\leqslant x<\dfrac{1}{2}\right)\\ -4x+4 & \left(\dfrac{1}{2}<x\leqslant 1\right)\end{cases}\tag{3.1.50}$$

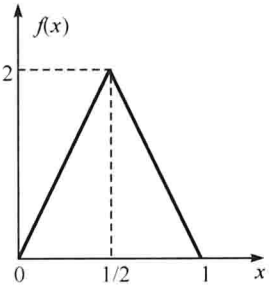


图 3.1.6　无限深势阱模型的一个初始波函数

求任意 t 时刻的波函数。

解　初始波函数(3.1.50)是归一化的，且满足 $f(0)=0$ 和 $f(1)=0$ 的边界条件。将式(3.1.50)和式(3.1.45)代入式(3.1.47)，得到展开系数

$$c_n=4\sqrt{2}\left[\int_0^{1/2}x\sin(n\pi x)\,\mathrm{d}x+\int_{1/2}^{1}(1-x)\sin(n\pi x)\,\mathrm{d}x\right]=\frac{8\sqrt{2}}{(n\pi)^2}\sin\frac{n\pi}{2}\tag{3.1.51}$$

将式(3.1.51)、式(3.1.45)和式(3.1.46)代入式(3.1.44)，得到

$$\Psi(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{16}{(n\pi)^2}\sin\frac{n\pi}{2}\sin(n\pi x)\exp\left(-\mathrm{i}\frac{n^2\pi^2\hbar}{2m}t\right)\tag{3.1.52}$$

这就是任意 t 时刻的波函数。它在 $t=0$ 时刻化为

$$\Psi(x,0)=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{16}{(n\pi)^2}\sin\frac{n\pi}{2}\sin(n\pi x)\tag{3.1.53}$$

式(3.1.53)的部分和的曲线如图 3.1.7 所示。可以看出，当求和项数增加时，曲线与初始波函数(3.1.50)更加吻合。

例 2　设一维无限深势阱中体系的初始波函数为

$$f(x)=Ax(a-x)\quad(0\leqslant x\leqslant a)\tag{3.1.54}$$

其中，A 是归一化常数。

(1) 求归一化常数 A；

(2) 求任意 t 时刻的波函数 $\Psi(x,t)$ 并作进一步讨论；

(3) 讨论概率密度 $|\Psi(x,t)|^2$ 的时间演化；

(4) 求体系的能量期待值并作进一步讨论。

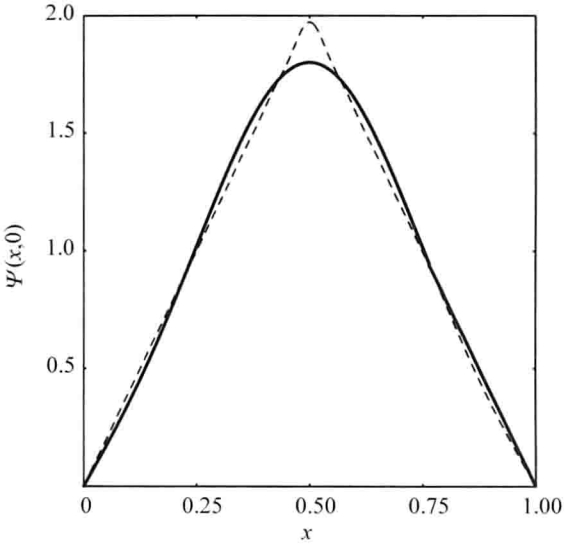


图 3.1.7 式(3.1.53)的部分和曲线

实线为前 3 项的和;虚线为前 30 项的和

解 (1) 初始波函数(3.1.54)满足 $f(0)=0$ 和 $f(a)=0$ 的边界条件。首先将其归一化:

$$\int_0^a [Ax(a-x)]^2 \mathrm{d}x = A^2 \frac{a^5}{30} = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{30}{a^5}} \tag{3.1.55}$$

于是归一化的初始波函数为

$$f(x)=\sqrt{\frac{30}{a^5}}x(a-x) \tag{3.1.56}$$

(2) 展开系数由式(3.1.47)给出为

$$\begin{aligned} c_n &= \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\sqrt{\frac{30}{a^5}}x(a-x)\mathrm{d}x \\ &= \frac{2\sqrt{15}}{a^3}\left[a\int_0^a x\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\mathrm{d}x - \int_0^a x^2\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\mathrm{d}x\right] \\ &= \frac{4\sqrt{15}}{(n\pi)^3}[1-\cos(n\pi)] = \frac{4\sqrt{15}}{(n\pi)^3}[1-(-1)^n] \\ &= \begin{cases} 0 & (n=2,4,6,\cdots) \\ \dfrac{8\sqrt{15}}{(n\pi)^3} & (n=1,3,5,\cdots) \end{cases} \end{aligned}$$

于是

$$\Psi(x,t) = \sqrt{\frac{30}{a}}\left(\frac{2}{\pi}\right)^3 \sum_{n=1,3,5,\cdots}^{\infty} \frac{1}{n^3}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\exp\left(-\mathrm{i}\frac{n^2\pi^2\hbar}{2ma^2}t\right) \tag{3.1.57}$$

令 $n=2k-1$,则式(3.1.57)写为

$$\Psi(x,t)=\sqrt{\frac{30}{a}}\left(\frac{2}{\pi}\right)^3\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{(2k-1)^3}\sin\left[\frac{(2k-1)\pi x}{a}\right]\exp\left[-\mathrm{i}\frac{(2k-1)^2\pi^2\hbar}{2ma^2}t\right] \tag{3.1.58}$$

这就是任意 t 时刻体系的波函数。

让我们对这个结果作进一步的讨论。首先讨论初始 $t=0$ 时刻的波函数，式(3.1.58)约化为

$$\begin{aligned}f(x)&=\sqrt{\frac{30}{a}}\left(\frac{2}{\pi}\right)^3\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{(2k-1)^3}\sin\left[\frac{(2k-1)\pi x}{a}\right]\\&=\sqrt{\frac{30}{a}}\left(\frac{2}{\pi}\right)^3\left[\sin\frac{\pi x}{a}+\frac{1}{27}\sin\frac{3\pi x}{a}+\frac{1}{125}\sin\frac{5\pi x}{a}+\cdots\right.\\&\quad\left.+\frac{1}{(2k-1)^3}\sin\frac{(2k-1)\pi x}{a}+\cdots\right]\\&\equiv\psi_1(x)+\psi_2(x)+\psi_3(x)+\cdots+\psi_k(x)+\cdots\end{aligned}$$

可以看出，这个级数收敛(series converges)很快。图 3.1.8(a)显示了 $f(x)$ 和 ψ_1 的比较，二者的曲线相当接近；图 3.1.8(b)则表明 $f(x)$ 和 $\psi_1+\psi_2+\psi_3$ 的曲线看上去已经完全重合。

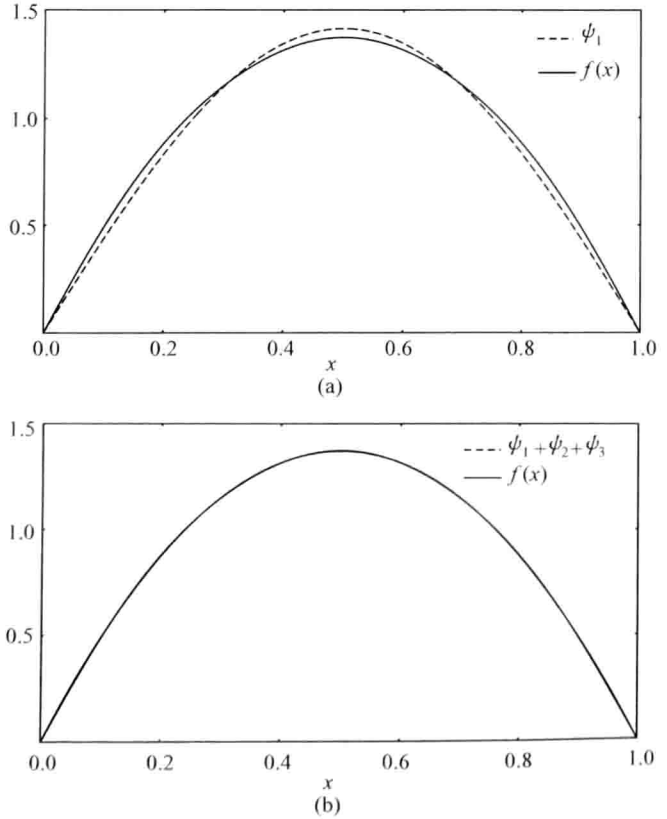


图 3.1.8　$f(x)$ 和 ψ_1 的曲线相当接近(a)及 $f(x)$ 和 $\psi_1+\psi_2+\psi_3$ 的曲线看上去完全重合(b)
图中取 $a=1$

(3) 我们进一步由式(3.1.58)讨论概率密度,它表示为

$$|\Psi(x,t)|^2=\frac{30}{a}\left(\frac{2}{\pi}\right)^6\left\{\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{(2k-1)^3}\sin\left[\frac{(2k-1)\pi x}{a}\right]\exp\left[-\mathrm{i}\frac{(2k-1)^2\pi^2\hbar}{2ma^2}t\right]\right\}$$
$$\cdot\left\{\sum_{l=1}^{\infty}\frac{1}{(2l-1)^3}\sin\left[\frac{(2l-1)\pi x}{a}\right]\exp\left[\mathrm{i}\frac{(2l-1)^2\pi^2\hbar}{2ma^2}t\right]\right\}$$
$$=\frac{1920}{a\pi^6}\sum_{l=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{(2l-1)^3(2k-1)^3}\sin\left[\frac{(2l-1)\pi x}{a}\right]\sin\left[\frac{(2k-1)\pi x}{a}\right]$$
$$\cdot\exp\left[\mathrm{i}\frac{2(l-k)(l+k-1)\pi^2\hbar}{ma^2}t\right] \tag{3.1.59}$$

引入无量纲时间 $\tau\equiv\frac{\pi^2\hbar}{2ma^2}t$,图 3.1.9 显示了 $|\Psi(x,\tau)|^2$ 在不同时刻的曲线。如前所述,一般解(3.1.58)随时间的变化是周期性的。为了显示这一特征,我们考查任意时刻概率密度在势阱中点($x=a/2$)的值 $|\Psi(a/2,\tau)|^2$ 与相应的初始值 $|\Psi(a/2,0)|^2$ 之差:

$$D(\tau)\equiv\left|\Psi\left(\frac{a}{2},\tau\right)\right|^2-\left|\Psi\left(\frac{a}{2},0\right)\right|^2=\left|\Psi\left(\frac{a}{2},\tau\right)\right|^2-\frac{15}{8a} \tag{3.1.60}$$

$D(\tau)$随无量纲时间 τ 的变化如图 3.1.10 所示,它确实是周期性的。

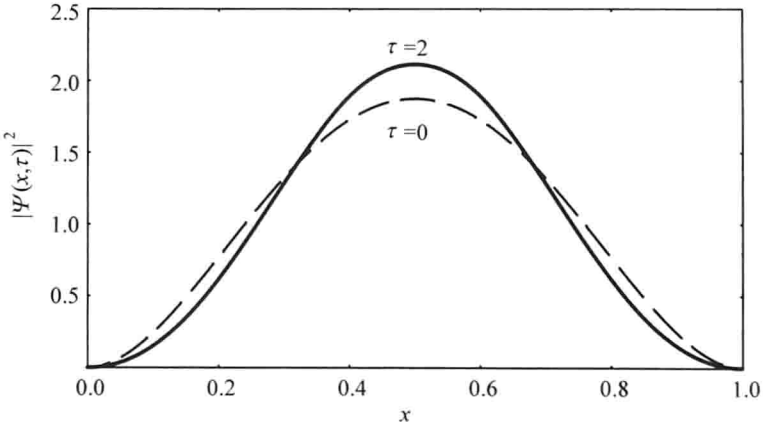


图 3.1.9 $\tau=0$ 和 $\tau=2$ 时刻的概率密度分布(来自式(3.1.59)的部分和,对 m 和 k 的求和均取前 20 项)

计算中取 $a=1$。按式(3.1.56)所作的初始分布 $f^2(x)$与图中的 $\tau=0$ 曲线重合。势阱中央的概率密度在 $\tau=2$ 时刻的值 $|\Psi(a/2,2)|^2$ 高于初始值 $|\Psi(a/2,0)|^2$

(4) **方法 1** 体系的能量期待值由式(2.4.29)给出为

$$\langle\hat{H}\rangle=\sum_n|c_n|^2E_n=\sum_{n=1,3,5,\cdots}^{\infty}\left[\frac{8\sqrt{15}}{(n\pi)^3}\right]^2\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}=\frac{480\hbar^2}{\pi^4ma^2}\sum_{n=1,3,5,\cdots}^{\infty}\frac{1}{n^4}$$
$$=\frac{480\hbar^2}{\pi^4ma^2}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{(2k-1)^4} \tag{3.1.61}$$

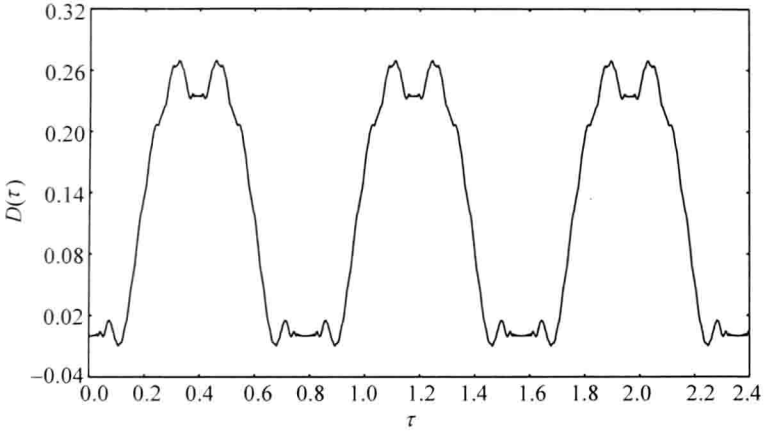


图 3.1.10　$D(\tau)$的时间变化呈现周期行为

计算中用到式(3.1.59)的部分和(对 m 和 k 的求和均取前 20 项),图中的曲线取 $a=1$

利用求和公式

$$\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{(2k-1)^{\eta}}=\frac{1}{1^{\eta}}+\frac{1}{3^{\eta}}+\frac{1}{5^{\eta}}+\cdots=\left(1-\frac{1}{2^{\eta}}\right)Z(\eta) \tag{3.1.62}$$

其中,$Z(\eta)$是 ζ 函数(ζfunction),特别是

$$\left(1-\frac{1}{2^{4}}\right)Z(4)=\frac{\pi^{4}}{96} \tag{3.1.63}$$

则式(3.1.61)给出

$$\langle\hat{H}\rangle=\frac{480\hbar^{2}}{\pi^{4}ma^{2}}\frac{\pi^{4}}{96}=\frac{5\hbar^{2}}{ma^{2}} \tag{3.1.64a}$$

方法 2　由于量子体系的能量守恒,只需求能量在初态(3.1.56)中的期待值。利用式(2.1.32)和式(3.1.2)得到

$$\begin{aligned}\langle\hat{H}\rangle&=\int_{0}^{a}f(x)\hat{H}f(x)\mathrm{d}x\\&=\frac{30}{a^{5}}\int_{0}^{a}[x(a-x)]\left(-\frac{\hbar^{2}}{2m}\frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}}\right)[x(a-x)]\mathrm{d}x\\&=\frac{30\hbar^{2}}{ma^{5}}\int_{0}^{a}x(a-x)\mathrm{d}x=\frac{5\hbar^{2}}{ma^{2}}\end{aligned} \tag{3.1.64b}$$

与式(3.1.64a)的结果相同。

最后我们需要强调,初始波函数 $f(x)$和 $\psi_{1}(x)$的曲线相当接近(图 3.1.8(a))。这意味着,在所有概率($|c_{1}|^{2}$,$|c_{2}|^{2}$,$|c_{3}|^{2}$,…)之中,$|c_{1}|^{2}$ 的作用是主要的,事实上

$$|c_{1}|^{2}=\left(\frac{8\sqrt{15}}{\pi^{3}}\right)^{2}=0.999 \tag{3.1.65}$$

从而能量期待值近似为

$$|c_1|^2E_1=\left(\frac{8\sqrt{15}}{\pi^3}\right)^2\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}=4.93\frac{\hbar^2}{ma^2} \tag{3.1.66}$$

它与精确值(2.6.64)是非常接近的。

3.2 半无限深势阱模型

3.2.1 模型的求解

考虑如图 3.2.1 所示的一维半无限深势阱(semi-infinite square well)模型,势场为

$$V(x)=\begin{cases}\infty & (x\leqslant 0)\\ 0 & (0<x<a)\\ V_0 & (x\geqslant a)\end{cases} \tag{3.2.1}$$

设粒子的能量为 E,我们对于束缚态情况求解这一模型,这意味着 $0<E<V_0$。在 $x\leqslant 0$区域,粒子的波函数 $\psi(x)=0$。在势阱内部$(0<x<a)$,设粒子的波函数为$\psi(x)$,相应的薛定谔方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi=0 \tag{3.2.2}$$

其中

$$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{3.2.3}$$

方程(3.2.2)的通解为

$$\psi(x)=A\sin(kx)+B\cos(kx) \tag{3.2.4}$$

其中,A 和 B 为任意常数。由波函数在 $x=0$ 的连续性条件 $\psi(0)=0$,得到 $B=0$,故式(3.2.4)变为

$$\psi(x)=A\sin(kx) \tag{3.2.5}$$

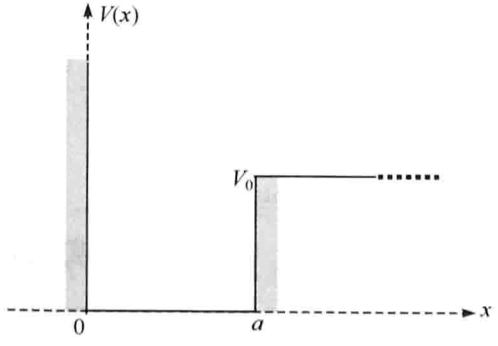


图 3.2.1 半无限深势阱

在 $x\geqslant a$ 区域,设粒子的波函数为 $\phi(x)$,粒子在该区域的势能为 V_0,它的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}x^2}+V_0\phi=E\phi \tag{3.2.6}$$

式(3.2.6)可以写为

$$\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}x^2}-K^2\phi=0 \tag{3.2.7}$$

其中

$$K^2=\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2} \tag{3.2.8}$$

方程(3.2.7)的通解为(见式(2.4.38))

$$\phi(x)=C\exp(-Kx)+D\exp(Kx) \tag{3.2.9}$$

其中,C 和 D 为任意常数。波函数的标准条件要求 $\phi(\infty)$取有限值,故必须有 $D=0$,从而式(3.2.9)变为

$$\phi(x)=C\exp(-Kx) \tag{3.2.10}$$

现在我们进一步考查波函数在 $x=a$ 的连续性条件。首先,$\psi(x)$和 $\phi(x)$在 $x=a$要保持连续:

$$\psi(a)=\phi(a) \tag{3.2.11}$$

即

$$A\sin(ka)=C\exp(-Ka) \tag{3.2.12}$$

另外,势函数 $V(x)$在 $x=a$ 是有界的:$V(a)=V_0$,按照波函数的第四个标准条件(见 3.1.2 节),波函数在 $x=a$ 处的一阶导数要保持连续,因而又有

$$\left.\frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x}\right|_{x=a}=\left.\frac{\mathrm{d}\phi(x)}{\mathrm{d}x}\right|_{x=a} \tag{3.2.13}$$

对式(3.2.5)和式(3.2.10)分别求导数,再利用关系式(3.2.13),我们得到

$$Ak\cos(ka)=-CK\exp(-Ka) \tag{3.2.14}$$

式(3.2.12)和式(3.2.14)构成关于 A 和 C 的线性齐次方程组(linear homogeneous equations)

$$\begin{cases}A\sin(ka)-C\exp(-Ka)=0 & (3.2.15a)\\ Ak\cos(ka)+CK\exp(-Ka)=0 & (3.2.15b)\end{cases}$$

它有非零解的必要充分条件是系数行列式为零:

$$\begin{vmatrix}\sin(ka) & -\exp(-Ka)\\ k\cos(ka) & K\exp(-Ka)\end{vmatrix}=0 \tag{3.2.16}$$

它称为久期方程(secular equation),展开后得到

$$[K\sin(ka)+k\cos(ka)]\exp(-Ka)=0 \tag{3.2.17}$$

因为 $\exp(-Ka)\neq 0$,故由 $K\sin(ka)+k\cos(ka)=0$ 得到

$$\cot(ka)=-\frac{K}{k} \tag{3.2.18}$$

式中,k 和 K 都包含粒子的能量 E(见式(3.2.3)和式(3.2.8)),因此方程(3.2.18)是一个能量 E 所满足的超越方程(transcendental equation)。

3.2.2　束缚态能量

为了求解超越方程(3.2.18),我们引入无量纲能量参量

$$X=\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mE} \tag{3.2.19}$$

和无量纲参量

$$\beta=\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mV_0} \tag{3.2.20}$$

这里，参量 β 随粒子质量 m、势阱宽度 a 和势阱高度 V_0 的增大而增强，因此可以称为“势阱强度”。利用式(3.2.19)和式(3.2.20)，将式(3.2.18)写为

$$\cot X=-\sqrt{\left(\frac{\beta}{X}\right)^2-1} \tag{3.2.21}$$

下面我们用图像法(graphical solution)求解超越方程(3.2.21)，为此令

$$C(X)=\cot X \tag{3.2.22}$$

$$y(X)=-\sqrt{\left(\frac{\beta}{X}\right)^2-1} \tag{3.2.23}$$

我们在同一坐标系中画出 $C(X)$ 和 $y(X)$ 曲线，如图 3.2.2 所示，二者交点的横坐标就是超越方程(3.2.21)的解：

$$X_1, X_2, \cdots, X_n, \cdots, X_N \quad (\text{共有 } N \text{ 个}) \tag{3.2.24}$$

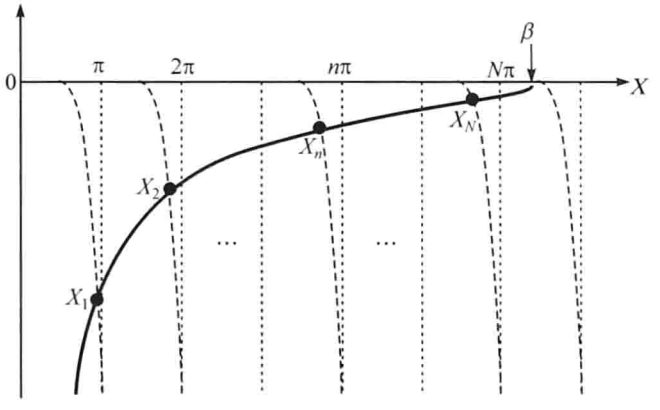


图 3.2.2 超越方程(3.2.21)的图像解

由式(3.2.19)立即得到

$$E_n=\frac{\hbar^2 X_n^2}{2ma^2} \quad (n=1,2,3,\cdots,N) \tag{3.2.25}$$

这就是半无限深势阱中粒子的能量，它随 n 的变化取分立值。必须注意，由于式(3.2.20)所示的势阱强度 β 取有限值，这样当 X 增大到 β 时，曲线 $y(X)$ 走到它的终点 $y(\beta)=0$。所以曲线 $C(X)$ 和 $y(X)$ 的交点是有限多个(共有 N 个)，这表示体系的束缚态共有 N 个：

$$\psi_n(x)=A_n\sin(k_nx)\ (n=1,2,3,\cdots,N) \tag{3.2.26a}$$

$$\phi_n(x)=C_n\exp(-K_nx)\ (n=1,2,3,\cdots,N) \tag{3.2.26b}$$

其中

$$k_n=\frac{X_n}{a},\quad K_n=-\frac{X_n}{a}\cot X_n \tag{3.2.27}$$

这与无限深势阱模型的无限多个束缚态不同。显然，势阱强度 β 越大，体系的束缚态越多。而体系的最高能级被 $X_N\leqslant\beta$ 决定(即 $E_N\leqslant V_0$)。另一方面，如果 β 足够小，以致 $\pi/2\leqslant\beta<3\pi/2$，则 $C(X)$ 与 $y(X)$ 只有一个交点，表示体系只有一个束缚态。特别是，当 X 取最小值 $X_{\min}=\beta=\pi/2$ 时，体系有最低能级

$$E_{\min}=\frac{\hbar^2X_{\min}^2}{2ma^2}=\frac{\hbar^2\pi^2}{8ma^2}=0.25E_1 \tag{3.2.28}$$

其中，E_1 是无限深势阱模型的基态能量(见式(3.1.24))。这样，体系至少存在一个束缚态的条件是

$$\beta\geqslant\frac{\pi}{2}\Rightarrow V_0\geqslant\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2} \tag{3.2.29}$$

现在我们将上述半无限深势阱模型的能级与无限深势阱情况相比较。可以看出，式(3.2.25)中的 X_n 变成 $n\pi$ 时，给出无限深势阱模型的能级(3.1.12)，它正好处于图 3.2.2 中余切函数 $C(X)=\cot X$ 的第 n 个渐近线 $X=n\pi$。可见，半无限深势阱模型的每个能级都比相应无限深势阱的能级低(图 3.2.3)。事实上，由式(3.2.21)得到

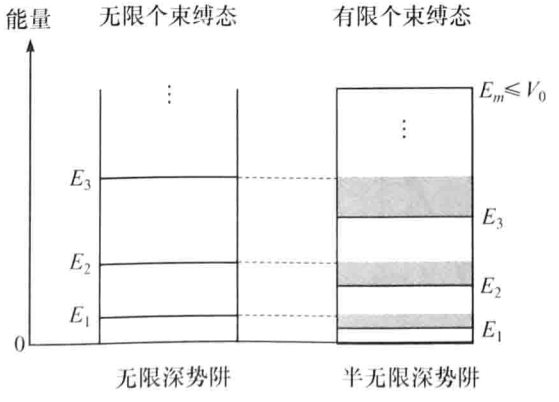


图 3.2.3　两种模型的能级比较

$$X_n=n\pi-\cot^{-1}\left(-\sqrt{\left(\frac{\beta}{X_n}\right)^2-1}\right) \tag{3.2.30}$$

利用公式 $\cot^{-1}x=\sin^{-1}\dfrac{1}{\sqrt{1+x^2}}$，得到

$$n\pi-X_n=\sin^{-1}(X_n/\beta) \tag{3.2.31}$$

其中，$\sin^{-1}(X_n/\beta)$正好是两种模型的第 n 个能级的差值。当 $X_n/\beta\to 1$ 时，$\sin^{-1}(X_n/\beta)$取最大值 $\pi/2$，则

$$n\pi - X_n \to \pi/2 \tag{3.2.32}$$

它相应于两种模型的第 n 个能级的最大能量差。

最后我们讨论半无限深势阱模型在 $V_0\to\infty$（即 $\beta\to\infty$）时的极限行为，这时 $X_n/\beta\to\infty$，式(3.2.31)给出 $X_n\to n\pi$，趋于无限深势阱模型的能级。从另一个角度看，这时式(3.2.23)变为 $y(X)\to-\infty$。进而由图 3.2.2 可以看出，$y(X)$交于 $C(X)=\cot X$ 的渐近线，交点为 $\pi, 2\pi, \cdots, n\pi, \cdots$（无穷多个）相应于无穷多个束缚态：

$$\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}, \frac{\hbar^2\pi^2 2^2}{2ma^2}, \cdots, \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2ma^2}, \cdots \tag{3.2.33}$$

这正是一维无限深势阱模型的结果。

例 电子被束缚在图 3.2.1 所示的半无限深势阱中：

(1) 设势阱强度分别为 $\beta=3\pi/2$ 和 $5\pi/2$，画出式(3.2.22)的曲线 $C(X)$和式(3.2.23)的曲线 $y(X)$；

(2) 设势阱宽度为 $a=1$Å，问势阱高度 V_0 在什么范围时，体系存在两个束缚态？

解 (1) 我们作出曲线 $C(X)$和曲线 $y(X)$，如图 3.2.4 所示。

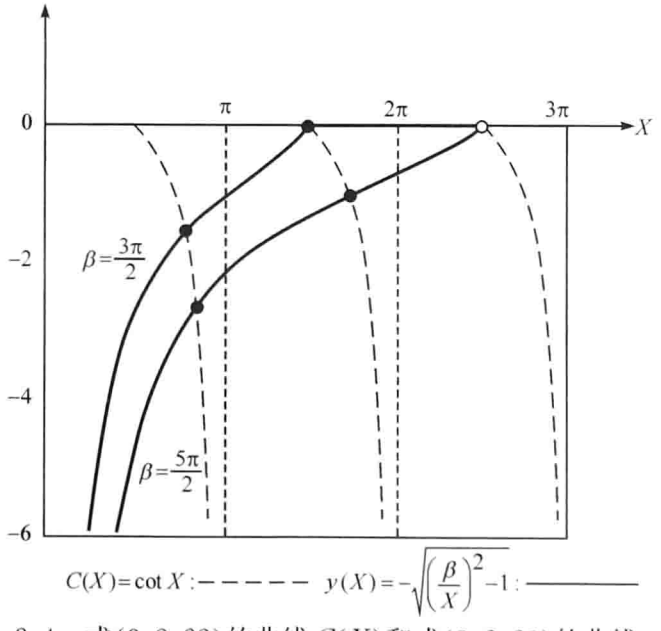


图 3.2.4 式(3.2.22)的曲线 $C(X)$和式(3.2.23)的曲线 $y(X)$

(2) 由图 3.2.4 可以看出，体系存在两个束缚态时，相应的势阱强度 β 的范围为

$$\frac{3\pi}{2}\leqslant\beta<\frac{5\pi}{2} \tag{3.2.34}$$

事实上，当 β 略小于 $3\pi/2$ 便只有一个束缚态，而 $\beta=5\pi/2$ 恰好对应三个束缚态。由式(3.2.20)，式(3.2.34)给出势阱高度的范围：

$$\frac{9}{4}E_1 \leqslant V_0 < \frac{25}{4}E_1 \tag{3.2.35}$$

其中，E_1 是电子在宽度为 $a=1\text{Å}$ 的一维无限深势阱中的基态能量：

$$E_1=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}=\frac{3.14^2\times(1.055\times10^{-34})^2}{2\times9.109\times10^{-31}\times(10^{-10})^2\times1.602\times10^{-19}}=37.6\text{eV} \tag{3.2.36}$$

3.2.3　束缚态波函数

下面我们转向讨论体系的波函数。在确定了线性齐次方程组(3.2.15)中所包含的能量 E 之后，这两个方程变成线性相关的(linear correlation)。为了确定 A 和 C，我们必须利用它们之间的另一个关系，那就是波函数的归一化条件

$$\int_0^a|\psi_n(x)|^2\mathrm{d}x+\int_a^\infty|\phi_n(x)|^2\mathrm{d}x=1 \tag{3.2.37}$$

将式(3.2.26a)和式(3.2.26b)代入式(3.2.37)，完成积分后得到

$$A_n^2\left(-\frac{\sin(2k_na)}{4k}+\frac{a}{2}\right)+\frac{C_n^2}{2K_n}\exp(-2K_na)=1 \tag{3.2.38}$$

式(3.2.38)与式(3.2.15)中的任意一个方程联立求解，并利用式(3.2.27)，得到

$$A_n=\frac{\sqrt{2}}{a\sqrt{1-\dfrac{\sin2X_n}{2X_n}-\dfrac{\sin^2X_n}{X_n\cot X_n}}},\quad C_n=\frac{\sqrt{2}\sin X_n\exp(-X_n\cot X_n)}{a\sqrt{1-\dfrac{\sin2X_n}{2X_n}-\dfrac{\sin^2X_n}{X_n\cot X_n}}} \tag{3.2.39}$$

波函数(3.2.26)写为

$$\psi_n(x)=A_n\sin\left(X_n\frac{x}{a}\right) \tag{3.2.40a}$$

$$\phi_n(x)=C_n\exp\left(X_n\frac{x}{a}\cot X_n\right) \tag{3.2.40b}$$

其中，X_n 由式(3.2.24)表示。按照式(3.2.40)可以作出任意波函数 $\psi_n(x)$ 和 $\phi_n(x)$ 的曲线。作为一个例子，我们考虑图 3.2.4 所示的双束缚态情况($3\pi/2\leqslant\beta<5\pi/2$)，这时体系只有两个束缚态：$\psi_1(x)$(附带 $\phi_1(x)$)和 $\psi_2(x)$(附带 $\phi_2(x)$)。图 3.2.5显示了它们的曲线。可以看出，波函数在 $x=a$ 处是连续且光滑的。另外，$\psi_1(x)$、$\psi_2(x)$ 与无限深势阱的前两个本征函数($n=1$，$n=2$)是相似的(图 3.1.2)，但在 $x=a$ 处不等于零，而是与 $x>a$ 区域的波函数 $\phi_1(x)$、$\phi_2(x)$ 光滑连接。

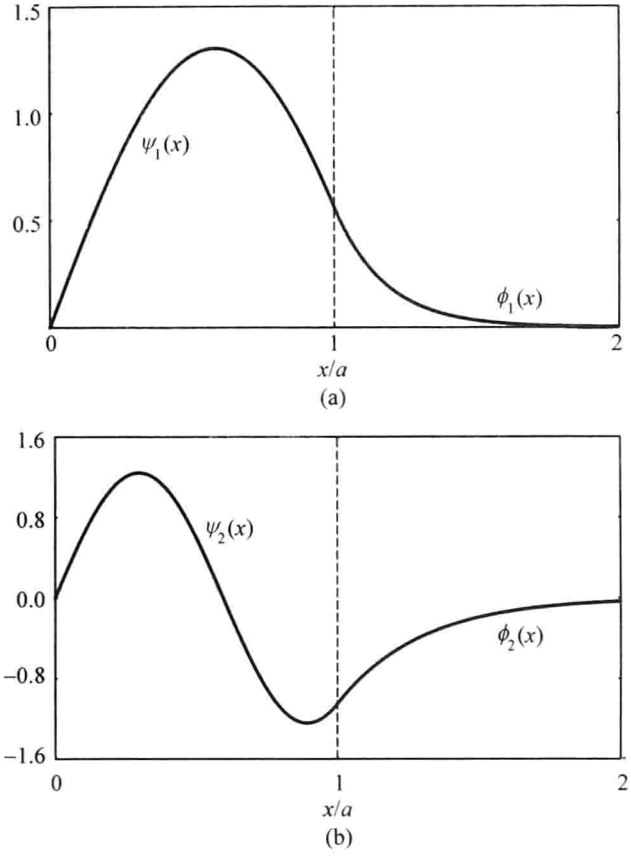


图 3.2.5 双束缚态体系的波函数(来自式(3.2.40))

图中取 $\beta=2\pi$,则由超越方程 $\cot X=-\sqrt{(\beta/X)^2-1}$

得到 $X_1=2.6978, X_2=5.2838$

分析本节的结果是很有趣的,在 $E<V_0$ 条件下,按照经典力学,粒子只能在阱内($0<x<a$)运动,不能进入高势能区($x\geqslant a$)。但是量子理论显示,粒子在高势能区有一定的存在概率,而且非零的概率一直延伸到无穷远。可以想象,如果高势能区的宽度是有限的(形成一个势垒),则粒子就会从势垒后侧"钻"出来,这就是所谓"隧道效应"(tunnel effect)。我们将在 3.3 节专门讨论这种情况。

3.3 有限深势阱模型

3.3.1 模型的求解

本节将半无限深势阱模型的求解方法推广到有限深势阱(finite square well)。我们考虑图 3.3.1 所示的模型,势场为

$$V(x)=\begin{cases}V_0 & (x\leqslant 0)\\ 0 & (0<x<a)\\ V_0 & (x\geqslant a)\end{cases} \tag{3.3.1}$$

设粒子的能量为 E，对于束缚态情况，我们有 $0<E<V_0$。粒子在三个区域的薛定谔方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_1}{\mathrm{d}x^2}-K^2\psi_1=0\ (x\leqslant 0) \tag{3.3.2a}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_2}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi_2=0\ (0<x<a) \tag{3.3.2b}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_3}{\mathrm{d}x^2}-K^2\psi_3=0\ (x\geqslant a) \tag{3.3.2c}$$

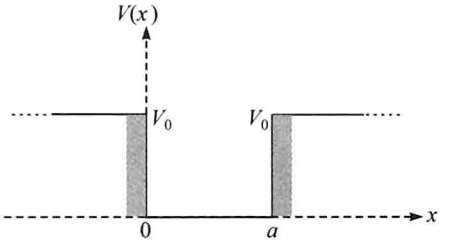


图 3.3.1　有限深势阱

其中

$$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2},\quad K^2=\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2} \tag{3.3.3}$$

考虑到波函数在无限远处的性质：$\psi_1(-\infty)=0$ 和 $\psi_3(\infty)=0$，以及波函数 ψ_2 在 $0<x<a$ 区域的束缚态性质，式(3.3.2)的解为

$$\psi_1(x)=C\exp(Kx) \tag{3.3.4a}$$

$$\psi_2(x)=A\sin(kx)+B\cos(kx) \tag{3.3.4b}$$

$$\psi_3(x)=D\exp(-Kx) \tag{3.3.4c}$$

在 $x=0$ 点，势场是有界的：$V(0)=V_0$，故波函数及其一阶导数连续，由此得到

$$C=B,\quad KC=kA \tag{3.3.5a}$$

同理，在 $x=a$ 点的波函数连续及一阶导数连续给出

$$A\sin(ka)+B\cos(ka)=D\exp(-Ka) \tag{3.3.5b}$$

$$kA\cos(ka)-kB\sin(ka)=-KD\exp(-Ka) \tag{3.3.5c}$$

由式(3.3.5a)得到 $\dfrac{A}{B}=\dfrac{K}{k}$，代入式(3.3.5b)和式(3.3.5c)，然后二式相除得到

$$(K^2-k^2)\sin(ka)+2kK\cos(ka)=0 \tag{3.3.6}$$

或

$$\cot(ka)=-\frac{K^2-k^2}{2kK}=\frac{1}{2}\left(-\frac{K}{k}+\frac{k}{K}\right) \tag{3.3.7}$$

利用式(3.3.3)，将式(3.3.7)写成

$$\cot X=-\frac{1}{2}\sqrt{(\beta/X)^2-1}+\frac{1}{2\sqrt{(\beta/X)^2-1}}\equiv z(X) \tag{3.3.8}$$

式中，X 和 β 分别由式(3.2.19)和式(3.2.20)表示。式(3.3.8)就是粒子能量所满足的超越方程。注意 $z(X)$ 的第一项类似于半无限深势阱模型的结果(即

式(3.2.23))，而第二项则表示有限深势阱情况下的修正。我们在同一坐标系中画出 $C(X)=\cot X$，$y(X)$(见式(3.2.23))和 $z(X)$的曲线，如图 3.3.2 所示。可以看出，$z(X)$处于 $y(X)$的上方，且在 X 较大时出现在 X 轴的上方(这是 $z(X)$的第二项所致)。当 X 增加到 β 时，$y(\beta)=0$ 而 $z(\beta)\to\infty$。这样在相同量子数 n 情况下，$C(X)$与 $z(X)$交点的横坐标要小于 $C(X)$与 $y(X)$交点的横坐标，因此有限深势阱模型的能级低于相同量子数情况下的半无限深势阱模型的能级。

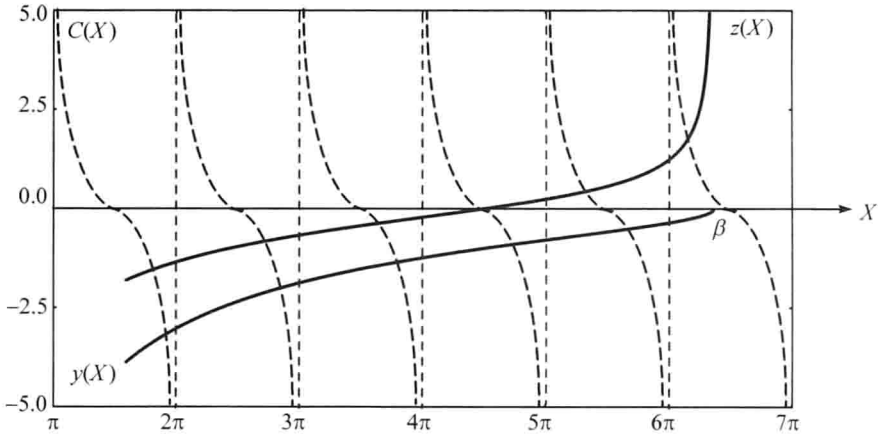


图 3.3.2　$C(X)$、$y(X)$和 $z(X)$的曲线

图中取 $\beta=20$

关于体系的最低能级，我们知道，半无限深势阱模型在 $X_{\min}=\beta=\pi/2$ 时，给出最低能级(3.2.28)。对于现在的有限深势阱模型，在超越方程(3.3.8)中取 $\beta=\pi/2$ 得到 $X_{\min}=1.27$，如图 3.3.3 所示。由此得到最低能级

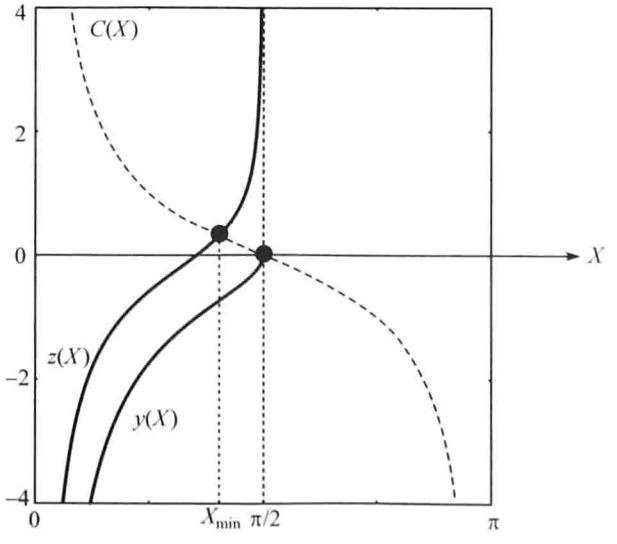


图 3.3.3　$C(X)$、$y(X)$和 $z(X)$的曲线

图中取 $\beta=\pi/2$，有限深势阱模型的最低能级相应于 $X_{\min}=1.27$

$$E_{\min}=\frac{\hbar^2 X_{\min}^2}{2ma^2}=\left(\frac{X_{\min}}{\pi}\right)^2\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}=0.16E_1 \tag{3.3.9}$$

其中，E_1 是无限深势阱模型的基态能量(式(3.1.23))。

另外，当 $V_0\to\infty$(即 $\beta\to\infty$)时，有 $z(X)\to-\infty$，它交于 $C(X)=\cot X$ 的渐近线，交点为 $\pi,2\pi,\cdots,n\pi,\cdots$(无穷多个)相应于式(3.2.33)所示的无穷多个束缚态，这正是一维无限深势阱模型的结果。

3.3.2　非对称势阱

接下来我们求解一维有限深非对称势阱(asymmetric square well)模型(图 3.3.4)，势场为

$$V(x)=\begin{cases}V_1 & (x\leqslant 0)\\ 0 & (0<x<a)\\ V_0 & (x\geqslant a)\end{cases} \tag{3.3.10}$$

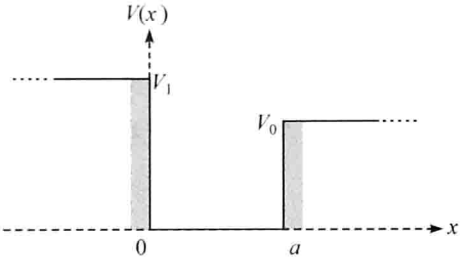


图 3.3.4　有限深非对称势阱($V_1>V_0$)

设粒子的能量为 E，对于束缚态情况，我们有 $0<E<V_0$。粒子在三个区域的薛定谔方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_1}{\mathrm{d}x^2}-K_1^2\psi_1=0\quad(x\leqslant 0) \tag{3.3.11a}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_2}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi_2=0\quad(0<x<a) \tag{3.3.11b}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_3}{\mathrm{d}x^2}-K^2\psi_3=0\quad(x\geqslant a) \tag{3.3.11c}$$

其中

$$K_1^2=\frac{2m(V_1-E)}{\hbar^2},\quad k^2=\frac{2mE}{\hbar^2},\quad K^2=\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2} \tag{3.3.12}$$

按照 3.3.1 节得到式(3.3.8)的过程，可得能量所满足的超越方程

$$\cot(ka)=-\frac{KK_1-k^2}{k(K+K_1)}=-\frac{\dfrac{K}{k}\cdot\dfrac{K_1}{k}-1}{\dfrac{K}{k}+\dfrac{K_1}{k}} \tag{3.3.13}$$

可以看出，当 $K_1=K$(即 $V_1=V_0$)时，式(3.3.13)约化为对称势阱的结果(即式(3.3.7))。为了讨论能量的变化细节，我们利用式(3.3.12)将式(3.3.13)写为

$$\cot X=-\frac{\sqrt{[(\beta/X)^2-1][(\beta_1/X)^2-1]}-1}{\sqrt{(\beta/X)^2-1}+\sqrt{(\beta_1/X)^2-1}}\equiv w(X) \tag{3.3.14}$$

其中，X 和 β 仍由式(3.2.19)和式(3.2.20)表示，而 $\beta_1=\dfrac{a}{\hbar}\sqrt{2mV_1}$($\beta_1\geqslant\beta$)。我们

在图 3.3.5 中显示了 $w(X)$与 $y(X)$、$z(X)$的比较。可见，$w(X)$处于 $y(X)$和$z(X)$之间，即非对称势阱模型的能级介于半无限深势阱与有限深对称势阱之间，而现在体系的最低能级 $E_{\min}$则介于式(3.2.28)和式(3.3.9)所示的两个值之间。三个函数在 β 的取值为

$$y(\beta)=0,\quad w(\beta)=\frac{1}{\sqrt{(\beta_1/\beta)^2-1}},\quad z(\beta)\to\infty \tag{3.3.15}$$

从图 3.3.5 还可以看出，当 β_1 值接近 β 时，$w(X)$接近 $z(X)$(有限深对称势阱)；当 β_1 值远离 β 时，$w(X)$接近 $y(X)$(半无限深势阱)。所有这些结果都是所期待的。有趣的是，图 3.3.5 所示的三个数学函数 $y(X)$、$w(X)$和 $z(X)$之间的类似性来自量子力学的三个模型：半无限深势阱、有限深非对称势阱和有限深对称势阱。

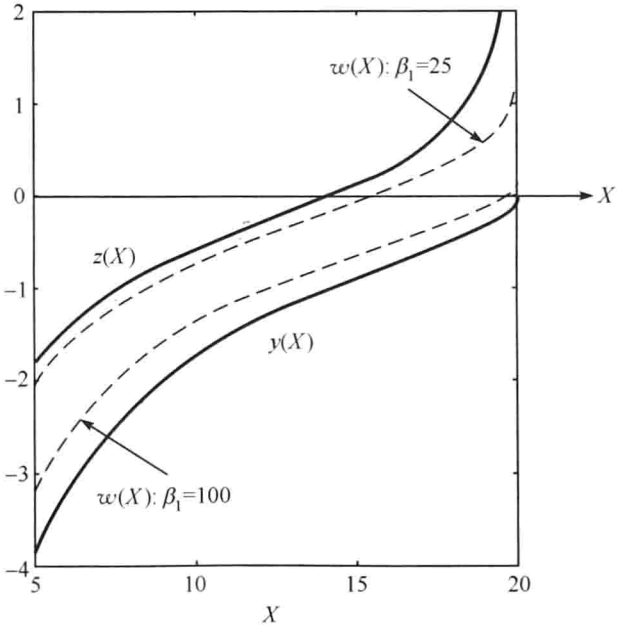


图 3.3.5 $w(X)$与 $y(X)$、$z(X)$的比较

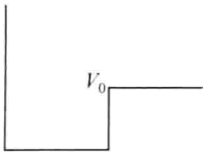
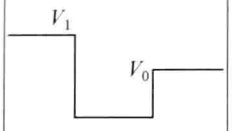
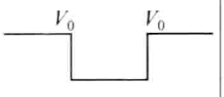
所有曲线均取 $\beta=20$

最后我们将 3.1 节和 3.2 节的主要结果列于表 3.3.1 中。

表 3.3.1 一维势阱模型的主要结果

一维势阱模型	势场示意图	能量满足的超越方程	能级 E_n	最低能级 $E_{\min}$
无限深			$\frac{\hbar^2n^2\pi^2}{2ma^2}$ $n=1,2,3,\cdots$	$E_1=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$

续表

一维势阱模型	势场示意图	能量满足的超越方程	能级 E_n	最低能级 $E_{\min}$
半无限深		$\cot X=y(X)$	$\dfrac{\hbar^2 X_n^2}{2ma^2}$ $n=1,2,\cdots,N$	$0.25E_1$
有限深 （非对称）		$\cot X=w(X)$		$0.16E_1<E_{\min}$ $<0.25E_1$
有限深 （对称）		$\cot X=z(X)$		$0.16E_1$

注：当 $V_0\to\infty$ 时，$y(X),w(X),z(X)\to-\infty$，$X_n\to n\pi$，体系化为无限深势阱模型

3.4　散射态问题

以上所讨论的无限深、半无限深和有限深三类势阱模型都属于束缚态问题，体系在波函数的标准条件之下有一系列分立的本征函数，而能量为分立谱。本节考虑散射态问题，即从无限远处而来的粒子射入一定形式的势场，被散射后又沿入射方向传播到无限远处。在这类问题中，粒子的能量 E 是预先确定的，而粒子的波动性在散射作用过程中扮演核心的角色。散射态问题主要是考查粒子射入势场后的反射和透射情况。本节将讨论不同形式的势场，首先是阶跃势场。

3.4.1　阶跃势场

考虑图 3.4.1 所示的阶跃势场(step potential)，它表示为

$$V(x)=\begin{cases}0 & (x<0)\\ V_0 & (x\geqslant 0)\end{cases} \tag{3.4.1}$$

设能量为 $E(E>V_0)$ 的粒子从无限远处而来，沿 x 轴正向射入阶跃势场。按照经典力学理论，粒子将进入 $x>0$ 区域而不被反弹。而量子理论认为，由于粒子的波动性，对于入射波(incident wave)，既有出射波也有反射波(reflected wave)，即粒子出射和反射的概率均不为零。下面我们定量地讨论这一问题，首先写出粒子在两个区域的薛定谔方程：

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_1}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi_1=0 \quad (x<0) \tag{3.4.2a}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_2}{\mathrm{d}x^2}+\rho^2\psi_2=0 \quad (x\geqslant 0) \tag{3.4.2b}$$

其中

$$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}, \quad \rho^2=\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2} \tag{3.4.3}$$

方程(3.4.2)有行波解(式(2.4.35))

$$\psi_1(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \tag{3.4.4a}$$

$$\psi_2(x)=Ce^{i\rho x}+De^{-i\rho x} \tag{3.4.4b}$$

其中,Ae^{ikx} 是入射波,Be^{-ikx} 是反射波,而 $Ce^{i\rho x}$ 是出射波。在 $x\geqslant 0$ 区域,物理上不存在沿 x 轴反向传播的行波,故 $D=0$。

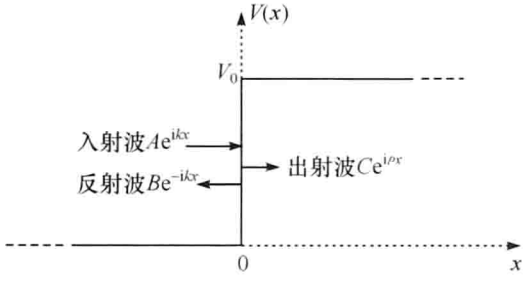


图 3.4.1 阶跃势场

由波函数在 $x=0$ 的连续性条件 $\psi_1(0)=\psi_2(0)$,得到

$$A+B=C \tag{3.4.5a}$$

另一方面,势场在 $x=0$ 是有界的:$V(0)=V_0$,故波函数的一阶导数在该点连续:$\psi_1'(0)=\psi_2'(0)$,由此得到

$$kA-kB=\rho C \tag{3.4.5b}$$

由式(3.4.5a)和式(3.4.5b)解出

$$\frac{B}{A}=\frac{k-\rho}{k+\rho}, \quad \frac{C}{A}=\frac{2k}{k+\rho} \tag{3.4.6}$$

下面求反射系数,为此我们计算 $x<0$ 区域的概率流密度,由式(2.1.18b)得到

$$\begin{aligned}J_1(x)&=-\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi_1^*\frac{\partial\psi_1}{\partial x}-\frac{\partial\psi_1^*}{\partial x}\psi_1\right)\\&=-\frac{i\hbar}{2m}\{[A^*e^{-ikx}(ikAe^{ikx})-(-ikA^*e^{-ikx})Ae^{ikx}]\\&\quad-[B^*e^{ikx}(-ikBe^{-ikx})-(ikB^*e^{ikx})Be^{-ikx}]\}\\&=\frac{\hbar k}{m}(|A|^2-|B|^2)\end{aligned}$$

其中,$\frac{\hbar k}{m}|A|^2$ 和 $\frac{\hbar k}{m}|B|^2$ 分别表示入射波和反射波的概率流密度。由此反射系数为

$$R=\frac{\frac{\hbar k}{m}|B|^2}{\frac{\hbar k}{m}|A|^2}=\frac{|B|^2}{|A|^2}=\frac{(k-\rho)^2}{(k+\rho)^2}=1-\frac{4k\rho}{(k+\rho)^2} \tag{3.4.7}$$

它表示入射粒子被阶跃势场反射回去的概率(如果是一束粒子入射,它表示入射粒子中被反射回去的比例)。

而出射系数并非简单地等于$|C|^2/|A|^2$。为了计算出射系数，我们必须像$x<0$区域那样，计算$x>0$区域的概率流密度：

$$\begin{aligned}J_2(x)&=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left(\psi_2^*\frac{\partial\psi_2}{\partial x}-\frac{\partial\psi_2^*}{\partial x}\psi_2\right)\\&=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left[C^*\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\rho x}(\mathrm{i}\rho C\mathrm{e}^{\mathrm{i}\rho x})-(-\mathrm{i}\rho C^*\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\rho x})C\mathrm{e}^{\mathrm{i}\rho x}\right]\\&=\frac{\hbar\rho}{m}|C|^2\end{aligned}$$

它与入射波的形式$\frac{\hbar k}{m}|A|^2$不同。因此得到出射系数

$$T=\frac{\frac{\hbar\rho}{m}|C|^2}{\frac{\hbar k}{m}|A|^2}=\frac{\rho}{k}\frac{|C|^2}{|A|^2}=\frac{\rho}{k}\frac{(2k)^2}{(k+K)^2}=\frac{4k\rho}{(k+\rho)^2}\tag{3.4.8}$$

显然$R+T=1$，它表示概率流守恒(probability current conservation)。

下面我们对反射系数作进一步讨论，为此利用式(3.4.3)，将式(3.4.7)用最初参数E和V_0表示为

$$R=1-\frac{4\sqrt{1-\frac{V_0}{E}}}{\left(1+\sqrt{1-\frac{V_0}{E}}\right)^2}\tag{3.4.9}$$

利用式(3.4.9)作出反射系数R随比值V_0/E变化的曲线，如图 3.4.2 所示。可以看出，V_0/E越大，粒子被反射的概率越高(这当然是合理的)。考查反射系数R变化的细节是有趣的，当V_0/E从零开始增加时，R的上升极为缓慢，即使当V_0/E增加到 0.8 时，R依然不足 0.2。但之后，R快速增加，特别是当$V_0/E\to1$时，R的上升极快，并在$V_0/E=1$时达到$R=1$，即粒子被完全反射。

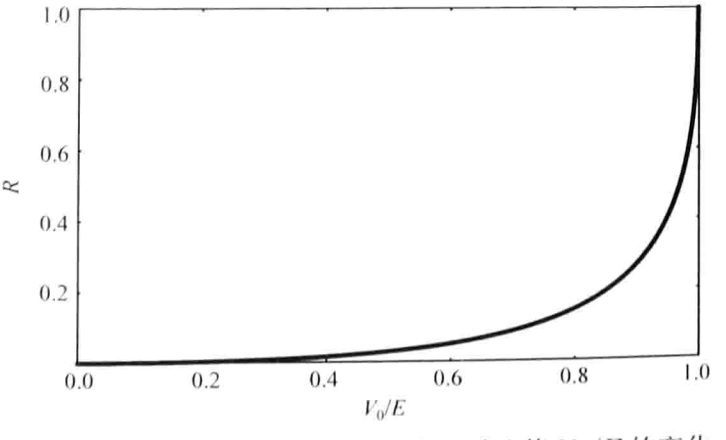


图 3.4.2　阶跃势场散射：反射系数R随比值V_0/E的变化

对于 $E<V_0$ 情况，体系的波函数变为

$$\psi_1(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \tag{3.4.10a}$$

$$\psi_2(x)=De^{-Kx} \tag{3.4.10b}$$

其中

$$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2},\quad K^2=\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2} \tag{3.4.11}$$

式(3.4.10b)表示粒子在 $x>0$ 区域内出现的概率不为零。利用 ψ 和 ψ' 在 $x=0$ 的连续性条件，得到

$$\frac{B}{A}=\frac{k-iK}{k+iK} \text{ 和 } \frac{D}{A}=\frac{2k}{k+iK} \tag{3.4.12}$$

式(3.4.12)与式(3.4.6)相对应。注意

$$\frac{B}{A}=\frac{k^2-K^2}{k^2+K^2}-i\frac{2kK}{k^2+K^2}=e^{i\delta} \tag{3.4.13}$$

可见 $|B/A|=1$，即反射波与入射波振幅相等，仅相差一个位相 δ，这是全反射(complete reflection)情况。由式(3.4.13)得到

$$\tan\delta=-\frac{2kK}{k^2-K^2}=\frac{2\sqrt{\frac{E}{V_0}-\left(\frac{E}{V_0}\right)^2}}{1-2\left(\frac{E}{V_0}\right)} \tag{3.4.14}$$

下面我们讨论 δ 对 E/V_0 的依赖性，首先考查 $E/V_0=1/2$ 的情况，这时 $k=K$，故

$$\frac{B}{A}=-i=\exp\left(-i\frac{\pi}{2}\right)\Rightarrow\delta=-\frac{\pi}{2} \tag{3.4.15}$$

图 3.4.3 显示了 $\tan\delta\sim E/V_0$ 关系曲线。可以看出下面的变化关系：

$$E/V_0:[0,1/2)\to\tan\delta:[0,\infty)\to\delta:[-\pi,-\pi/2) \tag{3.4.15a}$$

$$E/V_0=1/2\to\delta=-\pi/2 \tag{3.4.15b}$$

$$E/V_0:(1/2,1]\to\tan\delta:(-\infty,0]\to\delta:(-\pi/2,0] \tag{3.4.15c}$$

简言之，当比值 E/V_0 在(0,1)范围变化时，位相 δ 在$(-\pi,0)$区间变化。δ 随 E/V_0 变化的细节如图 3.4.4 所示。

需要强调，在 $E<V_0$ 情况下，粒子射入阶跃势场时，出现全反射：$R=1$(无论比值 E/V_0 如何)，而出射系数 $T=0$。事实上，由于 ψ_2 是实函数，式(3.4.10b)给出 $x>0$区域的概率流密度为

$$J_2(x)=-\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi_2^*\frac{\partial\psi_2}{\partial x}-\frac{\partial\psi_2^*}{\partial x}\psi_2\right)=0 \tag{3.4.16}$$

粒子在该区域存在的概率是非零的，但没有形成概率流，这是出射系数为零的原因。

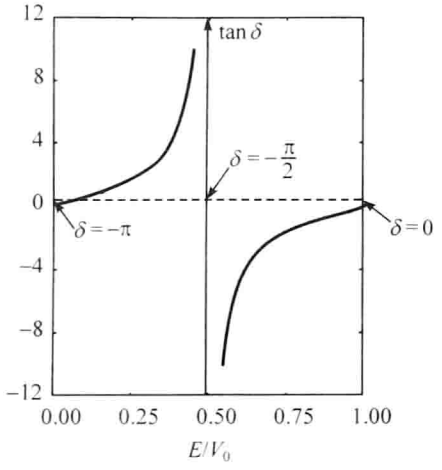


图 3.4.3　$\tan\delta\sim E/V_0$ 曲线

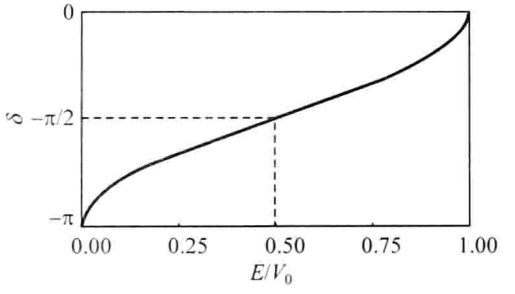


图 3.4.4　$\delta\sim E/V_0$ 曲线

3.4.2　方形势垒

考虑一维方形势垒(square barrier)，如图 3.4.5 所示，势场为

$$V(x)=\begin{cases}0 & (x<0)\\ V_0 & (0\leqslant x\leqslant a)\\ 0 & (x>a)\end{cases} \tag{3.4.17}$$

设能量为 E 的粒子从无限远处而来，沿 x 轴正向入射势垒。按照经典力学理论，一方面，若 $E<V_0$，则粒子不能进入势垒，将被弹回去；另一方面，若 $E>V_0$，则粒子将越过势垒而不被反弹。但是按照粒子的波动性，无论 $E<V_0$ 或是 $E>V_0$，对于入射波都存在反射波和透射波。因此两种情况下，入射粒子都有一定的概率穿透势垒，也都有一定的概率被反弹回去。我们首先讨论 $E<V_0$ 的情况，写出粒子在三个区域的薛定谔方程：

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_1}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi_1=0 \quad (x<0) \tag{3.4.18a}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_2}{\mathrm{d}x^2}-K^2\psi_2=0 \quad (0\leqslant x\leqslant a) \tag{3.4.18b}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_3}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi_3=0 \quad (x>a) \tag{3.4.18c}$$

其中

$$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2},\quad K^2=\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2} \tag{3.4.19}$$

方程(3.4.18a)和方程(3.4.18c)的解写为

$$\psi_1(x)=A\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}+B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx} \tag{3.4.20a}$$

$$\psi_3(x)=D\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \tag{3.4.20b}$$

其中，Ae^{ikx} 是入射波，Be^{-ikx} 是反射波，而 De^{ikx} 是透射波(transmitted wave)，如图 3.4.5所示。在 $0\leqslant x\leqslant a$ 区域，方程(3.4.18b)的通解(式(2.4.40))为

$$\psi_2(x)=C_1\cosh(Kx)+C_2\sinh(Kx) \tag{3.4.20c}$$

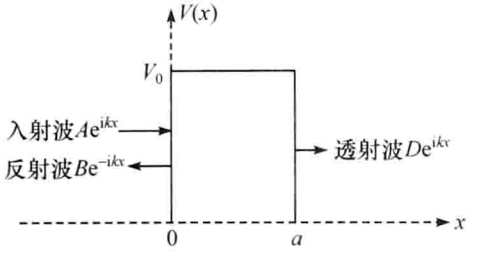


图 3.4.5 方形势垒

式中，C_1 和 C_2 为任意常数。

由 ψ 和 ψ' 在 $x=0$ 处的连续性条件，得到

$$A+B=C_1 \tag{3.4.21a}$$

$$i\eta(A-B)=C_2 \tag{3.4.21b}$$

其中，$\eta=k/K$。进而利用 ψ 和 ψ' 在 $x=a$ 处的连续性条件，得到

$$C_1\cosh(Ka)+C_2\sinh(Ka)=De^{ika} \tag{3.4.22a}$$

$$C_1\sinh(Ka)+C_2\cosh(Ka)=i\eta De^{ika} \tag{3.4.22b}$$

将式(3.4.21)代入式(3.4.22)，得到

$$\left(1+\frac{B}{A}\right)\cosh(Ka)+i\eta\left(1-\frac{B}{A}\right)\sinh(Ka)=\frac{D}{A}e^{ika} \tag{3.4.23a}$$

$$\left(1+\frac{B}{A}\right)\sinh(Ka)+i\eta\left(1-\frac{B}{A}\right)\cosh(Ka)=i\eta\frac{D}{A}e^{ika} \tag{3.4.23b}$$

由式(3.4.23)解出

$$\frac{B}{A}=\frac{-(1+\lambda^2)\sinh(Ka)}{(1-\lambda^2)\sinh(Ka)-2i\eta\cosh(Ka)} \tag{3.4.24a}$$

$$\frac{D}{A}e^{ika}=\frac{-2i\lambda}{(1-\lambda^2)\sinh(Ka)-2i\eta\cosh(Ka)} \tag{3.4.24b}$$

现在，入射波和透射波的概率流密度有相同的形式：$\frac{\hbar k}{m}|A|^2$ 和 $\frac{\hbar k}{m}|D|^2$，因此反射系数(reflection coefficient)和透射系数(transmission coefficient)为

$$R=\frac{|B|^2}{|A|^2}=\frac{(k^2+K^2)^2\sinh^2(Ka)}{(k^2+K^2)^2\sinh^2(Ka)+4k^2K^2} \tag{3.4.25a}$$

$$T=\frac{|D|^2}{|A|^2}=\frac{4k^2K^2}{(k^2+K^2)^2\sinh^2(Ka)+4k^2K^2} \tag{3.4.25b}$$

可以看出 $R+T=1$。

下面我们进一步讨论透射系数，为此利用式(3.4.19)，将式(3.4.25b)用 E 和 V_0 表示为

$$T=\frac{1}{1+\dfrac{1}{4\dfrac{E}{V_0}\left(1-\dfrac{E}{V_0}\right)}\sinh^2\left(\beta\sqrt{1-\dfrac{E}{V_0}}\right)} \tag{3.4.26}$$

其中，β 与式(3.2.20)有相同的表示，即

$$\beta=\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mV_0} \tag{3.4.27}$$

现在 β 仍表示势垒强度。由式(3.4.26)画出 T 随比值 E/V_0 变化的曲线，如图 3.4.6 所示。可以看出，透射系数随比值 E/V_0 的增大而升高，随势垒强度 β 的增大而下降。当 $\beta\to 0$ 时，$T\to 1$，这是完全透射(complete transmission)情况。

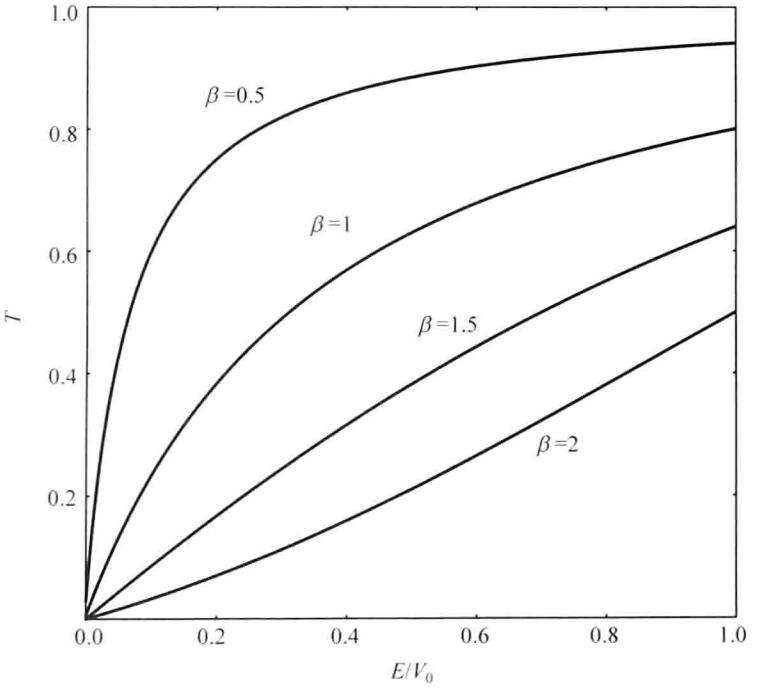


图 3.4.6　方形势垒散射：透射系数随比值 E/V_0 的变化($E/V_0<1$)

下面我们考查概率密度的行为，由式(3.4.20)得到

$$|\psi_1(x)|^2=|A|^2+|B|^2+AB^*\,\mathrm{e}^{2ikx}+A^*B\mathrm{e}^{-2ikx} \tag{3.4.28a}$$

$$|\psi_2(x)|^2=|C_1|^2\cosh^2(Kx)+\frac{1}{2}(C_1C_2^*+C_1^*C_2)\sinh(2Kx)+|C_2|^2\sinh^2(Kx) \tag{3.4.28b}$$

$$|\psi_3(x)|^2=|D|^2 \tag{3.4.28c}$$

按照式(3.4.28)(并利用式(3.4.21)和式(3.4.24))作出概率密度的曲线，如图 3.4.7 所示，图中 $|\psi_1(x)|^2$ 波形来自入射波 $A\mathrm{e}^{ikx}$ 和反射波 $B\mathrm{e}^{-ikx}$ 的叠加，在势垒中 $|\psi_2(x)|^2$ 呈单调下降，并在势垒后侧($x/a=1$)与透射波 $|\psi_3(x)|^2$ 光滑连接。这里的结果还显示，当势垒强度 β 增大时，透射波强度 $|D|^2$ 下降，这与图 3.4.6 的结果相符合。

接下来讨论 $E>V_0$ 情况，这时式(3.4.19)中的 K 为虚数：

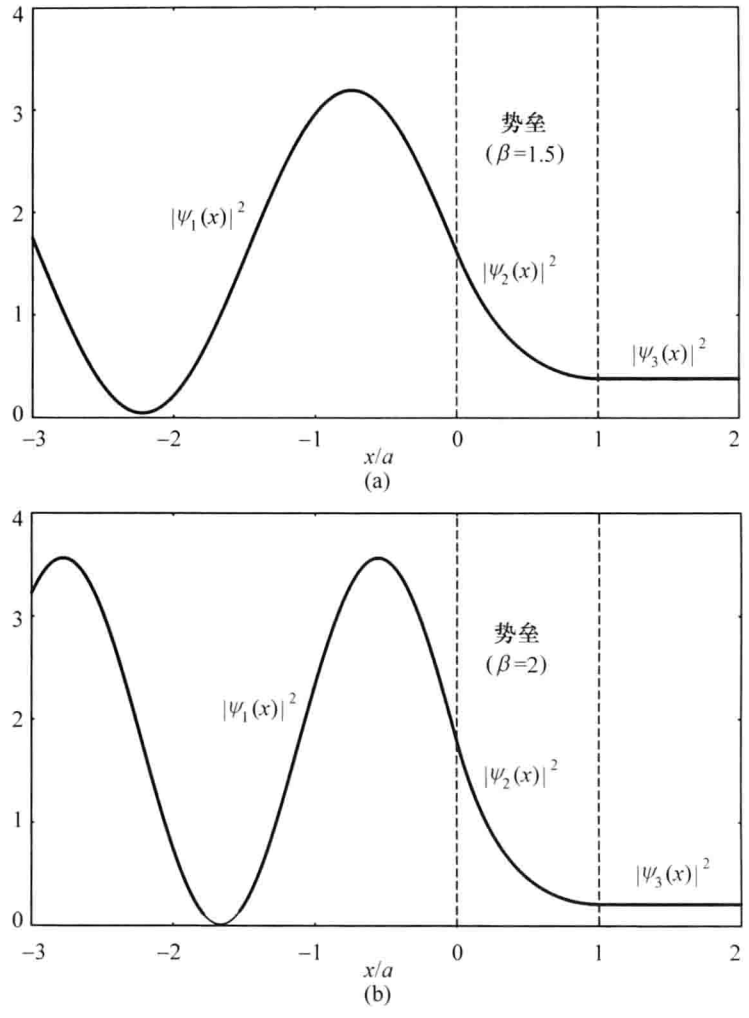


图 3.4.7 概率密度随 x/a 的变化

图中取 $A=1, E/V_0=0.5$

$$K=\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}=\mathrm{i}\sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}\equiv\mathrm{i}\rho \tag{3.4.29}$$

这里，ρ 为实数，且 $K^2=-\rho^2$。利用 $\sinh(\mathrm{i}x)=\mathrm{i}\sin x$，式(3.4.26)变为

$$T=\frac{1}{1+\dfrac{1}{4\dfrac{E}{V_0}\left(\dfrac{E}{V_0}-1\right)}\sin^2\left(\beta\sqrt{\dfrac{E}{V_0}-1}\right)} \tag{3.4.30}$$

由式(3.4.30)作出透射系数 T 随 E/V_0 变化的曲线，如图 3.4.8 所示。可以看出，当势垒强度 β 较低时，T 单调增加；当 β 较高时，T 呈现振荡式增加。在两种情况下都有：$E/V_0\to\infty$ 时，$T\to1$，这是完全透射情况。当式(3.4.30)中的正弦函数为零，即

$$\beta\sqrt{\frac{E}{V_0}-1}=n\pi \quad (n=1,2,3,\cdots) \tag{3.4.31}$$

时，$T=1$（势垒成为“透明”的）。由式(3.4.31)和式(3.4.27)得到完全透射时的能量：

$$E-V_0=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \tag{3.4.32}$$

这正好是一维无限深势阱模型的本征能量。

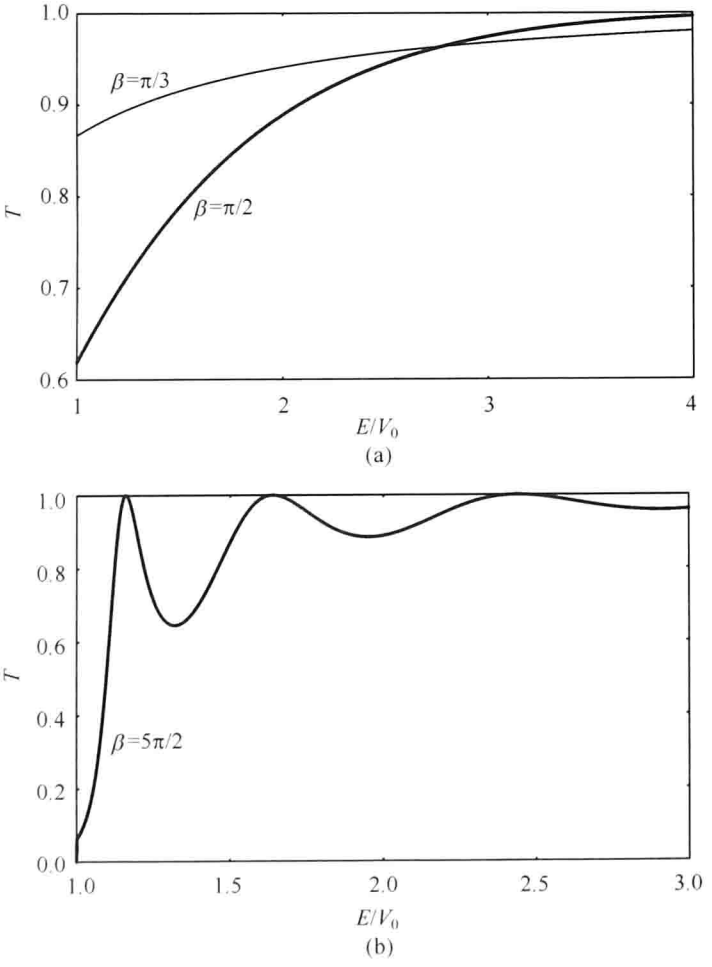


图 3.4.8　方形势垒散射：透射系数随比值 E/V_0 的变化($E/V_0>1$)

3.5　势垒贯穿

3.5.1　势垒贯穿

入射粒子在其能量小于势垒高度情况下穿过势垒的现象称为“势垒贯穿”(barrier penetration)，或“隧道效应”(“隧穿效应”)。下面我们利用透射系数

(3.4.25b)对势垒贯穿进行定量的讨论。当 Ka 足够大时，有 $\sinh^2(Ka)\approx\frac{1}{4}e^{2Ka}\gg4$，而 k 和 K 具有相同的数量级，故式(3.4.25b)可以写为

$$T\approx\frac{16k^2K^2}{(k^2+K^2)^2}e^{-2Ka}=T_0\exp\left[-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}\right] \tag{3.5.1}$$

其中

$$T_0=\frac{16E(V_0-E)}{V_0^2} \tag{3.5.2}$$

很明显，T_0 的变化只能导致 T 的缓慢变化，它与式(3.5.1)中敏感的指数因子相比可以看成一个常数(数量级接近于 1)。由式(3.5.1)可以看出，当粒子质量 m、势垒宽度 a 以及 (V_0-E) 增加时，透射系数 T 迅速下降。

如果势垒不是方形，而是任意形状 $V(x)$，如图 3.5.1 所示，我们可以把它看成由许多方形势垒组成，每个势垒的宽度为 dx、高度为 $V(x)$。能量为 E 的粒子在 $x=a$ 处射入势垒，在 $x=b$ 处射出，即 $V(a)=V(b)=E$。将式(3.5.1)中的势垒宽度 a 换成 dx，即得粒子贯穿这个方形势垒的透射系数

$$T(x)=T_0\exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m[V(x)-E]}dx\right\} \tag{3.5.3}$$

那么粒子贯穿整个势垒的透射系数应等于贯穿所有这些方形势垒透射系数的乘积：

$$T=\prod_{dx}T_0\exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m[V(x)-E]}dx\right\}\quad(T_0\approx1) \tag{3.5.4a}$$

根据同底幂相乘指数相加的规则，式(3.5.4a)写为

$$T=T_0\exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\sum_{dx}\sqrt{2m[V(x)-E]}dx\right\}=T_0\exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_a^b\sqrt{2m[V(x)-E]}dx\right\} \tag{3.5.4b}$$

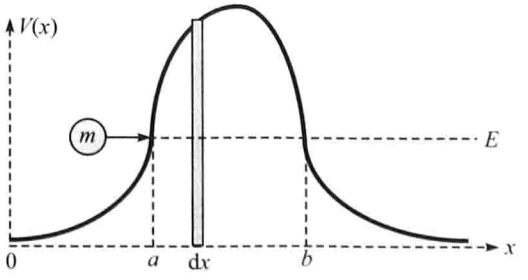


图 3.5.1 任意形状的势垒

a 和 b 为经典拐点

接下来我们估算透射系数的数量级。首先考查电子，其质量为 $m=9.109\times10^{-31}$ kg，设方形势垒的宽度 $a=1$Å，$V_0-E=5$eV，另外我们有 $\hbar=1.055\times10^{-34}$ J·s，1eV=

1.602×10^{-19}J，利用式(3.5.1)，透射系数为

$$\begin{aligned}T&\approx\exp\left[-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}\right]\\&=\exp\left(-\frac{2\times10^{-10}}{1.055\times10^{-34}}\sqrt{2\times9.109\times10^{-31}\times5\times1.602\times10^{-19}}\right)\\&=10^{-0.434\times2.29}\quad(\mathrm{e}^{-1}=10^{-0.434})\\&=0.1\end{aligned}\tag{3.5.5}$$

而不同势垒宽度情况下的透射系数如表 3.5.1 所示。可见透射系数随势垒宽度的增加而锐减。为了显示粒子质量对透射系数的影响，我们估算质子的透射系数，其质量为 $m_p=1.673\times10^{-27}$kg，设势垒宽度 $a=2$Å，$V_0-E=1$eV，我们有

$$T\approx\exp\left(-\frac{2\times2\times10^{-10}}{1.055\times10^{-34}}\sqrt{2\times1.673\times10^{-27}\times1.602\times10^{-19}}\right)=10^{-38}\tag{3.5.6}$$

而相应的电子的透射系数为 0.5。可见透射系数随粒子质量的增加而锐减。

表 3.5.1　电子在不同势垒宽度情况下的透射系数

a/Å	1	2	5	10
T	0.1	10^{-2}	10^{-5}	10^{-10}

很明显，隧穿效应是一个纯粹的量子效应，只存在于微观粒子(m 很小)和微观体系(a 很小)中。宏观物体发生隧穿效应的概率极低，实际上是不可能发生的。

本节最后，我们考查发生隧穿效应的条件。事实上，由式(3.5.1)可以作如下简化：

$$T\sim\exp\left(-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2mE}\right)=\exp\left(-\frac{2ap}{\hbar}\right)\sim\exp\left(-\frac{a}{\lambda}\right)\tag{3.5.7}$$

可见，当粒子以一定动量 p 入射到势垒上，只有粒子的德布罗意波长 λ 与势垒宽度 a 相比拟时，才可以观测到显著的隧穿效应。这类似于单缝、双缝衍射发生的条件是缝宽与入射光波长相比拟；X 射线被晶体衍射的条件是原子的晶格常数与入射 X 射线的波长相比拟；康普顿散射发生的条件是入射 X 射线的波长与散射材料的康普顿波长相比拟 ……

3.5.2　原子核的 α 衰变

早在量子力学建立之初的 1928 年，生于俄罗斯的科学家伽莫夫(Gamow)就按照量子隧穿理论成功解释了 α 粒子从放射性核中逸出的现象。

原子核的 α 衰变(α decay)是一个普通的核物理现象,典型的例子是重核^{238}U的 α 衰变:

$$^{238}\mathrm{U}\longrightarrow{}^{234}\mathrm{Th}+{}^{4}\mathrm{He} \tag{3.5.8}$$

式中,^{4}He(氦原子的核)就是 α 粒子,它由两个中子和两个质子组成(质量为 $m=6.68\times10^{-27}$ kg,带正电 $2e$)。α 粒子具有很强的结合能,在重核内可以形成独立状态的粒子,并以这种结构状态从重核中逸出。从^{238}U 中逸出的 α 粒子处于钍^{234}Th 的势场中(图 3.5.2)。在原子核半径 r_1 以内,α 粒子受到核力的束缚,可以视为处于深度为 $-U_0$ 的方形势阱中(见 3.1.3 节例 4)。在原子核半径 r_1 以外,α 粒子则受到正电荷 $Ze(Z=90)$的库仑排斥力。这一库仑作用引起一个势垒

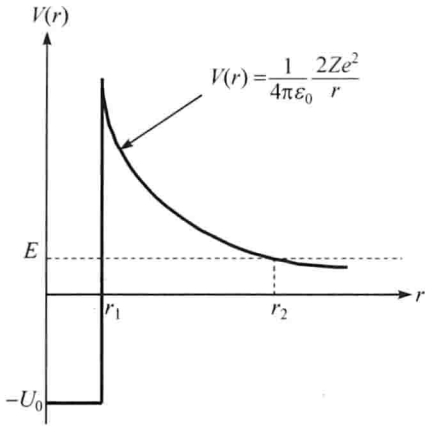


图 3.5.2 重核^{238}U 的 α 衰变的量子隧穿理论 r_1(核的半径)和 r_2 为经典拐点,U_0 为核力势能,核外库仑势高度为 $V(r_1)=30$MeV,α 粒子的能量为 $E=4.27$MeV

$$V(r)=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2Ze^2}{r}\quad(\text{SI 单位制}) \tag{3.5.9}$$

我们首先计算^{238}U 的核半径 r_1。按照球状核的半径 $r_1=r_0A^{1/3}$(现在 $A=238$),取 $r_0=1.4$fm,得到 $r_1=8.7$fm。进而得到势垒的峰值

$$V(r_1)=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2Ze^2}{r_1}=\frac{9\times10^9\times2\times90\times(1.6\times10^{-19})^2}{8.7\times10^{-15}}\mathrm{J}$$

$$=4.8\times10^{-12}\mathrm{J}=30\mathrm{MeV} \tag{3.5.10}$$

它远高于衰变过程中释放的 α 粒子的能量($E=4.27$MeV)。那么 α 粒子是怎么出来的呢?理论研究表明,是通过隧穿效应出来的。下面我们根据 r_1 和 E 的值计算 α 粒子的透射系数并进而估算^{238}U 的半衰期(half-life)。

利用式(3.5.4),我们将透射系数写为

$$T=\exp(-2\gamma) \tag{3.5.11}$$

其中

$$\gamma=\frac{1}{\hbar}\int_{r_1}^{r_2}\sqrt{2m[V(r)-E]}\,\mathrm{d}r \tag{3.5.12}$$

是一个无量纲因子,而 r_1 和 r_2 是经典拐点,较大的 r_2 由

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2Ze^2}{r_2}=E \tag{3.5.13}$$

确定为 $r_2=61.1$fm。这样式(3.5.12)给出

$$\gamma=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\int_{r_1}^{r_2}\sqrt{\frac{V(r)}{E}-1}\mathrm{d}r=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\int_{r_1}^{r_2}\sqrt{\frac{r_2}{r}-1}\mathrm{d}r \tag{3.5.14}$$

将 r_1 和 r_2 的数值代入式(3.5.14)即可计算出 γ 因子。不过，我们还有一个更好的方法。事实上，利用变换 $r=r_2\sin^2 u$，完成式(3.5.14)中的积分，得到

$$\gamma=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\left[r_2\left(\frac{\pi}{2}-\arcsin\sqrt{\frac{r_1}{r_2}}\right)-\sqrt{r_1(r_2-r_1)}\right] \tag{3.5.15}$$

考虑到一般情况下有 $r_1\ll r_2$，我们可以利用小角度近似 $\sin\theta\approx\theta$ 将式(3.5.15)简化为

$$\gamma\approx\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\left(\frac{\pi}{2}r_2-2\sqrt{r_1r_2}\right)=K_1\frac{Z}{\sqrt{E}}-K_2\sqrt{Zr_1} \tag{3.5.16}$$

其中

$$K_1=\left(\frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{\pi\sqrt{2m}}{\hbar}=1.980\ \mathrm{MeV}^{1/2} \tag{3.5.17a}$$

$$K_2=\left(\frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^{1/2}\frac{4\sqrt{m}}{\hbar}=1.485\ \mathrm{fm}^{-1/2} \tag{3.5.17b}$$

由式(3.5.16)和式(3.5.17)得到 $\gamma=44.68$。代入式(3.5.11)得到透射系数为 $T\approx10^{-38}$(注意它与式(3.5.6)所示的质子隧穿结果有相同的数量级)。

现在我们计算^{238}U 的半衰期，它可以表示为

$$\tau=\frac{2r_1}{v}\mathrm{e}^{2\gamma} \tag{3.5.18}$$

其中，v 是 α 粒子的速度。由于它的低能量，由非相对论关系式 $E=\frac{1}{2}mv^2$ 得到

$$v=\sqrt{\frac{2E}{m}}=\sqrt{\frac{2\times4.27\times1.6\times10^{-13}}{6.68\times10^{-27}}}=1.43\times10^7\ \mathrm{m/s} \tag{3.5.19}$$

代入式(3.5.18)得到

$$\tau=\frac{2\times8.7\times10^{-15}}{1.43\times10^7}\times10^{38}\ \mathrm{s}=3.86\times10^9\ \mathrm{y} \tag{3.5.20}$$

这就是按照量子隧穿理论得出的^{238}U 的半衰期，它与相应的实验测量值 4.47×10^9 y 是相当接近的。

3.6　δ 势场中的束缚态与散射态

3.6.1　狄拉克 δ 函数

狄拉克 δ 函数(Dirac δ function)，是一个非常奇妙的函数，它在量子力学、经

典物理学以及许多科学技术领域都有广泛的应用。这个函数记为 $\delta(x-x_0)$，其中，变量 $x\in(-\infty,\infty)$，而 x_0 为常数。δ 函数的定义涉及它的两个特征，第一个特征是

$$\delta(x-x_0)=\begin{cases}0 & (x\neq x_0)\\ \infty & (x=x_0)\end{cases} \tag{3.6.1}$$

这意味着 δ 函数是无限高而无穷窄的。第二个特征是

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x-x_0)\mathrm{d}x=1 \tag{3.6.2}$$

即 δ 函数是一个归一化的分布函数。这两个特征作为 δ 函数的定义是缺一不可的。

如果用一个普通函数 $f(x)$ 去乘 $\delta(x-x_0)$，其结果与乘积 $f(x_0)\delta(x-x_0)$ 是一样的，因为 $\delta(x-x_0)$ 在 x_0 以外的地方均为零，即

$$f(x)\delta(x-x_0)=f(x_0)\delta(x-x_0) \tag{3.6.3}$$

这样一来，对式(3.6.3)积分，并利用式(3.6.2)，立即得到

$$\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\delta(x-x_0)\mathrm{d}x=f(x_0) \tag{3.6.4}$$

这是 δ 函数最重要的性质。可以看出，δ 函数的作用是通过式(3.6.4)左边的积分将 $f(x)$ 在 x_0 的值 $f(x_0)$ 选了出来，所以式(3.6.4)称为 δ 函数的“筛选”性质。需要注意，式(3.6.4)及式(3.6.2)中的积分范围不必从 $-\infty$ 到 ∞，重要的是积分要包含 x_0 点，所以对于任何小量 $\varepsilon>0$，从 $x_0-\varepsilon$ 积分到 $x_0+\varepsilon$ 就可以了。关于 δ 函数的更多知识，可参阅《数学物理方法》(顾樵，科学出版社，2012 年)。

3.6.2 δ 势阱中的束缚态

设质量为 m 的粒子在图 3.6.1 所示的 δ 势阱(δ potential well)

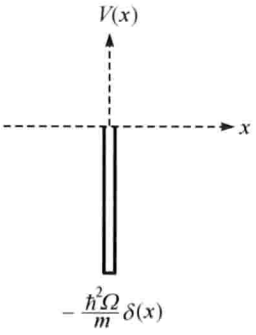


图 3.6.1 δ 势阱

$$V(x)=-\frac{\hbar^2\Omega}{m}\delta(x) \tag{3.6.5}$$

中运动，Ω 是一个正常数(刻画 δ 势阱的强度)。则体系的定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}-\frac{\hbar^2\Omega}{m}\delta(x)\psi=E\psi \tag{3.6.6}$$

现在我们对于束缚态情况($E<0$)求解方程(3.6.6)。首先写出它在 $x<0$ 和 $x>0$ 区域的形式：

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}-k^2\psi=0 \quad (x\neq 0) \tag{3.6.7}$$

其中

$$k=\sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{3.6.8}$$

方程(3.6.7)的通解为 $\psi(x)=Ae^{kx}+Be^{-kx}$，不过波函数在无穷远处必须为零：$\psi(\pm\infty)=0$，因此这两个区域的解为

$$\psi(x)=\begin{cases}Ae^{kx} & (x<0)\\ Be^{-kx} & (x>0)\end{cases} \tag{3.6.9}$$

由 $\psi(x)$在 $x=0$ 的连续性，我们有

$$A=B \tag{3.6.10}$$

现在考查 $\psi'(x)$在 $x=0$ 的行为，为此由式(3.6.9)对 x 求导数，得到

$$\psi'(x)=\begin{cases}kAe^{kx} & (x<0)\\ -kBe^{-kx} & (x>0)\end{cases} \tag{3.6.11}$$

从方程(3.6.6)可以看出，由于势场是 $\delta(x)$函数：$\delta(0)\to\infty$，于是 $\psi''(0)\to\infty$，因此导数 $\psi'(x)$在 $x=0$ 不连续。事实上，由式(3.6.11)得出

$$\psi'(0^+)-\psi'(0^-)=-k(A+B) \tag{3.6.12}$$

很明显，现在 $\psi'(x)$在 $x=0$ 的不连续性是势函数 $\delta(x)$在该点的奇异性引起的，这与一维无限深势阱情况下，$\psi'(x)$在势阱两端的不连续行为类似(见式(3.1.18))。

下面我们从另一个角度考查 $\psi'(x)$在 $x=0$ 的不连续行为。对式(3.6.6)两边积分，积分范围为$[-\varepsilon,\varepsilon]$，其中正数 $\varepsilon\to0$，我们有

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\mathrm{d}[\psi'(x)]-\frac{\hbar^2\Omega}{m}\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\delta(x)\psi(x)\mathrm{d}x=E\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\psi(x)\mathrm{d}x \tag{3.6.13}$$

考查式(3.6.13)右端，由于波函数 $\psi(x)$在$[-\varepsilon,\varepsilon]$内的变化很小，可以用它在中点的值 $\psi(0)$代替，因此

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\psi(x)\mathrm{d}x\approx2\varepsilon\psi(0)\xrightarrow{\varepsilon\to0}0 \tag{3.6.14}$$

这样式(3.6.13)变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}[\psi'(\varepsilon)-\psi'(-\varepsilon)]-\frac{\hbar^2\Omega}{m}\psi(0)=0 \tag{3.6.15}$$

即

$$\psi'(0^+)-\psi'(0^-)=-2\Omega\psi(0) \tag{3.6.16}$$

这样一来，我们得到两个关于 $\psi'(x)$在 $x=0$ 跃变的结果，即式(3.6.16)和式(3.6.12)。二者相比较，得到

$$2\Omega\psi(0)=k(A+B) \tag{3.6.17}$$

再利用式(3.6.10)，得到

$$\psi(0)=\frac{kA}{\Omega} \tag{3.6.18}$$

由式(3.6.9)看出，$\psi(0)=A$，于是由式(3.6.18)得出

$$k=\Omega \tag{3.6.19}$$

从而本征能量为

$$E=-\frac{\hbar^2}{2m}\Omega^2 \tag{3.6.20}$$

式(3.6.20)显示体系只有一个束缚态(无论势阱强度 Ω 如何)。

现在我们进一步确定波函数(3.6.9)，为此对它归一化：

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x)|^2\mathrm{d}x=2|A|^2\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-2kx}\mathrm{d}x=\frac{|A|^2}{k}=1 \tag{3.6.21}$$

得到

$$A=\sqrt{k}=\sqrt{\Omega} \tag{3.6.22}$$

于是归一化的本征函数由式(3.6.9)写为

$$\psi(x)=\sqrt{\Omega}\exp(-\Omega|x|) \tag{3.6.23}$$

它的曲线如图 3.6.2 所示。很明显，$\psi(x)$ 在 $x=0$ 是不光滑的，即 $\psi'(x)$ 在该点是不连续的。需要说明，势函数式(3.6.5)是关于原点对称的：$V(-x)=V(x)$，因此体系的本征态有确定的宇称(即本征函数按偶函数→奇函数→偶函数……交替出现)。而现在体系只有一个本征函数，它一定是偶函数，如式(3.6.23)所示。

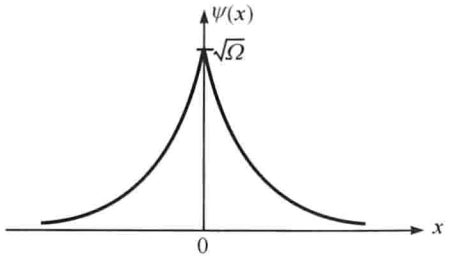


图 3.6.2 δ 势阱模型的独个束缚态波函数

上述解法的基本思想是利用 $\psi'(x)$ 在 $x=0$ 的不连续性来确定束缚态波函数和能量，为此必须首先考查 $x<0$ 和 $x>0$ 两个区域的情况。下面的傅里叶变换法(Fourier transform method)，可以直接在 $-\infty<x<\infty$ 范围内求解方程(3.6.6)，无需分区域讨论，也不必考查 $\psi'(x)$ 在 $x=0$ 的不连续性。我们首先将该方程写为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}-k^2\psi=-2\Omega\delta(x)\psi \tag{3.6.24}$$

其中，k 由式(3.6.8)表示。对式(3.6.24)两边进行傅里叶变换，得到

$$-\omega^2\Psi(\omega)-k^2\Psi(\omega)=-2\Omega\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x)\psi(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega x}\mathrm{d}x=-2\Omega\psi(0) \tag{3.6.25}$$

其中

$$\Psi(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}\psi(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega x}\mathrm{d}x \tag{3.6.26}$$

是 $\psi(x)$ 的傅里叶变换。由式(3.6.25)解出

$$\Psi(\omega)=\frac{2\Omega\psi(0)}{k^2+\omega^2} \tag{3.6.27}$$

对式(3.6.27)进行傅里叶反变换(inverse Fourier transform)，得到

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi(\omega)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega x}\,\mathrm{d}\omega \\ &= \frac{\Omega\psi(0)}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\cos(\omega x)+\mathrm{i}\sin(\omega x)}{k^2+\omega^2}\mathrm{d}\omega \\ &= \frac{2\Omega\psi(0)}{\pi}\int_{0}^{\infty}\frac{\cos(\omega x)}{k^2+\omega^2}\mathrm{d}\omega \\ &= \frac{\Omega\psi(0)}{k}\mathrm{e}^{-k|x|} = \psi(0)\mathrm{e}^{-\Omega|x|} \quad (k=\Omega)\end{aligned} \tag{3.6.28}$$

这就是体系的束缚态波函数(与式(3.6.23)相同)。再利用归一化条件得到 $\psi(0)=\sqrt{\Omega}$。该方法的简便性在于直接对方程(3.6.24)作傅里叶变换。下面我们用这种方法求解更为复杂的 δ 势阱模型。

例 1　设质量为 m 的粒子在双 δ 势阱(图 3.6.3)

$$V(x)=-\frac{\hbar^2\Omega}{m}[\delta(x)+\delta(x-b)] \tag{3.6.29}$$

中运动，其中，b 为正常数。求体系的束缚态能级。

解　具有双 δ 势阱(double δ potential well)体系的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}-\frac{\hbar^2\Omega}{m}[\delta(x)+\delta(x-b)]\psi=E\psi \tag{3.6.30}$$

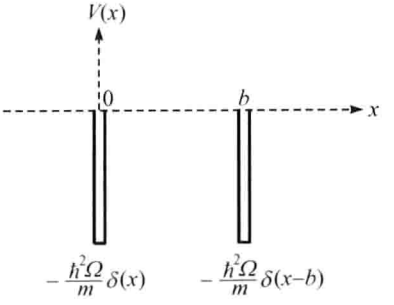


图 3.6.3　双 δ 势阱

它可以写为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}-k^2\psi=-2\Omega[\delta(x)+\delta(x-b)]\psi \tag{3.6.31}$$

其中，k 由式(3.6.8)表示。对式(3.6.31)两边作傅里叶变换，得到

$$\begin{aligned}-\omega^2\Psi(\omega)-k^2\Psi(\omega) &= -2\Omega\int_{-\infty}^{\infty}[\delta(x)+\delta(x-b)]\psi(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega x}\,\mathrm{d}x \\ &= -2\Omega[\psi(0)+\psi(b)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega b}]\end{aligned} \tag{3.6.32}$$

其中，$\Psi(\omega)$ 是 $\psi(x)$ 的傅里叶变换(式(3.6.26))。由式(3.6.32)解出

$$\Psi(\omega)=\frac{2\Omega[\psi(0)+\psi(b)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega b}]}{k^2+\omega^2} \tag{3.6.33}$$

式(3.6.33)的傅里叶反变换为

$$\psi(x)=\frac{\Omega}{k}[\psi(0)\mathrm{e}^{-k|x|}+\psi(b)\mathrm{e}^{-k|x-b|}] \tag{3.6.34}$$

在式(3.6.34)中分别取 $x=0$ 和 $x=b$，得到

$$\psi(0)=\frac{\Omega}{k}[\psi(0)+\psi(b)\mathrm{e}^{-kb}] \tag{3.6.35a}$$

$$\psi(b)=\frac{\Omega}{k}[\psi(0)\mathrm{e}^{-kb}+\psi(b)] \tag{3.6.35b}$$

式(3.6.35)是关于 $\psi(0)$和 $\psi(b)$的线性齐次方程组：

$$(\Omega-k)\psi(0)+\Omega\mathrm{e}^{-kb}\psi(b)=0 \tag{3.6.36a}$$

$$\Omega\mathrm{e}^{-kb}\psi(0)+(\Omega-k)\psi(b)=0 \tag{3.6.36b}$$

它有非零解的必要充分条件是系数行列式为零：

$$\begin{vmatrix}\Omega-k & \Omega\mathrm{e}^{-kb}\\ \Omega\mathrm{e}^{-kb} & \Omega-k\end{vmatrix}=0 \tag{3.6.37}$$

这个久期方程给出

$$\mathrm{e}^{-kb}=\pm\left(1-\frac{k}{\Omega}\right) \tag{3.6.38}$$

这就是束缚态能量所满足的超越方程。为了进一步考查体系的能量特征，我们由式(3.6.38)写出

$$Y(X)=\mathrm{e}^{-X},\quad y^{\pm}(X)=\pm(1-\sigma X) \tag{3.6.39}$$

其中

$$X=kb=\sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}b \tag{3.6.40}$$

是一个无量纲变量，它是能量 E 的函数，而

$$\sigma=\frac{1}{\Omega b} \tag{3.6.41}$$

是一个无量纲的参量。我们在同一坐标系中画出 $Y(X)$和 $y^{\pm}(X)$的曲线，如图 3.6.4所示，进而考查 $Y(X)$和 $y^{\pm}(X)$的非零交点。可以看出，对于任何 σ 值，$Y(X)$与 $y^{-}(X)$总有一个交点。另一方面，当 $\sigma<1$ 时，$Y(X)$与 $y^{+}(X)$有一个交点；当 $\sigma\geqslant 1$ 时没有交点。因此，$\sigma<1$ 时体系有两个束缚态，$\sigma\geqslant 1$ 时有一个束缚态。

例 2 设质量为 m 的粒子在三重 δ 势阱(图 3.6.5)

$$V(x)=-\frac{\hbar^2\Omega}{m}[\delta(x+b)+\delta(x)+\delta(x-b)] \tag{3.6.42}$$

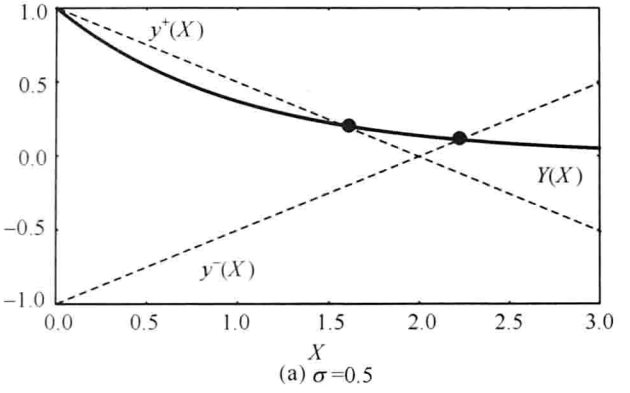
中运动，其中，b 为正常数。求体系的束缚态能量所满足的关系式。

解 具有三重 δ 势阱(triple δ potential well)体系的定态薛定谔方程为

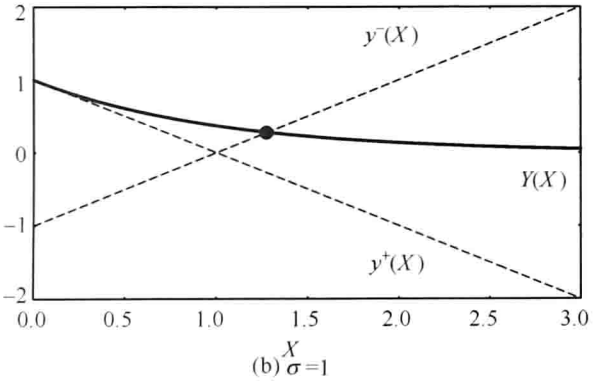
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}-\frac{\hbar^2\Omega}{m}[\delta(x+b)+\delta(x)+\delta(x-b)]\psi=E\psi \tag{3.6.43}$$

按照例 1 的方法，可得体系的波函数为

$$\psi(x)=\frac{\Omega}{k}[\psi(-b)\mathrm{e}^{-k|x+b|}+\psi(0)\mathrm{e}^{-k|x|}+\psi(b)\mathrm{e}^{-k|x-b|}] \tag{3.6.44}$$



(a) $\sigma=0.5$



(b) $\sigma=1$

图 3.6.4　$Y(X)$和 $y^{\pm}(X)$曲线

当 $\sigma<1$ 时，$Y(X)$和 $y^{\pm}(X)$有两个交点；当 $\sigma\geqslant 1$ 时，有一个交点

在式(3.6.44)中分别取 $x=-b$，$x=0$ 和 $x=b$，得到

$$\psi(-b)=\frac{\Omega}{k}\left[\psi(-b)+\psi(0)\mathrm{e}^{-kb}+\psi(b)\mathrm{e}^{-2kb}\right] \tag{3.6.45a}$$

$$\psi(0)=\frac{\Omega}{k}\left[\psi(-b)\mathrm{e}^{-kb}+\psi(0)+\psi(b)\mathrm{e}^{-kb}\right] \tag{3.6.45b}$$

$$\psi(b)=\frac{\Omega}{k}\left[\psi(-b)\mathrm{e}^{-2kb}+\psi(0)\mathrm{e}^{-kb}+\psi(b)\right] \tag{3.6.45c}$$

式(3.6.45)是关于 $\psi(-b)$、$\psi(0)$和 $\psi(b)$的线性齐次方程组，它有非零解的必要充分条件是系数行列式为零：

$$\begin{vmatrix} 1-\dfrac{k}{\Omega} & \mathrm{e}^{-kb} & \mathrm{e}^{-2kb} \\ \mathrm{e}^{-kb} & 1-\dfrac{k}{\Omega} & \mathrm{e}^{-kb} \\ \mathrm{e}^{-2kb} & \mathrm{e}^{-kb} & 1-\dfrac{k}{\Omega} \end{vmatrix}=0 \tag{3.6.46}$$

即

$$\left(1-\frac{k}{\Omega}\right)^3-2\mathrm{e}^{-2kb}\left(1-\frac{k}{\Omega}\right)+\mathrm{e}^{-4kb}\left(1+\frac{k}{\Omega}\right)=0 \tag{3.6.47}$$

这就是体系束缚态能量所满足的关系式(可直接用于数值计算)。

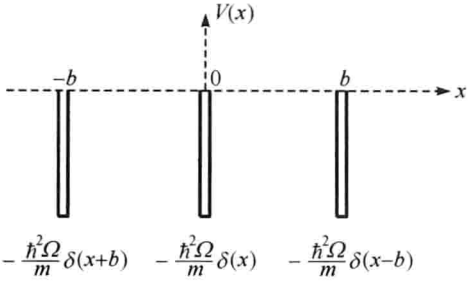


图 3.6.5 三重 δ 势阱

3.6.3 δ 势垒散射

本节讨论粒子被 δ 势垒散射(δ barrier scattering)的问题(图 3.6.6),势函数为

$$V(x)=\frac{\hbar^2\Omega}{m}\delta(x) \tag{3.6.48}$$

其中,Ω 是一个正常数(刻画 δ 势垒的强度)。对于散射态情况,我们有 $E>0$,粒子的定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{\hbar^2\Omega}{m}\delta(x)\psi=E\psi \tag{3.6.49}$$

对式(3.6.49)两边积分,积分范围取为$[-\varepsilon,\varepsilon]$,其中,正数 $\varepsilon\to0$,按照 3.5.2 节得到式(3.6.16)的过程,可得

$$\psi'(0^+)-\psi'(0^-)=2\Omega\psi(0) \tag{3.6.50}$$

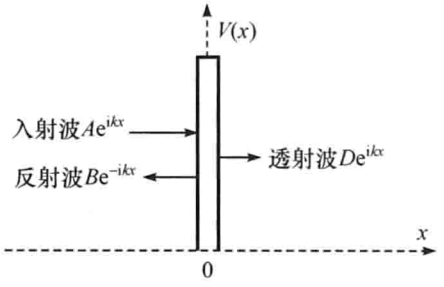


图 3.6.6 δ 势垒散射

与束缚态的情况一样,现在 $\psi'(x)$ 在 $x=0$ 的不连续性也是势函数 $\delta(x)$ 的奇异性引起的。

现在我们写出 $x<0$ 和 $x>0$ 区域的定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=E\psi \quad (x\neq0) \tag{3.6.51}$$

方程(3.6.51)的解具有图 3.6.3 所示的散射图像,即

$$\psi(x)=\begin{cases}A\mathrm{e}^{ikx}+B\mathrm{e}^{-ikx} & (x<0)\\ D\mathrm{e}^{ikx} & (x>0)\end{cases} \tag{3.6.52}$$

其中

$$k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{3.6.53}$$

由 $\psi(x)$在 $x=0$ 的连续性，我们有

$$A+B=D \tag{3.6.54}$$

对式(3.6.52)求导数，得到

$$\psi'(x)=\begin{cases}\mathrm{i}kA\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}-\mathrm{i}kB\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx} & (x<0)\\ \mathrm{i}kD\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} & (x>0)\end{cases} \tag{3.6.55}$$

式(3.6.55)直接给出

$$\psi'(0^+)-\psi'(0^-)=\mathrm{i}k(D-A+B) \tag{3.6.56}$$

式(3.6.56)与式(3.6.50)相比较，得到

$$\mathrm{i}k(D-A+B)=2\Omega D \tag{3.6.57}$$

由式(3.6.54)和式(3.6.57)解出 B/A 和 D/A，进而得到反射系数和透射系数

$$R=\left|\frac{B}{A}\right|^2=\frac{\Omega^2}{k^2+\Omega^2}=\frac{\Gamma}{E+\Gamma} \tag{3.6.58a}$$

$$T=\left|\frac{D}{A}\right|^2=\frac{k^2}{k^2+\Omega}=\frac{E}{E+\Gamma} \tag{3.6.58b}$$

其中

$$\Gamma=\frac{\hbar^2}{2m}\Omega^2 \tag{3.6.58c}$$

是一个具有能量量纲的“势垒强度”，式(3.6.58)显示 $R+T=1$。利用式(3.6.58b)画出透射系数 T 随粒子能量 E 变化的曲线，如图 3.6.7 所示。可以看出，透射系数随 E 的增大而升高，随 Γ 的增大而下降。如果势垒强度 Γ 很大($\Omega\to\infty$)，则$R\to1$，入射粒子被完全反射，透射系数 $T\to0$。

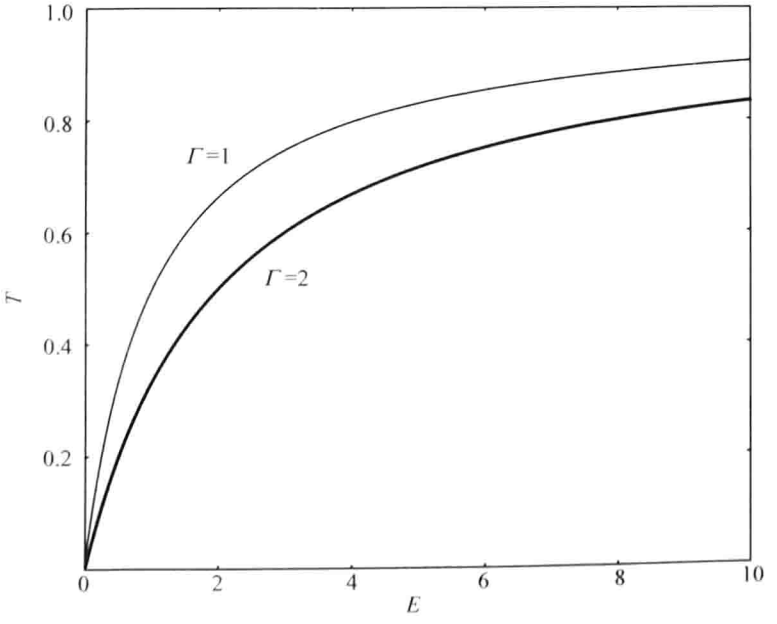


图 3.6.7　δ 势垒散射：透射系数 T 随粒子能量 E 的变化

3.6.4 无限深势阱中的 δ 势垒

设质量为 m 的粒子在如图 3.6.8 所示的势场(无限深势阱中央有一个 δ 势垒)

$$V(x)=\begin{cases}\dfrac{\hbar^2\Omega}{m}\delta(x) & (|x|<L)\\ \infty & (|x|\geqslant L)\end{cases} \tag{3.6.59}$$

中运动,其中,Ω 为正常数(刻画 δ 势垒的强度)。现在我们求解粒子的本征函数和本征能量。首先注意到势函数(3.6.59)是关于原点对称的:$V(-x)=V(x)$,故体系的本征函数具有确定的宇称(本征函数是 x 的偶函数或奇函数)。另外注意到,在 $|x|\geqslant L$ 区域,$V(x)\to\infty$,故该区域的波函数为零:

$$\psi(x)=0 \quad (|x|\geqslant L) \tag{3.6.60}$$

这样波函数是可归一化的:

$$\int_{-L}^{L}|\psi(x)|^2\mathrm{d}x=1,\text{或}\int_{0}^{L}|\psi(x)|^2\mathrm{d}x=\frac{1}{2} \tag{3.6.61}$$

设粒子的能量为 $E(E>0)$,体系的薛定谔方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi=2\Omega\delta(x)\psi \tag{3.6.62}$$

其中

$$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{3.6.63}$$

在 $0<x<L$ 区域,势能为零,体系的薛定谔方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi=0 \tag{3.6.64}$$

方程(3.6.64)的通解可以写成

$$\psi(x)=B\sin[k(b-x)] \tag{3.6.65}$$

其中,B 和 b 为任意常数。而满足边界条件 $\psi(L)=0$ 的解是

$$\text{偶宇称:}\psi_+(x)=B_+\sin[k(L-x)] \tag{3.6.66a}$$

$$\text{奇宇称:}\psi_-(x)=B_-\sin[k(L-x)] \tag{3.6.66b}$$

在 $-L<x<0$ 区域,按照偶(奇)函数条件,满足边界条件 $\psi(-L)=0$ 的解是

$$\text{偶宇称:}\psi_+(x)=B_+\sin[k(L+x)] \tag{3.6.67a}$$

$$\text{奇宇称:}\psi_-(x)=-B_-\sin[k(L+x)] \tag{3.6.67b}$$

下面我们首先讨论奇宇称态。在 $x=0$ 处,波函数 ψ_- 保持连续,有

$$\psi_-(0)=B_-\sin(kL)=-B_-\sin(kL) \tag{3.6.68a}$$

而一阶导数 ψ'_- 的跃变条件与式(3.6.16)类似,即

$$\psi'_-(0^+)-\psi'_-(0^-)=2\Omega\psi_-(0) \tag{3.6.68b}$$

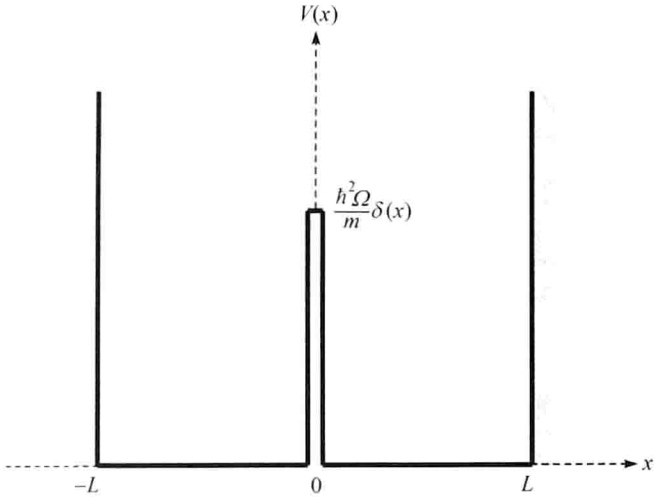


图 3.6.8　式(3.6.59)所示的势场：无限深势阱中央有一个 δ 势垒

由式(3.6.68a)得到

$$\sin(kL)=0\Rightarrow k_n=\frac{n\pi}{L}\quad(n=1,2,3,\cdots)\tag{3.6.69}$$

这样式(3.6.68b)变为

$$\psi'_-(0^+)-\psi'_-(0^-)=2\Omega B_-\sin(kL)=0\tag{3.6.70}$$

由此可见，对于奇宇称态，δ 势垒的存在仍然维持 $\psi'_-(0)$ 的连续性。这样在 $0<x<L$ 区域的本征函数(3.6.66b)变为

$$\begin{aligned}\psi_-(x)&=B_-\sin(kL-kx)\\&=B_-[\sin(kL)\cos(kx)-\cos(kL)\sin(kx)]=-B_-\sin(kx)\\&=-B_-\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\end{aligned}$$

利用归一化条件(3.6.61)可得 $B_-=-1/\sqrt{L}$，故奇宇称态的归一化本征函数为

$$\psi_{-n}(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\quad(0<x<L)\tag{3.6.71a}$$

$$\psi_{-n}(x)=-\frac{1}{\sqrt{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\quad(-L<x<0)\tag{3.6.71b}$$

由式(3.6.71)作出前两个奇宇称态 $\psi_{-1}(x)$ 和 $\psi_{-2}(x)$ 的曲线，如图 3.6.9 所示。它与 $[-L,L]$ 范围内的一维无限深势阱的本征函数 $\psi_2(x)$ 和 $\psi_1(x)$(见式(3.1.16b))具有相同的形式。

关于奇宇称态的本征能量，式(3.6.69)给出分立谱能量

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}\quad(n=1,2,3,\cdots)\tag{3.6.72}$$

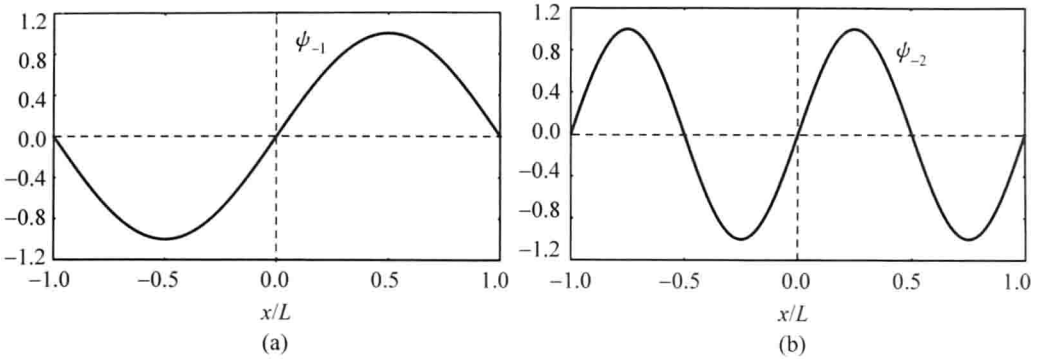


图 3.6.9 前两个奇宇称态 $\psi_{-1}(x)$(a)和 $\psi_{-2}(x)$(b)的曲线

式(3.6.72)可以写为

$$E_n=\frac{(2n)^2\pi^2\hbar^2}{2m\,(2L)^2}\quad(n=1,2,3,\cdots)\tag{3.6.73}$$

这正是宽度为 $2L$ 的一维无限深势阱模型的奇宇称态的本征能量(见式(3.1.12))。我们的结论是,对于图 3.6.7 所示的势场,体系奇宇称态的本征函数和本征能量呈现一维无限深势阱的结果,不受其中 δ 势垒的影响。

我们接下来讨论偶宇称态。这时波函数(3.6.66a)和波函数(3.6.66b)在 $x=0$ 已满足连续性条件,而一阶导数 ψ'_+ 在 $x=0$ 的跃变条件(与式(3.6.68b)类似)给出

$$-B_+k\cos(kL)-B_+k\cos(kL)=2\Omega B_+\sin(kL)\tag{3.6.74a}$$

即

$$\tan X=-\alpha X\tag{3.6.74b}$$

其中,$X=kL$;$\alpha=1/(\Omega L)$。式(3.6.74b)是关于 X 的超越方程(X 包含体系的能量 E),它的图像解如图 3.6.10 中的

$$X_{+1},X_{+2},\cdots\tag{3.6.75a}$$

所示。在该图中,我们还标出了奇宇称态的相应值:

$$X_{-1}=\pi,\quad X_{-2}=2\pi,\quad\cdots\tag{3.6.75b}$$

于是体系的本征能量(包括偶宇称态和奇宇称态)为

$$\frac{\hbar^2X_{+1}^2}{2mL^2},\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2},\frac{\hbar^2X_{+2}^2}{2mL^2},\frac{\hbar^2\,(2\pi)^2}{2mL^2},\cdots\tag{3.6.76}$$

为了考查偶宇称态的本征函数的特性,需要知道系数 B_+,为此将式(3.6.66a)代入归一化条件(3.6.61),得到

$$B_+^2=\frac{k}{kL-\cos(kL)\sin(kL)},\text{即 }B_{+n}^2=\frac{X_{+n}/L}{X_{+n}-\cos X_{+n}\sin X_{+n}}\tag{3.6.77}$$

进而将本征函数(3.6.66a)和(3.6.67a)写为

$$\psi_{+n}(x)=B_{+n}\sin\left[X_{+n}\left(1-\frac{x}{L}\right)\right]\quad(0<x<L)\tag{3.6.78a}$$

$$\psi_{+n}(x)=B_{+n}\sin\left[X_{+n}\left(1+\frac{x}{L}\right)\right]\quad(-L<x<0)\tag{3.6.78b}$$

这就是偶宇称态的本征函数。利用式(3.6.78)作出前两个偶宇称态 $\psi_{+1}(x)$ 和 $\psi_{+2}(x)$ 的曲线，如图 3.6.11 所示。它们与相应的无限深势阱模型的 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_3(x)$ 曲线(图 3.3.5)是接近的，但 $\psi_{+1}(x)$ 和 $\psi_{+2}(x)$ 在 $x=0$ 点是不光滑的，这是 δ 势垒在 $x=0$ 的奇异性导致的结果。

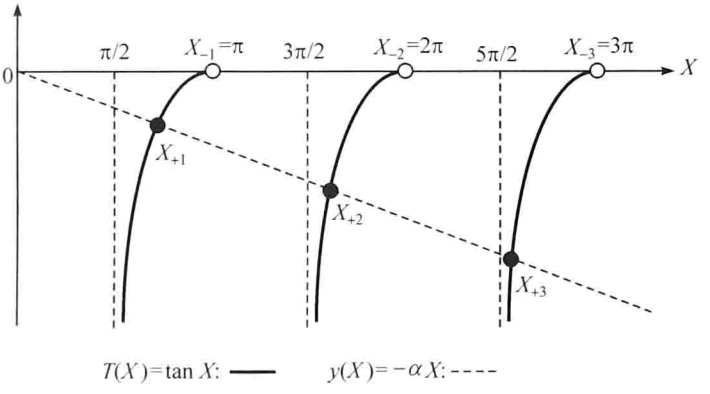


图 3.6.10　偶宇称态的超越方程(3.6.74b)的图像解(包含奇宇称态的相应值)

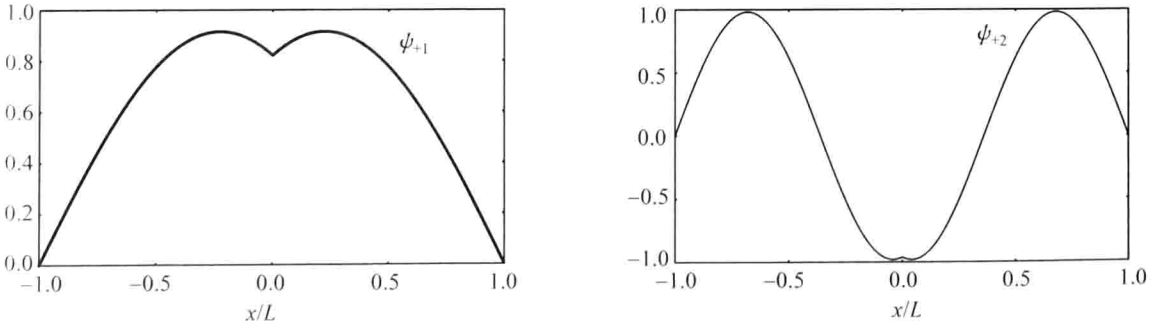


图 3.6.11　前两个偶宇称态 $\psi_{+1}(x)$ 和 $\psi_{+2}(x)$ 的曲线

图中取 $\alpha=1$，$\tan X=-\alpha X$ 给出 $X_{+1}=2.0288$，$X_{+2}=4.9132$

下面讨论 $\alpha\gg1(\Omega\ll1/L)$ 的极限情况(δ 势垒很弱)。这时图 3.6.10 中的直线 $y(X)=-\alpha X$ 远离 X 轴，式(3.6.75a)变为

$$X_{+1}\to\frac{\pi}{2},X_{+2}\to\frac{3}{2}\pi,\cdots\tag{3.6.79}$$

于是式(3.6.76)变为

$$\frac{\hbar^2\pi^2}{2m(2L)^2},\frac{2^2\hbar^2\pi^2}{2m(2L)^2},\frac{3^2\hbar^2\pi^2}{2m(2L)^2},\frac{4^2\hbar^2\pi^2}{2m(2L)^2},\cdots\tag{3.6.80}$$

这正是宽度为 $2L$ 的一维无限深势阱模型的本征能量。这意味着，在 δ 势垒很弱的情况下，中央 δ 势垒是基本透明的，整个体系趋于一个宽度为 $2L$ 的一维无限深势阱。

另一个极限情况是 $\alpha\to 0(\Omega\to\infty)$（$\delta$ 势垒很强）。这时图 3.6.10 中的直线 $y(X)=-\alpha X$ 非常靠近 X 轴，则偶宇称态的能级与相应的奇宇称态能级基本重合：

$$X_{+1}\to X_{-1}=\pi, X_{+2}\to X_{-2}=2\pi,\cdots \tag{3.6.81}$$

即体系的能级由式(3.6.72)，即

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}\quad (n=1,2,3,\cdots) \tag{3.6.82}$$

表示。这是宽度为 L 的一维无限深势阱模型的本征能量。这时中央 δ 势垒是完全不透明的，整个体系变成两个彼此独立的宽度为 L 的一维无限深势阱，粒子无论处于哪个势阱，都具有式(3.6.82)所示的一维无限深势阱的本征能量。

第 4 章　一维势场模型的应用

一维势场模型是量子力学的基本模型，有非常广泛的应用。本章讨论有关一维势场模型应用的若干典型问题，包括量子共振腔、电子流的加速、粒子在双势阱中的束缚态（分立谱）和极限情况下的连续谱以及量子振荡现象、粒子在普薛耳-特勒势场的全透射、粒子被双曲正切势场的反射等。另外，作为一维无限深势阱模型的一个有趣的应用，我们将讨论有机物的着色机制。最后我们介绍隧穿效应在不同领域的应用，涉及冷电子发射、热核聚变、隧道二极管、扫描隧道显微镜、原子钟以及在化学和生物学方面的应用。本章所述的问题在理论物理学、量子力学、微电子学、量子生物学的前沿研究中仍有重要的意义。

4.1　量子共振腔

4.1.1　腔模与激发模

设质量为 m 的粒子在图 4.1.1 所示的一维“势腔”（$0<x<a$）中运动。在 $x\leqslant 0$ 区域势能为无穷大，在 $x=a$ 处有一个 δ 势垒，体系的势函数为

$$V(x)=\begin{cases}\infty & (x\leqslant 0)\\ \dfrac{h^2\Omega}{m}\delta(x-a) & (x>0)\end{cases} \tag{4.1.1}$$

其中，Ω 刻画 δ 势垒强度。显然波函数在 $x\leqslant 0$ 区域为零，体系在 $x>0$ 区域的薛定谔方程为

$$-\frac{h^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{h^2\Omega}{m}\delta(x-a)\psi=E\psi \tag{4.1.2}$$

式中，E 是粒子的能量（$E>0$）。方程（4.1.2）的解可写为

$$\psi(x)=\begin{cases}A\sin(kx) & (0<x<a)\\ \sin(kx+\delta) & (a<x<\infty)\end{cases} \tag{4.1.3}$$

这里，$A\sin(kx)$ 是腔内波函数，可以称为“腔模”（cavity mode）；而腔外波函数 $\sin(kx+\delta)$ 描述外界对腔模的激发作用，称之为“激发模”（excitation mode）。这里不失一般性地设激发模具有单位振幅（δ 是它的位相），这样一来，A 表示腔模（相对于激发模）的振幅，而

$$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{4.1.4}$$

式(4.1.3)中有三个未知量:A、δ 和 k。注意到,在 $x=a$ 处,波函数 ψ 保持连续,而 ψ' 的跃变条件由得到式(3.6.16)的方法给出,结果为

$$A\sin(ka)=\sin(ka+\delta) \tag{4.1.5a}$$

$$k\cos(ka+\delta)-kA\cos(ka)=2\Omega A\sin(ka) \tag{4.1.5b}$$

显然体系的波函数在 x 变化的范围内($0<x<\infty$)不是平方可积的,因此波函数在该范围不能归一化(体系能量 E 的变化将构成连续谱)。这样在确定未知量 A、δ 和 k 时,我们只有式(4.1.5)所示的两个关系式。不过,我们的兴趣在于寻找放大腔模振幅 A 的方法,而不是确定所有的未知量,为此利用式(4.1.5),写出腔模振幅 A 与能量参数 ka 的关系式

$$A^{-2}=1+2\frac{\Omega}{k}\sin(2ka)+2\frac{\Omega^2}{k^2}[1-\cos(2ka)] \tag{4.1.6}$$

而激发模位相 δ 与 ka 的关系式为

$$\cot(ka+\delta)-\cot(ka)=2\frac{\Omega}{k} \tag{4.1.7}$$

下一步我们求腔模振幅 A 取极值时的能量值,为此利用式(4.1.6)对 $2ka$ 求导数(保持 Ω/k 为常数),由

$$\left[\frac{\partial(A^{-2})}{\partial(2ka)}\right]_{\Omega/k}=2\frac{\Omega}{k}\cos(2ka)+2\frac{\Omega^2}{k^2}\sin(2ka)=0 \tag{4.1.8}$$

得到

$$\tan(2ka)=-\frac{k}{\Omega} \tag{4.1.9}$$

这是振幅 A 取极值时体系能量所满足的超越方程。显然,利用式(4.1.8)求 A 的极值得到结果(4.1.9)的过程是非常简单的,而该结果对于下面的讨论是至关重要的。但是必须指出,这是一个近似处理,因为利用式(4.1.6)计算 A^{-2} 对 $2ka$ 的导数时,k 是变化的,Ω/k 不能保持为常数。不过式(4.1.6)显示,其中的 $2ka$ 是一个能导致 A^{-2} 快速变化的位相因子,而振幅因子 Ω/k 只引起 A^{-2} 的缓慢变化,因此这样处理是合理的。随后我们将会说明这一处理的精确性。

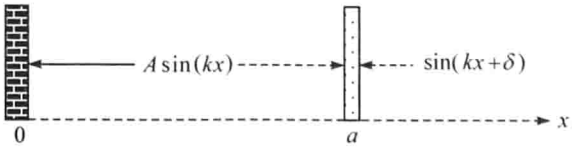


图 4.1.1 一维"势腔"

下面我们求解超越方程(4.1.9),为此引入无量纲能量参数 $\mu=2ka$ 和无量纲参数 $\alpha=2a\Omega$,得到

$$\tan\mu=-\frac{\mu}{\alpha} \tag{4.1.10}$$

我们在同一坐标系中作出曲线族 $y=\tan\mu$ 和直线 $y=-\mu/\alpha$，如图 4.1.2 所示。二者交点的横坐标就是方程(4.1.10)的解，其中，交点 $\mu_0=0$ 对应零能量，不符合量子体系的要求，而具有物理意义的解为

$$\mu_1,\mu_2,\mu_3,\cdots,\mu_n,\cdots \tag{4.1.11}$$

它们对应振幅 A 取极值时的体系能量：

$$E_n=\left(\frac{\mu_n}{2}\right)^2\frac{\hbar^2}{ma^2} \tag{4.1.12}$$

当 $\alpha=1$ 时，对超越方程(4.1.10)进行数值计算可得 $\mu_1=2.0288$，以及

$$\mu_2=4.9132,\quad \mu_4=11.0855,\quad \mu_6=17.3364 \tag{4.1.13a}$$

$$\mu_3=7.9787,\quad \mu_5=14.2074,\quad \mu_7=20.3713 \tag{4.1.13b}$$

这些值随后将用于数值计算。

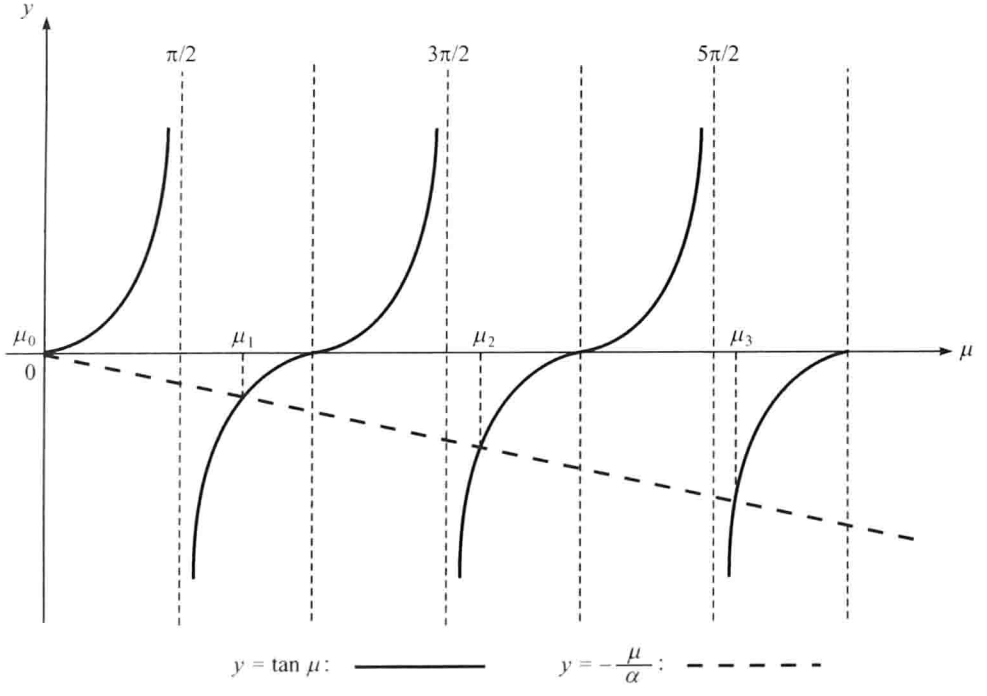


图 4.1.2　超越方程(4.1.10)的图像解

为了进一步探讨腔模振幅对于体系能量的依赖关系，我们由精确解(4.1.6)写出

$$A=\frac{1}{\sqrt{1+\dfrac{2\alpha}{\mu}\sin\mu+\dfrac{2\alpha^2}{\mu^2}(1-\cos\mu)}} \tag{4.1.14}$$

并作出振幅 A 随能量参数 μ 变化的曲线，如图 4.1.3 所示。我们知道，按照 A 取极值的近似结果(4.1.10)，μ_n 对应振幅 A 的极值。现在由图 4.1.3 所示的精确曲线可以看出，当 $n=1$ 时，$A(\mu_1)=0.62$ 不是该曲线的极值。不过，当 $n=2,4,6,\cdots$

时，μ 的取值 $\mu_2,\mu_4,\mu_6,\cdots\approx\frac{3\pi}{2},\frac{7\pi}{2},\frac{11\pi}{2},\cdots$ 对应振幅 A 的极大值，此时 $\sin\mu=-1$，$\cos\mu=0$；另一方面，当 $n=3,5,7,\cdots$ 时，μ 的取值 $\mu_3,\mu_5,\mu_7,\cdots\approx\frac{5\pi}{2},\frac{9\pi}{2},\frac{13\pi}{2},\cdots$ 对应振幅 A 的极小值，此时 $\sin\mu=1,\cos\mu=0$。这样振幅 A 的极大值和极小值由式(4.1.14)给出为

$$\begin{bmatrix}A(\mu_2,\mu_4,\mu_6,\cdots)\\A(\mu_3,\mu_5,\mu_7,\cdots)\end{bmatrix}\approx\frac{1}{\sqrt{1\mp\frac{2\alpha}{\mu}+\frac{2\alpha^2}{\mu^2}}}\tag{4.1.15}$$

上述结果显示，振幅 A 随着 μ 的增大在 1 的上下振荡，而振荡的幅度越来越小。事实上，由式(4.1.14)或式(4.1.15)可以看出，当 $\mu\to\infty$ 时，$A=1$。这表明，通过提高体系的能量并不能放大腔模的振幅。换言之，对腔模振幅的放大必须取能量参数为 $\mu_n(n=2,4,6,\cdots)$ 值。

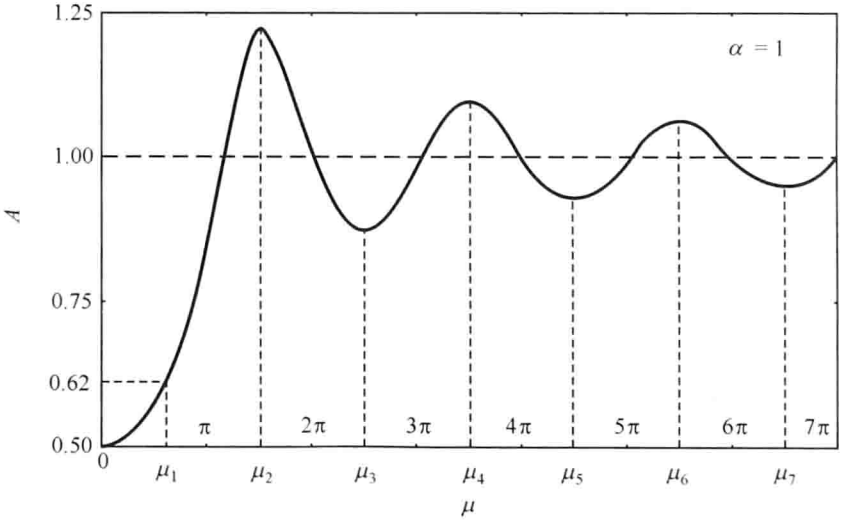


图 4.1.3 腔内模振幅 A 随能量参数 μ 的变化(来自式(4.1.14))
A 在 $\mu_2,\mu_4,\mu_6,\cdots$ 取极大值，在 $\mu_3,\mu_5,\mu_7,\cdots$ 取极小值

4.1.2 腔模的放大与抑制

下面利用近似式(4.1.10)计算腔模振幅在 $\mu_n(n=2,4,6,\cdots)$ 的极大值和在 μ_n $(n=3,5,7,\cdots)$ 的极小值，我们有

$$\mu_n=n\pi-\tan^{-1}\left(\frac{\mu_n}{a}\right)\quad(n=2,3,4,5,\cdots)\tag{4.1.16a}$$

式(4.1.16a)进一步给出

$$\sin\mu_n=(-1)^{n+1}\frac{\mu_n/\alpha}{\sqrt{1+(\mu_n/\alpha)^2}},\quad \cos\mu_n=(-1)^n\frac{1}{\sqrt{1+(\mu_n/\alpha)^2}} \tag{4.1.16b}$$

将式(4.1.16b)代入式(4.1.6)得到振幅的极大值

$$A_n^{-2}=1-\frac{2}{\sqrt{1+(\mu_n/\alpha)^2}}+\frac{2}{(\mu_n/\alpha)^2}\left[1-\frac{1}{\sqrt{1+(\mu_n/\alpha)^2}}\right]\quad (n=2,4,6,\cdots) \tag{4.1.17a}$$

和极小值

$$A_n^{-2}=1+\frac{2}{\sqrt{1+(\mu_n/\alpha)^2}}+\frac{2}{(\mu_n/\alpha)^2}\left[1+\frac{1}{\sqrt{1+(\mu_n/\alpha)^2}}\right]\quad (n=3,5,7,\cdots) \tag{4.1.17b}$$

现在我们可以看出，当体系的能量满足关系

$$\mu_{2n}=2n\pi-\tan^{-1}\left(\frac{\mu_{2n}}{a}\right)\quad (n=1,2,3,\cdots) \tag{4.1.18a}$$

时腔模被放大，而满足

$$\mu_{2n+1}=(2n+1)\pi-\tan^{-1}\left(\frac{\mu_{2n+1}}{a}\right)\quad (n=1,2,3,\cdots) \tag{4.1.18b}$$

时腔模被抑制，相应的振幅极大值和极小值分别由式(4.1.17a)和式(4.1.17b)给出。如果取 $\alpha=1$，将式(4.1.13a)和式(4.1.13b)的值分别代入式(4.1.17a)和式(4.1.17b)，得到

$$A_2=1.22,\quad A_4=1.09,\quad A_6=1.06 \tag{4.1.19a}$$

$$A_3=0.88,\quad A_5=0.93,\quad A_7=0.95 \tag{4.1.19b}$$

可以看出，式(4.1.19a)与图 4.1.3 中的精确极大值相吻合，而式(4.1.19b)与图中的精确极小值相吻合。现在我们以第一极大值为例，计算上述近似处理的精确度。事实上，当 $\alpha=1$ 时，数值计算表明，振幅近似值为 $A_2(\mu_2=4.9132)=1.224$，而精确值为 $A(\mu=4.7926)=1.227$，二者的相对偏差只有 0.2%。我们将会看到，对于较大的 α，该偏差变得更小，甚至在 α 足够大时，偏差可以降低到零。

从物理机制而言，腔模在一定的能量值被调制(放大或抑制)的现象来自与外界激发模的耦合。就像经典情况中，当一个腔体与外界激发在一定频率之下发生共振作用时，能被激发到相长或相消的状态。

4.1.3　量子共振腔

下面特别考查腔模振幅被放大的情况，简明起见，我们通过数值计算进行讨论。取 $\alpha=100\pi$，考虑曲线族 $y=\tan\mu$ 和直线 $y=-\mu/\alpha$(它的斜率几乎为零)的第 20 个交点 μ_{20}，其值(由图 4.1.2 可以推算出)非常接近 $20\pi=62.8319$。事实上，由

式(4.1.10)通过数值计算可得 $\mu_{20}=62.6359$。利用精确关系式(4.1.14)作出振幅在 $\mu=20\pi$ 附近变化的曲线，如图 4.1.4 所示。需要说明，对于现在的 α 值，精确曲线的峰值严格地处于 μ_{20}，相应的振幅近似值由式(4.1.17a)给出为

$$A_{20}=\sqrt{\frac{1}{1-\dfrac{2}{\sqrt{1+(\mu_{20}/100\pi)^2}}+\dfrac{2}{(\mu_{20}/100\pi)^2}\left[1-\dfrac{1}{\sqrt{1+(\mu_{20}/100\pi)^2}}\right]}}=10.13 \tag{4.1.20}$$

它与图 4.1.4 所给出的精确值 $A(\mu_{20})$ 相等。现在近似处理与精确结果的偏差降低为零。

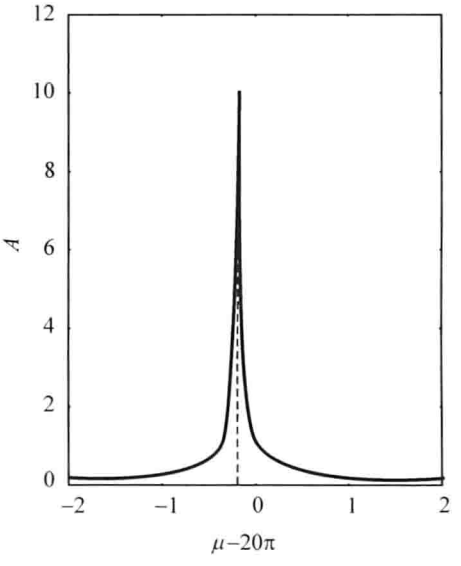


图 4.1.4 能量相应于 μ_{20} 的腔模形成共振放大($\alpha=100\pi$)
其振幅 A 在 $\mu=20\pi$ 附近的精确分布是一个尖峰

我们看到，腔模振幅在 μ_{20} 值被放大，而且振幅分布呈现一个尖峰。这意味着，图 4.1.1 所示的“势腔”对于能量为

$$E_{20}=\left(\frac{\mu_{20}}{2}\right)^2\frac{\hbar^2}{ma^2}=\left(\frac{62.6359}{2}\right)^2\frac{\hbar^2}{ma^2}=980.8\frac{\hbar^2}{ma^2} \tag{4.1.21}$$

的腔模形成共振放大。这是一个典型的情况，事实上，不限于 μ_{20}，相应于 μ_2，μ_4，μ_6，…的腔模都能形成共振放大，如图 4.1.5 所示的诸个腔模。

下面我们考查激发模的位相信息，由式(4.1.7)得到

$$\tan\delta=-\frac{\Omega}{k}\frac{1-\cos(2ka)}{1+\dfrac{\Omega}{k}\sin(2ka)}=-\frac{\alpha}{\mu}\frac{1-\cos\mu}{1+\dfrac{\alpha}{\mu}\sin\dfrac{\alpha}{\mu}} \tag{4.1.22}$$

图 4.1.6 显示位相 δ 随 μ 的变化。在上述讨论的基础上，我们可以写出式(4.1.3)

所示的腔模和激发膜的表示式

$$\psi_{20}(x)=\begin{cases}A_{20}\sin\left(\dfrac{\mu_{20}}{2}\dfrac{x}{a}\right) & (0<x<a)\\ \sin\left(\dfrac{\mu_{20}}{2}\dfrac{x}{a}+\delta_{20}\right) & (a<x<\infty)\end{cases} \tag{4.1.23}$$

其中，δ_{20} 是式(4.1.22)中取 $\mu=\mu_{20}$ 和 $\alpha=100\pi$ 时的位相值：$\delta_{20}=-1.362$。我们进而作出式(4.1.23)所示的波形曲线(图 4.1.7)。可以看出，腔模振幅确实被放大，它与激发模在 $x=a$ 处相连接(但不光滑，这是该处 δ 势垒的奇异性所致)。

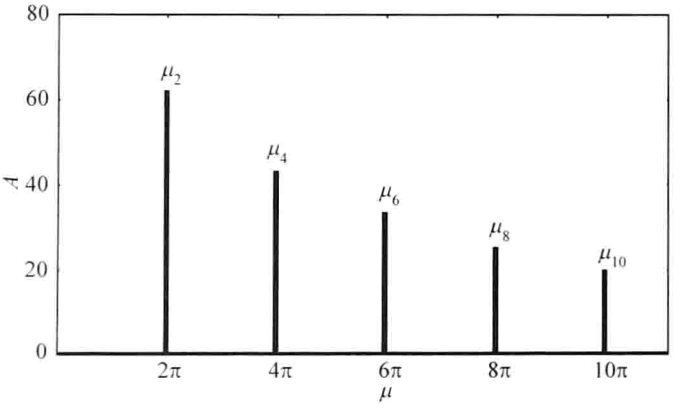


图 4.1.5　能量相应于 μ_2、μ_4、μ_6、μ_8、μ_{10}、…的腔模均能形成共振放大
图中取 $\alpha=100\pi$

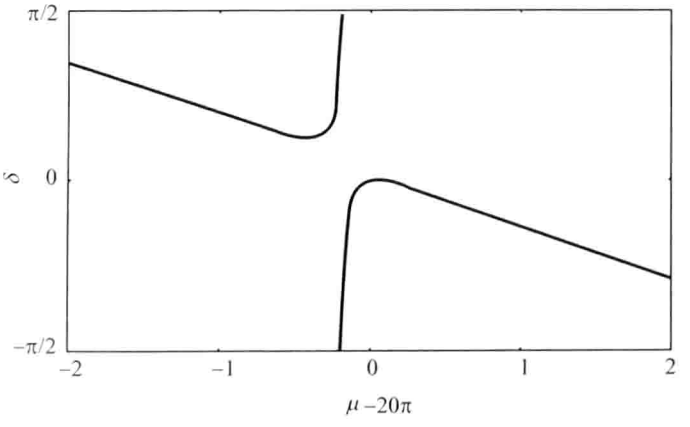


图 4.1.6　能量相应于 μ_{20} 的腔模形成共振放大($\alpha=100\pi$)
激发模位相 δ 在 $\mu=20\pi$ 附近的精确分布

综上所述，在图 4.1.1 所示的势腔中，左边的无限高势垒使体系与外界隔绝，而右边的 δ 势垒将腔模与激发模耦合起来，二者的相互作用使腔模被放大，并在一系列的体系能量值形成共振，这样的结构提供了一个典型的量子共振腔(quantum resonance cavity)。

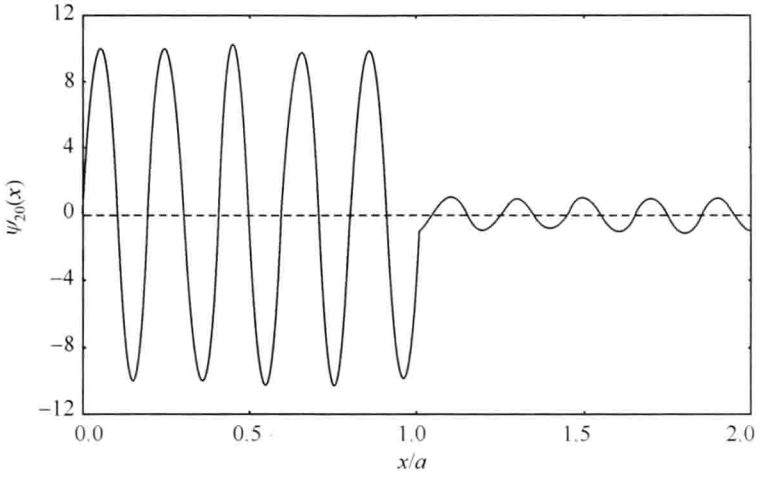


图 4.1.7 能量相应于 μ_{20} 的腔模形成共振放大($\alpha=100\pi$):腔模和激发膜的波形曲线

4.2 电子流的加速

4.2.1 行波解:1/3 阶汉克尔函数

对电子源发出的电子流进行加速是一项普通的实验技术,例如,在图 1.5.2、图 1.5.3 和图 2.2.2 的实验中都需要对电子流进行加速。对电子流加速(electronic flow acceleration)一般采用加速电场。研究电子在加速电场中的运动具有普遍的意义,本节用量子力学理论讨论这个问题。设电子流从金属表面($x=0$)发射后沿 x 轴正向运动,并随即进入一个同方向的匀强电场 $\mathscr{E}$(图 4.2.1),电子在电场中运动至 x 处具有电势能

$$V(x)=-e\mathscr{E}x \tag{4.2.1}$$

式中,$-e$ 是电子的电荷。设电子进入电场时的初始能量为 E,并假定电子在电场中运动时处于体系哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征态,则 E 是 $\hat{H}$ 的本征值,于是体系的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}-e\mathscr{E}x\psi=E\psi \quad (x>0) \tag{4.2.2}$$

式中,m 是电子的质量。现在我们需要求出方程(4.2.2)的沿 x 轴正方向传播的行波解。为此首先引入特征长度 l 和无量纲能量参数 λ:

$$\frac{2me\mathscr{E}}{\hbar^2}=\frac{1}{l^3},\quad \frac{2mE}{\hbar^2}=\frac{\lambda}{l^2} \tag{4.2.3}$$

进而定义无量纲空间变量

$$\xi=\frac{x}{l}+\lambda \tag{4.2.4}$$

则方程(4.2.2)变为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}+\xi\psi=0 \quad (\xi>\lambda) \tag{4.2.5}$$

方程(4.2.5)的解是 1/3 阶贝塞尔函数(1/3-order Bessel function),而沿 x 轴正方向传播的行波解为

$$\psi(\xi)=C\sqrt{\frac{\pi}{3}\xi}\mathbf{H}_{1/3}^{(1)}\left(\frac{2}{3}\xi^{3/2}\right) \tag{4.2.6}$$

其中,C 为任意常数;$\mathbf{H}_{1/3}^{(1)}$ 是第一类 1/3 阶汉克尔函数(1/3-order Hankel function)。$\mathbf{H}_{1/3}^{(1)}(z)$ 在 $z\gg1$ 的渐进式是

$$\mathbf{H}_{1/3}^{(1)}(z)\approx\sqrt{\frac{2}{\pi z}}\exp\left[\mathrm{i}\left(z-\frac{5\pi}{12}\right)\right] \tag{4.2.7}$$

现在我们考虑远场情况($x/l\gg1$,即 $\xi-\lambda\gg1$),波函数式(4.2.6)变为

$$\psi(\xi)\to C\exp\left(-\mathrm{i}\frac{5\pi}{12}\right)\xi^{-\frac{1}{4}}\exp\left(\frac{2\mathrm{i}}{3}\xi^{3/2}\right) \tag{4.2.8}$$

这就是体系在远场情况下的行波解。

4.2.2　电子流的加速

下一步我们计算电子在电场中运动至 x 处的速度,它由

$$v(x)=\frac{J}{\rho} \tag{4.2.9}$$

表示(见式(2.2.8)),其中,概率密度 ρ 和概率流密度 J 分别由式(2.1.18a)和式(2.1.18b)表示,即

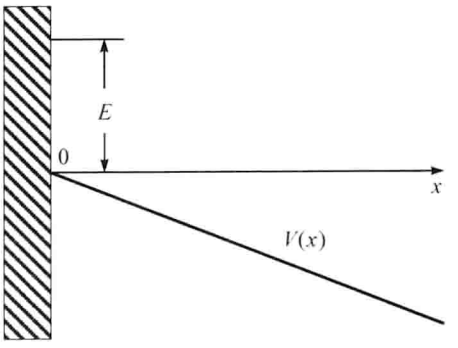


图 4.2.1　电子在加速电场中的运动

$$\rho=\psi^*\psi \tag{4.2.10a}$$

$$J=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi\right) \tag{4.2.10b}$$

由式(4.2.8)得到

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}=\frac{1}{l}\left(-\frac{1}{4\xi}+i\sqrt{\xi}\right)\psi,\quad \frac{\mathrm{d}\psi^*}{\mathrm{d}x}=\frac{1}{l}\left(-\frac{1}{4\xi}-\mathrm{i}\sqrt{\xi}\right)\psi^* \tag{4.2.11}$$

这里的运算用到了式(4.2.4)。由此概率流密度(4.2.10b)变为

$$J=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2ml}\left[\left(-\frac{1}{4\xi}+\mathrm{i}\sqrt{\xi}\right)+\left(\frac{1}{4\xi}+\mathrm{i}\sqrt{\xi}\right)\right]\psi^*\psi=\frac{\hbar}{ml}\sqrt{\xi}\psi^*\psi \tag{4.2.12}$$

将式(4.2.10a)和式(4.2.12)代入式(4.2.9)得到

$$v(x)=\frac{\hbar}{ml}\sqrt{\xi}=\frac{\hbar}{m}\frac{\sqrt{x+\lambda l}}{l^{3/2}} \tag{4.2.13}$$

利用式(4.2.3)和式(4.2.4),将式(4.2.13)写为

$$v(x)=\sqrt{\frac{2e\mathscr{E}}{m}\left(x+\frac{E}{e\mathscr{E}}\right)} \tag{4.2.14}$$

这就是电子在电场中运动至 x 的速度，它随 x 的增大而提高，即电子在运动中被不断加速。式(4.2.14)可以写为

$$\frac{1}{2}m\left[v(x)\right]^2=E+e\mathscr{E}x \tag{4.2.15}$$

它表示电子在电场中运动至 x 处的动能，等于电子进入电场的初始能量与在电场中获得的能量之和，这正是经典理论的结果，特别是当 $x=0$ 时，$E=\frac{1}{2}m\left[v(0)\right]^2$。可见在远场情况下，量子理论的结果化为经典的形式。

最后我们分析远场条件 $\xi-\lambda\gg1$ 的物理含义。考虑典型的实验室电场强度值 $\mathscr{E}=300\mathrm{V/cm}$，由此得到特征长度为 $l=3.69\times10^{-6}\mathrm{cm}$，则远场条件意味着

$$x\gg l=3.69\times10^{-6}\mathrm{cm} \tag{4.2.16}$$

这表示电子的位置 x 满足式(4.2.16)时，其能量可以按经典表示式(4.2.15)计算。这个条件对于一般的电子流加速体系是完全满足的。

4.3 双势阱模型：低势垒情况

4.3.1 偶宇称态和奇宇称态

双势阱(double-well potential)模型如图 4.3.1 所示。它是量子体系中一种常见的势函数，能够用来解释和描述量子体系在原子、离子，甚至分子等多层次的作用机制和状态变化(如图 4.8.5(b)所示的分子体系)。相关的两个典型物理问题是双势阱体系中的玻色-爱因斯坦凝聚及光学双稳态；在结构化学中常用双势阱模型来讨论分子的成键；甚至在 DNA 分子体系中也存在双势阱结构(表明通常情况下 DNA 遗传功能的稳定性)。我们这里将双势阱简化成如图 4.3.2 所示的方形双势阱：

$$V(x)=\begin{cases}\infty & (|x|\geqslant L)\\ 0 & (a<|x|<L)\\ V_0 & (|x|\leqslant a)\end{cases} \tag{4.3.1}$$

其中，V_0 是中央势垒的高度。这个模型与图 3.6.8 所示的无限深势阱中的 δ 势垒有一定的类似性。势函数(4.3.1)是关于原点对称的：$V(-x)=V(x)$，因此体系的本征函数具有确定的宇称(是空间变量 x 的偶函数或奇函数)。因此只需求得体系在半空间内(如 $0\leqslant x<\infty$)的本征函数即可。另外注意到，在 $|x|\geqslant L$ 区域，$V(x)\to\infty$，故该区域的波函数为零：

$$\psi(x)=0 \quad (|x|\geqslant L) \tag{4.3.2}$$

这样波函数在$[-L,L]$区域内是可归一化的：

$$\int_{-L}^{L}|\psi(x)|^2\mathrm{d}x=1,\text{或}\int_{0}^{L}|\psi(x)|^2\mathrm{d}x=\frac{1}{2} \tag{4.3.3}$$

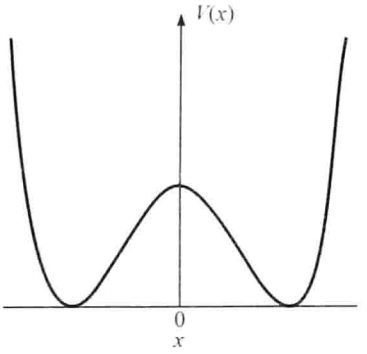


图 4.3.1　双势阱

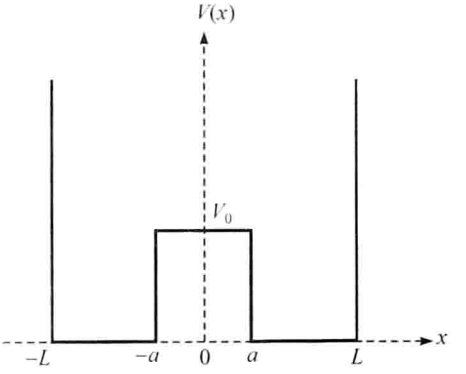


图 4.3.2　方形双势阱(方形势垒处于无限深势阱中)

下面我们讨论粒子在方形双势阱中的运动。设粒子的能量为 E，首先考虑低势垒情况($V_0<E$)。在 $0\leqslant x\leqslant a$ 区域，体系的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+V_0\psi=E\psi,\quad \text{即}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\rho^2\psi=0 \tag{4.3.4}$$

其中，m 是粒子的质量，而

$$\rho^2=\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2} \tag{4.3.5}$$

方程(4.3.4)的通解为

$$\psi(x)=A_+\cos(\rho x)+A_-\sin(\rho x) \tag{4.3.6}$$

其中，A_+ 和 A_- 为任意常数。由于体系的本征函数具有确定的宇称(determine parity)，故将式(4.3.6)写为

$$\text{偶宇称：}\psi_+(x)=A_+\cos(\rho x) \tag{4.3.7a}$$

$$\text{奇宇称：}\psi_-(x)=A_-\sin(\rho x) \tag{4.3.7b}$$

在 $a<x<L$ 区域，势能为零，粒子的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=E\psi,\text{即}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi=0 \tag{4.3.8}$$

式中

$$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{4.3.9}$$

方程(4.3.8)的通解可以写成

$$\psi(x)=B\sin[k(b-x] \tag{4.3.10}$$

其中，B 和 b 为任意常数。而满足边界条件 $\psi(L)=0$ 的解是

$$\text{偶宇称：}\psi_+(x)=B_+\sin[k(L-x]\tag{4.3.11a}$$

$$\text{奇宇称：}\psi_-(x)=B_-\sin[k(L-x]\tag{4.3.11b}$$

下面我们首先讨论偶宇称态。在 $x=a$ 点，势能是有界的：$V(a)=V_0$，因此波函数 ψ_+ 和它的一阶导数 ψ'_+ 均保持连续，由之得到

$$A_+\cos(\rho a)=B_+\sin[k(L-a)]\tag{4.3.12a}$$

$$-A_+\rho\sin(\rho a)=-B_+k\cos[k(L-a)]\tag{4.3.12b}$$

这是关于 A_+、B_+ 的线性齐次方程组，它有非零解的必要充分条件是系数行列式为零：

$$\begin{vmatrix}\cos(\rho a) & -\sin[k(L-a)]\\ \rho\sin(\rho a) & -k\cos[k(L-a]\end{vmatrix}=0\tag{4.3.13}$$

它给出

$$\cot[k(L-a)]=\frac{\rho}{k}\tan(\rho a)\tag{4.3.14}$$

式中，k 和 ρ 都包含能量 E，因此它是一个能量方程（关于 E 的超越方程）。进而将式(4.3.12a)（或式(4.3.12b)）与归一化条件

$$\int_0^a|A_+\cos(\rho x)|^2\mathrm{d}x+\int_a^L|B_+\sin[k(L-x)]|^2\mathrm{d}x=\frac{1}{2}\tag{4.3.15}$$

联立，解出系数 A_+、B_+ 为

$$\frac{1}{A_+^2}=\frac{1}{\rho}\left[\rho a+\frac{\sin(2\rho a)}{2}\right]-\frac{\cos^2(\rho a)}{k}\left\{\cot[k(L-a)]-\frac{k(L-a)}{\sin^2[k(L-a)]}\right\}\tag{4.3.16a}$$

$$B_+=A_+\frac{\cos(\rho a)}{\sin[k(L-a)]}\tag{4.3.16b}$$

同理可得奇宇称态(4.3.7b)和(4.3.11b)的能量方程为

$$\cot[k(L-a)]=-\frac{\rho}{k}\cot(\rho a)\tag{4.3.17}$$

而系数为

$$\frac{1}{A_-^2}=\frac{1}{\rho}\left[\rho a-\frac{\sin(2\rho a)}{2}\right]-\frac{\sin^2(\rho a)}{k}\left\{\cot[k(L-a)]-\frac{k(L-a)}{\sin^2[k(L-a)]}\right\}\tag{4.3.18a}$$

$$B_-=A_-\frac{\sin(\rho a)}{\sin[k(L-a)]}\tag{4.3.18b}$$

至此我们得到了关于体系本征能量与本征函数的全部结果。

4.3.2　分立谱和本征函数

下面对体系的本征能量作进一步讨论，为此将式(4.3.14)和式(4.3.17)写为

$$\text{偶宇称：}\cot(\eta X)=\sqrt{1-(\beta/X)^2}\tan\sqrt{X^2-\beta^2} \tag{4.3.19a}$$

$$\text{奇宇称：}\cot(\eta X)=-\sqrt{1-(\beta/X)^2}\cot\sqrt{X^2-\beta^2} \tag{4.3.19b}$$

其中，$\eta=(L/a)-1$，而 X 和 β 分别由式(3.2.19)和式(3.2.20)表示，即

$$X=\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mE},\quad \beta=\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mV_0} \tag{4.3.20}$$

其中，X 表征体系的能量，而 β 是一个势垒强度参数。我们用图像法求解超越方程(4.3.19)，结果如图 4.3.3(偶宇称态)和图 4.3.4(奇宇称态)所示，其中，曲线交点的横坐标

$$\text{偶宇称：}X_{+1},X_{+2},\cdots \tag{4.3.21a}$$

$$\text{奇宇称：}X_{-1},X_{-2},\cdots \tag{4.3.21b}$$

决定体系的本征能量

$$E_1,E_2,E_3,E_4,\cdots=\frac{\hbar^2X_{+1}^2}{2ma^2},\frac{\hbar^2X_{-1}^2}{2ma^2},\frac{\hbar^2X_{+2}^2}{2ma^2},\frac{\hbar^2X_{-2}^2}{2ma^2},\cdots \tag{4.3.22}$$

很明显，体系的能量呈现分立谱(discrete spectrum)。关于分立谱的结构细节，由于式(4.3.19a)左边和式(4.3.19b)左边都是周期函数 $\cot(\eta X)$，不同宇称态的能量主要取决于式(4.3.19)右边的函数随 X 的变化特性。我们还可以看出，由于能量参数 X 的增加没有限制，体系存在无穷多个束缚态：$X_{+1},X_{-1},X_{+2},X_{-2},\cdots$

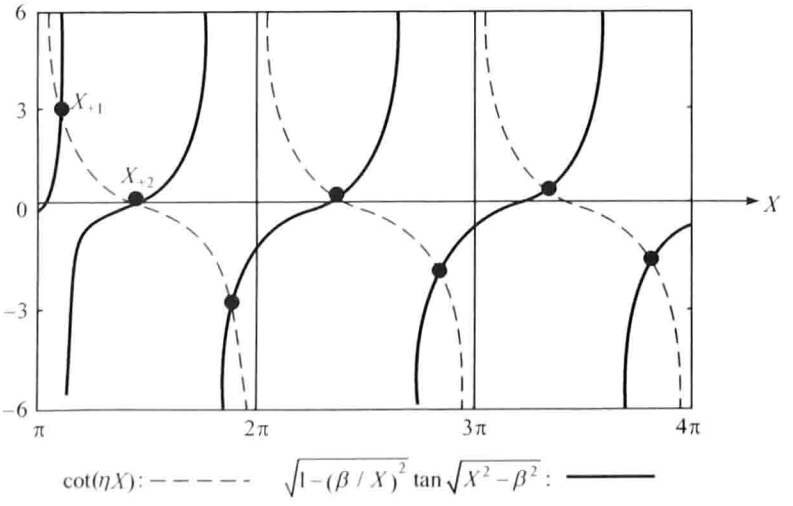


图 4.3.3　超越方程(4.3.19a)的图像解(偶宇称)

$X_{+1},X_{+2},\cdots$ 相应于本征能量 $E_1,E_3,\cdots$。图中取 $\beta=\pi,\eta=1$

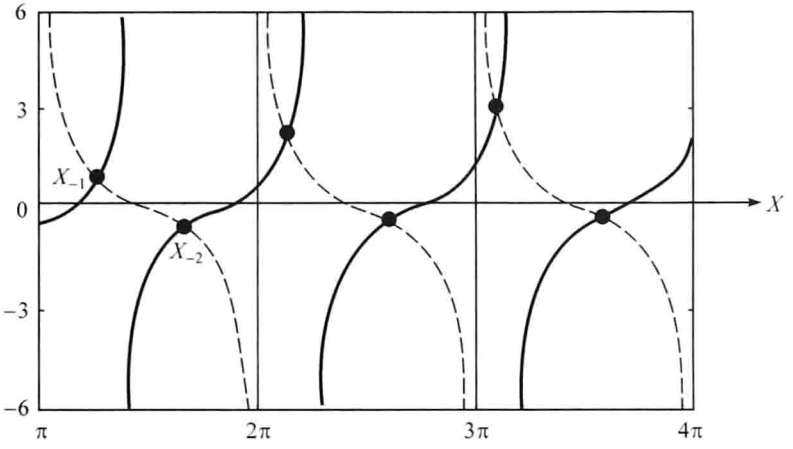


图 4.3.4 超越方程(4.3.19b)的图像解(奇宇称)

$X_{-1}, X_{-2}, \cdots$相应于本征能量 $E_2, E_4, \cdots$。图中取 $\beta=\pi, \eta=1$

现在用 $X_{\pm n}$和 β 将本征函数和相应的系数表示如下。

$$\left.\begin{aligned} &\text{偶宇称}:\psi_{+n}(x)=A_{+n}\cos\left(\frac{1}{a}\sqrt{X_{+n}^2-\beta^2}\,x\right) \\ &\text{奇宇称}:\psi_{-n}(x)=A_{-n}\sin\left(\frac{1}{a}\sqrt{X_{-n}^2-\beta^2}\,x\right) \end{aligned}\right\}\quad(0\leqslant x\leqslant a)$$

(4.3.23a)

(4.3.23b)

$$\left.\begin{aligned} &\text{偶宇称}:\psi_{+n}(x)=B_{+n}\sin\left[\frac{1}{a}X_{+n}(L-x)\right] \\ &\text{奇宇称}:\psi_{-n}(x)=B_{-n}\sin\left[\frac{1}{a}X_{-n}(L-x)\right] \end{aligned}\right\}\quad(a<x\leqslant L)$$

(4.3.24a)

(4.3.24b)

$$\frac{1}{aA_{+n}^2}=\frac{1}{\sqrt{X_{+n}^2-\beta^2}}\left[\sqrt{X_{+n}^2-\beta^2}+\frac{\sin(2\sqrt{X_{+n}^2-\beta^2})}{2}\right]$$
$$-\frac{\cos^2\sqrt{X_{+n}^2-\beta^2}}{X_{+n}}\left[\cot(\eta X_{+n})-\frac{\eta X_{+n}}{\sin^2(\eta X_{+n})}\right] \tag{4.3.25a}$$

$$B_{+n}=A_{+n}\frac{\cos\sqrt{X_{+n}^2-\beta^2}}{\sin(\eta X_{+n})} \tag{4.3.25b}$$

$$\frac{1}{aA_{-n}^2}=\frac{1}{\sqrt{X_{-n}^2-\beta^2}}\left[\sqrt{X_{-n}^2-\beta^2}-\frac{\sin(2\sqrt{X_{-n}^2-\beta^2})}{2}\right]$$
$$-\frac{\sin^2\sqrt{X_{-n}^2-\beta^2}}{X_{-n}}\left[\cot(\eta X_{-n})-\frac{\eta X_{-n}}{\sin^2(\eta X_{-n})}\right] \tag{4.3.26a}$$

$$B_{-n}=A_{-n}\frac{\sin\sqrt{X_{-n}^2-\beta^2}}{\sin(\eta X_{-n})} \tag{4.3.26b}$$

利用式(4.3.23)～式(4.3.26)，我们作出偶宇称态的第一个本征函数 ψ_{+1} 和奇宇称态的第一个本征函数 ψ_{-1} 的曲线，如图 4.3.5 所示。可以看出，它们在 $|x|=L$ 取零值，并在 $|x|=a$ 处光滑连接。另外，在 $a<|x|\leqslant L$ 区域，ψ_{-1} 的振荡比 ψ_{+1} 快，这是由于式(4.3.24a)和式(4.3.24b)显示：奇宇称态出现的频率高于偶宇称态出现的频率，即 $X_{-1}>X_{+1}$。

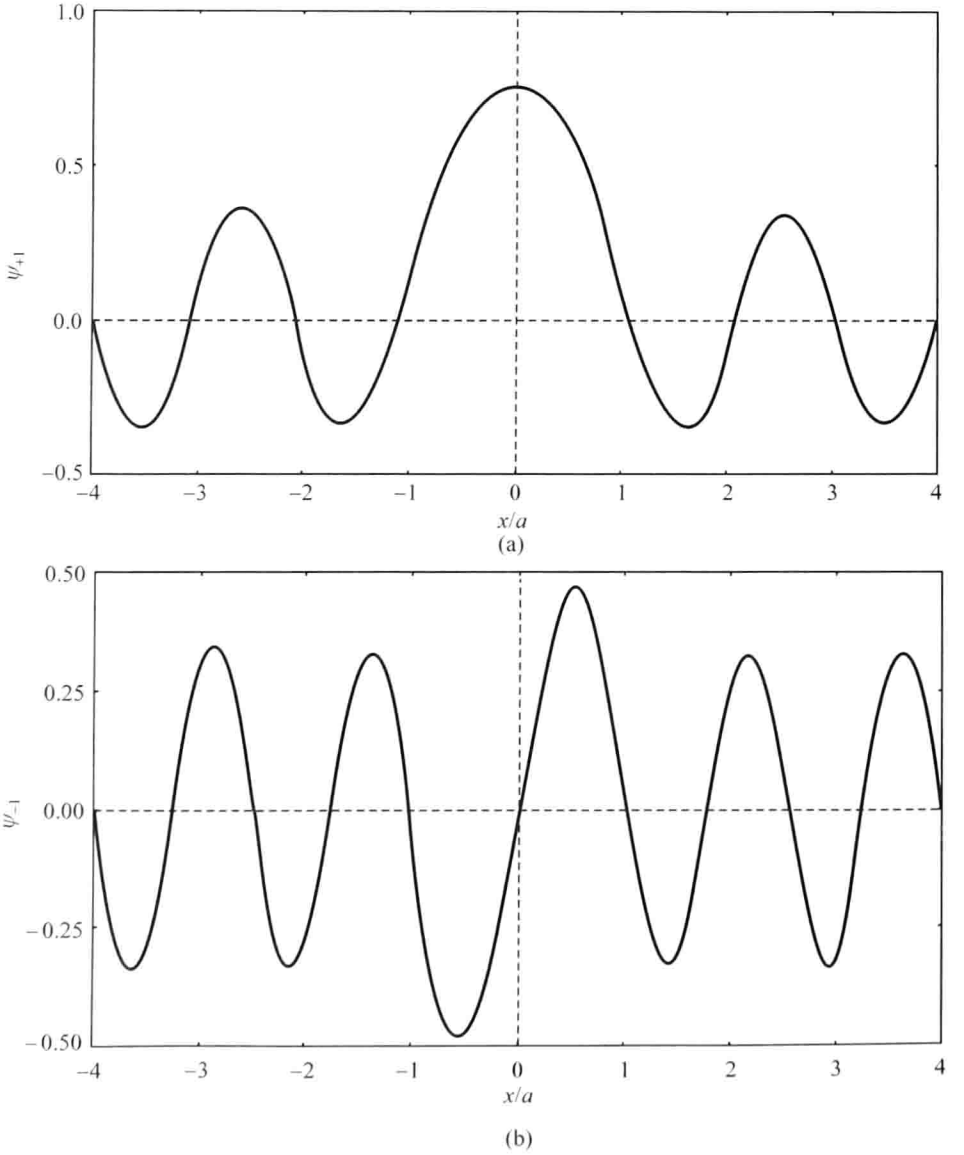


图4.3.5　偶宇称态的第一个本征函数 ψ_{+1}(a)和奇宇称态的第一个本征函数 ψ_{-1}(b)

图中取 $\beta=3$，$\eta=3$(即 $L/a=4$)，由此 $X_{+1}=3.296\ 40$，$X_{-1}=4.250\ 11$

4.3.3 体系的极限行为:连续谱

现在我们考查体系在 $L\to\infty$ 的极限行为。为此利用能量方程(4.3.14)和(4.3.17)消去式(4.3.16a)和式(4.3.18a)中的 $\cot[k(L-a)]$,得到

$$\frac{1}{A_+^2}=\frac{1}{\rho}\left[\rho a+\frac{\sin(2\rho a)}{2}\right]+(L-a)\left[\cos^2(\rho a)+\frac{\rho^2}{k^2}\sin^2(\rho a)\right]-\frac{\rho}{2k^2}\sin(2\rho a) \tag{4.3.27a}$$

$$\frac{1}{A_-^2}=\frac{1}{\rho}\left[\rho a-\frac{\sin(2\rho a)}{2}\right]+(L-a)\left[\sin^2(\rho a)+\frac{\rho^2}{k^2}\cos^2(\rho a)\right]+\frac{\rho}{2k^2}\sin(2\rho a) \tag{4.3.27b}$$

当 $L\to\infty$ 时,式(4.3.27)约化为

$$\frac{1}{A_+^2}=L\left[\cos^2(\rho a)+\frac{\rho^2}{k^2}\sin^2(\rho a)\right] \tag{4.3.28a}$$

$$\frac{1}{A_-^2}=L\left[\sin^2(\rho a)+\frac{\rho^2}{k^2}\cos^2(\rho a)\right] \tag{4.3.28b}$$

现在我们考查 $A_\pm^2 L$ 随能量的变化,为此将式(4.3.28)写成

$$A_+^2 L=\frac{1}{\cos^2\sqrt{X^2-\beta^2}+[1-(\beta/X)^2]\sin^2\sqrt{X^2-\beta^2}} \tag{4.3.29a}$$

$$A_-^2 L=\frac{1}{\sin^2\sqrt{X^2-\beta^2}+[1-(\beta/X)^2]\cos^2\sqrt{X^2-\beta^2}} \tag{4.3.29b}$$

其中,X 和 β 由式(4.3.20)表示。我们按照式(4.3.29)作出 $A_\pm^2 L$ 随能量参数 X 变化的曲线,如图 4.3.6 所示。可以看出,对于较大的 X,$A_\pm^2 L\to 1$。这样波函数(4.3.7a)和(4.3.7b)可以写成

$$\psi_\pm(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}\begin{pmatrix}\cos(\rho x)\\ \sin(\rho x)\end{pmatrix}\quad(0\leqslant x\leqslant a) \tag{4.3.30}$$

在势阱区域 $a<x\leqslant L$,波函数的系数也能被简化。事实上对于较大的 X,我们还有 $B_\pm^2 L\to 1$,于是

$$\psi_\pm(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}\sin[k(L-x)]\quad(a<x\leqslant L) \tag{4.3.31}$$

这时偶宇称态与奇宇称态变成相同的。式(4.3.30)和式(4.3.31)就是体系在 $L\to\infty$ 极限情况下的本征函数。

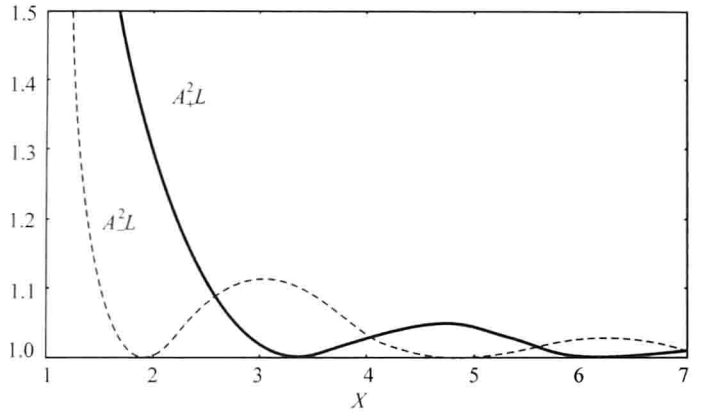


图 4.3.6　在 $L\to\infty$极限，无量纲参量 $A_\pm^2 L$ 随能量参数 X 的变化

图中取 $\beta=1$

我们进而考查 $L\to\infty$情况下体系能量的极限行为。首先，由式(4.3.19)可以看出，当 L 增大时，其左边的函数 $\cot(\eta X)$随 X 变化的频率 η 增大，因而与右边函数的交点增多，即分立谱的能量间隔变小。这样一来，当 $L\to\infty$时，能量间隔趋于零，变成连续谱(continuous spectrum)。

下面我们分析体系由分立谱向连续谱转化的细节。首先考查偶宇称态，由其能量方程(4.3.14)写出

$$\tan(\rho a)=\frac{k}{\rho}\cot(kL-ka)\equiv Y(kL) \tag{4.3.32}$$

我们将 $\cot(kL-ka)$中的 kL 视为变量，kL 从它的最小值 ka 开始增加，在宽度为 π 的间隔内，函数 $Y(kL)$取$(-\infty,\infty)$范围内的所有实数(图 4.3.7)。因此在 kL 变化的这一间隔内，一定存在一个 $k_{+1}L$ 值，满足 $Y(k_{+1}L)=\tan(\rho_{+1}a)$，由此确定一个能量值 E_{+1}。继而，当 kL 在第二个 π 间隔内变化时，也一定存在一个 $k_{+2}L$ 值，满足 $Y(k_{+2}L)=\tan\rho_{+2}a$，随即确定第二个能量值 E_{+2}。以此类推，在 kL 变化的每一个 π 间隔内都存在一个能量值。而一般情况下，$k_{+1}L,k_{+2}L,k_{+3}L,\cdots$不一定是等间隔的，这意味着在 kL 的意义上，体系能量的平均间隔为 π。那么在 k 的意义上，平均间隔则为 π/L。此外，当 kL 在每一个 π 间隔内变化时，还存在着由奇宇称态能量方程(4.3.17)所决定的另一个能量值。这样，在 k 的意义上，体系能量的平均间隔为

$$\Delta k=\frac{\pi}{2L} \tag{4.3.33}$$

再利用式(4.3.9)，立即得到分立谱能量的平均间隔

$$\Delta E=\frac{\hbar^2}{m}k\,\Delta k=\frac{\pi}{L}\sqrt{\frac{\hbar^2}{2m}E} \tag{4.3.34}$$

它随 L 的增大而减小(随能量 E 的增大而增加，这从图 4.3.4 可以看出来)，在 $L\to\infty$极限则变成 $\Delta E\to 0$(连续谱)。体系的分立谱在 $L\to\infty$极限变为连续谱，这是双势阱模型最有趣的特征之一。

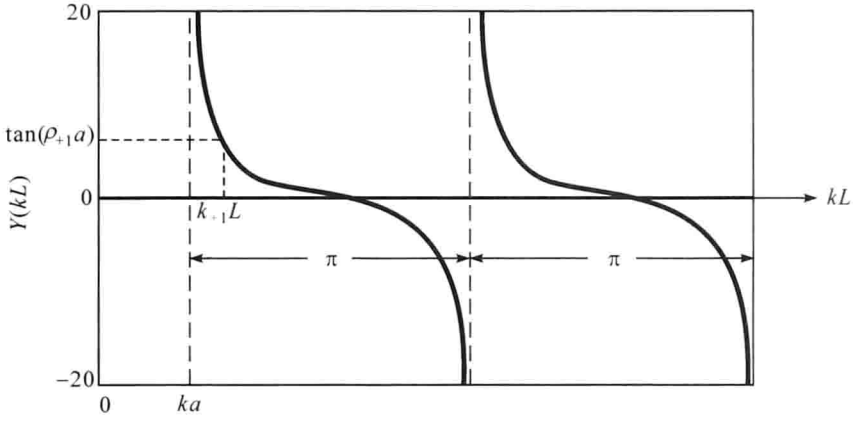


图 4.3.7 偶宇称态的能量间隔:在 kL 的意义上为 π
图中取 $ka=1, k/\rho=2$

4.4 双势阱模型:高势垒情况

4.4.1 分立谱和本征函数

对于高势垒情况($V_0>E$),模型的求解与上述过程类似,主要区别是 $0\leqslant x\leqslant a$ 区域的方程由式(4.3.7)变为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}-K^2\psi=0 \tag{4.4.1}$$

式中

$$K^2=\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2} \tag{4.4.2}$$

方程(4.4.1)的通解为

$$\psi(x)=A_+\cosh(Kx)+A_-\sinh(Kx) \tag{4.4.3}$$

体系在该区域的本征函数为

$$\text{偶宇称:}\psi_+(x)=A_+\cosh(Kx) \tag{4.4.4a}$$

$$\text{奇宇称:}\psi_-(x)=A_-\sinh(Kx) \tag{4.4.4b}$$

而 $a<x<L$ 区域的本征函数与式(4.3.11)相同。由 $\psi_\pm$ 和 $\psi'_\pm$ 在 $x=a$ 的连续性条件和归一化条件,得到能量方程和波函数系数为

$$\text{偶宇称:}\cot[k(L-a)]=-\frac{K}{k}\tanh(Ka) \tag{4.4.5a}$$

$$\text{奇宇称:}\cot[k(L-\mathrm{a})]=-\frac{K}{k}\coth(Ka) \tag{4.4.5b}$$

$$\frac{1}{A_+^2}=\frac{1}{K}\left[\frac{\sinh(2Ka)}{2}+Ka\right]-\frac{\cosh^2(Ka)}{k}\left\{\cot[k(L-a)]-\frac{k(L-a)}{\sin^2[k(L-a)]}\right\} \tag{4.4.6a}$$

$$B_+ = A_+ \frac{\cosh(Ka)}{\sin[k(L-a)]} \tag{4.4.6b}$$

$$\frac{1}{A_-^2} = \frac{1}{K}\left[\frac{\sinh(2Ka)}{2} - Ka\right] - \frac{\sinh^2(Ka)}{k}\left\{\cot[k(L-a)] - \frac{k(L-a)}{\sin^2[k(L-a)]}\right\} \tag{4.4.7a}$$

$$B_- = A_- \frac{\sinh(Ka)}{\sin[k(L-a)]} \tag{4.4.7b}$$

为了进一步显示体系能量的特征，我们将式(4.4.5)写成

$$\text{偶宇称：}\cot(\eta X) = -\sqrt{(\beta/X)^2-1}\tanh\sqrt{\beta^2-X^2} \tag{4.4.8a}$$

$$\text{奇宇称：}\cot(\eta X) = -\sqrt{(\beta/X)^2-1}\coth\sqrt{\beta^2-X^2} \tag{4.4.8b}$$

其中，X 和 β 仍由式(4.3.20)表示。我们用图像法求解超越方程(4.4.8)，结果如图 4.4.1 所示。可以看出，体系能量仍然呈现分立谱，如式(4.3.22)所示，例如，前两个能量为

$$E_1 = \frac{\hbar^2 X_{+1}^2}{2ma^2}, \quad E_2 = \frac{\hbar^2 X_{-1}^2}{2ma^2} \tag{4.4.9}$$

与 4.3 节所述的低势垒情况不同，对于现在的高势垒情况($V_0 > E$)，X 的增大受到 $X < \beta$ 的限制，因此分立的本征能量取有限多个值，即体系的束缚态是有限多个。具有最高能量的束缚态相应于 $X \to \beta$，即 $E \to V_0$。另外，由式(4.4.5a)可以得到与式(4.3.32)类似的能量方程，因此也可以推导出如式(4.3.34)所示的平均能量间隔，即体系在 $L \to \infty$ 极限也变成连续谱。

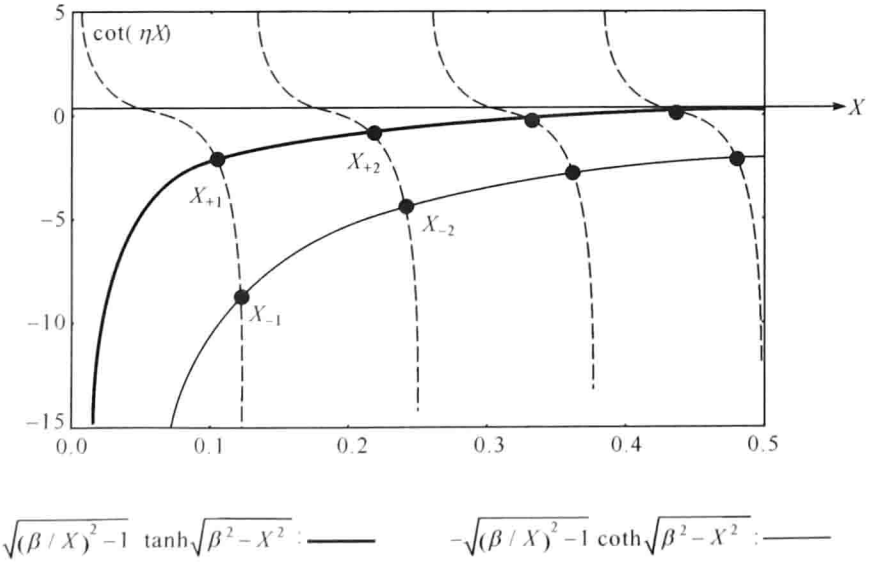


图 4.4.1　超越方程(4.4.8)的图像解

$X_{+1}, X_{-1}, X_{+2}, X_{-2}, \cdots$ 相应于体系的分立谱能量。图中取 $\beta = 0.5, \eta = 25$

现在用 $X_{\pm n}$ 和 β 将本征函数和相应的系数表示如下。

$$\left.\begin{aligned}&\text{偶宇称：}\psi_{+n}(x)=A_{+n}\cosh\left(\frac{1}{a}\sqrt{\beta^2-X_{+n}^2}\,x\right)\\&\text{奇宇称：}\psi_{-n}(x)=A_{-n}\sinh\left(\frac{1}{a}\sqrt{\beta^2-X_{-n}^2}\,x\right)\end{aligned}\right\}\quad(0\leqslant x\leqslant a)\tag{4.4.10a}$$

(4.4.10b)

$$\left.\begin{aligned}&\text{偶宇称：}\psi_{+n}(x)=B_{+n}\sin\left[\frac{1}{a}X_{+n}(L-x)\right]\\&\text{奇宇称：}\psi_{-n}(x)=B_{-n}\sin\left[\frac{1}{a}X_{-n}(L-x)\right]\end{aligned}\right\}\quad(a<x\leqslant L)\tag{4.4.11a}$$

(4.4.11b)

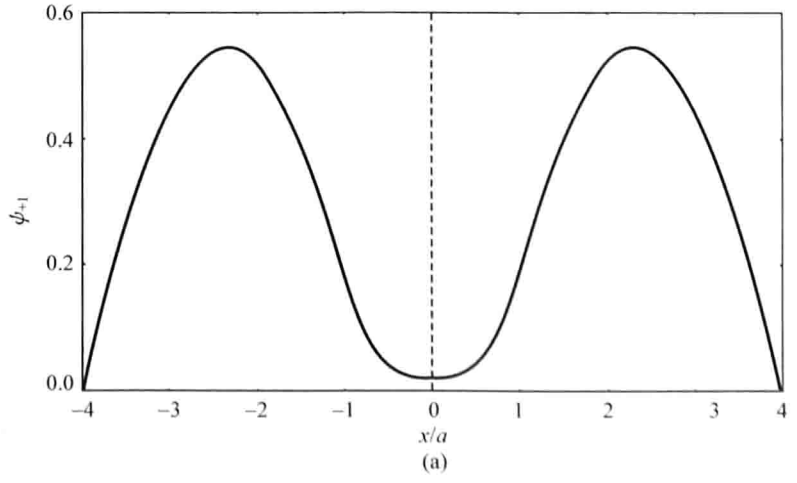
$$\frac{1}{aA_{+n}^2}=\frac{1}{\sqrt{\beta^2-X_{+n}^2}}\left[\frac{\sinh(2\sqrt{\beta^2-X_{+n}^2})}{2}+\sqrt{\beta^2-X_{+n}^2}\right]$$
$$-\frac{\cosh^2\sqrt{\beta^2-X_{+n}^2}}{X_{+n}}\left[\cot(\eta X_{+n})-\frac{\eta X_{+n}}{\sin^2(\eta X_{+n})}\right]\tag{4.4.12a}$$

$$B_{+n}=A_{+n}\frac{\cosh\sqrt{\beta^2-X_{+n}^2}}{\sin(\eta X_{+n})}\tag{4.4.12b}$$

$$\frac{1}{aA_{-n}^2}=\frac{1}{\sqrt{\beta^2X_{-n}^2}}\left[\frac{\sinh(2\sqrt{\beta^2-X_{-n}^2})}{2}-\sqrt{\beta^2-X_{-n}^2}\right]$$
$$-\frac{\sinh^2\sqrt{\beta^2-X_{-n}^2}}{X_{-n}}\left[\cot(\eta X_{-n})-\frac{\eta X_{-n}}{\sin^2(\eta X_{-n})}\right]\tag{4.4.13a}$$

$$B_{-n}=A_{-n}\frac{\sinh\sqrt{\beta^2-X_{-n}^2}}{\sin(\eta X_{-n})}\tag{4.4.13b}$$

利用式(4.4.10)～式(4.4.13)，我们作出偶宇称态的第一个本征函数 ψ_{+1} 和奇宇称态的第一个本征函数 ψ_{-1} 的曲线，如图 4.4.2 所示。可以看出，它们在 $|x|=L$ 处为零，并在 $|x|=a$ 处光滑连接。与低势垒情况相比，曲线在 $a<|x|\leqslant L$ 区域虽然具有相同的正弦函数形式，但由于其频率 $X_{\pm1}$ 很小，不显示振荡行为。



(a)

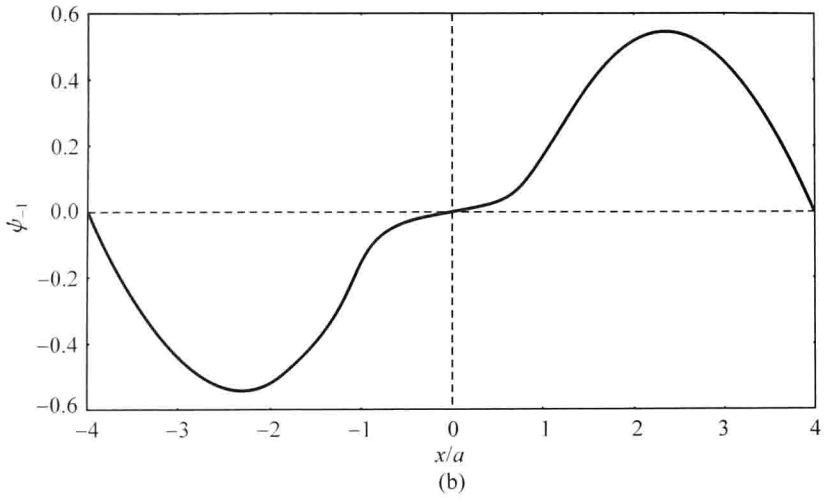


图 4.4.2　偶宇称态的第一个本征函数 ψ_{+1}(a)和奇宇称态的第一个本征函数 ψ_{-1}(b)
图中取 $\beta=3,\eta=3$(即 $L/a=4$),由此 $X_{+1}=0.940\ 27,X_{-1}=0.941\ 45$

4.4.2　量子振荡现象

现在我们讨论双势阱模型在高势垒情况下所诱导的量子振荡现象(quantum oscillation phenomenon)。首先考虑下面的一般性问题,设 $\phi_1(x)$ 和 $\phi_2(x)$ 是一个体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 的两个本征函数,相应的本征能量为 E_1 和 E_2,即

$$\hat{H}\phi_1(x)=E_1\phi_1(x),\quad \hat{H}\phi_2(x)=E_2\phi_2(x) \tag{4.4.14}$$

这里假定 $E_2>E_1$。现在我们考查体系的时间演化,设初始 $t=0$ 时刻体系的状态 $\Phi(x,0)$ 是 $\phi_1(x)$ 和 $\phi_2(x)$ 相减构成的叠加态

$$\phi_m(x)\equiv\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(x)-\phi_2(x)] \tag{4.4.15}$$

则体系演化到任意 t 时刻的状态为(式(2.3.4))

$$\Phi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(x)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_1t\right)-\phi_2(x)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_2t\right)\right] \tag{4.4.16}$$

这样,当体系演化到

$$t_1=\frac{\pi\hbar}{E_2-E_1} \tag{4.4.17}$$

时刻,波函数(4.4.16)给出

$$\Phi(x,t_1)=\phi_p(x)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}\pi E_1}{E_2-E_1}\right) \tag{4.4.18}$$

其中

$$\phi_p(x)\equiv\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(x)+\phi_2(x)] \tag{4.4.19}$$

是 $\phi_1(x)$和 $\phi_2(x)$相加构成的叠加态。体系再演化一段相同的时间，至

$$t_2=\frac{2\pi\hbar}{E_2-E_1} \tag{4.4.20a}$$

时刻，其波函数又变为

$$\Phi(x,t_2)=\phi_m(x)\exp\left(-\frac{i2\pi E_1}{E_2-E_1}\right) \tag{4.4.20b}$$

由 $\Phi(x,0)$、$\Phi(x,t_1)$、$\Phi(x,t_2)$可以看出，体系以

$$\nu=\frac{E_2-E_1}{2\pi\hbar} \tag{4.4.21}$$

为频率在量子态 $\phi_m(x)$和 $\phi_p(x)$之间交替变化。

现在我们将上述的 $\phi_1(x)$和 $\phi_2(x)$取为图 4.4.2 所示的偶宇称态和奇宇称态：$\phi_1(x)=\psi_{+1}(x)$，$\phi_2(x)=\psi_{-1}(x)$，即

$$\phi_m(x)\equiv\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{+1}(x)-\psi_{-1}(x)] \tag{4.4.22a}$$

$$\phi_p(x)\equiv\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{+1}(x)+\psi_{-1}(x)] \tag{4.4.22b}$$

它们的曲线如图 4.4.3 所示。很明显，在 $\phi_m(x)$态中粒子处于左势阱（$-L<x<-a$），而在$\phi_p(x)$态中粒子处于右势阱（$a<x<L$）。那么，如果体系初始状态为式(4.4.22a)，随后粒子便以式(4.4.21)为频率在左、右势阱之间来回振荡，其中，E_1 和 E_2 由式(4.4.9)给出。显然，这是一个周期性势垒贯穿(barrier through periodically)现象：粒子由低能区穿过一个高势垒到另一个低能区，再返回原来的低能区，并反复隧穿，也是一个量子振荡现象。我们随后将计算相应的振荡频率。量子振荡现象的存在是双势阱模型的另一个有趣特征。

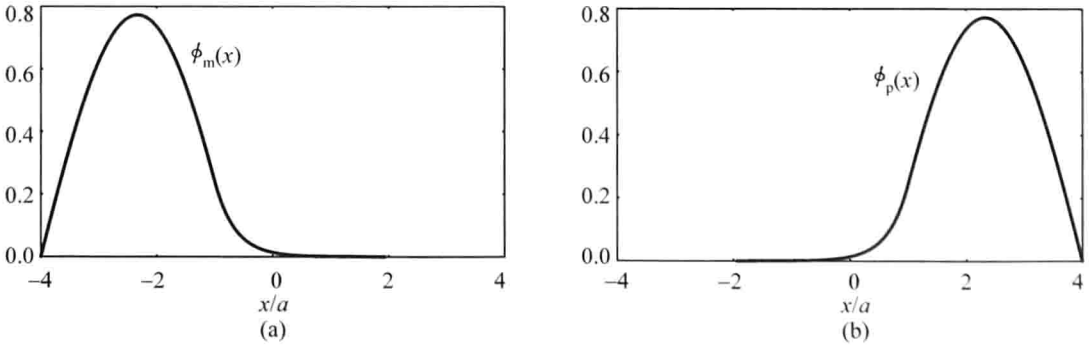


图 4.4.3　由图 4.4.2 的两个本征态 ψ_{+1}和 ψ_{-1}组合而成的波函数 $\phi_m(x)$(a)和 $\phi_p(x)$(b)（见式(4.4.22)）

4.4.3　势垒强度对体系能量的影响

下面我们进一步考查势垒强度对体系能量行为的影响。图 4.4.1 显示，当势

垒强度参数 $\beta=0.5$ 时，偶宇称态和奇宇称态的能量曲线有显著的区别。让我们考查 β 取较大值的情况，为此首先给出关于超越方程(4.4.8)图像解的一个典型结果，如图 4.4.4 所示。可以看出，当 $\beta=3$ 时，偶宇称态和奇宇称态的能量曲线基本重合在一起。这意味着，当 β 取较大值时，两种宇称态具有基本相等的能量值：$X_{+n}\approx X_{-n}(n=1,2,3,\cdots)$。下面我们讨论这种情况形成的细节。首先由能量方程(4.4.5)和(4.4.8)写出

$$\text{偶宇称：}\tan(\eta X_{+n})=-\frac{X_{+n}}{K_{+n}a}\coth(K_{+n}a) \tag{4.4.23a}$$

$$\text{奇宇称：}\tan(\eta X_{-n})=-\frac{X_{-n}}{K_{-n}a}\tanh(K_{-n}a) \tag{4.4.23b}$$

式中，$K_{\pm n}a=\sqrt{\beta^2-X_{\pm n}^2}$。很明显，当 β 取较大值时，$K_{\pm n}a$ 也取较大值且主要依赖于 β，因此有 $K_{+n}a\approx K_{-n}a\sim Ka$(与 $X_{\pm n}$ 无关)，K 由式(4.4.2)表示，它反映势垒强度。这时

$$\tanh(Ka)\approx 1-2\exp(-2Ka),\quad \coth(Ka)\approx 1+2\exp(-2Ka) \tag{4.4.24}$$

于是式(4.4.23)可以写为

$$\tan(\eta X_{+n})=-\frac{X_{+n}}{Ka}[1+2\exp(-2Ka)] \tag{4.4.25a}$$

$$\tan(\eta X_{-n})=-\frac{X_{-n}}{Ka}[1-2\exp(-2Ka)] \tag{4.4.25b}$$

由式(4.4.25)可以看出，当势垒足够强时，有 $\exp(-2Ka)\to 0$，以致 X_{+n} 和 X_{-n} 满足相同的方程，从而导致 X_{+n} 与 X_{-n} 重合。

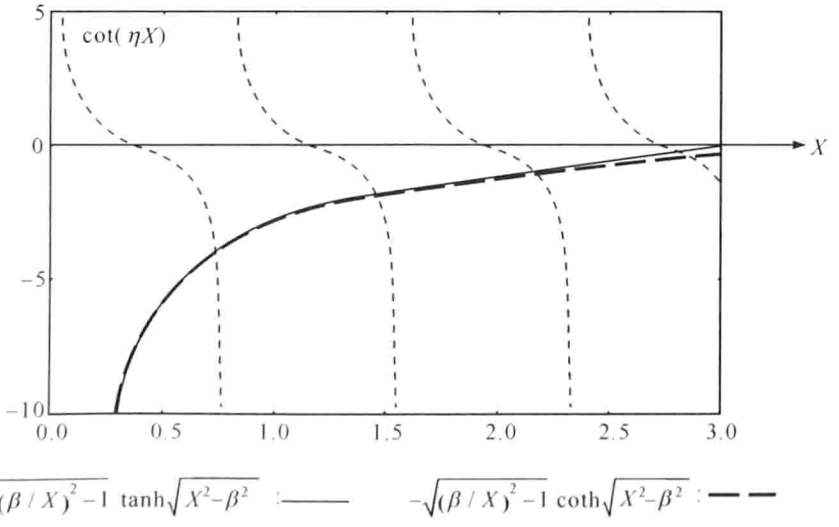


图 4.4.4　超越方程(4.4.8)的图像解(偶宇称态和奇宇称态的能量曲线基本重合)
图中取 $\beta=3,\eta=4$

4.4.4 量子振荡频率

现在我们计算 4.4.2 节所讨论的量子态 $\phi_m(x)$ 与 $\phi_p(x)$ 之间的振荡频率(oscillation frequency)。利用公式(4.1.16a),由式(4.4.25)得到

$$\eta X_{+n}=n\pi-\frac{X_{+n}}{Ka}[1+2\exp(-2Ka)] \tag{4.4.26a}$$

$$\eta X_{-n}=n\pi-\frac{X_{-n}}{Ka}[1-2\exp(-2Ka)] \tag{4.4.26b}$$

其中,$n=1,2,3,\cdots$ 由式(4.4.26)解出

$$X_{+n}=\frac{n\pi}{\eta+\dfrac{1}{Ka}+\dfrac{2\exp(-2Ka)}{Ka}},\quad X_{-n}=\frac{n\pi}{\eta+\dfrac{1}{Ka}-\dfrac{2\exp(-2Ka)}{Ka}} \tag{4.4.27}$$

于是

$$X_{-n}+X_{+n}=\frac{2n\pi\left(\eta+\dfrac{1}{Ka}\right)}{\left(\eta+\dfrac{1}{Ka}\right)^2-\left(\dfrac{2\exp(-2Ka)}{Ka}\right)^2}\approx\frac{2n\pi}{\eta} \tag{4.4.28a}$$

$$X_{-n}-X_{+n}=\frac{4n\pi\exp(-2Ka)}{Ka\left[\left(\eta+\dfrac{1}{Ka}\right)^2-\left(\dfrac{2\exp(-2Ka)}{Ka}\right)^2\right]}\approx\frac{4n\pi\exp(-2Ka)}{Ka\eta^2} \tag{4.4.28b}$$

现在我们利用式(4.4.28)计算 4.4.2 节所讨论的量子态 $\phi_m(x)$ 与 $\phi_p(x)$ 之间的振荡频率。这时 $n=1$,由式(4.4.21)得到

$$\begin{aligned}\nu&=\frac{E_2-E_1}{2\pi\hbar}=\frac{\hbar}{4\pi ma^2}(X_{-1}^2-X_{+1}^2)\\&=\frac{\hbar}{4\pi ma^2}(X_{-1}+X_{+1})(X_{-1}-X_{+1})\\&=\frac{2\pi\hbar}{m(\eta a)^3}\frac{\exp(-2Ka)}{K}\end{aligned} \tag{4.4.29}$$

可见振荡频率随 K、a、m 的增大而减小。这与我们的期待是相符合的。现在我们估算振荡频率的数量级。设势阱中的粒子为电子($m=9.109\times10^{-31}\,\mathrm{kg}$),取 $a=1\text{Å}$,$\eta=4$,设 $V_0-E=5\mathrm{eV}$,则振荡频率为

$$\nu=\frac{2\times3.14\times1.055\times10^{-34}}{9.109\times10^{-31}\times4^3\times10^{-30}}\frac{10^{-0.434\times2.29}\times1.055\times10^{-34}}{\sqrt{2\times9.109\times10^{-31}\times5\times1.602\times10^{-19}}}=10^{14}\,\mathrm{Hz}$$

这里的计算用到式(3.5.5)中的数据。我们将会看到,该振荡频率与某些双原子分子(如 H_2、HCl)的波包振荡具有相同的数量级(表 6.4.1)。

4.4.5 体系的极限行为:独立双势阱

进而,如果 $\beta\to\infty$(即 $V_0\to\infty$,$Ka\to\infty$),由式(4.4.27)得到

$$X_{+n}=X_{-n}=\frac{n\pi}{\eta}=\frac{n\pi a}{L-a} \tag{4.4.30}$$

则体系的本征能量为

$$E_n=\frac{\hbar^2 X_{\pm n}^2}{2ma^2}=\frac{\hbar^2 n^2\pi^2}{2m\,(L-a)^2} \tag{4.4.31}$$

这时中央势垒(无限高)是完全不透明的,整个双势阱变成两个彼此独立的宽度为$(L-a)$的一维无限深势阱,粒子无论处于哪个势阱,都具有式(4.4.31)所示的一维无限深势阱的本征能量。

4.5　普薛耳-特勒势

4.5.1　复指标连带勒让德函数

普薛耳-特勒势(Pöschl-Teller potential)是量子力学中一个典型的对称性势函数(图 4.5.1),可以表示为

$$V(x)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\lambda(\lambda+1)}{\cosh^2 x} \tag{4.5.1}$$

其中,m 是粒子的质量;x 是无量纲的坐标变量;$\lambda=0,1,2,\cdots$(它刻画势阱的深度)。该势函数的重要性在于存在束缚态和散射态两重作用。当粒子的能量 $E<0$ 时,体系有分立的本征能量而本征函数是广义连带勒让德函数(generalized associated Legendre function)。当 $E>0$ 时,该势场可以对入射粒子产生完全透射,即所谓无反射势(reflectionless potential)。另外普薛耳-特勒势还能够用来描述双原子分子的吸引作用,在孤子理论(soliton theory)研究中也有重要的应用。

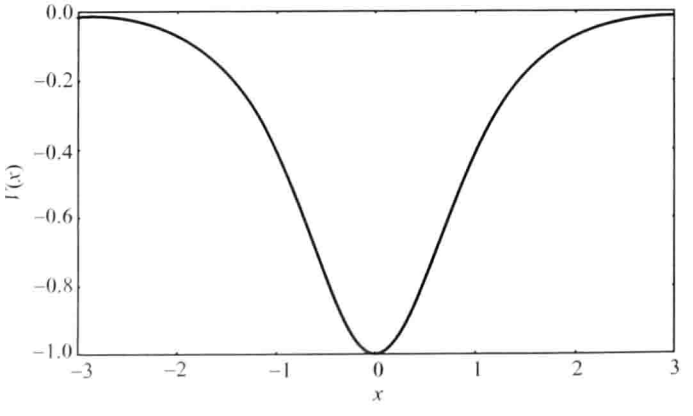


图 4.5.1　普薛耳-特勒势(来自式(4.5.1))

图中取$\frac{\hbar^2}{2m}\lambda(\lambda+1)=1$

我们考查粒子在普薛耳-特勒势场中的运动。注意到势函数(4.5.1)是以原点为对称的:$V(-x)=V(x)$,因此体系的本征态具有确定的宇称。设体系的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\lambda(\lambda+1)}{\cosh^2 x}\psi=E\psi \tag{4.5.2}$$

它可以写为

$$-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}-\frac{1}{2}\frac{\lambda(\lambda+1)}{\cosh^2 x}\psi=\varepsilon\psi \tag{4.5.3}$$

其中

$$\varepsilon=\frac{m}{\hbar^2}E \tag{4.5.4}$$

是一个能量参数。引入新的空间变量 y：

$$y=\tanh x \tag{4.5.5}$$

它随 x 的变化曲线如图 4.5.2 所示，方程(4.5.3)变为

$$(1-y^2)\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}y^2}-2y\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}y}+\left[\lambda(\lambda+1)+\frac{2\varepsilon}{1-y^2}\right]\psi=0 \tag{4.5.6}$$

这是一个连带勒让德方程，其解为连带勒让德函数(associated Legendre function)

$$\psi_\lambda^\nu=AP_\lambda^\nu(y) \tag{4.5.7}$$

其中，指标 ν 由

$$\varepsilon=-\frac{\nu^2}{2} \tag{4.5.8}$$

确定。式(4.5.7)中的 A 是归一化常数，而 $P_\lambda^\nu(y)$ 与通常的连带勒让德函数不同，其中的指标 ν 一般为复数，称之为“复指标连带勒让德函数”(associated Legendre function with complex index)，这是一种广义连带勒让德函数。式(4.5.7)和式(4.5.8)就是描述粒子在普薛耳-特勒势场中运动的本征函数和本征能量。我们将会看到，它们的性质均与 λ 的取值有关。

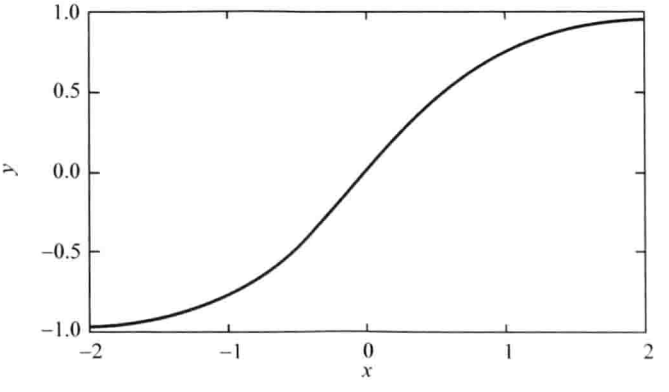


图 4.5.2 函数 $y=\tanh x$ 的曲线：$y|_{x\to\pm\infty}\to\pm1$

4.5.2 束缚态

现在讨论束缚态情况($E<0$)。当 $\lambda=0$ 时，体系没有束缚态。我们首先考虑基态($\lambda=1$)。这时式(4.5.7)中的波函数写为 $P_1^\nu(y)$，为了满足 $\varepsilon<0$，式(4.5.8)中的指

标 ν 必须为实数，于是 $P_1^{\nu}(y)$ 是通常的一阶连带勒让德函数，ν 的可能取值为 0，±1。当 $\nu=0$ 时，导致能量 $\varepsilon=0$，这不符合量子体系的要求，而 $\nu=\pm1$ 时，式(4.5.7)变为

$$\psi_1^{\pm1}=AP_1^{\pm1}(y) \tag{4.5.9}$$

这使式(4.5.8)变为

$$\varepsilon_1=-\frac{1}{2}\Rightarrow E_1=-\frac{\hbar^2}{2m} \tag{4.5.10}$$

我们知道，式(4.5.9)中的连带勒让德函数为(顾樵，数学物理方法，科学出版社，2012 年)

$$P_1^{\pm1}(y)\sim\sqrt{1-y^2} \tag{4.5.11}$$

这样，式(4.5.9)变为

$$\psi_1^1=\psi_1^{-1}=A\sqrt{1-\tanh^2 x}=A\operatorname{sech}x \tag{4.5.12}$$

式(4.5.12)和式(4.5.10)就是基态情况下体系的本征函数和本征能量。为了验证该结果的正确性，将式(4.5.12)代入原方程(4.5.2)的左边，得到

$$\begin{aligned}&-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi_1^1}{\mathrm{d}x^2}-\frac{\hbar^2}{m}\frac{1}{\cosh^2 x}\psi_1^1\\&=-\frac{\hbar^2A}{2m}(\operatorname{sech}x-2\operatorname{sech}^3x)-\frac{\hbar^2A}{m}\frac{\operatorname{sech}x}{\cosh^2x}=-\frac{\hbar^2A}{2m}\operatorname{sech}x\end{aligned} \tag{4.5.13}$$

而代入原方程(4.5.2)的右边，正好得到式(4.5.13)右边的式子，可见上述结果是正确的。

现在计算式(4.5.12)中的归一化常数，由

$$\int_{-\infty}^{\infty}A^2\operatorname{sech}^2x\mathrm{d}x=1 \tag{4.5.14a}$$

得到

$$\frac{1}{A^2}=\int_{-\infty}^{\infty}\operatorname{sech}^2x\mathrm{d}x=\tanh x\Big|_{-\infty}^{\infty}=2\Rightarrow A=\frac{1}{\sqrt{2}} \tag{4.5.14b}$$

故归一化的本征函数为

$$\psi_1^1=\frac{1}{\sqrt{2}}\operatorname{sech}x \tag{4.5.15}$$

至此我们得到了 $\lambda=1$ 情况下关于体系束缚态的全部结果。对于 $\lambda>1$ 的情况，讨论的过程是类似的，例如，对于 $\lambda=2$(ν 的可能取值为 0，±1，±2)，可以求出体系的束缚态波函数为

$$\psi_2^1=\psi_2^{-1}=AP_2^{\pm1}(y)=Ay\sqrt{1-y^2}=\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{\tanh x}{\cosh x} \tag{4.5.16a}$$

$$\psi_2^2=\psi_2^{-2}=AP_2^{\pm2}(y)=A(1-y^2)=\frac{\sqrt{3}}{2}\operatorname{sech}^2x \tag{4.5.16b}$$

而相应的能量分别为 $\varepsilon_1=-\frac{1}{2}$ 和 $\varepsilon_2=-2$。体系的前三个束缚态波函数 ψ_1^1、ψ_2^1、ψ_2^2

的曲线如图 4.5.3 所示，其中 ψ_1^1 和 ψ_2^2 是偶函数，而 ψ_2^1 是奇函数，确实具有确定的宇称。显然，对于任意的正整数 λ，体系的束缚态波函数和相应的能量为

$$\left.\begin{aligned}\psi_\lambda^\nu &= AP_\lambda^\nu(\tanh x)\\ \varepsilon_\lambda &= -\frac{\nu^2}{2}\end{aligned}\right\}\quad(\nu=1,2,3,\cdots,\lambda)$$

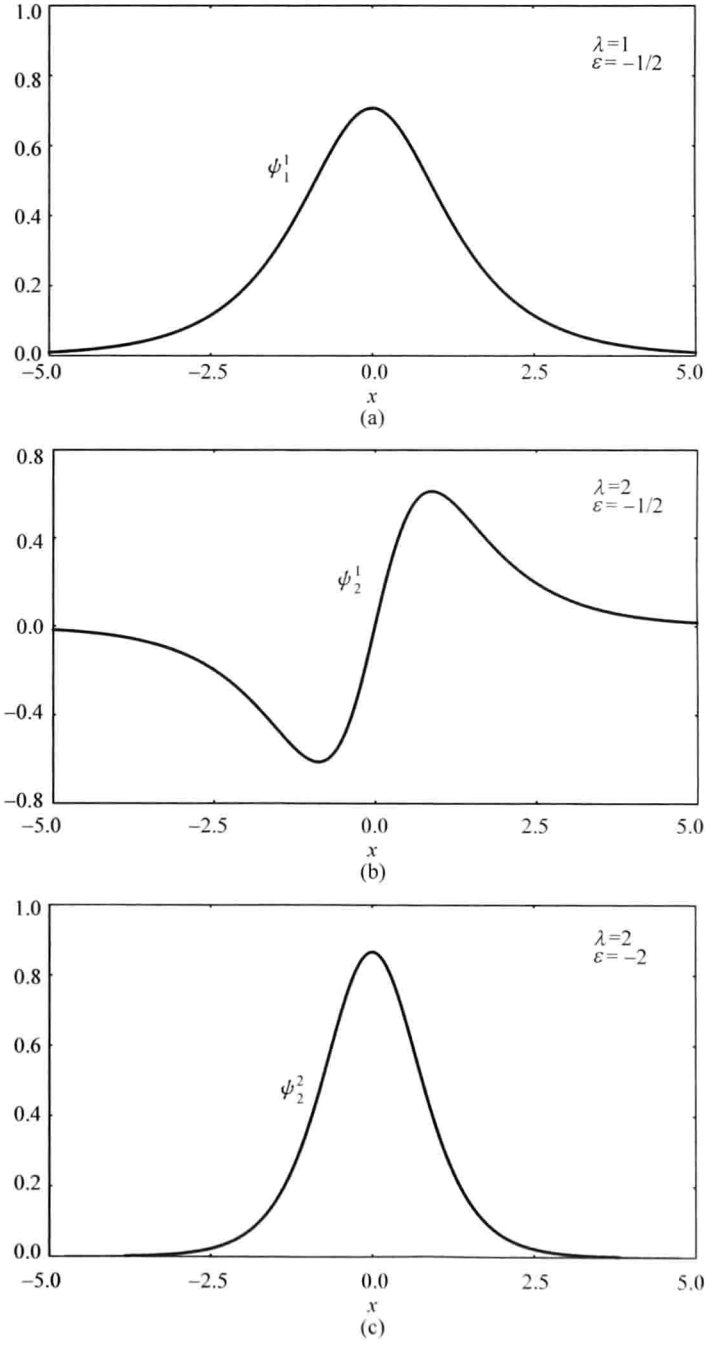


图 4.5.3 普薛耳-特勒势的前三个束缚态波函数 ψ_1^1(a)、ψ_2^1(b)、ψ_2^2(c)(具有确定的宇称)

其中 ψ_1^1 和 ψ_2^1 是能级简并的$\left(\text{能量均为 } E_1=-\frac{\hbar^2}{2m}\right)$

4.5.3　散射态：无反射势

对于散射态情况，粒子的能量为 $E>0$，则方程(4.5.3)变成

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{\lambda(\lambda+1)}{\cosh^2 x}\psi+k^2\psi=0 \tag{4.5.17}$$

其中

$$k^2=\frac{2m}{\hbar^2}E=2\varepsilon \tag{4.5.18}$$

现在式(4.5.8)变成

$$\varepsilon=-\frac{\nu^2}{2}=\frac{k^2}{2} \tag{4.5.19}$$

为了满足 $\varepsilon>0$，式(4.5.19)中的指标 ν 必须为虚数 $\nu=\mathrm{i}k$，于是波函数(4.5.7)写为

$$\psi_\lambda^k=AP_\lambda^{\mathrm{i}k}(y) \tag{4.5.20}$$

首先讨论 $\lambda=0$ 的情况，我们有

$$P_0^{\mathrm{i}k}(y)\sim\left(\frac{1+y}{1-y}\right)^{\mathrm{i}\frac{k}{2}} \tag{4.5.21}$$

所以波函数式(4.5.20)变为

$$\psi_0^k(x)=A\left(\frac{1+\tanh x}{1-\tanh x}\right)^{\mathrm{i}\frac{k}{2}}=A\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \tag{4.5.22}$$

这表示一个自由粒子。事实上，原方程(4.5.17)在 $\lambda=0$ 情况下有行波解(4.5.22)。

为了进一步计算式(4.5.20)中的广义连带勒让德函数 $P_\lambda^{\mathrm{i}k}(y)$，我们要用到以下两个递推关系式：

$$(\mathrm{i}k-\lambda)P_\lambda^{\mathrm{i}k}(y)=(1-2\lambda)uP_{\lambda-1}^{\mathrm{i}k}(y)+(\lambda-1+\mathrm{i}k)P_{\lambda-2}^{\mathrm{i}k}(y) \tag{4.5.23a}$$

$$P_{-(\lambda+1)}^{\mathrm{i}k}(y)=P_\lambda^{\mathrm{i}k}(y) \tag{4.5.23b}$$

在式(4.5.23a)中取 $\lambda=1$，在式(4.5.23b)中取 $\lambda=0$，我们有

$$(\mathrm{i}k-1)P_1^{\mathrm{i}k}(y)=-uP_0^{\mathrm{i}k}(y)+\mathrm{i}kP_{-1}^{\mathrm{i}k}(y) \tag{4.5.24a}$$

$$P_{-1}^{\mathrm{i}k}(y)=P_0^{\mathrm{i}k}(y) \tag{4.5.24b}$$

由式(4.5.24a)和式(4.5.24b)消去 $P_{-1}^{\mathrm{i}k}(y)$，得到

$$P_1^{\mathrm{i}k}(y)=\frac{1}{\mathrm{i}k-1}(\mathrm{i}k-y)P_0^{\mathrm{i}k}(y) \tag{4.5.25}$$

这样一来，我们有

$$\psi_1^k(x)=\frac{A}{\mathrm{i}k-1}(\mathrm{i}k-\tanh x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \tag{4.5.26}$$

式(4.5.26)就是 $\lambda=1$ 时的散射态波函数(scattering state wave function)。为了

验证它的正确性，由式(4.5.26)对 x 求一阶导数，得到

$$\frac{\mathrm{d}\psi_1^k(x)}{\mathrm{d}x}=\mathrm{i}k\psi_1^k(x)-B\ \mathrm{sech}^2x\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \tag{4.5.27a}$$

其中，$B=\dfrac{A}{\mathrm{i}k-1}$，而二阶导数为

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2\psi_1^k(x)}{\mathrm{d}x^2}&=\mathrm{i}k\frac{\mathrm{d}\psi_1^k(x)}{\mathrm{d}x}-B\mathrm{sech}^2x(\mathrm{i}k-2\tanh x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\\&=\mathrm{i}k[\mathrm{i}k\psi_1^k(x)-B\ \mathrm{sech}^2(ax)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}]\\&\quad-B\mathrm{sech}^2(ax)(\mathrm{i}k-2\tanh x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\\&=-k^2\psi_1^k(x)-2\psi_1^k(x)\mathrm{sech}^2x\end{aligned} \tag{4.5.27b}$$

它就是 $\lambda=1$ 时的方程(4.5.17)。可见解(4.5.26)是正确的。

我们进而计算 $\mathrm{P}_2^{\mathrm{i}k}(y)$，为此在式(4.5.23a)中取 $\lambda=2$，有

$$(\mathrm{i}k-2)\mathrm{P}_2^{\mathrm{i}k}(y)=-3y\mathrm{P}_1^{\mathrm{i}k}(y)+(1+\mathrm{i}k)P_0^{\mathrm{i}k}(y) \tag{4.5.28}$$

将式(4.5.21)和式(4.5.25)代入式(4.5.28)，得到

$$\mathrm{P}_2^{\mathrm{i}k}(y)=\frac{1}{(\mathrm{i}k-1)(\mathrm{i}k-2)}[(\mathrm{i}k+1)(\mathrm{i}k-1)-\mathrm{i}3ky+3y^2]\mathrm{P}_0^{\mathrm{i}k}(y) \tag{4.5.29}$$

于是

$$\psi_2^k(x)=\frac{A}{k^2+\mathrm{i}3k-2}[(k^2+1)+\mathrm{i}3k\tanh x-3\ \tanh^2x]\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \tag{4.5.30}$$

这就是 $\lambda=2$ 时的散射态波函数。同理，在式(4.5.23a)中取 $\lambda=3$，可得散射态波函数为

$$\psi_3^k(x)=\frac{A}{\mathrm{i}k^3-6k^2-\mathrm{i}11k+6}[\mathrm{i}k(k^2+4)-(6k^2+9)\tanh x-\mathrm{i}15k\tanh^2x+15\tanh^3x]\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \tag{4.5.31}$$

现在我们分析波函数 $\psi_1^k(x)$、$\psi_2^k(x)$、$\psi_3^k(x)$ 的性质。由式(4.5.26)、式(4.5.30)和式(4.5.31)不难看出，三者在 $x\to\infty$(即 $\tanh x\to1$)时变为

$$\psi_1^k(x)=\psi_2^k(x)=\psi_3^k(x)=A\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \tag{4.5.32}$$

以此类推，当 λ 取任何正整数时，在 $x\to\infty$ 情况下，均有 $\psi_\lambda^k(x)=A\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$。这表示在普薛耳-特勒势场中，远场散射波恒为一个沿 x 轴正方向传播的行波，没有反射波(即不存在 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}$ 项)。这是一种无反射散射(reflectionless scattering)，它意味着，每一个入射粒子，不论其能量大小，都能穿越普薛耳-特勒势场，粒子散射后的远场行为就像式(4.5.22)所示的自由粒子一样。简言之，普薛耳-特勒势是一种无反射势(reflectionless potential)。

4.6　双曲正切势场

4.6.1　超几何函数

本节讨论质量为 m 的粒子入射到双曲正切势场(hyperbolic-tangent potential)(图 4.6.1)

$$V(x)=\frac{1}{2}V_0\left(1+\tanh\frac{x}{2a}\right) \tag{4.6.1}$$

的反射行为,其中,a 为正常数。该势函数在左边界($x\to-\infty$)为 $V(-\infty)=0$,随着 x 的增加连续升高,在 $x=0$ 处达到 $V(0)=\frac{1}{2}V_0$,在右边界($x\to\infty$)则为 $V(\infty)=V_0$。$V(x)$的升高主要发生在区域 $-2a<x<2a$:

$$V(-2a)=0.119V_0,\quad V(2a)=0.881V_0 \tag{4.6.2}$$

式(4.6.1)所示的势函数的重要意义在于,它是图 3.4.1 所示的阶跃势场的曲线化推广。事实上,式(4.6.1)中的参数 a 刻画了双曲正切势函数的上升路径,当 $a\to0$ 时,该势函数在 $x=0$ 陡然上升,形成一个阶跃势场。

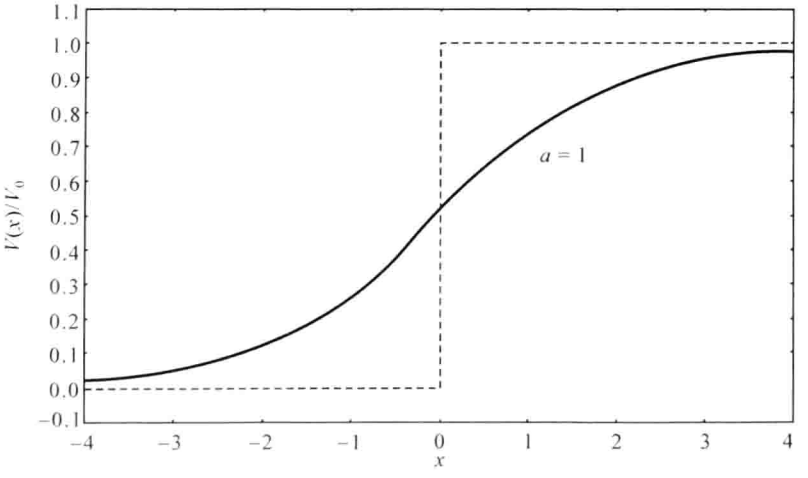


图 4.6.1　双曲正切势场(式(4.6.1))

当 $a\to0$ 时,双曲正切曲线趋于图中的折线(虚线),它就是图 3.4.1 所示的阶跃势场

体系在双曲正切势场作用下的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\psi=E\psi \tag{4.6.3}$$

式中,E 是粒子的能量。方程(4.6.3)可以写为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\left[k^2-\frac{2m}{\hbar^2}V(x)\right]\psi=0 \tag{4.6.4}$$

其中

$$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{4.6.5}$$

现在我们考查方程(4.6.4)的解 $\psi(x)$ 的边界条件。在 $x\to-\infty$ 处，势函数(4.6.1)给出 $V(-\infty)=0$，则 $\psi(x)$ 与阶跃势场情况下的波函数式(3.4.4a)和(3.4.10a)具有相同的形式，即

$$x\to-\infty:\psi(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}+B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx} \tag{4.6.6a}$$

简单起见，这里已经取入射波为单位振幅。另一方面，在 $x\to\infty$ 处，势场(4.6.1)给出 $V(\infty)=V_0$，这时 $\psi(x)$ 与阶跃势场情况下的相应表示式相同(在 $E<V_0$ 情况下与式(3.4.10b)相同；在 $E>V_0$ 情况下与式(3.4.4b)相同)，即

$$x\to\infty:\psi(x)=C\mathrm{e}^{-Kx}\quad(E<V_0) \tag{4.6.6b}$$

$$x\to\infty:\psi(x)=C\mathrm{e}^{\mathrm{i}\rho x}\quad(E>V_0) \tag{4.6.6c}$$

其中

$$K^2=\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}\quad(E<V_0),\quad \rho^2=\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}\quad(E>V_0) \tag{4.6.7}$$

现在按照式(4.6.6a)，反射系数可以写为 $|B|^2$。

下一步我们对方程(4.6.4)加以变换，为此引入新变量

$$y=\frac{1}{1+\exp(x/a)} \tag{4.6.8}$$

及无量纲参量 X 和 β(见式(3.2.19)和式(3.2.20))：

$$X=\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mE},\quad \beta=\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mV_0} \tag{4.6.9}$$

并利用关系式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}=-\frac{1}{a}y(1-y)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y},\quad 1+\tanh\frac{x}{2a}=2(1-y) \tag{4.6.10}$$

则方程(4.6.4)变为

$$y(1-y)\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}y^2}+(1-2y)\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}y}+\left[\frac{X^2}{y(1-y)}-\frac{\beta^2}{y}\right]\psi=0 \tag{4.6.11}$$

方程(4.6.11)有正则奇点 $y=0,1$，故引入变换

$$\psi(y)=y^{\nu}(1-y)^{\mu}f(y) \tag{4.6.12}$$

其中

$$\mu^2=-X^2,\quad \nu^2=\beta^2-X^2 \tag{4.6.13}$$

将式(4.6.12)代入方程(4.6.11)得到关于 $f(y)$ 的微分方程

$$y(1-y)\frac{\mathrm{d}^2f}{\mathrm{d}y^2}+[c-(a+b+1)y]\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}y}-abf=0 \tag{4.6.14}$$

其中

$$a=\mu+\nu,\quad b=\mu+\nu+1,\quad c=2\nu+1 \tag{4.6.15}$$

方程(4.6.14)称为超几何微分方程(hypergeometric differential equation),或称高斯微分方程(Gaussian differential equation)。对于参数 a、b、c 的所有取值(除 $c=-n(n=0,1,2,\cdots)$ 外),该方程在 $y=0$ 均有非零解 $f(0)$。当它归一化到 $f(0)=1$ 时,其解 $f(y)$ 称为超几何函数(hypergeometric function)或高斯超几何函数(Gaussian hypergeometric function),表示为

$$
\begin{aligned}
{}_2\mathrm{F}_1(a,b,c;y)=1+\frac{ab}{c}\frac{y}{1!}+\frac{a(a+1)b(b+1)}{c(c+1)}\frac{y^2}{2!}\\
+\frac{a(a+1)(a+2)b(b+1)(b+2)}{c(c+1)(c+2)}\frac{y^3}{3!}+\cdots
\end{aligned}
\tag{4.6.16a}
$$

或

$$
{}_2\mathrm{F}_1(a,b,c;y)=\frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\Gamma(a+n)\Gamma(b+n)}{\Gamma(c+n)}\frac{y^n}{n!}
\tag{4.6.16b}
$$

其中,Γ 是伽马函数(Gamma function)。超几何函数(4.6.16)对于参数 a 和 b 的交换是不变的。如果 a 或 b 取 $-n(n=0,1,2,\cdots)$,则超几何函数被截断,变成 n 次多项式。此时超几何函数可以用其他一些特殊函数来表示,例如

$$
{}_2\mathrm{F}_1(-n,n+1,1;y)=\mathrm{P}_n(1-2y)
\tag{4.6.17}
$$

式中,P_n 是 n 阶勒让德多项式。

方程(4.6.14)的通解为

$$
f(y)=C{}_2\mathrm{F}_1(a,b,c;y)+Dy^{1-c}{}_2\mathrm{F}_1(a-c+1,b-c+1,2-c;y)
\tag{4.6.18a}
$$

其中,C 和 D 为任意常数。对于我们的问题,为了满足波函数的边界条件(4.6.6),只需要取

$$
f(y)=C{}_2\mathrm{F}_1(\mu+\nu,\mu+\nu+1,2\nu+1;y)
\tag{4.6.18b}
$$

其中,常数 C 将由式(4.6.6)来确定。

4.6.2　反射系数

现在考查上述结果的极限行为。我们从 $x\to\infty$ 情况开始,式(4.6.8)给出 $y\approx\exp(-x/a)\to 0$,这样式(4.6.18b)中的 ${}_2\mathrm{F}_1=1$,因此 $f(0)=C$,则式(4.6.12)给出

$$
\psi\to Cy^{\nu}\approx C\exp\left(-\frac{\nu x}{a}\right)
\tag{4.6.19}
$$

下面按两种情况讨论。

(1) $E<V_0$。由式(4.6.9)看出 $\beta>X$,则式(4.6.13)显示 ν 是实数:

$$
\nu^2=K^2a^2\Rightarrow\nu=Ka
\tag{4.6.20}
$$

于是式(4.6.19)变为

$$
\psi(x)\to C\exp(-Kx)
\tag{4.6.21}
$$

这正是式(4.6.6b)。

(2) $E>V_0$。由式(4.6.9)看出 $\beta<X$,则 ν 是虚数:

$$\nu^2=-\rho^2a^2\Rightarrow\nu=-\mathrm{i}\rho a \tag{4.6.22}$$

于是式(4.6.19)变为

$$\psi(x)\to C\exp(\mathrm{i}\rho x) \tag{4.6.23}$$

这正是式(4.6.6c)。

另一方面,对于 $x\to-\infty$情况,由式(4.6.8)有 $y\to1$,$1-y\approx\exp(x/a)\to0$。下面利用这两个结果化简式(4.6.18b)。我们知道,超几何函数在变量 y 与 $1-y$ 之间的变换关系为

$$\begin{aligned}&{}_2\mathrm{F}_1(a,b,c;y)\\&=\frac{\Gamma(c)\Gamma(c-a-b)}{\Gamma(c-a)\Gamma(c-b)}{}_2\mathrm{F}_1(a,b,a+b-c+1;1-y)\\&+(1-y)^{c-a-b}\frac{\Gamma(c)\Gamma(a+b-c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)}{}_2\mathrm{F}_1(c-a,c-b,c-a-b+1;1-y)\end{aligned} \tag{4.6.24}$$

式(4.6.24)右边的两个${}_2\mathrm{F}_1$ 函数在 $1-y\to0$ 时为 1,再利用式(4.6.15)和 $1-y\approx\exp(x/a)$,得到

$$\begin{aligned}&{}_2\mathrm{F}_1(\mu+\nu,\mu+\nu+1,2\nu+1;y)\\&=\frac{\Gamma(2\nu+1)\Gamma(-2\mu)}{\Gamma(\nu-\mu+1)\Gamma(\nu-\mu)}+(1-y)^{-2\mu}\frac{\Gamma(2\nu+1)\Gamma(2\mu)}{\Gamma(\mu+\nu)\Gamma(\mu+\nu+1)}\\&\approx\frac{\Gamma(2\nu+1)\Gamma(-2\mu)}{\Gamma(\nu-\mu+1)\Gamma(\nu-\mu)}+\frac{\Gamma(2\nu+1)\Gamma(2\mu)}{\Gamma(\mu+\nu)\Gamma(\mu+\nu+1)}\exp\left(-\frac{2\mu x}{a}\right)\end{aligned}$$

这样式(4.6.12)和式(4.6.18b)给出(利用 $y\to1$ 和 $1-y\approx\exp(x/a)$)

$$\begin{aligned}\psi(x)&=y^\nu(1-y)^\mu f(y)\\&=C\exp\left(\frac{\mu x}{a}\right)\left[\frac{\Gamma(2\nu+1)\Gamma(-2\mu)}{\Gamma(\nu-\mu+1)\Gamma(\nu-\mu)}+\frac{\Gamma(2\nu+1)\Gamma(2\mu)}{\Gamma(\mu+\nu)\Gamma(\mu+\nu+1)}\exp\left(-\frac{2\mu x}{a}\right)\right]\\&=C\left[\frac{\Gamma(2\nu+1)\Gamma(-2\mu)}{\Gamma(\nu-\mu)\Gamma(\nu-\mu+1)}\exp\left(\frac{\mu x}{a}\right)+\frac{\Gamma(2\nu+1)\Gamma(2\mu)}{\Gamma(\mu+\nu)\Gamma(\mu+\nu+1)}\exp\left(-\frac{\mu x}{a}\right)\right]\end{aligned} \tag{4.6.25}$$

将 $\mu=\mathrm{i}X=\mathrm{i}ka$ 代入式(4.6.25)中的指数函数,得到

$$\psi(x)=C\left[\frac{\Gamma(2\nu+1)\Gamma(-2\mu)}{\Gamma(\nu-\mu)\Gamma(\nu-\mu+1)}\exp(\mathrm{i}kx)+\frac{\Gamma(2\nu+1)\Gamma(2\mu)}{\Gamma(\mu+\nu)\Gamma(\nu+\mu+1)}\exp(-\mathrm{i}kx)\right] \tag{4.6.26}$$

这就是体系在 $x\to-\infty$边界的波函数,应与式(4.6.6a)相同,二者比较得到

$$C=\frac{\Gamma(\nu-\mu)\Gamma(\nu-\mu+1)}{\Gamma(2\nu+1)\Gamma(-2\mu)} \tag{4.6.27}$$

和

$$B=\frac{\Gamma(2\mu)\Gamma(\nu-\mu)\Gamma(\nu-\mu+1)}{\Gamma(-2\mu)\Gamma(\mu+\nu)\Gamma(\nu+\mu+1)} \tag{4.6.28}$$

式(4.6.28)就是反射系数 $R\equiv|B|^2$ 的一般结果。下面再次按两种情况进行讨论。

(1) $E<V_0$。$\mu=\mathrm{i}ka$ 是虚数，而 $\nu=Ka$ 是实数，这样式(4.6.28)中的分子与分母互为共轭复数，故反射系数为

$$R=1 \tag{4.6.29}$$

这是全反射情况，与阶跃势场的相应结果(式(3.4.13))相同。

(2) $E>V_0$。$\mu=\mathrm{i}ka$ 和 $\nu=-\mathrm{i}\rho a$ 均为虚数，式(4.6.28)中只有 $\Gamma(2\mu)$ 和 $\Gamma(-2\mu)$ 互为共轭复数。利用伽马函数的性质

$$\Gamma(x)=\frac{1}{x}\Gamma(x+1) \tag{4.6.30}$$

由式(4.6.28)得到

$$R=\left|\frac{(\mu+\nu)[\Gamma(\nu-\mu+1)]^2}{(\nu-\mu)[\Gamma(\mu+\nu+1)]^2}\right|^2=\left(\frac{k-\rho}{k+\rho}\right)^2\left[\left|\frac{\Gamma(1-\mathrm{i}(k+\rho)a)}{\Gamma(1+\mathrm{i}(k-\rho)a)}\right|^2\right]^2 \tag{4.6.31}$$

进而利用公式

$$|\Gamma(1+\mathrm{i}\lambda)|^2=\frac{\pi\lambda}{\sinh(\pi\lambda)} \tag{4.6.32}$$

式(4.6.31)变为

$$R=\left\{\frac{\sinh[\pi(k-\rho)a]}{\sinh[\pi(k+\rho)a]}\right\}^2 \tag{4.6.33}$$

这就是 $E>V_0$ 情况下粒子在双曲正切势场中的反射系数。特别是，当 $a\to0$ 时，式(4.6.33)给出

$$\lim_{a\to0}R=\left(\frac{k-\rho}{k+\rho}\right)^2 \tag{4.6.34}$$

这正是阶跃势场的结果(式(3.4.7))。为了一般性地显示式(4.6.33)所示的反射系数的特征，用最初的变量表示之，我们有

$$R=\left[\frac{\sinh\left\{\pi\sqrt{\frac{E}{V_0}}\left[\sqrt{\beta}-\sqrt{\beta\left(1-\frac{V_0}{E}\right)}\right]\right\}}{\sinh\left\{\pi\sqrt{\frac{E}{V_0}}\left[\sqrt{\beta}+\sqrt{\beta\left(1-\frac{V_0}{E}\right)}\right]\right\}}\right]^2 \tag{4.6.35}$$

它随 V_0/E 的变化如图 4.6.2 所示。特别是，当 $\beta\to0$(即 $a\to0$)时，反射系数 R 与阶跃势场的结果(图 3.4.2)相同。当 β 增加(即 a 增加)时，图 4.6.1 中的双曲正切势曲线变得平坦光滑，粒子被反射的概率减小(反射系数降低)，这与我们的期待是相符合的。

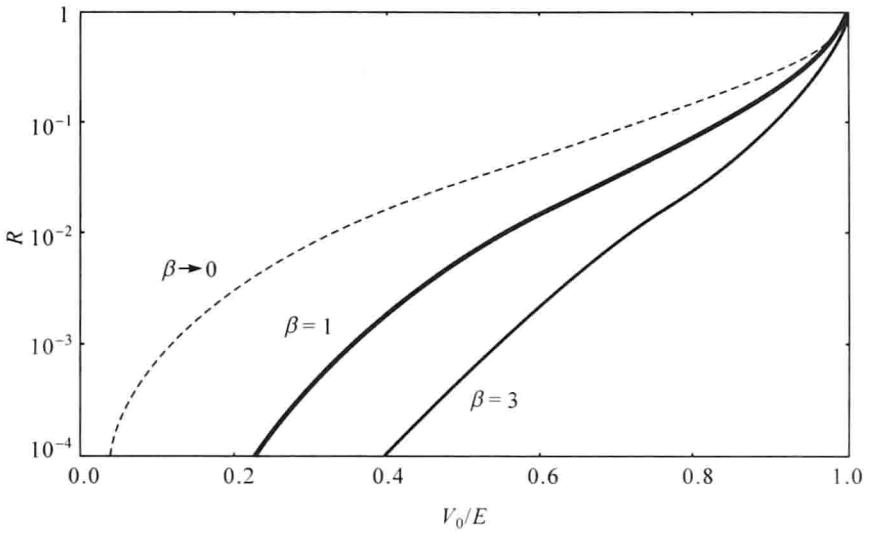


图 4.6.2 反射系数 R 随 V_0/E 的变化曲线(R 轴为对数坐标)
图中的虚线与图 3.4.2 所示的曲线相同

4.7 有机物着色问题

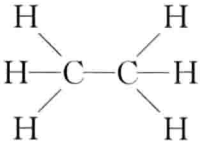
4.7.1 π 电子的特性

本节介绍一维无限深势阱模型的一个有趣应用,即有机物着色(organic coloring)问题。

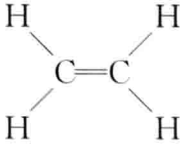
让我们首先叙述一点经典化学(classical chemistry)知识。众所周知,最简单的分子是氢分子,氢分子可以表示为

$$H:H \longrightarrow H—H$$

它表示氢分子的两个电子(即一个电子对)相应于一根化学键(chemical bond)。最常见的单价键分子和双价键分子是

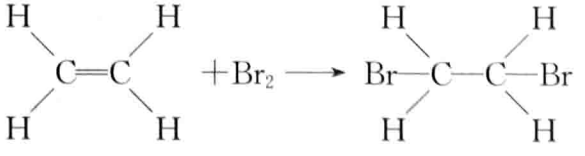


乙烷



乙烯

双价键分子可以变成单价键分子,例如,在乙烯的溴化作用中,碳原子之间的一个价键被拆开,生成饱和化合物二溴乙烷:



乙烯　　溴　　二溴乙烷

从量子化学(quantum chemistry)的理论计算和实验测量中，我们已经知道，在饱和化合物中，碳的四根价键按四面体的角度安置。C—C 键的长度是 1.54Å，能量是 83kcal/mol。

我们还需要一点“电子云”(electron cloud)的概念。我们知道，原子中包含电子，电子的波函数用 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 表示，$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$ 表示任意 t 时刻电子出现的概率密度，它描述电子的空间分布，这就是所谓“电子云”(见 8.5.3 节)。

乙烯(ethylene)分子的结构如图 4.7.1 所示。其中六个原子位于同一个平面内，其价键夹角均为120°左右。乙烯中 C 和 C 之间有两根化学键(C=C 键的长度为 1.34Å)：一根称为 σ 键(σbond)，σ 电子概率密度的最大值出现在乙烯分子的中轴线上。另一根称为 π 键(πbond)，两个 π 电子的电子云都是纺锤状的(垂直于中轴线)。π 电子概率密度的最大值出现在纺锤状电子云的交叠处。这意味着，π 键不是在乙烯分子的中轴线上，而是在它的上方或下方。

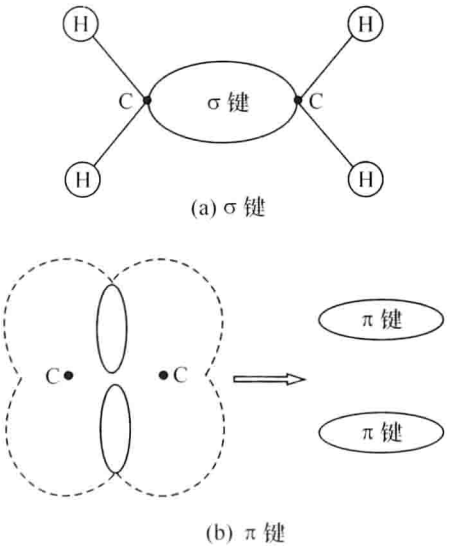


图 4.7.1　乙烯分子的结构

如果在 C、N 等原子构成的化学链中，单键和双键交替出现，这种链称为“共轭链”(conjugate chain)，如：

$$H_2C=CH-CH=CH_2$$

$$H_2C=CH-CH=NH$$

这种共轭链中的 π 电子具有特殊的性质，它们能够沿着共轭链移动(这种性质已经从这类分子的光谱特性中观察到)。现在我们利用这种性质来研究有机物的着色问题。

4.7.2　共轭系统的吸收谱

如果一个共轭链系统(conjugate system)由 N 个单键和 N 个双键交替组成，那么这条链的总长度为 $L=Nl$，这里 l 表示基团 C=C—C 的长度：$l=1.34+1.54=2.88$Å。每一个这样的基团有一根 π 键(2 个 π 电子)，因此整个长链中 π 电子的总数为 $2N$。由于 π 电子处于长链的边沿上，可以沿着长链自由地运动(但不能从两端逸出)。这样，共轭系统中的 $2N$ 个 π 电子可以被认为处于宽度为 L 的无限深势阱中。任一个电子的能级(式(3.1.13))为

$$E_n=\frac{h^2n^2}{8mL^2}\quad(n=1,2,3,\cdots)\tag{4.7.1}$$

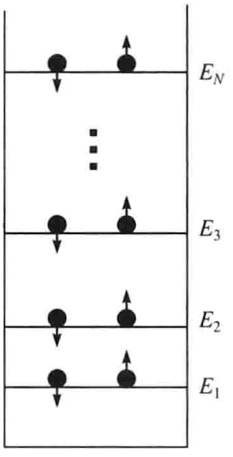


图 4.7.2 共轭系统中的 $2N$ 个电子占据 N 个能级

每一个能级上存在自旋相反的两个电子

其中，m 是电子的质量。根据泡利不相容原理(见 15.2.3 节)，每个能级上可以存在自旋相反的两个电子，因此共轭系统中的 $2N$ 个电子占据 N 个能级，如图 4.7.2 所示。

现在考查图 4.7.2 所示的共轭系统的吸收谱(absorption spectrum)。或简单地说，当日光照射到由共轭链构成的有机物时，哪些频率成分可以被吸收。根据无限深势阱模型能级跃迁的选择定则 $\Delta n=\pm 1$，任意吸收峰的中心频率为

$$\nu_n=\frac{1}{h}(E_n-E_{n-1})=\frac{h}{8mL^2}(2n-1)\quad(2\leqslant n\leqslant N) \tag{4.7.2}$$

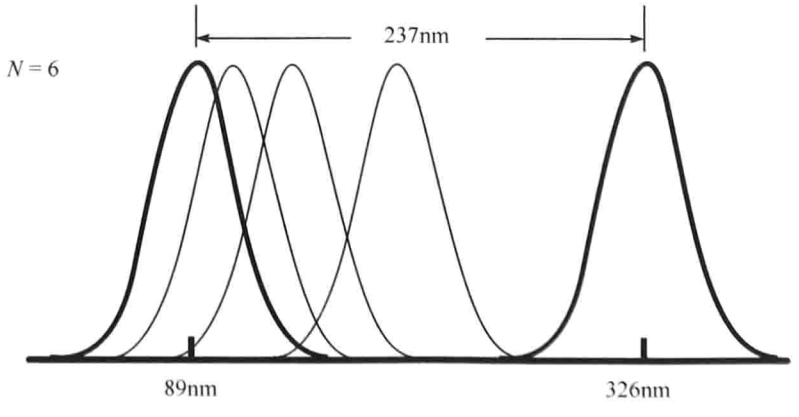
该吸收峰的中心波长为

$$\lambda_n=\frac{c}{\nu_n}=\frac{8mcL^2}{h}\frac{1}{2n-1}=\frac{8mcl^2N^2}{h}\frac{1}{2n-1} \tag{4.7.3}$$

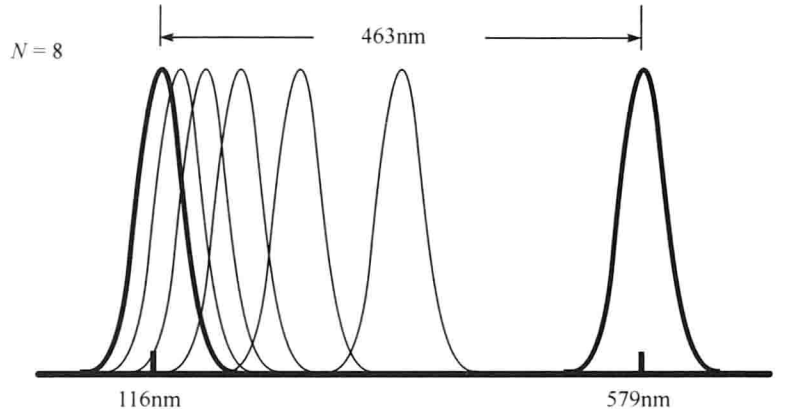
其中，c 为光速。现在我们作数值计算，取 $N=6$，利用 $l=2.88\text{Å}$，则式(4.7.3)给出

$$\lambda_n=\frac{977}{2n-1}(\text{nm})\quad(2\leqslant n\leqslant 6) \tag{4.7.4}$$

式(4.7.4)表示 5 个吸收峰的中心波长，如图 4.7.3(a)所示，它们连成一个宽度为 237nm 的吸收带(89～326nm)。显然，这种共轭链构成的有机物被日光照射时，反射光的波长高于 326nm，即该有机物呈现可见光的色泽。同理，图 4.7.3(b)显示了由 $N=8$ 共轭链构成的宽度为 463nm 的吸收带(116～579nm)，这样的有机物反射波长高于 579nm 的日光成分，即呈现红色。图 4.7.3(a)与图 4.7.3(b)相比较可以看出，当 N 增大(共轭链伸长)时，有机物的吸收带变宽并发生红移。



(a)



(b)

图 4.7.3　由 $N=6$ 共轭链构成的有机物的吸收带(a)和由 $N=8$ 共轭链构成的有机物的吸收带(b)
(a)中有机物呈现波长高于 326nm 的可见光色泽;(b)中有机物呈现波长高于 579nm 的红光。
当 N 增大时,吸收带变宽并发生红移

4.7.3　有机物着色的机制

现在我们对吸收带随 N 的变化进行一般性的讨论。首先考查吸收带的蓝端(来自最高能级和次高能级之间的跃迁),它相应于具有最高频率的吸收峰(absorption peak),其中心波长由式(4.7.3)给出为

$$\lambda_N=\frac{8mcl^2}{h}\frac{N^2}{2N-1} \tag{4.7.5}$$

式(4.7.5)在 $N\gg1$ 时变为

$$\lambda_N\approx\frac{4mcl^2}{h}N \tag{4.7.6}$$

可见,吸收带蓝端的位置与 N 成正比,这表示随着 N 的增加(共轭链伸长),蓝端发生红移,式(4.7.6)已为实验所证实。且实验显示,由六或七个 C═C—C 基团构成的共轭链反射可见光,这与我们的理论计算结果相符合。

而吸收带红端(来自最低两个能级之间的跃迁)的位置由式(4.7.3)确定为

$$\lambda_2=\frac{8mcl^2N^2}{3h} \tag{4.7.7}$$

它与 N^2 成正比,即随着 N 的增加,吸收带红端的红移比蓝端的红移来得更快。

我们进一步考查吸收带的宽度随 N 的变化。对于任意的 N,吸收带的宽度由蓝端和红端的间隔表示,即由式(4.7.7)与式(4.7.5)的差给出:

$$\lambda_2-\lambda_N=\frac{8mcl^2N^2}{3h}-\frac{8mcl^2}{h}\frac{N^2}{2N-1}\xrightarrow{N\gg1}\frac{8mcl^2}{3h}N^2 \tag{4.7.8}$$

可见吸收带以 N^2 的方式变宽。

实际上，不同的共轭链有不同的长度 L（因为组成共轭链的基团 C═C—C 的数目不同），导致吸收谱具有不同位置和不同宽度，因而在日光下呈现不同的颜色分布。有机染料一般都是简单的共轭系统。而生物系统的组成较为复杂，例如，不同种类的花瓣呈现不同的颜色，甚至同一片花瓣的不同部位也可能展示不同的颜色，其根本原因是这些花瓣由不同长度的共轭链组成。

我们利用 π 电子在一维无限深势阱中的量子特性解释了有机物着色的机制。这里的研究还被期待为有机染料（organic dyes）的设计与研制提供相关的理论基础。

4.8 隧穿效应的应用

在量子体系中，微观粒子（特别是电子）的隧道贯穿是一个普遍存在的现象。隧穿效应的研究不仅具有重要的学术意义，而且具有广泛的应用价值。当微电子器件、光电子器件和各种半导体器件被微型化时必须考虑这个效应。特别是当它们的尺寸缩小到体系中电子的德布罗意波长的数量级时，隧穿效应就会明显出现在体系中。如果不了解这一点，原本作为绝缘层的部件就会出现隧道电流，使体系无法正常工作。另一方面，在某些应用中又需要放大隧道电流，形成某种电子发射源。这种情况下往往需要通过施加外场等方式改变势垒的形状和强度。而如何施加外场，如何按照实际需要改变势垒的形状和强度，也需要根据量子隧穿理论进行严格的计算。本节介绍隧穿效应在不同技术领域的应用，涉及冷电子发射（cold electron emission）、热核聚变（thermonuclear fusion）、隧道二极管（tunnel diode）、扫描隧道显微镜（scanning tunneling microscope，STM）、原子钟（atomic clocks）等，最后我们介绍化学反应和生命过程中的隧穿效应。

4.8.1 冷电子发射

众所周知，当金属被加热时，金属中电子的热运动加快，动能增加。当电子的动能超过逸出功时，便会从金属中逸出，这就是所谓热电子发射。而冷电子发射不需要加热金属，而是通过施加一个外电场，使金属中的电子易于穿过它表面的势垒而逸出。事实上，外电场能使金属表面的势垒发生改变：高度降低，宽度变窄，甚至使它的形状发生变化，从而出射更多的电子，提供一个由“隧道”出来的电子发射源。

1928 年 Fowler 和 Nordheim 提出一个势垒畸变（barrier distortion）模型（图 4.8.1），可以很好地描述冷电子发射。事实上，金属表面的方形势垒在外电场作用之下变成三角形，由式（3.5.1）可以看出，电子的透射系数将明显提高。

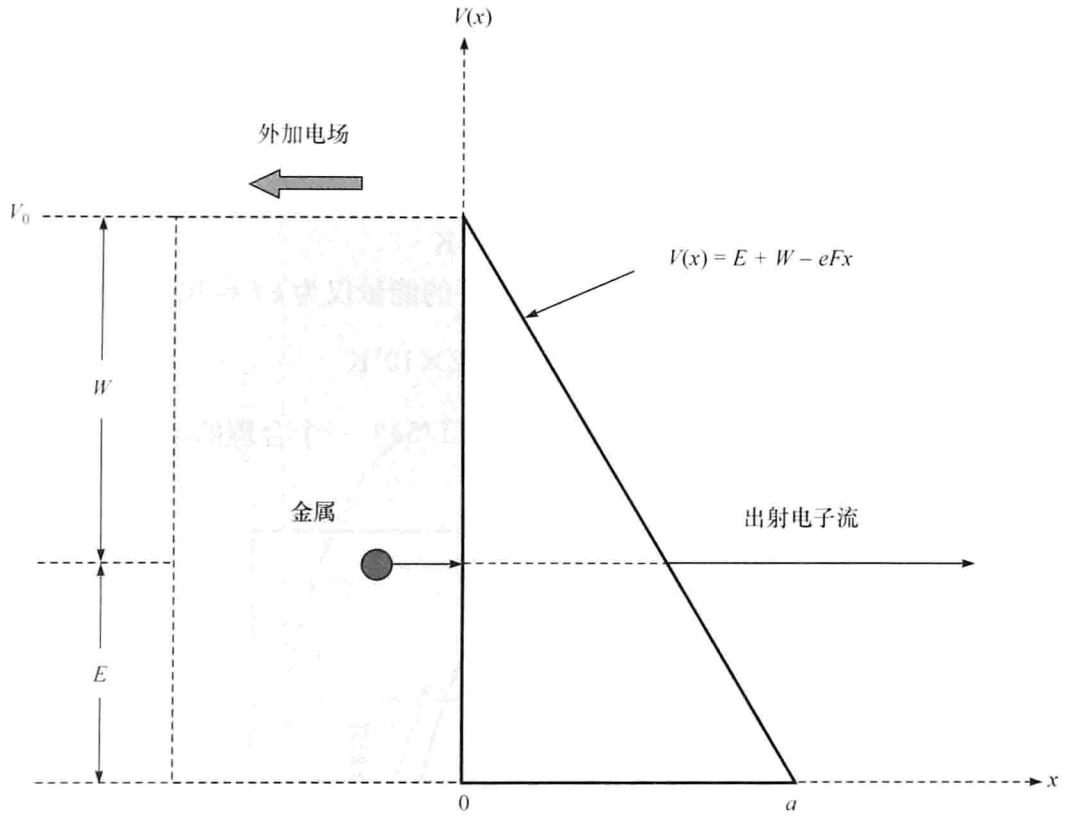


图 4.8.1　金属表面的方形势垒被外电场削成三角形

图中，E 是出射电子的能量，W 是金属的脱出功，F 是电子在外电场中受到的电场力，$-e$ 是电子的电荷。三角形势垒使出射电子流增强，形成一个有效的冷电子发射源

4.8.2　热核聚变

重原子核分裂成几个较轻原子核的现象称为核裂变。这个过程会释放能量，例如用中子轰击铀核^{235}U 发生的核裂变为

$$\mathrm{n}+{}^{235}\mathrm{U}\longrightarrow \mathrm{Y}+\mathrm{Z}+(2\sim3)\mathrm{n}+Q \tag{4.8.1}$$

其中，n 为中子；Y、Z 为裂变碎片（重核裂变后产生的较轻原子核）；Q 为裂变能（约 200MeV）。

较轻原子核聚合成较重原子核的反应过程称为核聚变（fusion）。核物理理论指出：在各种原子核中，具有中等质量的原子核（如铁核）的核子结合能较大，而质量大的原子核（如铀核）和质量小的原子核（如氢核），它们的核子结合能都较小，因此核裂变是释放能量的，而核聚变也是释放能量的，如图 4.8.2 所示。但是，由于原子核均带正电，相互之间存在库仑斥力，一般条件下发生核聚变的概率很小。以氘-氘核聚变（deuterium-deuteron fusion）为例，库仑势垒的高度为 $V_0=144\mathrm{keV}$。按照经典理论，一个氘核必须具有此能量才能越过势垒与另一侧能量为零的氘核

相聚。这等效为每个氘核具有能量 $E=72\text{keV}$。这样，一个氘核的平均平动能必须为

$$\frac{3}{2}kT=72\text{keV}\quad(kT=48\text{keV}) \tag{4.8.2}$$

即温度

$$T=5.6\times10^{8}\text{K} \tag{4.8.3}$$

然而量子力学的计算得出：氘-氘核聚变所需要的能量仅为 $kT=10\text{keV}$，即温度

$$T=\frac{56}{48}\times10^{8}\text{K}\approx1.2\times10^{8}\text{K} \tag{4.8.4}$$

为什么所需的温度会降低呢（降低到经典值的 1/5）？一个合理的解释是氘核在穿过库仑势垒时有隧穿效应发生。

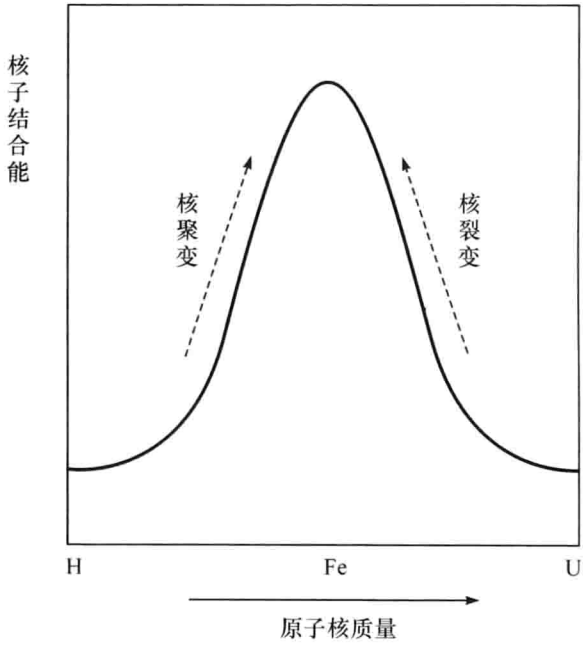


图 4.8.2 核裂变与核聚变

4.8.3 隧道二极管

江崎玲於奈于 1957 年在索尼公司供职时发现，当增加 PN 结两端的电压时电流反而减少，江崎将这种反常的负电阻(negative resistance)现象归结为隧道效应。此后，江崎利用这一效应制成了隧道二极管。众所周知，对于普通的 PN 结，只有外加偏压超过势垒时，电子才能通过耗尽层形成电流。硅材料(silicon materials)的势垒约为 0.7V，锗材料(germanium materials)的势垒为 0.15～0.3V。但是，如果 PN 结非常薄(厚度 3～100Å)，并且半导体材料的掺杂浓度又特别高，在这样的情况下，并不需要施加与势垒等高的偏压，电子会穿透势垒而形成隧道电流。

隧道二极管的伏安特性曲线如图 4.8.3 所示。由于隧道二极管具有负电阻，并且隧道效应发生的速度很快，可用于高频振荡、放大以及开关等电路元件，尤其可以用来提高电子计算机的运算速度。另外它功耗小，适用于卫星微波设备。

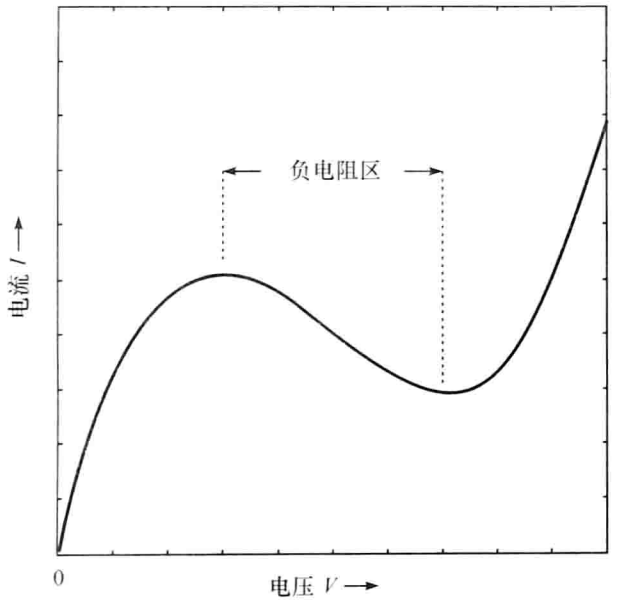


图 4.8.3　隧道二极管的伏安特性曲线

4.8.4　扫描隧道显微镜

扫描隧道显微镜是一种非常先进的表面分析仪器，它可以在真空、大气或液体中工作。其工作原理如图 4.8.4 所示，它使用一根探针，在探针和样品之间加上电压。如果探针离样品很近（大约在纳米数量级），隧道效应就会起作用。探针上的电子会穿过空隙（势垒）进入样品，形成一股极微弱的隧道电流。隧道电流随势垒高度的增加而锐减（即使样品表面的原子尺度的起伏，也会引起隧道电流 10 倍以上的变化）。这样，当探针在样品表面扫描时，通过测量隧道电流就能了解样品表面的精细结构，分辨率可达单个原子的精度。

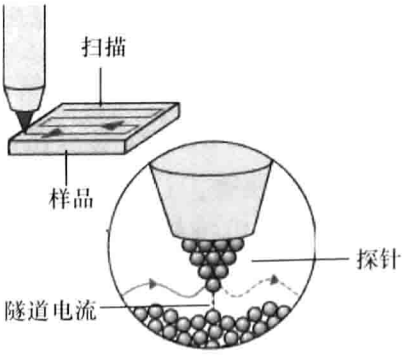


图 4.8.4　扫描隧道显微镜工作原理

扫描隧道显微镜的问世开创了原子显微技术的新纪元，在表面科学、材料科学、生命科学等领域有广泛的应用。

4.8.5　原子钟

原子钟是当代最精确、最稳定的时间和频率标准。传统的原子钟利用氨分子

(NH_3)，如图 4.8.5(a)所示：N 原子在上顶点，三个 H 原子在基底，构成一个三棱锥。由于隧道效应，上顶点的 N 原子可以贯穿三个 H 原子形成的势垒，到达下顶点。对体系注入微波能量后(氨分子本身就是一个微波谐振腔)，N 原子在上、下顶点之间振荡。这相当于体系的能量在两个稳定态之间交替变化(图 4.8.5(b))。其振荡频率决定了氨分子钟(ammonia molecular clock)的频率标准。这种振荡的频率很高(2.4×10^{10} Hz)。这样，“一秒”就可以定义为氨分子振荡 2.4×10^{10} 次所需要的时间。精确度更高的原子钟是铯原子钟，它是目前时间测量的标准。铯钟运转在微波波段。

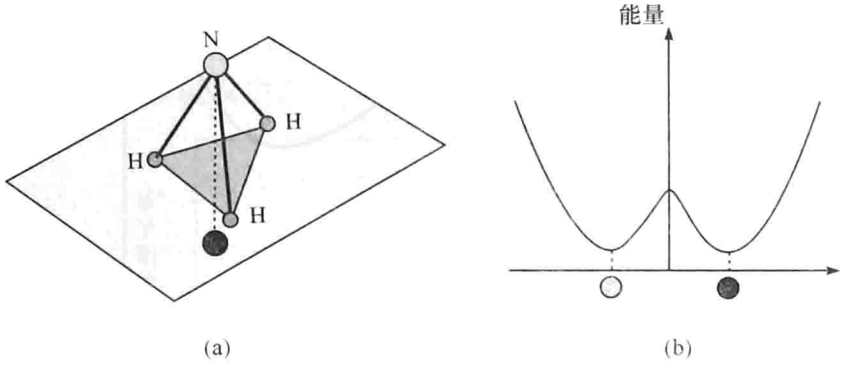


图 4.8.5 氨分子钟工作原理

2012 年诺贝尔物理学奖得主戴维·维因兰德(David Wineland)和他的团队运用势阱中的离子研制成一种“离子钟”(ion clocks)。它的运转相应于可见光，故称之为“光钟”(optical clocks)。光钟运转的精确度高达10^{17}，是铯钟的 100 倍。这意味着如果从 138.2 亿年前的宇宙大爆炸开始计时，到现今的误差仅为 5s。

4.8.6 化学与生物方面的应用

利用量子隧穿理论可以解释许多化学现象的微观机制，例如，氨分子结构的伞形转化(图 4.8.5(a))；电子在氰铁酸盐、氰亚铁酸盐中的输运过程；有机晶体分子之间的导电性等。这些化学作用中都存在与温度无关的粒子迁移(particle migration)过程，可以理解为不同粒子在不同势垒中的隧穿效应。而在通常的化学反应中，不存在遂穿效应，分子越过势垒需要足够的能量，因此反应速率强烈依赖于温度。

在生物学方面，近年来生命过程涉及电子隧穿效应的观点，受到普遍的肯定和重视。特别是，隧穿过程与温度没有关系，由此出发可以解释许多生命现象，例如，低温生物体系(cryobiology system)中的电流现象是一种冷电子隧穿效应。另外，生物体系中的一个重要过程是电子从一个分子向另一个分子的转移，例如，光合作用、呼吸过程、细胞癌变等都涉及电子在复杂有机物分子链上的转移。例如，在呼

吸链中，电子转移发生在如下的氧化-还原反应(oxidation-reduction reaction)中：

$$Fe^{3+}+e^{-}\rightleftharpoons Fe^{2+} \tag{4.8.5}$$

正是诸如式(4.8.5)的电子转移支配着生物体系内的能量摄取和能量转移。而这样的电子转移不依赖于温度，具有冷电子发射的特点。另外一个重要的实验发现是：色素菌属(chromatium)中细胞色素的氧化反应(电子转移过程)的反应速率完全与温度无关。总而言之，隧穿过程中的冷电子发射被认为在生命过程中扮演着一个重要的角色。

第 5 章　量子谐振子

本章讨论微观粒子在抛物线势场中的运动，这就是所谓量子谐振子。量子谐振子是一个很有用的模型。许多量子力学体系都可以用这种模型进行近似的处理，例如，固体中原子的振动、晶格的振动、原子核表面的振动，甚至 DNA 中的堆垒作用等。特别是，谐振子模型可以用来描述双原子分子的振动能级及光谱特性。我们将用两种不同的方法求解谐振子模型：一是解析法，二是算符代数法。并分析两种方法的自洽性以及后一种方法的重要意义。

5.1　谐振子模型

5.1.1　谐振子：从经典到量子

在经典力学中，质量为 m 的弹簧振子（图 5.1.1）在弹性力（恢复力）$F=-kx$ 作用下运动，其中，k 是弹簧的劲度系数（stiffness coefficient），x 是振子在任意 t 时刻离开平衡位置的位移。根据胡克定律（Hooke's law），有

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}=-kx \tag{5.1.1}$$

方程（5.1.1）是线性的，其通解为

$$x=A\sin(\omega t+\delta) \tag{5.1.2}$$

其中，$\omega=\sqrt{k/m}$ 是振子的角频率；A 和 δ 分别是振幅和位相（由振子的初始条件决定）。式（5.1.2）所描述的运动称为简谐振动（harmonic oscillation），作简谐振动的振子称为线性谐振子（linear harmonic oscillator）。

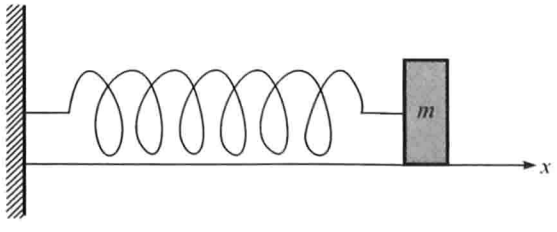


图 5.1.1　弹簧振子

在物理学中，任何一个力 $F(x)$，如引力、电磁力等，均对应一个势能函数 $V(x)$，二者之间有一般关系式（见式（1.1.41））：

$$F(x)=-\frac{\partial V(x)}{\partial x} \tag{5.1.3}$$

这样，谐振子的势能函数为

$$V(x)=\int kx\,\mathrm{d}x=\frac{1}{2}kx^2+V_0=\frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{5.1.4}$$

这里已经将参考势能选为 $V_0=0$。可见谐振子具有抛物线势函数(parabolic potential function)，如图 5.1.2 所示，当谐振子处于振幅位置时($x=\pm A$)，具有最大势能$\frac{1}{2}kA^2$，而此处的动能为零。在任意位置，谐振子的能量是坐标 x 和动量 p 的函数：

$$E(x,p)=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{5.1.5}$$

我们进而考虑相应的量子力学体系。根据动能的算符表示(见式(2.2.22))，与式(5.1.5)相应的哈密顿算符为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{5.1.6}$$

由此得到体系的薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi=E\psi \tag{5.1.7}$$

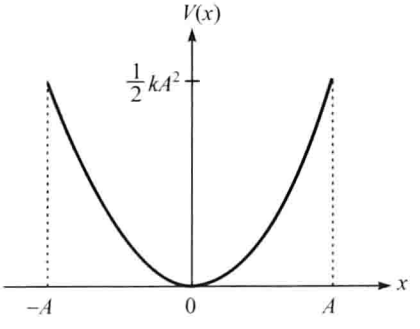


图 5.1.2　谐振子的势能曲线：抛物线

它是哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征方程，其中，$\psi(x)$ 是本征函数，E 是能量本征值。薛定谔方程(5.1.7)描述质量为 m 的微观粒子在抛物线势场$\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ 中沿 x 轴的线性振动，这就是所谓量子谐振子(quantum harmonic oscillator)模型。这个模型的重要性在于，任何微观体系在稳定平衡点附近的小幅度振动都可以近似地用该模型处理。

现在我们考查一个双原子分子(diatomic molecules)体系，其中二原子之间的相互作用势能 $V(x)$ 一般情况下呈现图 5.1.3 所示的形式。势能在 $x=x_0$ 处有极小值，这是一个稳定平衡点。在这个点附近，$V(x)$ 可以展开成 $(x-x_0)$ 的幂级数：

$$V(x)=V(x_0)+V'(x_0)(x-x_0)+\frac{1}{2}V''(x_0)(x-x_0)^2+\cdots \tag{5.1.8}$$

由于 $V(x)$ 在 $x=x_0$ 处有极小值，故 $V'(x_0)=0$，进而在式(5.1.8)中忽略高次项，得到

$$V(x)=\varepsilon+\frac{1}{2}k\,(x-x_0)^2 \tag{5.1.9}$$

其中，$\varepsilon=V(x_0)$；$k=V''(x_0)$。式(5.1.9)就是抛物线势能曲线，如图 5.1.3 中的虚

线所示。

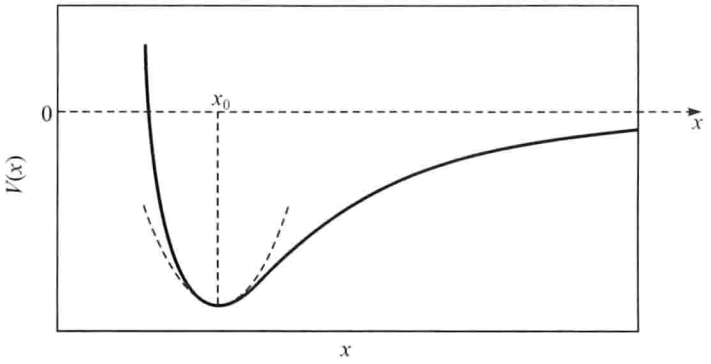


图 5.1.3 双原子分子体系中二原子间相互作用的势能曲线(实线)
在平衡点 x_0 附近可以近似为抛物线(虚线)

两个原子在抛物线势场中相互作用的物理图像是,当原子间距大于平衡位置 x_0 时,原子间相互吸引;反之当原子间距小于 x_0 时,原子间相互排斥,二原子间的相对运动可以看成一种简谐振动。这样一种相互作用存在于许多微观体系之中,例如,固体中原子的振动、晶格的振动、原子核表面的振动,甚至包括生命系统中的振动,如 DNA 中的堆垒作用(stacking interaction in DNA),如图 5.1.4 所示。

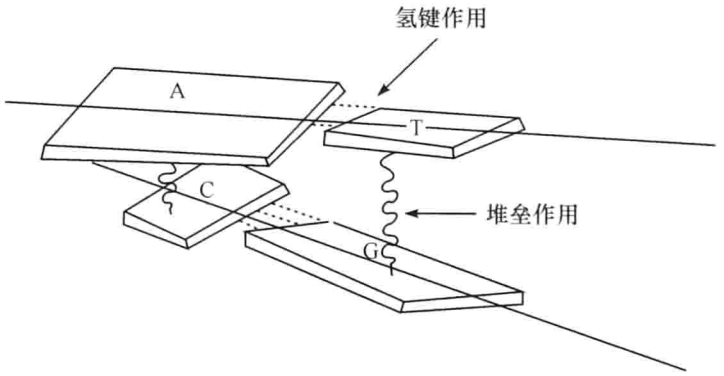


图 5.1.4 DNA 中的堆垒作用:两个长链间的振动

5.1.2 模型的求解:厄米多项式

现在我们求解方程(5.1.7),首先注意到势函数 $V(x)=\dfrac{1}{2}m\omega^2x^2$ 是关于原点对称的:$V(-x)=V(x)$,本征函数具有确定的宇称(本征函数是空间变量 x 的偶函数或奇函数)。引入无量纲位移 ξ 代替 x,它们的关系是

$$\xi=\alpha x,\quad \alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \tag{5.1.10}$$

并定义无量纲能量参量

$$\lambda=\frac{2E}{\hbar\omega} \tag{5.1.11}$$

用$\frac{2}{\hbar\omega}$乘以方程(5.1.7)两边，并利用式(5.1.10)及式(5.1.11)，得到

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}+(\lambda-\xi^2)\psi=0 \tag{5.1.12}$$

这是一个变系数二阶常微分方程，称为谐振子的标准方程。为求解该方程，我们先考查它的渐近解(asymptotic solution)，即考查当 $\xi\to\pm\infty$时波函数 $\psi(\xi)$的行为。在此情况下，$\lambda\ll\xi^2$，方程(5.1.12)变为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}-\xi^2\psi=0 \tag{5.1.13}$$

它的通解是

$$\psi(\xi)=A\mathrm{e}^{-\xi^2/2}+B\mathrm{e}^{\xi^2/2} \tag{5.1.14}$$

这里，A 和 B 为任意常数。因为波函数的标准条件要求当 $\xi\to\pm\infty$时 $\psi(\xi)\to0$，因此必须有 $B=0$，从而渐进解为 $\mathrm{e}^{-\xi^2/2}$。

根据上面的讨论，现在将方程(5.1.12)的形式解写为

$$\psi(\xi)=y(\xi)\mathrm{e}^{-\xi^2/2} \tag{5.1.15}$$

式中，$y(\xi)$是待求的函数，它必须保证 $\psi(\xi)$在 ξ 取有限值以及 $\xi\to\pm\infty$时都满足波函数的标准条件。将形式解(5.1.15)代入方程(5.1.12)，并利用

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\xi}=\left(-\xi y+\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\xi}\right)\mathrm{e}^{-\xi^2/2} \tag{5.1.16a}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}=\left(-y-2\xi\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\xi}+\xi^2y+\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}\xi^2}\right)\mathrm{e}^{-\xi^2/2} \tag{5.1.16b}$$

得到关于 $y(\xi)$的微分方程

$$\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}\xi^2}-2\xi\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\xi}+(\lambda-1)y=0 \tag{5.1.17}$$

这是一个变系数常微分方程，称为厄米方程(Hermite equation)。

下面我们用幂级数法求解方程(5.1.17)，设它在 $\xi=0$ 处有幂级数解(power series solution)：

$$y(\xi)=\sum_{k=0}^{\infty}C_k\xi^k=C_0+C_1\xi+C_2\xi^2+\cdots \tag{5.1.18}$$

其中，$C_k(k=0,1,2,\cdots)$为展开系数。对式(5.1.18)求导数，得到

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\xi}=\sum_{k=1}^{\infty}kC_k\xi^{k-1},\quad \frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}\xi^2}=\sum_{k=2}^{\infty}k(k-1)C_k\xi^{k-2} \tag{5.1.19}$$

将式(5.1.18)和式(5.1.19)代入方程(5.1.17)，得到

$$\sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)C_k\xi^{k-2}-2\xi\sum_{k=1}^{\infty} kC_k\xi^{k-1}+(\lambda-1)\sum_{k=0}^{\infty} C_k\xi^k$$

$$=\sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)C_k\xi^{k-2}-\sum_{k=0}^{\infty}[2k-(\lambda-1)]C_k\xi^k \quad (m=k-2)$$

$$=\sum_{m=0}^{\infty}(m+2)(m+1)C_{m+2}\xi^m-\sum_{k=0}^{\infty}[2k-(\lambda-1)]C_k\xi^k$$

$$=\sum_{k=0}^{\infty}[(k+2)(k+1)C_{k+2}-[2k-(\lambda-1)]C_k]\xi^k=0$$

式中，参与求和的各项是相互独立的，因此求和为零的必要充分条件是任意项ξ^k的系数为零，即

$$(k+2)(k+1)C_{k+2}-[2k-(\lambda-1)]C_k=0 \tag{5.1.20}$$

这是系数所满足的关系式，可以写成

$$C_{k+2}=\frac{2k-(\lambda-1)}{(k+2)(k+1)}C_k \quad (k=0,1,2,\cdots) \tag{5.1.21}$$

这是一个双间隔递推公式，我们由 C_0 开始递推，有

$$k=0:\quad C_2=\frac{-(\lambda-1)}{2\cdot 1}C_0=\frac{-(\lambda-1)}{2!}C_0$$

$$k=2:\quad C_4=\frac{4-(\lambda-1)}{4\cdot 3}C_2=\frac{-(\lambda-1)[4-(\lambda-1)]}{4!}C_0$$

$$k=4:\quad C_6=\frac{8-(\lambda-1)}{6\cdot 5}C_4=\frac{-(\lambda-1)[4-(\lambda-1)][8-(\lambda-1)]}{6!}C_0$$

$$\cdots$$

可以看出，每个系数都含有 C_0，将 $C_0,C_2,C_4,C_6,\cdots$代入式(5.1.18)，得到偶次幂的集合 $C_0y_0(x)$，其中

$$y_0(\xi)=1+\frac{-(\lambda-1)}{2!}\xi^2+\frac{-(\lambda-1)[4-(\lambda-1)]}{4!}\xi^4$$
$$+\frac{-(\lambda-1)[4-(\lambda-1)][8-(\lambda-1)]}{6!}\xi^6+\cdots \tag{5.1.22a}$$

进而我们利用式(5.1.21)由 C_1 开始递推，得到

$$k=1:\quad C_3=\frac{2-(\lambda-1)}{3\cdot 2}C_1=\frac{2-(\lambda-1)}{3!}C_1$$

$$k=3:\quad C_5=\frac{6-(\lambda-1)}{5\cdot 4}C_3=\frac{[2-(\lambda-1)][6-(\lambda-1)]}{5!}C_1$$

$$k=5:\quad C_7=\frac{10-(\lambda-1)}{7\cdot 6}C_5=\frac{[2-(\lambda-1)][6-(\lambda-1)][10-(\lambda-1)]}{7!}C_1$$

$$\cdots$$

可以看出，每个系数都含有 C_1，将 $C_1,C_3,C_5,C_7,\cdots$代入式(5.1.18)，得到奇次幂的集合 $C_1y_1(x)$，其中

$$y_1(\xi)=\xi+\frac{2-(\lambda-1)}{3!}\xi^3+\frac{[2-(\lambda-1)][6-(\lambda-1)]}{5!}\xi^5$$
$$+\frac{[2-(\lambda-1)][6-(\lambda-1)][10-(\lambda-1)]}{7!}\xi^7+\cdots \quad (5.1.22b)$$

显然 $y_0(\xi)$和 $y_1(\xi)$是线性独立的。这样我们得到方程(5.1.17)的通解

$$y(\xi)=C_0y_0(\xi)+C_1y_1(\xi) \quad (5.1.23)$$

我们的结论是，厄米方程(5.1.17)作为二阶常微分方程有两个线性独立的解 $y_0(x)$和 $y_1(x)$，它们称为厄米函数(Hermite function)，而 C_0 和 C_1 是两个任意常数。

下面讨论级数 $y_0(\xi)$和 $y_1(\xi)$的收敛性，为此按照达朗贝尔判别法，计算它们的收敛半径，得到

$$R=\lim_{k\to\infty}\left|\frac{C_k}{C_{k+2}}\right|=\lim_{k\to\infty}\left|\frac{(k+2)(k+1)}{2k-(\lambda-1)}\right|=\lim_{k\to\infty}\left|\frac{\left(1+\frac{2}{k}\right)\left(1+\frac{1}{k}\right)}{\frac{2}{k}-\frac{(\lambda-1)}{k^2}}\right|=\lim_{k\to\infty}\left(\frac{k}{2}\right)\to\infty \quad (5.1.24)$$

这表示厄米方程的幂级数解(5.1.23)的收敛半径为无穷大。

我们需要进一步讨论幂级数解(5.1.23)在 $\xi\to\pm\infty$的行为。为此首先计算级数中相邻两项系数的比值在 $k\to\infty$的值

$$\frac{C_{k+2}}{C_k}=\frac{2k-(\lambda-1)}{(k+1)(k+2)}=\frac{\frac{2k-(\lambda-1)}{k^2}}{\left(1+\frac{1}{k}\right)\left(1+\frac{2}{k}\right)}\xrightarrow{k\to\infty}\frac{2}{k} \quad (5.1.25)$$

另外，我们考查指数函数 $\exp(\xi^2)$的幂级数

$$\exp(\xi^2)=1+\frac{\xi^2}{1!}+\frac{\xi^4}{2!}+\cdots+\frac{\xi^k}{\left(\frac{k}{2}\right)!}+\frac{\xi^{k+2}}{\left(\frac{k}{2}+1\right)!}+\cdots \quad (5.1.26)$$

其相邻两项系数的比值在 $k\to\infty$时也是$\frac{2}{k}$，即

$$\frac{C_{k+2}}{C_k}=\frac{\left(\frac{k}{2}\right)!}{\left(\frac{k}{2}+1\right)!}=\frac{1}{\left(\frac{k}{2}+1\right)}\xrightarrow{k\to\infty}\frac{2}{k} \quad (5.1.27)$$

当 $\xi\to\pm\infty$时，级数 $y(\xi)$与 $\exp(\xi^2)$的性质主要取决于 k 较大的高次项。现在可以看出，当 k 很大时，二者有相同的性质，所以函数 $y(\xi)$与 $\exp(\xi^2)$在 $\xi\to\pm\infty$时有相同的渐进行为，因此我们有

$$\psi(\xi)=y(\xi)\exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)\xrightarrow{\xi\to\pm\infty}=\exp(\xi^2)\exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)$$

$$=\exp\left(\frac{1}{2}\xi^2\right)\xrightarrow{\xi\to\pm\infty}\infty$$

这表示厄米函数 $y(\xi)$ 使波函数 $\psi(\xi)$ 在 $\xi\to\pm\infty$ 处发散，这不满足波函数的标准条件。为了保证 $\psi(\xi)$ 在 $\xi\to\pm\infty$ 的有限性，我们考查无穷级数 $y(\xi)$ 是否能在某一项终止，成为一个多项式，而多项式一定是有界的。

观察式(5.1.22a)中的那些系数可以发现，一旦某因子在一个系数中出现，则这个因子会出现在后面的每一个系数中。例如，因子$[4-(\lambda-1)]$在 ξ^4 的系数中出现后，在 ξ^6，ξ^8，…系数中都会出现。这样，如果取 $\lambda-1=4$，式(5.1.22a)自然变成二次式 $y_0(\xi)=1-2\xi^2$。显然，如果取 $\lambda-1=2n$(n 是偶数)，$y_0(\xi)$ 变成 n 次多项式：

$$y_0(\xi)=C_0+C_2\xi^2+C_4\xi^4+\cdots+C_n\xi^n \quad (n\text{ 为偶数}) \tag{5.1.28a}$$

同理，在式(5.1.22b)中，如果取 $\lambda-1=2n$(n 是奇数)，$y_1(\xi)$ 变成 n 次多项式：

$$y_1(\xi)=C_1\xi+C_3\xi^3+C_5\xi^5+\cdots+C_n\xi^n \quad (n\text{ 为奇数}) \tag{5.1.28b}$$

因此我们得到结论：当厄米方程(5.1.17)中的任意实数 λ 被限于取

$$\lambda-1=2n \quad (n=0,1,2,\cdots) \tag{5.1.29}$$

时，它的解是多项式(5.1.28)。

现在我们进一步确定式(5.1.28)中的系数。如果最高次幂的系数 C_n 被确定，按照递推公式(5.1.21)可以依次推出系数 C_{n-2}，C_{n-4}，…这意味着所有系数都能确定下来。原则上 C_n 是一个任意常数，不过如果取

$$C_n=2^n \tag{5.1.30}$$

多项式(5.1.28)将呈现最简洁的形式。现在我们由(5.1.30)推出较低次幂的系数，为此将式(5.1.21)写为

$$C_k=\frac{(k+2)(k+1)}{2k-2n}C_{k+2} \quad (k=0,1,\cdots,n-2) \tag{5.1.31}$$

我们有

$$C_n=2^n=\frac{(-1)^0 n!}{0!\ (n-2\cdot 0)!}2^{n-2\cdot 0}$$

$$C_{n-2}=-\frac{n(n-1)}{4}2^n=-\frac{n(n-1)(n-2)!}{2^2(n-2)!}2^n=\frac{(-1)^1 n!}{1!\ (n-2\cdot 1)!}2^{n-2\cdot 1}$$

$$C_{n-4}=\frac{n(n-1)}{4}\frac{(n-2)(n-3)}{8}2^n=\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)!}{2!\ \cdot 2^4(n-4)!}2^n$$

$$=\frac{(-1)^2 n!}{2!\ (n-2\cdot 2)!}2^{n-2\cdot 2}$$

$$\cdots$$

一般项为

$$C_{n-2m}=\frac{(-1)^m n!}{m!(n-2m)!}2^{n-2m} \quad \left(m=0,1,2,\cdots,\frac{n}{2}\right) \tag{5.1.32}$$

特别是常数项为

$$C_0=\frac{(-1)^{n/2}n!}{\left(\frac{n}{2}\right)!}\quad\left(m=\frac{n}{2}\right)\tag{5.1.33}$$

利用通项公式(5.1.32),多项式(5.1.28)写为

$$\mathrm{H}_n(\xi)=\sum_{m=0}^{M}\frac{(-1)^m n!}{m!(n-2m)!}(2\xi)^{n-2m}\tag{5.1.34}$$

它称为 n 阶厄米多项式(Hermite polynomials),其中,M 是求和指标 m 的最大值($M=n/2$)。由于 M 必须是自然数,所以将它写成

$$M=\begin{cases}\dfrac{n}{2} & (n=0,2,4,\cdots)\\[2ex] \dfrac{n-1}{2} & (n=1,3,5,\cdots)\end{cases}\tag{5.1.35}$$

这样无论 n 是偶数还是奇数,M 的取值均为 $M=0,1,2,3,\cdots$注意在厄米多项式(5.1.34)中,求和指标 m 的最小值 $m=0$ 相应于最高次幂 ξ^n(它的系数由式(5.1.30)确定),而它的最大值$m=M$ 对应常数项(由式(5.1.33)确定)。

由式(5.1.34)可以看出

$$\mathrm{H}_n(-\xi)=(-1)^n\mathrm{H}_n(\xi)\tag{5.1.36}$$

这表示,n 是偶数时,$\mathrm{H}_n(\xi)$为偶函数;n 是奇数时,$\mathrm{H}_n(\xi)$为奇函数。前几阶厄米多项式(图 5.1.5)是

$$\mathrm{H}_0(x)=1,\quad \mathrm{H}_1(x)=2x$$
$$\mathrm{H}_2(x)=4x^2-2,\quad \mathrm{H}_3(x)=8x^3-12x$$
$$\mathrm{H}_4(x)=16x^4-48x^2+12,\quad \mathrm{H}_5(x)=32x^5-160x^3+120x$$

例 1　证明厄米方程(5.1.17)的多项式解可以写成下列形式:

$$\mathrm{H}_n(x)=(2x)^n-n(n-1)(2x)^{n-2}+\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2}(2x)^{n-4}-\cdots\tag{5.1.37}$$

证明　我们从递推公式(5.1.21)出发,即

$$C_{k+2}=\frac{2k-(\lambda-1)}{(k+2)(k+1)}C_k\quad(k=0,1,2,\cdots)\tag{5.1.38}$$

在式(5.1.38)中取 $\lambda-1=2n(n=k=0,1,2,\cdots)$,则由 $C_n\neq0$ 给出 $C_{n+2}=0$,由此得到 $C_{n+4}=C_{n+6}=\cdots=0$。这样幂级数解(5.1.18)变为多项式

$$y(\xi)=C_n\xi^n+C_{n-2}\xi^{n-2}+C_{n-4}\xi^{n-4}+\cdots\tag{5.1.39}$$

将递推公式(5.1.38)写成

$$C_{k-2}=\frac{k(k-1)}{2(k-2)-2n}C_k\tag{5.1.40}$$

由式(5.1.40)推出

$$C_{n-2}=-\frac{n(n-1)}{4}C_n$$

$$C_{n-4}=-\frac{(n-2)(n-3)}{8}C_{n-2}=\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{32}C_n$$

…

这些系数有共同的因子 C_n。取 $C_n=2^n$，将 C_n, C_{n-2}, C_{n-4}，…代入式(5.1.39)，得到

$$y(\xi)=2^n\left[\xi^n-\frac{n(n-1)}{4}\xi^{n-2}+\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{32}\xi^{n-4}-\cdots\right]$$

$$=(2\xi)^n-n(n-1)(2\xi)^{n-2}+\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2}(2\xi)^{n-4}-\cdots$$

这就是厄米方程(5.1.17)的多项式解，它与 n 阶厄米多项式 $H_n(\xi)$ 是相同的，它的曲线如图 5.1.5 所示。

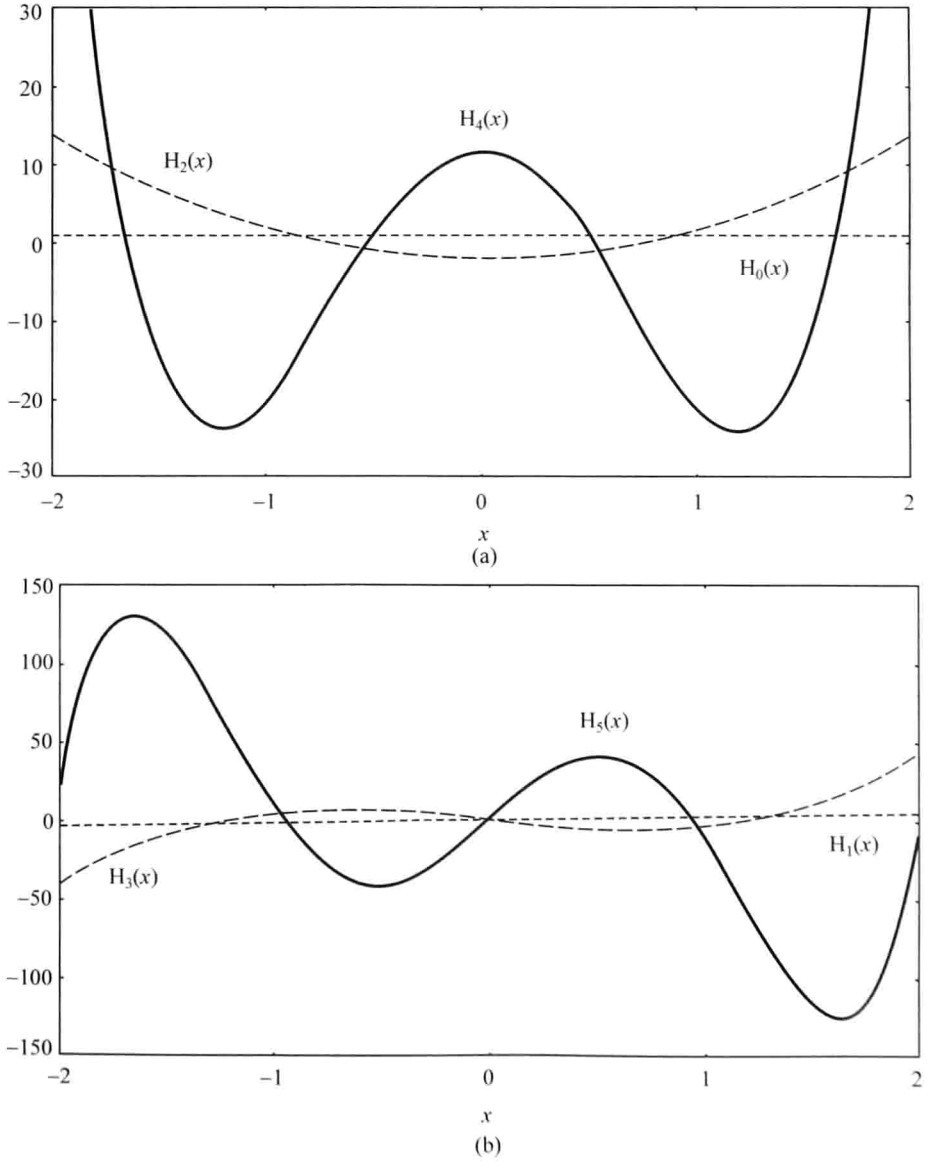


图 5.1.5 前几阶厄米多项式

例 2　证明厄米多项式 $H_n(x)$满足下列公式：

$$\frac{dH_n}{dx}=2nH_{n-1}(x) \tag{5.1.41a}$$

$$\frac{d^nH_n}{dx^n}=2^nn! \tag{5.1.41b}$$

证明　将式(5.1.37)中的 n 用 $n-1$ 代替，有

$$H_{n-1}(x)=(2x)^{n-1}-(n-1)(n-2)(2x)^{n-3}+\frac{(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)}{2}(2x)^{n-5}-\cdots \tag{5.1.42}$$

对式(5.1.37)求导数，并利用式(5.1.42)，得到

$$\begin{aligned}\frac{dH_n}{dx}&=2n(2x)^{n-1}-2(n-2)n(n-1)(2x)^{n-2-1}\\&\quad+2(n-4)\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2}(2x)^{n-4-1}-\cdots\\&=2n\left[(2x)^{n-1}-(n-1)(n-2)(2x)^{n-3}+\frac{(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)}{2}(2x)^{n-5}-\cdots\right]\\&=2nH_{n-1}(x)\end{aligned}$$

即式(5.1.41a)得证。将该式中的 n 用 $n-1$ 代替，得到$\dfrac{dH_{n-1}}{dx}=2(n-1)H_{n-2}(x)$。

这样$\dfrac{dH_n}{dx}$再对 x 求导数，得到

$$\frac{d^2H_n}{dx^2}=2n\frac{dH_{n-1}}{dx}=2^2n(n-1)H_{n-2}(x) \tag{5.1.43a}$$

以此类推，最终得到

$$\frac{d^nH_n}{dx^n}=2^nn(n-1)(n-2)\cdots1\cdot H_0=2^nn! \tag{5.1.43b}$$

5.2　量子谐振子的性质

5.2.1　量子化条件：薛定谔方程的数值解

从上述讨论可以看出，为了确保波函数 $\psi(\xi)=y(\xi)e^{-\xi^2/2}$(式(5.1.15))在 $\xi\to\pm\infty$ 的有限性，我们将无穷级数 $y(\xi)$截断，使之变成多项式 $H_n(\xi)$。而这一改变发生的条件是厄米方程(5.1.17)中实数 λ 的取值限于 $\lambda-1=2n(n=0,1,2,\cdots)$，这就是所谓量子化条件。我们的结论是，波函数的标准条件引出能量的量子化(或者说，能量的量子化条件来自波函数的标准条件)。由此我们立即得到本征值(利用式(5.1.12))

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\quad(n=0,1,2,\cdots) \tag{5.2.1}$$

它给出谐振子的量子化能量，其中，n 是量子数。可见量子化条件决定体系的量子特性。

下面我们从另一个角度来论证量子化条件的重要性。我们将考查：如果这个条件不满足将会带来怎样的结果。为此我们对薛定谔方程(5.1.12)进行数值求解，结果显示在图 5.2.1 中，可以看出，当 λ 的取值稍微偏离量子化条件时($\lambda=0.99$ 和 $\lambda=1.01$)，波函数 $\psi(\xi)$ 便在 $\xi\to\pm\infty$ 处发散，而满足量子化条件时($\lambda=1$)，$\psi(\xi)$ 在整个 $-\infty<\xi<\infty$ 区域和 $\xi\to\pm\infty$ 处收敛。可见量子化条件确保了波函数 $\psi(\xi)$ 在 $\xi\to\pm\infty$ 的有限性，同时给出量子化的能量表示式(5.2.1)。

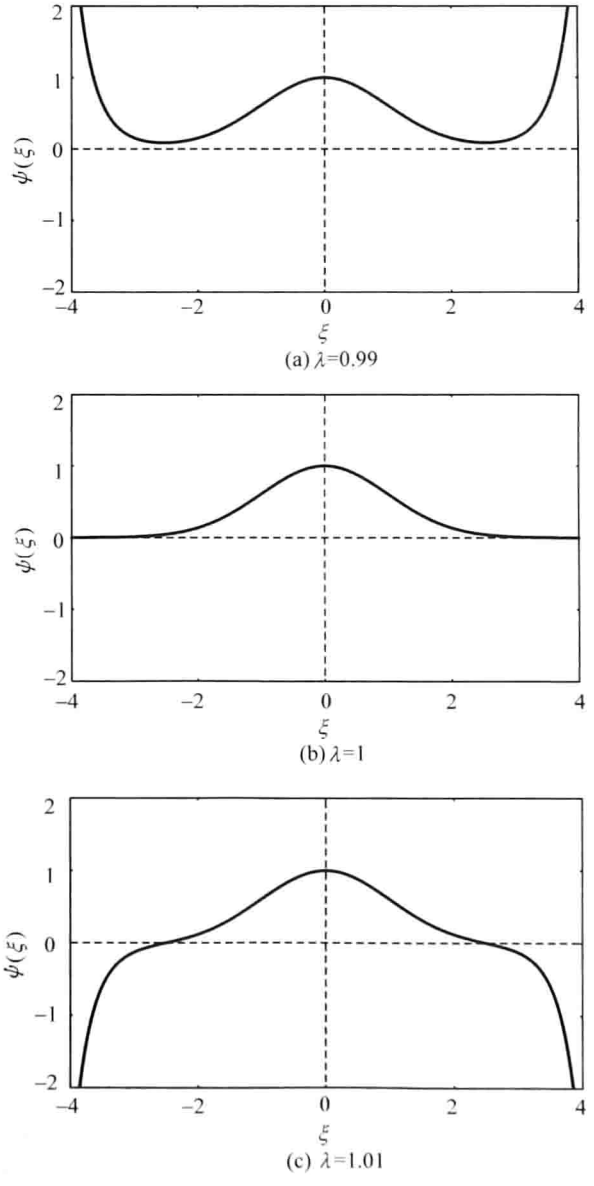


图 5.2.1 薛定谔方程(5.1.12)的数值解(numerical solution of Schrödinger equation)
满足量子化条件($\lambda=1$)时，波函数 $\psi(\xi)$ 在整个 $-\infty<\xi<\infty$ 区域和 $\xi\to\pm\infty$ 处收敛；稍微偏离量子化条件 $\psi(\xi)$ 便在 $\xi\to\pm\infty$ 处发散：当 $\lambda=0.99$ 时，$\psi(\pm\infty)\to\infty$；当 $\lambda=1.01$ 时，$\psi(\pm\infty)\to-\infty$

图 5.2.2 显示了式(5.2.1)所示的能级分布。可以看出，谐振子的能级是等间隔的，相邻能级的间隔为$\hbar\omega$。谐振子的基态($n=0$)通常称为真空态(vacuum state)，其能量为

$$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega \tag{5.2.2}$$

它称为零点能(zero point energy)，这与无穷深势阱中粒子的基态能量不为零的情况是相似的，它是一个量子效应(我们在 9.6.3 节将利用测不准关系对此作详细讨论)。

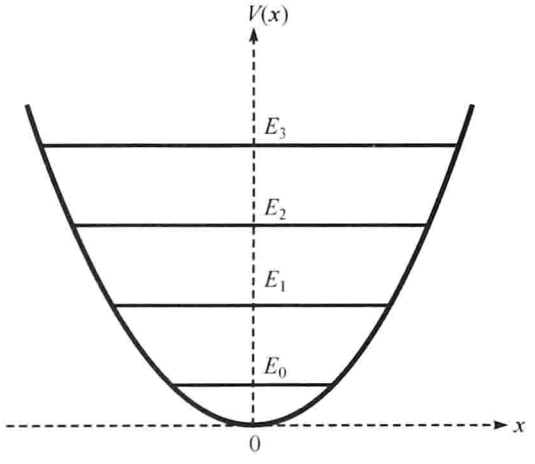


图 5.2.2　量子谐振子的能级

例　氢分子 H_2 中二原子间的振动相当于一个谐振子，其等效劲度系数为 $k=1.13\times10^3\,\mathrm{N/m}$，单个氢原子质量为 $m=1.67\times10^{-27}\,\mathrm{kg}$。当此谐振子由某一激发态跃迁到相邻下一个激发态时，所发射的光子的能量和波长各是多少?

解　振子的频率是

$$\omega=\sqrt{\frac{k}{m}}=\sqrt{\frac{1.13\times10^3}{1.67\times10^{-27}}}=8.2\times10^{14}\,\mathrm{Hz} \tag{5.2.3}$$

能级间隔为

$$\hbar\omega=1.05\times10^{-34}\times8.2\times10^{14}=8.61\times10^{-20}\,\mathrm{J}=0.54\mathrm{eV} \tag{5.2.4}$$

这就是谐振子由某一激发态跃迁到相邻下一个激发态所发射的光子能量。相应的光子波长为

$$\lambda=\frac{c}{\nu}=\frac{2\pi c}{\omega}=\frac{2\pi\times3\times10^8}{8.2\times10^{14}}=2.3\times10^{-6}\,\mathrm{m}=2300\mathrm{nm} \tag{5.2.5}$$

它处于红外波段。

5.2.2 本征函数

在量子化条件 $\lambda-1=2n$ 之下，本征函数式(5.1.15)写为

$$\psi_n(\xi)=A_n H_n(\xi)\exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) \quad (n=0,1,2,\cdots) \tag{5.2.6}$$

其中，$H_n(\xi)$是式(5.1.34)所示的厄米多项式，A_n是波函数 $\psi_n(\xi)$的归一化常数。本征函数(5.2.6)确实具有确定的宇称。事实上，由于 $H_n(\xi)$的奇偶性(图 5.1.5)和 $\exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)$的偶函数性质，当 $n=0,2,4,\cdots$时，ψ_n 是偶函数；当 $n=1,3,5,\cdots$时，ψ_n 是奇函数。

下面我们求归一化常数 A_n，为此需要推导出关于厄米多项式 $H_n(\xi)$性质的一些基本结果。

1. 生成函数

厄米多项式的生成函数(generating function of Hermite polynomial)表示为

$$S(x,r)\equiv\exp(2xr-r^2)=\sum_{n=0}^{\infty}H_n(x)\frac{r^n}{n!} \tag{5.2.7}$$

其中，r 是实参数。这个生成函数是非常有用的，我们现在证明其中的 $H_n(x)$是 n 阶厄米多项式。上式两边分别对 x 和 r 求导数，得到

$$\frac{\partial S}{\partial x}=2r\exp(2xr-r^2)=\sum_{n=0}^{\infty}H_n(x)\frac{2r^{n+1}}{n!}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{r^n}{n!}\frac{dH_n}{dx} \tag{5.2.8a}$$

$$\frac{\partial S}{\partial r}=(2x-2r)\exp(2xr-r^2)=2\sum_{n=0}^{\infty}H_n(x)\frac{(x-r)r^n}{n!}$$

$$=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{nr^{n-1}}{n!}H_n(x)=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{r^{n-1}}{(n-1)!}H_n(x) \tag{5.2.8b}$$

式(5.2.8b)的最后一步是由于 $n=0$ 项为零。由式(5.2.8a)得到

$$\sum_{n=1}^{\infty}H_{n-1}(x)\frac{2r^n}{(n-1)!}=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{r^n}{n!}\frac{dH_n}{dx} \quad \left(\frac{dH_0}{dx}=0\right) \tag{5.2.9}$$

两边比较 r^n 的系数，得到

$$\frac{dH_n}{dx}=2nH_{n-1}(x) \quad (n=1,2,3,\cdots) \tag{5.2.10}$$

进而由式(5.2.8b)得到

$$2\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{H}_n(x)\frac{xr^n}{n!}-2\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{H}_{n-1}(x)\frac{nr^n}{n!}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{r^n}{n!}\mathrm{H}_{n+1}(x) \tag{5.2.11}$$

两边比较 r^n 的系数，得到

$$\mathrm{H}_{n+1}(x)=2x\mathrm{H}_n(x)-2n\mathrm{H}_{n-1}(x)\quad(n=1,2,3,\cdots) \tag{5.2.12}$$

由式(5.2.10)和式(5.2.12)得到

$$\frac{\mathrm{dH}_n}{\mathrm{d}x}=2x\mathrm{H}_n(x)-\mathrm{H}_{n+1}(x) \tag{5.2.13}$$

这样

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2\mathrm{H}_n}{\mathrm{d}x^2}&=2\mathrm{H}_n(x)+2x\frac{\mathrm{dH}_n}{\mathrm{d}x}-\frac{\mathrm{dH}_{n+1}}{\mathrm{d}x}\\&=2x\frac{\mathrm{dH}_n}{\mathrm{d}x}+2\mathrm{H}_n(x)-2(n+1)\mathrm{H}_n(x)\\&=2x\frac{\mathrm{dH}_n}{\mathrm{d}x}-2n\mathrm{H}_n(x)\quad(n=0,1,2,\cdots)\end{aligned}$$

这正是厄米方程(5.1.17)在量子化条件之下的形式，可见生成函数(5.2.7)中的 $\mathrm{H}_n(x)$ 确实是 n 阶厄米多项式。上述的论证还推出了厄米多项式的两个递推公式(5.2.10)和(5.2.12)，而前者正是之前得到的式(5.1.41a)。

2. 微分表示

现在对生成函数式(5.2.7)，即

$$S(x,r)=\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{H}_n(x)\frac{r^n}{n!} \tag{5.2.14}$$

两边关于 r 求 n 次导数，这使得式(5.2.14)右边求和中小于 n 的所有项均变成零，第 n 项变成 $\mathrm{H}_n(x)$，而大于 n 的项由 r 的各次幂组成(它们在 $r=0$ 时为零)，所以

$$\left.\frac{\partial^n S}{\partial r^n}\right|_{r=0}=\mathrm{H}_n(x) \tag{5.2.15}$$

注意到对于任意函数 $f(x-r)$，我们有

$$\frac{\partial f}{\partial x}=-\frac{\partial f}{\partial r},\quad\frac{\partial^n f}{\partial x^n}=(-1)^n\frac{\partial^n f}{\partial r^n} \tag{5.2.16}$$

这样由式(5.2.7)得到

$$\frac{\partial^n S}{\partial r^n}=\mathrm{e}^{r^2}\frac{\partial^n}{\partial r^n}\left[\mathrm{e}^{-(x-r)^2}\right]=(-1)^n\mathrm{e}^{r^2}\frac{\partial^n}{\partial x^n}\left[\mathrm{e}^{-(x-r)^2}\right] \tag{5.2.17}$$

由式(5.2.15)和式(5.2.17)得到

$$H_n(x)=(-1)^n e^{x^2}\frac{\partial^n}{\partial x^n}(e^{-x^2}) \tag{5.2.18}$$

这就是 n 阶厄米多项式的微分表示(differential representation of Hermite polynomial)。上述基于生成函数的推导过程是很简单的。

3. 正交归一性

式(5.1.7)所示的本征值问题属于一维束缚态问题,按照一维束缚态问题的一般性结论(2.4.4 节),本征函数(5.2.6)满足正交性关系式(2.4.20)。这里我们将利用厄米多项式的生成函数推导出本征函数(5.2.6)所满足的正交归一性表示式。为此我们首先按式(5.2.7)写出生成函数:

$$\exp(2\xi t-t^2)=\sum_{m=0}^{\infty}H_m(\xi)\frac{t^m}{m!} \tag{5.2.19}$$

$$\exp(2\xi r-r^2)=\sum_{n=0}^{\infty}H_n(\xi)\frac{r^n}{n!} \tag{5.2.20}$$

上二式相乘,得到

$$\exp(2\xi t-t^2+2\xi r-r^2)=\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}H_m(\xi)H_n(\xi)\frac{t^m r^n}{m!n!} \tag{5.2.21}$$

用 $e^{-\xi^2}$ 乘上式两边,然后对 ξ 从 $-\infty$ 到 ∞ 积分,得到

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp[2tr-(\xi+t+r)^2]\mathrm{d}\xi=\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^m r^n}{m!n!}\int_{-\infty}^{\infty}H_m(\xi)H_n(\xi)e^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi \tag{5.2.22}$$

现在式(5.2.22)左边的积分为

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}\exp[2tr-(\xi+t+r)^2]\mathrm{d}\xi&=e^{2tr}\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-(\xi+t+r)^2]\mathrm{d}\xi \quad (u=\xi+t+r)\\&=e^{2tr}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-u^2}\mathrm{d}u=e^{2tr}\sqrt{\pi}\end{aligned}$$

将 e^{2tr} 展开成幂级数:

$$e^{2tr}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(2tr)^n}{n!}=\sum_{n=0}^{\infty}2^n\frac{(tr)^n}{n!} \tag{5.2.23}$$

由此,式(5.2.22)变为

$$\sqrt{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}2^n\frac{(tr)^n}{n!}=\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^m r^n}{m!n!}\int_{-\infty}^{\infty}H_m(\xi)H_n(\xi)e^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi \tag{5.2.24}$$

该等式成立要求

$$\int_{-\infty}^{\infty}H_m(\xi)H_n(\xi)e^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi=2^n n!\sqrt{\pi}\delta_{nm} \tag{5.2.25}$$

这就是厄米多项式的正交归一性关系式。我们再次看到利用生成函数讨论问题的简单性。

4. 归一化本征函数

利用式(5.2.6)和式(5.2.25)，并注意到式(5.1.10)，我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x=\frac{1}{\alpha}A_mA_n\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{H}_m(\xi)\mathrm{H}_n(\xi)\exp(-\xi^2)\mathrm{d}\xi$$

$$=A_mA_n\frac{2^n n!\sqrt{\pi}}{\alpha}\delta_{mn} \tag{5.2.26}$$

当 $m=n$ 时，由 $A_n^2\dfrac{2^n n!\sqrt{\pi}}{\alpha}=1$，得到归一化常数

$$A_n=\left(\frac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \tag{5.2.27}$$

这样式(5.2.26)变为

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x=\delta_{mn} \tag{5.2.28}$$

这就是量子谐振子的本征函数的正交性表示式，其中，归一化的本征函数为

$$\psi_n(x)=\left(\frac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\mathrm{H}_n(\alpha x)\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right) \tag{5.2.29a}$$

或

$$\psi_n(\xi)=\left(\frac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\mathrm{H}_n(\xi)\exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) \tag{5.2.29b}$$

特别是，基态和第一激发态为

$$\psi_0(x)=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right) \tag{5.2.30}$$

$$\psi_1(x)=\alpha\left(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}x\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right) \tag{5.2.31}$$

图 5.2.3 显示了量子谐振子的前三个本征函数。

例　设量子谐振子处于基态($n=0$)，试由基态本征函数和哈密顿算符的本征方程计算基态的能量。

解　量子谐振子的基态本征函数(式(5.2.30))为

$$\psi(x)=A\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right) \tag{5.2.32}$$

式(5.2.32)对 x 求导数：

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}=-A\alpha^2x\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right) \tag{5.2.33}$$

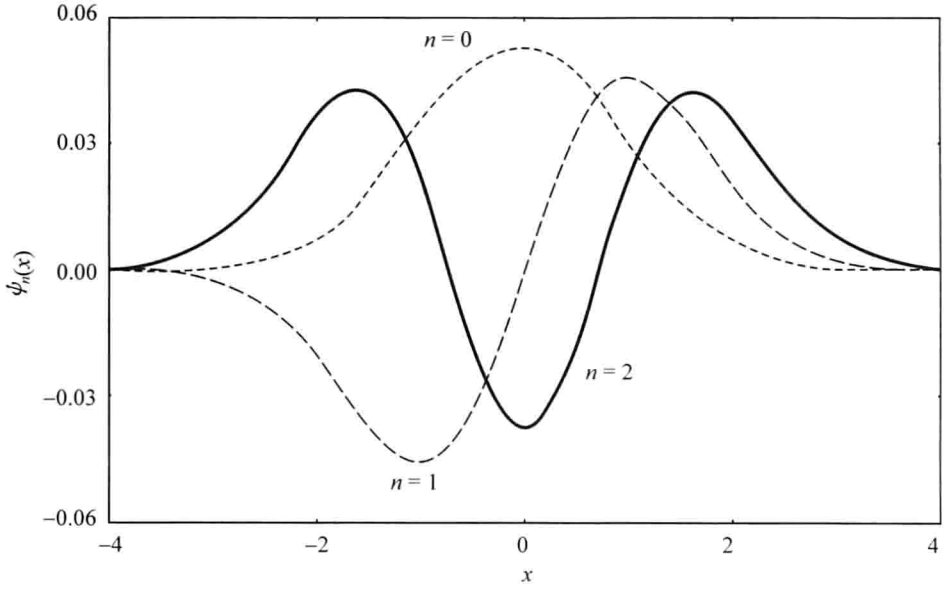


图 5.2.3　量子谐振子的前三个本征函数

$\psi_0(x)$和$\psi_2(x)$是偶函数，$\psi_1(x)$是奇函数

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=-A\alpha^2(1-\alpha^2x^2)\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right)=-\alpha^2(1-\alpha^2x^2)\psi(x) \tag{5.2.34}$$

哈密顿算符的本征方程(5.1.7)可以写为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{1}{2}m\omega^2x^2-E\right)\psi \tag{5.2.35}$$

比较式(5.2.34)和式(5.2.35)，得到

$$-\alpha^2(1-\alpha^2x^2)=\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{1}{2}m\omega^2x^2-E\right) \tag{5.2.36}$$

即

$$\alpha^4x^2-\alpha^2=\frac{m^2\omega^2}{\hbar^2}x^2-\frac{2m}{\hbar^2}E \tag{5.2.37}$$

式中，x 是任意的，两边分别比较 x^2 的系数和常数项，得到

$$\alpha^2=\frac{m\omega}{\hbar},\quad \alpha^2=\frac{2m}{\hbar^2}E \tag{5.2.38}$$

由此立即得到

$$E=\frac{1}{2}\hbar\omega \tag{5.2.39}$$

这正是谐振子的基态能量。

5.2.3　概率密度

让我们首先思考一个问题：一个经典谐振子运动时，在什么位置出现的概率最

大(图 5.2.4)？这个问题其实是问：振子从一个端点($-A$)运动到另一个端点(A)，在时间 $T/2$ 内(T 为周期)，在哪个位置停留的时间最长？或者更确切地说，在哪个位置上，通过单位距离用的时间最长。我们知道，振子以最大速度通过平衡位置，在这个位置通过单位距离用的时间最短，因此出现的概率最小；而在振幅位置振子的速度由正变负(或由负变正)，总要经历速度为零的时刻，在该位置上通过单位距离用的时间最长，因此出现的概率最大。

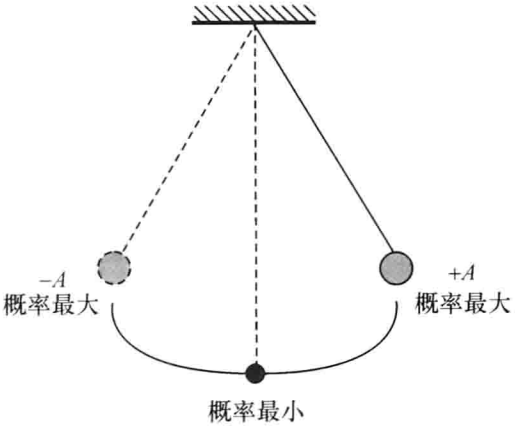


图5.2.4　经典谐振子在平衡位置的概率最小，在振幅位置的概率最大

下面我们对这个问题进行定量的计算。我们由图 5.1.1 考查振子从 $x=-A$ 到 $x=A$ 的运动，振子在任意微分元 $\mathrm{d}x$(停留的时间为 $\mathrm{d}t$)出现的概率为

$$\rho(x)\mathrm{d}x=\frac{\mathrm{d}t}{T/2} \tag{5.2.40}$$

其中，$\rho(x)$是概率密度，归一化条件为

$$\int_{-A}^{A}\rho(x)\mathrm{d}x=1 \tag{5.2.41}$$

归一化条件还可以用时间变量表示为

$$\int_{0}^{T/2}\frac{\mathrm{d}t}{T/2}=1 \tag{5.2.42}$$

现在我们求解方程(5.2.40)，为此对简谐振动的位移(式(5.1.2))关于时间 t 求导数，得到振子的速度：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}&=A\omega\cos(\omega t+\delta)=A\omega\sqrt{1-\sin^2(\omega t+\delta)}\\&=A\omega\sqrt{1-\left(\frac{x}{A}\right)^2}=\omega\sqrt{A^2-x^2}\end{aligned} \tag{5.4.43}$$

进而由式(5.2.40)，并注意到 $T=2\pi/\omega$，我们有

$$\rho(x)=\frac{2/T}{\mathrm{d}x/\mathrm{d}t}=\frac{2}{T\omega\sqrt{A^2-x^2}}=\frac{1}{\pi\sqrt{A^2-x^2}} \tag{5.2.44}$$

这就是经典谐振子的概率密度表示式，如图 5.2.5 所示，在平衡位置有最小值 $\rho(0)=\dfrac{1}{\pi A}$，在振幅位置则有 $\rho(\pm A)\to\infty$。

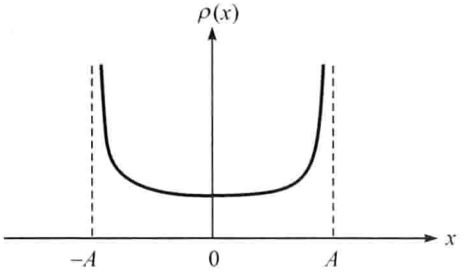


图 5.2.5 经典谐振子的概率密度

下面我们考查量子谐振子的概率密度，它由式(5.2.29b)给出为

$$|\psi_n(\xi)|^2=\frac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}\exp(-\xi^2)H_n^2(\xi) \tag{5.2.45}$$

为了了解它的特征，我们首先定义“经典禁区”(classically restricted area)，它的含义是：在这个区域中振子的势能大于其总能量(这在经典力学中是不允许的)。由势能等于总能量：

$$\frac{1}{2}m\omega^2A_n^2=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right) \tag{5.2.46a}$$

可以确定一个振幅 A_n：

$$A_n=\sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}\left(n+\frac{1}{2}\right)}=\frac{1}{\alpha}\sqrt{2n+1} \tag{5.2.46b}$$

在 $|x|=A_n$ 处，振子的势能等于总能量，则 $|x|>A_n$ 区域就是经典禁区，由此可以称 A_n 为最大经典振幅。利用无量纲变量 $\xi=\alpha x$(式(5.1.10))，可以引入无量纲最大经典振幅 $a_n=\alpha A_n$。这样，式(5.2.46b)给出

$$a_n=\sqrt{2n+1} \tag{5.2.47}$$

现在我们考查量子谐振子基态($n=0$)的概率密度，由式(5.2.47)可知无量纲最大经典振幅为 $a_0=1$(相应于 $A_0=1/\alpha$)，而振子的概率密度由式(5.2.45)给出为

$$|\psi_0(\xi)|^2=\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\exp(-\xi^2) \tag{5.2.48}$$

这是一个高斯函数(图 5.2.6)。首先可以看出，量子谐振子的基态概率密度分布与经典情况完全相反，它的最大值出现在“平衡位置”$\xi=0$。另外，按照经典力学，振子只允许在 $|x|\leqslant A_0$(即 $|\xi|\leqslant 1$)范围内运动，$|x|>A_0$ 属于经典禁区。但量子谐振子可以在经典禁区内出现，相应的概率为

$$Q_0=\int_{-\infty}^{-A_0}|\psi_0(x)|^2\mathrm{d}x+\int_{A_0}^{\infty}|\psi_0(x)|^2\mathrm{d}x \tag{5.2.49}$$

利用 $\xi=\alpha x$ 以及高斯函数的对称性，我们得到

$$Q_0=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{a_0}^{\infty}\exp(-\xi^2)\mathrm{d}\xi \tag{5.2.50}$$

这是余误差函数 $\mathrm{erfc}(x)=\dfrac{2}{\sqrt{\pi}}\int_x^{\infty}\exp(-\xi^2)\mathrm{d}\xi$ 在 $x=a_0=1$ 的取值：$Q_0=0.157$。可见量子谐振子在经典禁区有可观的存在概率，这是量子效应的一种结果。

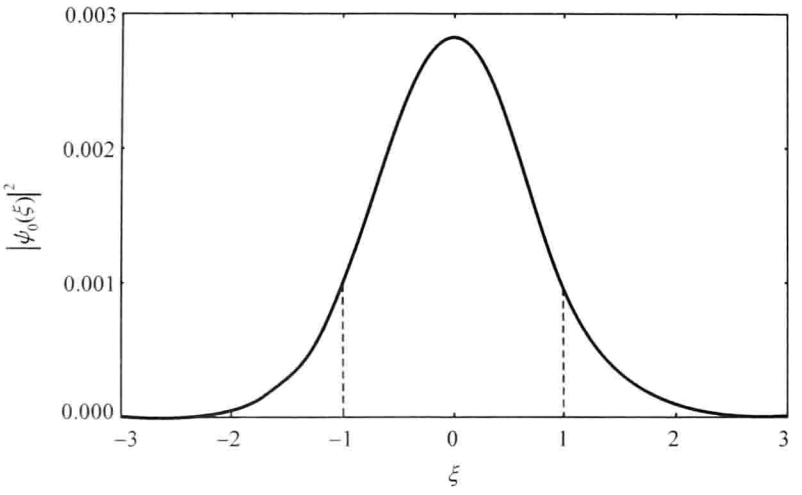


图 5.2.6　基态量子谐振子的概率密度

振子在经典禁区 $|\xi|>1$ 内有 15.7%的概率

现在我们一般性地讨论量子谐振子与经典谐振子的关系。首先注意到，经典振幅对应于不同量子态 $\psi_n(x)(n=0,1,2,\cdots)$ 时，应该有不同的尺度。为了与量子谐振子的概率密度相比较，式(5.2.44)中的经典振幅 A 应该用依赖于量子数 n 的振幅 A_n(式(5.2.46b))代替，即

$$\rho(x)=\frac{1}{\pi\sqrt{A_n-x^2}} \tag{5.2.51a}$$

利用关系式 $\xi=\alpha x$，$a_n=\alpha A_n$，概率密度(5.2.51a)用无量纲变量 ξ 表示为(注意到式(5.2.47))

$$\rho(\xi)=\frac{1}{\pi\sqrt{2n+1-\xi^2}} \tag{5.2.51b}$$

相应的归一化条件由式(5.2.41)给出为

$$\int_{-1}^{1}\frac{1}{\pi\sqrt{2n+1-\xi^2}}\mathrm{d}\xi=1 \tag{5.2.52}$$

现在我们将量子谐振子的概率密度(5.2.45)与相应的经典形式(5.2.51b)相比较，结果如图 5.2.7 所示。可以看出，当量子数 n 取前两个值时，量子谐振子的概率密度与经典情况毫无相似之处(甚至完全相反)；随着 n 的增加，量子谐振子概率密度两侧的边峰逐渐升高，与经典情况的相似性随之增加。在较大量子数情况下(图 5.2.8)，量子谐振子的概率密度呈快速振荡，其平均值接近经典曲线。也就

是说，高能量的量子谐振子更接近经典谐振子。

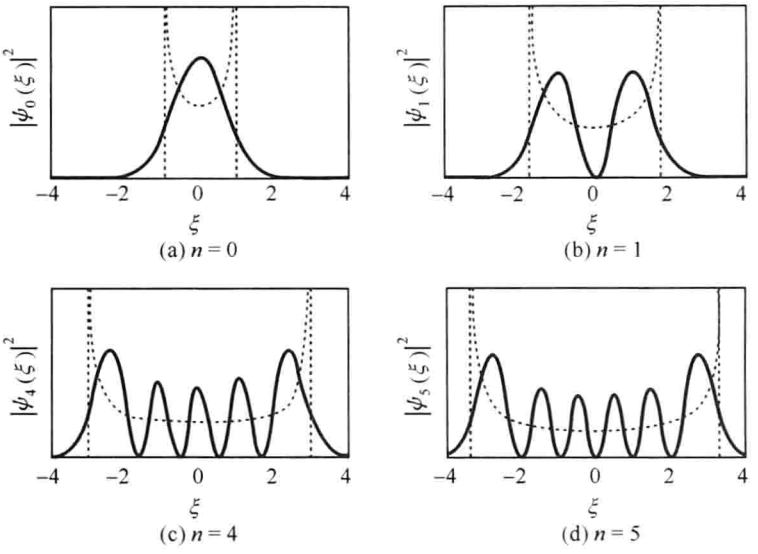


图 5.2.7 量子(实线)与经典(虚线)谐振子的概率密度

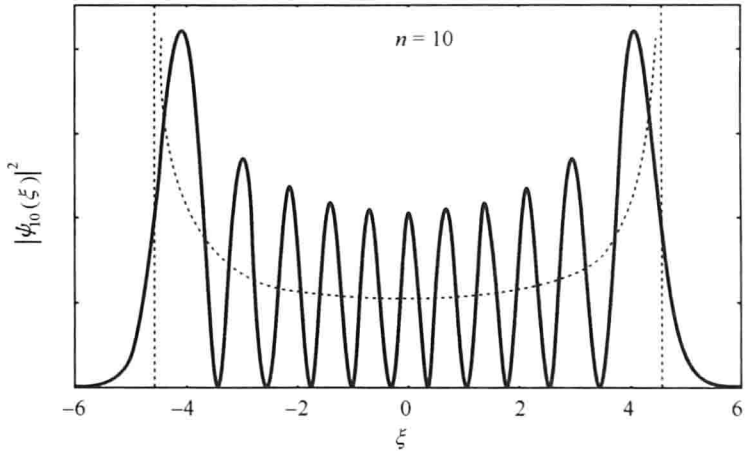


图 5.2.8 $n=10$ 时量子(实线)与经典(虚线)谐振子的概率密度

下面我们进一步考查量子谐振子在经典禁区的概率，对于任意本征态 $\psi_n(x)$，它表示为

$$Q_n=2\int_{A_n}^{\infty}|\psi_n(x)|^2\mathrm{d}x=\frac{2}{\alpha}\int_{a_n}^{\infty}|\psi_n(\xi)|^2\mathrm{d}\xi=\frac{1}{2^{n-1}n!\sqrt{\pi}}\int_{\sqrt{2n+1}}^{\infty}\exp(-\xi^2)\mathrm{H}_n^2(\xi)\mathrm{d}\xi$$

上式给出

$$Q_0=0.157,\quad Q_1=0.112,\quad Q_2=0.095,\quad Q_3=0.085 \tag{5.2.53a}$$

$$Q_{10}=0.060 \tag{5.2.53b}$$

可见随着量子数 n 的增加，量子谐振子在经典禁区的概率逐渐减小，体系越来越趋于经典行为。

另外，在 $n\to\infty$ 的极限情况，能量的相对变化为

$$\frac{\Delta E}{E}=\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}=\frac{1}{n+\frac{1}{2}}\xrightarrow{n\to\infty}0 \tag{5.2.54}$$

它成为连续的，量子谐振子退化为经典谐振子。

以上我们从谐振子的概率密度(图 5.2.7 和图 5.2.8)、谐振子在经典禁区的概率(式(5.2.53))以及谐振子能量的相对变化(式(5.2.54))三个不同的角度讨论了体系的性质随量子数 n 的变化，我们得到的共同结论是：量子体系在量子数较大情况下趋于经典行为。实际上，这是量子-经典对应原理(quantum-classical correspondence principle)这一普遍规律的自然结果。

例 1　设想一个质量为 $m=1\text{g}$ 的小珠子悬挂在一个小弹簧下面作振幅为 $A=1\text{mm}$ 的简谐振动。已知弹簧的劲度系数为 $k=0.1\text{N/m}$。按量子理论计算，此弹簧振子的能级间隔多大？与它现有的振动能量相对应的量子数 n 是多少？

解　该弹簧振子的经典角频率是

$$\omega=\sqrt{\frac{k}{m}}=\sqrt{\frac{0.1}{10^{-3}}}=10\text{Hz} \tag{5.2.55}$$

相应的能级间隔为

$$\Delta E=\hbar\omega=1.05\times10^{-34}\times10=1.05\times10^{-33}\text{J} \tag{5.2.56}$$

振子的经典能量为

$$E=\frac{1}{2}kA^2=\frac{1}{2}\times0.1\times(10^{-3})^2=5\times10^{-8}\text{J} \tag{5.2.57}$$

则 $\frac{\Delta E}{E}\sim10^{-25}$，相应的量子数是

$$n=\frac{E}{\hbar\omega}-\frac{1}{2}\approx5\times10^{25} \tag{5.2.58}$$

可见宏观的经典谐振子是量子数极高的量子谐振子，其能量变化实际上是连续的。

例 2　在一维无限深势阱问题中，可以用驻波条件确定体系的本征能量(式(3.1.30b))。试用这样的方法估算量子谐振子的能量。

解　粒子在一维无限深势阱中运动时，在整个势阱内是自由的(速度为常数)。而振子在抛物线势阱中运动时，其速度(式(5.2.43))不是常数，相应于振子运动的德布罗意波长也不是常数。不过图 5.2.6 的曲线表明，在以 $x=0$ 为中心的很大范围内振子的速度是缓慢变化的(只是在振幅位置 $x=\pm A$ 急剧变化)。这样在不包括振幅位置的范围$(-A,A)$之内，我们可以把振子当作自由粒子来处理，因此振子的总能量等于它的动能：

$$E=\frac{1}{2}mv^2 \tag{5.2.59}$$

其中，v 是自由粒子的速度，它相应于德布罗意波物质波的波长

$$\lambda=\frac{h}{mv} \tag{5.2.60}$$

假定该物质波在宽度为 $2A$ 的势阱内满足驻波条件

$$2A=\frac{\lambda}{2}n \quad (n=1,2,3,\cdots) \tag{5.2.61}$$

而在势阱的两壁处($x=\pm A$)，粒子的总能量等于势能，即

$$E=\frac{1}{2}m\omega^2A^2 \tag{5.2.62}$$

由式(5.2.59)～式(5.2.62)，可得

$$E_n=\frac{\pi}{4}n\hbar\omega \quad (n=1,2,3,\cdots) \tag{5.2.63}$$

这个结果与精确解是近似的(反映了谐振子能量量子化的基本特征)，这再次说明德布罗意物质波理论与薛定谔方程的自洽性以及驻波条件的普适性。

5.2.4 含时问题的一般解

现在我们考虑量子谐振子的含时薛定谔方程的一般解，即求解下面的初值问题：

$$\begin{cases} \mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t)=\hat{H}\Psi(x,t) & (5.2.64\mathrm{a}) \\ \Psi(x,0)=f(x) & (5.2.64\mathrm{b}) \end{cases}$$

式中，哈密顿算符 $\hat{H}$ 由式(5.1.6)表示，$f(x)$ 是任意的初始波函数。按照含时束缚态问题的一般性结论(2.3.1 节)，初值问题(5.2.64)的一般解为

$$\Psi(x,t)=\sum_{n=0}^{\infty}c_n\psi_n(x)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt\right) \tag{5.2.65}$$

其中，本征函数 $\psi_n(x)$ 和本征值 E_n 分别由式(5.2.29a)和式(5.2.1)表示，即

$$\psi_n(x)=\left(\frac{\alpha}{2^nn!\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\mathrm{H}_n(\alpha x)\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right) \tag{5.2.66}$$

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right) \tag{5.2.67}$$

式(5.2.65)中的展开系数为

$$c_n=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n(x)f(x)\mathrm{d}x \tag{5.2.68}$$

利用式(5.2.67)将式(5.2.65)写为

$$\Psi(x,t)=\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{2}\omega t\right)\sum_{n=0}^{\infty}c_n\psi_n(x)\exp(-\mathrm{i}n\omega t) \tag{5.2.69}$$

从而概率密度为

$$|\Psi(x,t)|^2=\left|\sum_{n=0}^{\infty}c_n\psi_n(x)\exp(-\mathrm{i}n\omega t)\right|^2 \tag{5.2.70}$$

这里，$|\Psi(x,t)|^2$ 的时间变化归结于因子

$$\exp(-\mathrm{i}n\omega t)=\cos(n\omega t)-\mathrm{i}\cos(n\omega t) \tag{5.2.71}$$

式中，$n\omega$ 是一个特征频率，它是基频 ω 的整数倍，这样由各种频率成分叠加而成的概率密度(5.2.70)的时间变化是周期性的。

例　设谐振子的初态为基态和第一激发态的叠加态

$$\Psi(x,0)=A[3\psi_0(x)+4\psi_1(x)] \tag{5.2.72}$$

其中，$\psi_0(x)$ 和 $\psi_1(x)$ 分别由式(5.2.30)和式(5.2.31)给出。

(1) 求归一化常数 A；

(2) 求任意时刻谐振子的波函数和概率密度；

(3) 求任意时刻坐标的平均值$\langle x\rangle$；

(4) 求任意时刻体系的能量期待值。

解　(1) 由归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,0)|^2\mathrm{d}x=1$，即

$$\int_{-\infty}^{\infty}A^2\,[3\psi_0(x)+4\psi_1(x)]^2\mathrm{d}x=1 \tag{5.2.73}$$

得到

$$A^{-2}=9\int_{-\infty}^{\infty}\psi_0^2(x)\mathrm{d}x+16\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1^2(x)\mathrm{d}x+12\int_{-\infty}^{\infty}\psi_0(x)\psi_1(x)\mathrm{d}x$$
$$+12\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1(x)\psi_0(x)\mathrm{d}x \tag{5.2.74}$$

由正交性关系式(5.2.28)知，后两个积分为零，而前两个积分都是归一的，我们立即得到 $A=5$。因此归一化的初始波函数为

$$\Psi(x,0)=\frac{3}{5}\psi_0(x)+\frac{4}{5}\psi_1(x) \tag{5.2.75}$$

从上述方法可以看出，利用本征函数的正交性关系式可以大大简化计算过程，这比直接对式(5.2.73)左边求积分要简单得多。

(2) 由式(5.2.68)得到展开系数

$$c_n=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n(x)\left[\frac{3}{5}\psi_0(x)+\frac{4}{5}\psi_1(x)\right]\mathrm{d}x \tag{5.2.76}$$

再次利用正交性关系式(5.2.28)，得到

$$c_0=\frac{3}{5},\quad c_1=\frac{4}{5},\quad c_n=0\quad(n=2,3,4,\cdots) \tag{5.2.77}$$

进而由式(5.2.69)得到

$$\Psi(x,t)=\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{2}\omega t\right)\left[\frac{3}{5}\psi_0+\frac{4}{5}\psi_1\exp(-\mathrm{i}\omega t)\right] \tag{5.2.78}$$

其中，ω 是能级的频率间隔。最后我们得到概率密度

$$|\Psi(x,t)|^2=\left|\frac{3}{5}\psi_0+\frac{4}{5}\psi_1\exp(-\mathrm{i}\omega t)\right|^2=\frac{9}{25}\psi_0^2+\frac{16}{25}\psi_1^2+\frac{24}{25}\psi_0\psi_1\cos(\omega t) \tag{5.2.79}$$

这是一个周期振荡的波包(周期为 $2\pi/\omega$)，但在一个周期内波包的形状随时间而改变，如图 5.2.9 所示。

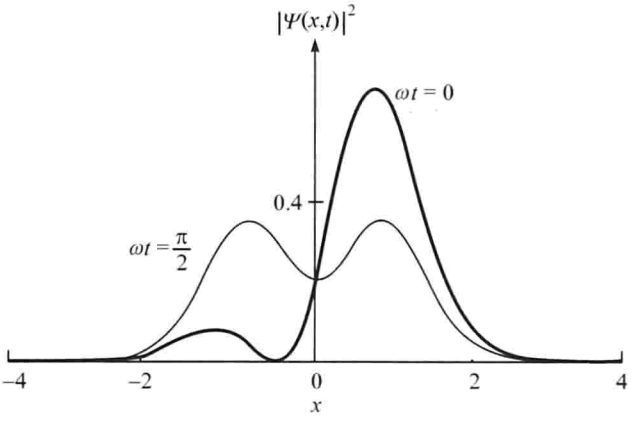


图 5.2.9 式(5.2.79)所示的周期性波包，但在一个周期 $2\pi/\omega$ 内形状随时间改变
图中取 $\alpha=1$

(3) 式(2.1.26)给出任意时刻坐标的平均值

$$\langle x\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}x\,|\Psi(x,t)|^2\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}x\left[\frac{9}{25}\psi_0^2+\frac{16}{25}\psi_1^2+\frac{24}{25}\psi_0\psi_1\cos(\omega t)\right]\mathrm{d}x \tag{5.2.80}$$

由于 $x\psi_0^2$ 和 $x\psi_1^2$ 均为奇函数，故式(5.2.80)右边的前两个积分为零，于是

$$\begin{aligned}\langle x\rangle&=\frac{24}{25}\cos(\omega t)\int_{-\infty}^{\infty}x\psi_0\psi_1\mathrm{d}x\\&=\frac{24}{25}\frac{\alpha^2}{\sqrt{\pi}}\cos(\omega t)\int_{-\infty}^{\infty}x^2\exp(-\alpha^2x^2)\mathrm{d}x\\&=\frac{12}{25}\frac{1}{\alpha}\cos(\omega t)=\frac{12}{25}\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\cos(\omega t)\end{aligned}$$

可见平均值$\langle x\rangle$与概率密度$|\Psi(x,t)|^2$一样，也呈现周期性变化。特别是，当 $t=0$ 时，$\langle x\rangle=\frac{12}{25}\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$，这是坐标在初态(5.2.72)中的平均值。

(4) 由于体系的能量守恒，因此任意时刻体系能量的期待值可以用初始值表示为(式(2.4.29))

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n = \frac{9}{25}E_1 + \frac{16}{25}E_2 = \frac{57}{50}\hbar\omega \tag{5.2.81}$$

5.3　合流超几何函数

我们知道，量子谐振子的本征函数 $\psi_n(x)$（式(5.2.29a)）具有确定的宇称：当量子数 n 是偶数时，$\psi_n(x)$ 为偶函数；当 n 是奇数时，$\psi_n(x)$ 为奇函数。这样无论对于偶宇称态或奇宇称态，谐振子在 x 位置和 $-x$ 位置有相同的概率密度：$|\psi_n(x)|^2 = |\psi_n(-x)|^2$，对应相同的本征值(5.2.1)，因此考查波函数对于 x^2 的变化更为简洁。为此，引入新变量

$$\rho = \xi^2 \tag{5.3.1}$$

谐振子的厄米方程(5.1.17)变成

$$\rho \frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}\rho^2} + (c-\rho)\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\rho} - ay = 0 \tag{5.3.2}$$

其中两个参数为

$$a = -\frac{\lambda - 1}{4} = \frac{1}{4} - \frac{E}{2\hbar\omega}, \quad c = \frac{1}{2} \tag{5.3.3}$$

方程(5.3.2)称为库默尔微分方程(Kummer's differential equation)，它是超几何微分方程(4.6.14)在参数 $|b| \to \infty$（$y = \rho/b$）情况下的极限形式，即

$${}_1\mathrm{F}_1(a,c;\rho) \equiv \lim_{|b|\to\infty} {}_2\mathrm{F}_1(a,b,c;\rho/b) \tag{5.3.4}$$

这里，${}_1\mathrm{F}_1(a,c;\rho)$ 称为合流超几何函数(confluential hypergeometric function)，表示为

$${}_1\mathrm{F}_1(a,c;\rho) = 1 + \frac{a}{c}\frac{\rho}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)}\frac{\rho^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{c(c+1)(c+2)}\frac{\rho^3}{3!} + \cdots \tag{5.3.5}$$

或

$${}_1\mathrm{F}_1(a,c,\rho) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(c+n)} \frac{\rho^n}{n!} \tag{5.3.6}$$

方程(5.3.2)的通解为

$$y(\rho) = A\,{}_1\mathrm{F}_1(a,c;\rho) + B\rho^{1-c}\,{}_1\mathrm{F}_1(a-c+1,2-c;\rho) \tag{5.3.7a}$$

在参数(5.3.3)之下写为

$$y(\rho) = A\,{}_1\mathrm{F}_1\left(a,\frac{1}{2};\rho\right) + B\rho^{1/2}\,{}_1\mathrm{F}_1\left(a+\frac{1}{2},\frac{3}{2};\rho\right) \tag{5.3.7b}$$

式中，${}_1\mathrm{F}_1\left(a,\frac{1}{2};\rho\right)$ 和 ${}_1\mathrm{F}_1\left(a+\frac{1}{2},\frac{3}{2};\rho\right)$ 均为式(5.3.5)所示的无穷级数。用式(5.3.7b)描述量子谐振子的本征态时，必须满足波函数的标准条件。容易看出，当合流超几何函数的第一个参数取 $-n$（$n=0,1,2,\cdots$）时，它被截断变成多项式。

这里存在以下两种情况。首先，如果

$$a=-n,\text{即 } E_{2n}=\hbar\omega\left(2n+\frac{1}{2}\right)\quad(n=0,1,2,\cdots)\tag{5.3.8}$$

则${}_1F_1\left(a,\frac{1}{2};\rho\right)$被截断，我们取它作为本征函数（舍去式(5.3.7b)中的后一个${}_1F_1$函数），并注意到式(5.3.1)，有

$$\psi_{2n}(\xi)=A_n{}_1F_1\left(-n,\frac{1}{2};\xi^2\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)\tag{5.3.9}$$

另一方面，如果

$$a+\frac{1}{2}=-n,\text{即 } E_{2n+1}=\hbar\omega\left(2n+1+\frac{1}{2}\right)\quad(n=0,1,2,\cdots)\tag{5.3.10}$$

则${}_1F_1\left(a+\frac{1}{2},\frac{3}{2};\rho\right)$被截断，我们得到另一个本征函数

$$\psi_{2n+1}(\xi)=B_n\xi{}_1F_1\left(-n,\frac{3}{2};\xi^2\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)\tag{5.3.11}$$

现在式(5.3.8)正是谐振子偶宇称态的本征能量：

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\quad(n=0,2,4,\cdots)\tag{5.3.12}$$

而式(5.3.10)则是谐振子奇宇称态的本征能量：

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\quad(n=1,3,5,\cdots)\tag{5.3.13}$$

式(5.3.9)和式(5.3.11)则是谐振子偶宇称态和奇宇称态的本征函数。事实上，它们与厄米多项式有如下关系：

$$\mathrm{H}_{2n}(\xi)=(-1)^n\frac{(2n)!}{n!}{}_1\mathrm{F}_1\left(-n,\frac{1}{2};\xi^2\right)\quad(n=0,1,2,\cdots)\tag{5.3.14a}$$

$$\mathrm{H}_{2n+1}(\xi)=(-1)^n\frac{(2n+1)!}{n!}2\xi{}_1\mathrm{F}_1\left(-n,\frac{3}{2};\xi^2\right)\quad(n=0,1,2,\cdots)\tag{5.3.14b}$$

可见用合流超几何函数表示量子谐振子的本征函数与厄米多项式是等价的。而利用式(5.3.14)和式(5.2.29b)可以求出式(5.3.9)和式(5.3.11)中的归一化常数：

$$|A_n|^2=\frac{\alpha(2n)!}{2^{2n}(n!)^2\sqrt{\pi}},\ |B_n|^2=\frac{\alpha(2n+1)!}{2^{2n-1}(n!)^2\sqrt{\pi}}\tag{5.3.15}$$

这样一来，谐振子偶宇称态和奇宇称态的本征函数被完全确定。

5.4 谐振子：算符代数法

量子谐振子模型的上述解法是求解微分方程（薛定谔方程），可以称为解析法。

本节介绍一种简单而有趣的方法，它是通过算符代数运算的方法求解量子谐振子的本征值问题，可以称为“算符代数法”(operator algebra method)。

5.4.1　降阶算符和升阶算符

让我们利用坐标算符 $\hat{x}$ 和动量算符 $\hat{p}$ 定义以下两个算符：

$$a=\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x}+\frac{\mathrm{i}}{m\omega}\hat{p}\right) \tag{5.4.1a}$$

$$a^{+}=\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x}-\frac{\mathrm{i}}{m\omega}\hat{p}\right) \tag{5.4.1b}$$

利用式(5.4.1)将算符 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}$ 表示为

$$\hat{x}=(a+a^{+})C \tag{5.4.2a}$$

$$\hat{p}=-\mathrm{i}(a-a^{+})D \tag{5.4.2b}$$

其中

$$C=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \tag{5.4.3a}$$

$$D=\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} \tag{5.4.3b}$$

进而定义无量纲的坐标算符(dimensionless coordinate operator) $X=\hat{x}/C$ 和无量纲的动量算符(dimensionless momentum operator) $P=\hat{p}/D$，则式(5.4.2)变为

$$X=a+a^{+} \tag{5.4.4a}$$

$$P=-\mathrm{i}(a-a^{+}) \tag{5.4.4b}$$

现在将量子谐振子的哈密顿算符(5.1.6)写为

$$\begin{aligned}\hat{H}&=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2=\frac{\hbar\omega}{4}\left(\frac{2m\omega}{\hbar}\hat{x}^2+\frac{2}{m\hbar\omega}\hat{p}^2\right)\\&=\frac{\hbar\omega}{4}\left(\frac{\hat{x}^2}{C^2}+\frac{\hat{p}^2}{D^2}\right)=\frac{\hbar\omega}{4}(X^2+P^2)\end{aligned} \tag{5.4.5}$$

利用式(5.4.4)写出

$$\begin{aligned}X^2+P^2&=(a+a^{+})(a+a^{+})-(a-a^{+})(a-a^{+})\\&=2(a^{+}a+aa^{+})\end{aligned} \tag{5.4.6}$$

代入式(5.4.5)，哈密顿算符变为

$$\hat{H}=\frac{\hbar\omega}{2}(a^{+}a+aa^{+}) \tag{5.4.7}$$

下面需要进一步变换式(5.4.7)，为此我们按算符 A 和 B 的对易式(用一个方括号表示)

$$[A,B]\equiv AB-BA \tag{5.4.8}$$

计算 $\hat{x}$，和 $\hat{p}$ 的对易式。设 $\psi(x)$是一个任意函数，我们有

$$[\hat{x},\hat{p}]\psi(x)=\hat{x}\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)-\left[-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}(\hat{x}\psi)\right]$$

$$=-\mathrm{i}\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x}+\mathrm{i}\hbar\left(\psi+x\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)=\mathrm{i}\hbar\psi(x)$$

由于 $\psi(x)$是任意的，则

$$[\hat{x},\hat{p}]=\mathrm{i}\hbar \tag{5.4.9a}$$

于是

$$[X,P]=\left[\frac{\hat{x}}{C},\frac{\hat{p}}{D}\right]=\frac{1}{CD}[\hat{x},\hat{p}]=\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}\sqrt{\frac{2}{\hbar m\omega}}[\hat{x},\hat{p}]=2\mathrm{i} \tag{5.4.9b}$$

进而由式(5.4.4)写出

$$a=\frac{1}{2}(X+\mathrm{i}P),\quad a^{+}=\frac{1}{2}(X-\mathrm{i}P) \tag{5.4.10a}$$

从而有

$$[a,a^{+}]=aa^{+}-a^{+}a=\frac{1}{4}(X+\mathrm{i}P)(X-\mathrm{i}P)-\frac{1}{4}(X-\mathrm{i}P)(X+\mathrm{i}P)$$

$$=\frac{1}{2}(\mathrm{i}PX-\mathrm{i}XP)=-\frac{\mathrm{i}}{2}[X,P]$$

再利用式(5.4.9b)，得到

$$[a,a^{+}]=1 \tag{5.4.10b}$$

这样式(5.4.7)可以写为

$$\hat{H}=\hbar\omega\left(a^{+}a+\frac{1}{2}\right) \tag{5.4.11}$$

这就是量子谐振子哈密顿算符 $\hat{H}$ 的代数形式。现在我们求解它的本征方程

$$\hat{H}\psi=E\psi \tag{5.4.12}$$

我们用 $\hat{H}$ 作用于态$(a^{+}\psi)$，得到

$$\hat{H}(a^{+}\psi)=\hbar\omega\left(a^{+}a+\frac{1}{2}\right)(a^{+}\psi)=\hbar\omega\left(a^{+}aa^{+}+\frac{1}{2}a^{+}\right)\psi$$

$$=\hbar\omega a^{+}\left(aa^{+}+\frac{1}{2}\right)\psi=a^{+}\left[\hbar\omega\left(a^{+}a+1+\frac{1}{2}\right)\psi\right]$$

$$=a^{+}(\hat{H}+\hbar\omega)\psi=a^{+}(E+\hbar\omega)\psi=(E+\hbar\omega)(a^{+}\psi) \tag{5.4.13a}$$

上面的运算用到式(5.4.11)、式(5.4.10b)和式(5.4.12)。式(5.4.13a)表示$(a^{+}\psi)$是 $\hat{H}$ 的本征态，$(E+\hbar\omega)$是相应的本征值。同理，用 $\hat{H}$ 作用于态$(a\psi)$可得

$$\hat{H}(a\psi)=(E-\hbar\omega)(a\psi) \tag{5.4.13b}$$

即$(a\psi)$也是 $\hat{H}$ 的本征态，$(E-\hbar\omega)$是相应的本征值。这里的结果表明，$(a^{+}\psi)$态比 ψ 态的能量高$\hbar\omega$，而$(a\psi)$态比 ψ 态的能量低$\hbar\omega$。对于 $\hat{H}$ 的第 n 个本征态 ψ_n，则

有

$$a^{+}\psi_n \to \psi_{n+1}, \quad a\psi_n \to \psi_{n-1} \tag{5.4.14}$$

因此 a^{+} 和 a 可以分别称为“升阶算符”(raising operator)和“降阶算符”(lowering operator)。

5.4.2　基态和任意本征态

如果用降阶算符 a 作用于能量最低的本征态 ψ_0(基态),则有

$$a\psi_0 = 0 \tag{5.4.15}$$

我们可以利用式(5.4.15)来确定 $\psi_0(x)$。事实上,按照 a 的定义式(5.4.1a)和 $\hat{p}$ 的定义式(2.1.31),式(5.4.15)变为

$$\frac{\alpha}{\sqrt{2}}\left(x+\frac{\hbar}{m\omega}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\psi_0 = 0 \tag{5.4.16}$$

其中,常数 α 由式(5.1.10)表示。由方程(5.4.16)容易解出

$$\psi_0(x) = A_0 \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2\right) \tag{5.4.17}$$

对它归一化:

$$A_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-a^2x^2}\,\mathrm{d}x = A_0^2\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} = 1 \Rightarrow A_0 = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \tag{5.4.18}$$

因此归一化的基态为

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2\right) \tag{5.4.19}$$

这与解析法的结果式(5.2.30)相同。下面我们进一步利用式(5.4.12)和式(5.4.11)确定基态能量 E_0,我们有

$$\hbar\omega\left(a^{+}a+\frac{1}{2}\right)\psi_0 = E_0\psi_0 \tag{5.4.20}$$

再利用式(5.4.15),得到

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{5.4.21}$$

也与解析法的结果(5.2.2)相同。

至此我们已经得出了谐振子基态的所有结果。现在利用式(5.4.14)的升阶算符可以生成第一激发态

$$\psi_1(x) = A_1 a^{+}\psi_0(x) \tag{5.4.22}$$

其中,A_1 是归一化常数。这个态的能量比 E_0 高 $\hbar\omega$,即

$$E_1 = \hbar\omega\left(1+\frac{1}{2}\right) \tag{5.4.23}$$

接下来，我们可以用升阶算符再次作用于 $\psi_1(x)$，并反复作用，每作用一次，能量增加 $\hbar\omega$，作用 n 次后生成态

$$\psi_n(x)=A_n(a^+)^n\psi_0(x) \quad (n=0,1,2,\cdots) \tag{5.4.24}$$

而它的能量为

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right) \tag{5.4.25}$$

这就是用算符代数法所得到的谐振子的本征能量，与解析法的结果式(5.2.1)相同。进而利用式(5.4.12)、式(5.4.11)和式(5.4.25)，得到

$$a^+a\psi_n=n\psi_n \tag{5.4.26a}$$

再利用式(5.4.10b)，我们有

$$aa^+\psi_n=(n+1)\psi_n \tag{5.4.26b}$$

式(5.4.26)是算符代数法的重要结果。

例 求量子谐振子的第一激发态的本征函数。

解 利用 a^+ 的定义式(5.4.1b)及式(5.4.22)和式(5.4.19)，得到

$$\begin{aligned}\psi_1(x)&=A_1\frac{\alpha}{\sqrt{2}}\left(x-\frac{\hbar}{m\omega}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\psi_0(x)\\&=A_1\frac{\alpha}{\sqrt{2}}\left(x-\frac{\hbar}{m\omega}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\left[\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right)\right]\\&=A_1\alpha\left(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}x\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right)\end{aligned}$$

对它归一化：

$$A_1^2\alpha^2\left(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)\int_{-\infty}^{\infty}x^2\exp(-\alpha^2x^2)\mathrm{d}x=1\Rightarrow A_1=1 \tag{5.4.27}$$

故

$$\psi_1(x)=\alpha\left(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}x\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right) \tag{5.4.28}$$

这就是量子谐振子的第一激发态的本征函数，与解析法的结果式(5.2.31)相同。

5.4.3 归一化常数

很明显，利用升阶算符我们原则上可以由谐振子的基态(5.4.19)及其本征能量(5.4.21)得到所有本征态和相应的本征能量。现在我们计算式(5.4.24)中的归一化常数 A_n。为此将式(5.4.14)写为

$$a\psi_n=c_n\psi_{n-1} \tag{5.4.29a}$$

$$a^+\psi_n=d_n\psi_{n+1} \tag{5.4.29b}$$

下面我们求上二式中的系数 c_n 和 d_n。

对于任意函数 $f(x)$和 $g(x)$，我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty}(af)^{*}g\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}f^{*}(a^{+}g)\mathrm{d}x \tag{5.4.30a}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}(a^{+}f)^{*}g\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}f^{*}(ag)\mathrm{d}x \tag{5.4.30b}$$

其中，a 和 a^{+} 是互为厄米共轭算符(见 7.2.1 节)。在式(5.4.30a)中取 $f=\psi_n$，$g=a\psi_n$，并利用式(5.4.26a)，我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty}(a\psi_n)^{*}(a\psi_n)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^{*}(a^{+}a\psi_n)\mathrm{d}x=n\int_{-\infty}^{\infty}|\psi_n|^{2}\mathrm{d}x=n \tag{5.4.31}$$

这里已经利用了 ψ_n 的归一化条件。将式(5.4.29a)代入式(5.4.31)左边的积分，得到

$$|c_n|^{2}\int_{-\infty}^{\infty}|\psi_{n-1}|^{2}\mathrm{d}x=|c_n|^{2}=n\rightarrow c_n=\sqrt{n} \tag{5.4.32a}$$

同样在式(5.4.30b)中取 $f=\psi_n$，$g=a^{+}\psi_n$，并利用式(5.4.26b)和式(5.4.29b)，可得

$$d_n=\sqrt{n+1} \tag{5.4.32b}$$

于是式(5.4.29)变为

$$a\psi_n=\sqrt{n}\psi_{n-1} \tag{5.4.33a}$$

$$a^{+}\psi_n=\sqrt{n+1}\psi_{n+1} \tag{5.4.33b}$$

这样

$$\psi_1=a^{+}\psi_0,\ \psi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}a^{+}\psi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}(a^{+})^{2}\psi_0$$

$$\psi_3=\frac{1}{\sqrt{3}}a^{+}\psi_2=\frac{1}{\sqrt{3\cdot 2}}(a^{+})^{3}\psi_0,\ \psi_4=\frac{1}{\sqrt{4}}a^{+}\psi_3=\frac{1}{\sqrt{4\cdot 3\cdot 2}}(a^{+})^{4}\psi_0$$

以此类推，得到

$$\psi_n=\frac{1}{\sqrt{n!}}(a^{+})^{n}\psi_0 \tag{5.4.34}$$

至此，我们得到了式(5.4.24)中的归一化因子 $A_n=1/\sqrt{n!}$。

5.4.4　本征函数的表达式

下面我们推导 ψ_n 的解析表达式，由式(5.4.34)得到

$$\psi_{n+1}=\frac{1}{\sqrt{(n+1)!}}(a^{+})^{n+1}\psi_0=\frac{1}{\sqrt{n+1}}a^{+}\psi_n \tag{5.4.35}$$

利用 $\xi=\alpha x$(式(5.1.10))，可以将升阶算符(5.4.1b)写为

$$a^{+}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi-\frac{\partial}{\partial\xi}\right) \tag{5.4.36}$$

于是式(5.4.35)写为

$$\psi_{n+1}=\frac{1}{\sqrt{2(n+1)}}\left(\xi-\frac{\partial}{\partial\xi}\right)\psi_n \tag{5.4.37}$$

如果我们写

$$\psi_n(\xi)=A_n\mathrm{H}_n(\xi)\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{5.4.38}$$

按照式(5.4.37),函数 $\mathrm{H}_n(\xi)$将是一个 n 阶多项式。由式(5.4.37),我们有递推关系

$$A_{n+1}\mathrm{H}_{n+1}=-\frac{1}{\sqrt{2(n+1)}}A_n(\mathrm{H}_n'-2\xi\mathrm{H}_n) \tag{5.4.39}$$

这样,如果我们按照关系式

$$A_{n+1}=\frac{1}{\sqrt{2(n+1)}}A_n \tag{5.4.40}$$

选择归一化常数 A_n,则式(5.4.39)给出

$$\mathrm{H}_n(\xi)=(-1)^n\mathrm{e}^{\xi^2}\frac{\partial^n}{\partial\xi^n}(\mathrm{e}^{-\xi^2}) \tag{5.4.41}$$

由式(5.2.18)知,此处的 $\mathrm{H}_n(\xi)$正是 n 阶厄米多项式。这样式(5.4.38)即为量子谐振子的本征函数(5.2.29a)。

现在我们计算式(5.4.38)中的归一化常数 A_n,由归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty}|\psi_n(x)|^2\,\mathrm{d}x=1$,并利用式(5.4.41)以及关系式 $\xi=\alpha x$,得到

$$|A_n|^{-2}=\frac{1}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\xi^2}\mathrm{H}_n^2(\xi)\mathrm{d}\xi=\frac{(-1)^n}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{H}_n(\xi)\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\xi^n}(\mathrm{e}^{-\xi^2})\mathrm{d}\xi \tag{5.4.42}$$

对式(5.4.42)右边的积分用分部积分法,得到

$$\begin{aligned}|A_n|^{-2}&=\frac{(-1)^n}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{H}_n(\xi)\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\xi^n}(\mathrm{e}^{-\xi^2})\mathrm{d}\xi=\frac{(-1)^n}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{H}_n(\xi)\mathrm{d}\left[\frac{\mathrm{d}^{n-1}}{\mathrm{d}\xi^{n-1}}(\mathrm{e}^{-\xi^2})\right]\\&=\frac{(-1)^n}{\alpha}\left[\mathrm{H}_n(\xi)\frac{\mathrm{d}^{n-1}}{\mathrm{d}\xi^{n-1}}(\mathrm{e}^{-\xi^2})\right]_{-\infty}^{\infty}+\frac{(-1)^{n+1}}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\mathrm{H}_n(\xi)}{\mathrm{d}\xi}\frac{\mathrm{d}^{n-1}}{\mathrm{d}\xi^{n-1}}(\mathrm{e}^{-\xi^2})\mathrm{d}\xi\end{aligned}$$

右边的第一项是 $\mathrm{e}^{-\xi^2}$ 与一个多项式的乘积,所以把 $\xi=\pm\infty$ 代入后等于零。这样的分部积分共进行 n 次,得到

$$|A_n|^{-2}=\frac{(-1)^{n+n}}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}^n\mathrm{H}_n(\xi)}{\mathrm{d}^n\xi}(\mathrm{e}^{-\xi^2})\mathrm{d}\xi \tag{5.4.43}$$

注意到式(5.1.41b),再利用高斯函数的积分公式,我们得到

$$A_n=\left(\frac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \tag{5.4.44}$$

这样式(5.4.38)变成

$$\psi_n(\xi)=\left(\frac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\mathrm{H}_n(\xi)\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{5.4.45}$$

这就是用算符代数法所得到的谐振子本征函数的表达式，与解析法的结果(5.2.29b)相同。

例　利用谐振子本征函数的表达式(5.4.45)验证 $a\psi_n=\sqrt{n}\psi_{n-1}$。

解　利用 $\xi=\alpha x$，可以将降阶算符(5.4.1a)写为

$$a=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi+\frac{\partial}{\partial\xi}\right) \tag{5.4.46}$$

用它作用于式(5.4.45)两端，得到

$$\begin{aligned}a\psi_n&=\frac{A_n}{\sqrt{2}}\left(\xi+\frac{\partial}{\partial\xi}\right)\left[\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)\mathrm{H}_n(\xi)\right]\\&=\frac{A_n}{\sqrt{2}}\left\{\xi\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)\mathrm{H}_n(\xi)+\frac{\partial}{\partial\xi}\left[\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)\mathrm{H}_n(\xi)\right]\right\}\\&=\frac{A_n}{\sqrt{2}}\left[\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)\frac{\mathrm{d}\mathrm{H}_n(\xi)}{\mathrm{d}\xi}\right]\end{aligned}$$

利用厄米多项式的递推公式(5.1.41a)，得到

$$a\psi_n=\sqrt{2}nA_n\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)\mathrm{H}_{n-1}(\xi)=\sqrt{n}A_{n-1}\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)\mathrm{H}_{n-1}(\xi)=\sqrt{n}\psi_{n-1} \tag{5.4.47}$$

这里利用了关系式

$$A_n=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right)^{1/2}=\frac{1}{\sqrt{2n}}\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^{n-1}(n-1)!}\right)^{1/2}=\frac{1}{\sqrt{2n}}A_{n-1} \tag{5.4.48}$$

5.4.5　本征函数的正交性

我们进而讨论本征函数的正交性。首先我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*(a^+a)\psi_n\mathrm{d}x=n\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*\psi_n\mathrm{d}x \tag{5.4.49a}$$

另外在式(5.4.30a)中取 $f=\psi_m$，$g=a\psi_n$，得到

$$\int_{-\infty}^{\infty}(a\psi_m)^*(a\psi_n)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*(a^+a\psi_n)\mathrm{d}x \tag{5.4.49b}$$

式(5.4.49a)与式(5.4.49b)相比较，有

$$\int_{-\infty}^{\infty}(a\psi_m)^*(a\psi_n)\mathrm{d}x=n\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*\psi_n\mathrm{d}x \tag{5.4.50}$$

式(5.4.50)左边为

$$\int_{-\infty}^{\infty}(a\psi_m)^*(a\psi_n)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}(\psi_m^*a^+)(a\psi_n)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}(a^+a\psi_m)^*\psi_n\mathrm{d}x=m\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*\psi_n\mathrm{d}x \tag{5.4.51}$$

由式(5.4.51)右边与式(5.4.50)右边相等,得出

$$(m-n)\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*\psi_n\mathrm{d}x=0 \tag{5.4.52}$$

当 $m\neq n$ 时,$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*\psi_n\mathrm{d}x=0$,可见本征函数 ψ_n 是正交的,而 ψ_n 已经是归一化的,所以

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x=\delta_{mn} \tag{5.4.53}$$

这就是本征函数的正交归一性表示式,与解析法的结果(5.2.28)相同。

作为本节的结束,我们通过一个例题讨论上述算符代数法的应用。

例 一质量为 m、带电荷 q 的谐振子在均匀弱电场 $\mathscr{E}$ 作用下运动,电场沿 x 轴正方向,求带电谐振子的本征能量和本征函数。

解 带电谐振子(charged harmonic oscillator)受到弱电场的作用,具有附加能量 $-q\mathscr{E}x$,可以称为微扰谐振子(perturbed harmonic oscillator),它的哈密顿算符为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2-q\mathscr{E}x \tag{5.4.54}$$

利用式(5.4.11)和式(5.4.2a),式(5.4.54)可以写为

$$\hat{H}=\hbar\omega\left(a^+a+\frac{1}{2}\right)-q\mathscr{E}C(a+a^+) \tag{5.4.55}$$

其中,C 由式(5.4.3a)表示。现在对式(5.4.55)进行如下变换:

$$\begin{aligned}\hat{H}&=\hbar\omega\left[a^+a+\frac{1}{2}-\frac{q\mathscr{E}C}{\hbar\omega}(a+a^+)\right]\\&=\hbar\omega\left[(a^+-a_0)(a-a_0)+\frac{1}{2}\right]-\frac{q^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2}\end{aligned} \tag{5.4.56}$$

其中

$$a_0=\frac{q\mathscr{E}C}{\hbar\omega}=\frac{q\mathscr{E}}{\omega}\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} \tag{5.4.57}$$

引入算符

$$b=a-a_0,\quad b^+=a^+-a_0 \tag{5.4.58}$$

式(5.4.56)变为

$$\hat{H}=\hbar\omega\left(b^{+}b+\frac{1}{2}\right)-\frac{q^{2}\mathscr{E}^{2}}{2m\omega^{2}} \tag{5.4.59}$$

它与谐振子的哈密顿算符只相差一个常数。现在算符 b 和 b^{+} 满足与式(5.4.10b)相同的对易关系，即 $[b,b^{+}]=1$。显然，微扰谐振子的本征能量为

$$E_{n}=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)-\frac{q^{2}\mathscr{E}^{2}}{2m\omega^{2}}\quad(n=0,1,2,\cdots) \tag{5.4.60}$$

而本征函数由式(5.4.34)给出为

$$\psi_{n}=\frac{1}{\sqrt{n!}}(b^{+})^{n}\psi_{0}=\frac{1}{\sqrt{n!}}(a^{+}-a_{0})^{n}\psi_{0} \tag{5.4.61}$$

由式(5.4.2a)得到

$$x-x_{0}=[(a-a_{0})+(a^{+}-a_{0})]C \tag{5.4.62}$$

其中，$x_{0}=\dfrac{q\mathscr{E}}{m\omega^{2}}$，这表示：$a\to(a-a_{0})$、$a^{+}\to(a^{+}-a_{0})$ 相应于 $x\to(x-x_{0})$，因此将谐振子本征函数 $\psi_{n}(x)$ 中的 x 换成 $(x-x_{0})$，即得

$$\psi_{n}(x)=\left(\frac{\alpha}{2^{n}n!\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\mathrm{H}_{n}[\alpha(x-x_{0})]\exp\left[-\frac{1}{2}\alpha^{2}(x-x_{0})^{2}\right] \tag{5.4.63}$$

这就是微扰谐振子的本征函数，它是一个以 $x_{0}=\dfrac{q\mathscr{E}}{m\omega^{2}}$ 为平衡位置的谐振子。

最后需要说明，上述求解量子谐振子模型的算符代数法不仅简单有趣，更重要的是其结果能够直接应用于许多量子体系，例如，电磁辐射场(光子)，声波场(声子)，及其他满足式(5.4.10b)所示的玻色对易关系(bose commutation relation)的量子体系。在这些体系中，降阶算符 a 和升阶算符 a^{+} 习惯上称为“湮没算符”(annihilation operator)和“产生算符”(creation operator)。例如，基于光子的湮没算符 a 和光子的产生算符 a^{+}，单模辐射场的哈密顿算符写为(见式(16.1.20))

$$\hat{H}=\hbar\omega\left(a^{+}a+\frac{1}{2}\right) \tag{5.4.64}$$

其中，ω 是单模场的频率；$a^{+}a$ 是光子数算符。而单色平面波的电场算符则为(见式(16.1.22))

$$E(t)=E_{0}[a\exp(-\mathrm{i}\omega t)+a^{+}\exp(\mathrm{i}\omega t)] \tag{5.4.65}$$

另外，湮没算符 a 作为一个非厄米算符，其本征态就是众所周知的“相干态”，这是一个极其有用的辐射场态。相关的问题我们将在 10.3 节和 16.4 节中介绍。

第 6 章　谐振子模型的应用

本章介绍谐振子模型的若干应用，我们的讨论涉及伦纳德-琼斯势的约化谐振子模型及惰性气体分子的振动能级；莫尔斯势的谐振子近似及精确解（双原子分子的振动能级）；普薛耳-特勒势阱的谐振子近似、精确解及体系的极限行为。我们进而讨论谐振子高斯波包的周期性振荡。结果表明，对于一些双原子分子，其振荡频率高达10^{14} Hz 的数量级，由此预言了一种实现光学钟的可能性。最后我们介绍原子力显微镜的原理与工作模式。

6.1　伦纳德-琼斯势：惰性气体分子

惰性气体分子（inert gas molecules）是单原子分子。这类分子的振动势能可以用伦纳德-琼斯势（Lennard-Jones potential）描述：

$$V(r)=4D\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{6.1.1}$$

其中，r 是原子离开其平衡位置的位移；参数 D 和 σ 均为正数（分别具有能量和长度的量纲）。几种惰性气体分子的 D、σ 数据列于表 6.1.1。势函数 $V(r)$ 在 $r\to 0$ 的极限值是 $V(0)\to\infty$，而 $V(\infty)\to 0$。作为一个例子，Ne（氖）分子的伦纳德-琼斯势能曲线如图 6.1.1 所示。

表 6.1.1　惰性气体分子的伦纳德-琼斯势参数

分子	Ne	Ar	Kr	Xe
D/meV	3.10	10.4	14.0	20.0
σ/Å	2.74	3.40	3.65	3.98

一个势函数 $V(r)$ 通常能被约化成谐振子的抛物线形式。设 $V(r)$ 的极小值处于 r_0，我们在 r_0 附近将 $V(r)$ 展开，取至二次项，得到（见式(5.1.9)）

$$V(r)=\varepsilon+\frac{1}{2}k\,(r-r_0)^2 \tag{6.1.2}$$

其中，$\varepsilon=V(r_0)$；$k=V''(r_0)$。式(6.1.2)表示一个抛物线势函数，它描述谐振子模型。现在我们将势函数(6.1.1)约化为式(6.1.2)的形式，为此需要计算式(6.1.2)中的参数 ε、k 和 r_0。利用式(6.1.1)，由

$$\left.\frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r}\right|_{r=r_0}=4D\left(-12\frac{\sigma^{12}}{r_0^{13}}+6\frac{\sigma^6}{r_0^7}\right)=0 \tag{6.1.3}$$

得到

$$r_0=2^{1/6}\sigma \tag{6.1.4}$$

代入式(6.1.1),得到

$$\varepsilon=V(r_0)=4D\left[\left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^{6}\right]=-D \tag{6.1.5}$$

进而有

$$k=\left.\frac{\mathrm{d}^2V(r)}{\mathrm{d}r^2}\right|_{r=r_0}=4D\left(156\frac{\sigma^{12}}{r_0^{14}}-42\frac{\sigma^6}{r_0^8}\right)=36\times2^{2/3}\frac{D}{\sigma^2} \tag{6.1.6}$$

这样,抛物线势函数(6.1.2)中的参数已全部确定。将式(6.1.4)～式(6.1.6)代入式(6.1.2),得到

$$V(r)=18\times2^{2/3}\frac{D}{\sigma^2}(r-2^{1/6}\sigma)^2-D \tag{6.1.7}$$

这就是伦纳德-琼斯势的约化抛物线形式。利用表 6.1.1 的数据,我们作出 Ne 分子的抛物线势曲线,如图 6.1.1 中的虚线所示。

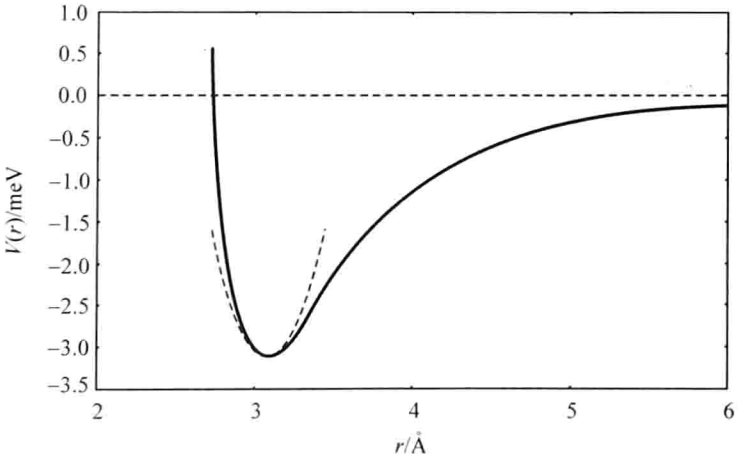


图 6.1.1　Ne 分子的伦纳德-琼斯势曲线(实线)和相应的抛物线形式(虚线)

基于抛物线势函数式(6.1.7),惰性气体分子的振动能级表示为

$$E_v=\hbar\omega\left(v+\frac{1}{2}\right)-D\quad(v=0,1,2,\cdots) \tag{6.1.8}$$

其中,v 是振动量子数,而

$$\omega=\sqrt{\frac{k}{m}}=\frac{6\times2^{1/3}}{\sigma}\sqrt{\frac{D}{m}} \tag{6.1.9}$$

式中,m 是单原子的质量。将式(6.1.9)代入式(6.1.8),得到

$$E_v=\frac{6\times 2^{1/3}\hbar}{\sigma}\sqrt{\frac{D}{m}}\left(v+\frac{1}{2}\right)-D \tag{6.1.10}$$

这就是惰性气体分子作为谐振子的振动能级。对于 Ne 分子，$m=3.35\times10^{-26}\,\mathrm{kg}$，能级间隔为

$$\hbar\omega=\frac{6\times 2^{1/3}\hbar}{\sigma}\sqrt{\frac{D}{m}}=2.2\mathrm{meV} \tag{6.1.11}$$

于是 Ne 分子的基态能量为 $E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega-D=-2\mathrm{meV}$。

6.2 莫尔斯势：双原子分子

双原子分子中两个原子之间的相互作用可以直观地想象为：一个弹簧两端连着两个振子(图 6.2.1)。设任意时刻两个原子的间距为 r，它们之间存在一个平衡间距 r_0(即所谓平衡核间距)，当 $r>r_0$ 时，二原子相互吸引；当 $r<r_0$ 时，相互排斥。原子间距 r 在 r_0 附近周期性变化。现在我们借助这样的物理图像讨论双原子分子的量子性质及振动能级。

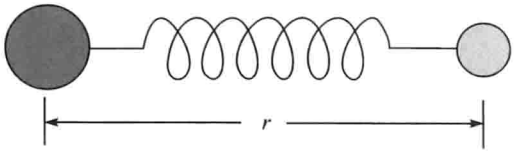


图 6.2.1 双原子分子中两个原子相互作用示意图

6.2.1 谐振子近似

莫尔斯势(Morse potential)是一个非常有用的势函数，可以用来很好地描述一般双原子分子体系中二原子之间的相互作用。最新的研究表明在 DNA 分子中也存在莫尔斯势作用。该势函数表示为

$$V(r)=D[\exp(-2\alpha x)-2\exp(-\alpha x)]\quad\left(x\equiv\frac{r-r_0}{r_0}\right) \tag{6.2.1}$$

其中，r 是二原子的间距；参数 D 和 α 均为正数(D 具有能量量纲而 α 是无量纲参数)。势函数式(6.2.1)在平衡核间距 $r=r_0$(即 $x=0$)取极小值 $-D$。莫尔斯势与伦纳德-琼斯势不同，它在 $r=0$(即 $x=-1$)取有限值 $V(0)=D(\mathrm{e}^{2\alpha}-2\mathrm{e}^{\alpha})$，而在 $r\to\infty$亦为 $V(\infty)\to0$。几个典型双原子分子的相关数据列于表 6.2.1。其中，M 是二原子体系的约化质量(reduced mass)(见 8.2.1 节)，以 cm^{-1} 形式表示的能量可按下列关系换算成 eV：

$$E(\mathrm{eV})=E(\mathrm{cm}^{-1})\times1.2398\times10^{-4} \tag{6.2.2}$$

作为一个例子，H_2 分子的莫尔斯势曲线如图 6.2.2 所示。

表 6.2.1　几个典型双原子分子的莫尔斯势参数

分子	$\frac{\hbar^2}{2Mr_0^2}\Big/\mathrm{cm}^{-1}$	D/cm^{-1}	α(无量纲)
H_2	60.829 6	38 292	1.440
HCl	10.593 0	37 244	2.380
I_2	0.037 4	12 550	4.954

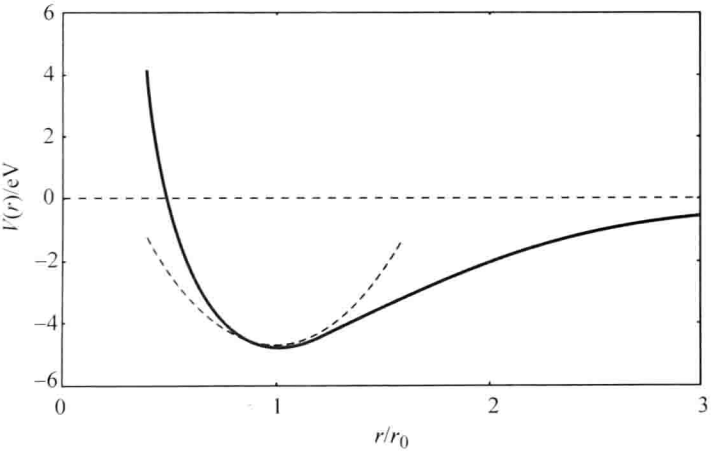


图 6.2.2　H_2 分子中二原子之间的相互作用：莫尔斯势曲线(实线)
和相应的抛物线形式(虚线)
前者在 $r=0$ 取值 $V(0)=44.5\mathrm{eV}$

我们首先将莫尔斯势约化为谐振子的抛物线形式，按照式(6.1.2)的需要，我们有

$$\varepsilon=V\big|_{r=r_0}=-D \tag{6.2.3}$$

$$k=\frac{\mathrm{d}^2V(r)}{\mathrm{d}r^2}\bigg|_{r=r_0}=\frac{2\alpha^2D}{r_0^2}=M\omega^2 \tag{6.2.4}$$

将式(6.2.3)和式(6.2.4)代入式(6.1.2)得到抛物线势函数

$$V(r)=\alpha^2D\left(\frac{r-r_0}{r_0}\right)^2-D \tag{6.2.5}$$

另外，由式(6.2.4)得到

$$\omega^2=\frac{k}{M}=\frac{2\alpha^2D}{Mr_0^2} \tag{6.2.6}$$

从而体系的振动能级为

$$E_v=\hbar\omega\left(v+\frac{1}{2}\right)-D\quad(v=0,1,2,\cdots) \tag{6.2.7}$$

将表 6.2.1 所列出的$\frac{\hbar^2}{2Mr_0^2}$、α 和 D 数据代入式(6.2.5)和式(6.2.7)，即得相应双原子分子作为谐振子的势能函数和振动能级。例如，对于 H_2 分子，我们有

$$\frac{\hbar^2}{2Mr_0^2}=0.007\ 542\text{eV},\quad D=4.7474\text{eV},\quad \alpha=1.440 \tag{6.2.8}$$

则能级间隔为

$$\hbar\omega=2\alpha\sqrt{\frac{\hbar^2}{2Mr_0^2}D}=0.545\text{eV} \tag{6.2.9}$$

这与式(5.2.4)是吻合的。而基态能量为

$$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega-D=-4.48\text{eV} \tag{6.2.10}$$

进而由式(6.2.5)作出 H_2 分子作为谐振子的抛物线势曲线，如图 6.2.2 中的虚线所示。它与图 6.1.1 的形状类似，但 H_2 分子的势阱远深于单原子分子 Ne 的势阱。另外，就能级间隔$\hbar\omega$ 而言，H_2 分子也比 Ne 分子高出 2 个数量级。

6.2.2 精确解

在莫尔斯势场中，双原子分子体系的波函数由三维薛定谔方程描述，其中径向波函数 $u(r)$ 满足下列方程(见式(8.3.3))：

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}+V(r)u=Eu \tag{6.2.11}$$

其中，势函数 $V(r)$ 由式(6.2.1)表示；E 是体系的能量；M 是约化质量。下面对于束缚态情况($E<0$)，考查 u 随无量纲变量 x 的变化，方程(6.2.11)变为

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}x^2}+[-\kappa^2+2\gamma^2\exp(-\alpha x)-\gamma^2\exp(-2\alpha x)]u=0 \tag{6.2.12}$$

其中

$$\kappa^2=-\frac{2Mr_0^2}{\hbar^2}E,\quad \gamma^2=\frac{2Mr_0^2}{\hbar^2}D \tag{6.2.13}$$

这里，κ 和 γ 均为无量纲参数($\kappa>0,\gamma>0$)。引入无量纲变量

$$\xi=\eta\exp(-\alpha x) \tag{6.2.14}$$

式中，无量纲参数 η 定义为

$$\eta=\frac{2\gamma}{\alpha}=\frac{2}{\alpha}\sqrt{\frac{2Mr_0^2}{\hbar^2}D} \tag{6.2.15}$$

方程(6.2.12)变为

$$\xi^2\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\xi^2}+\xi\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\xi}+\left(-\lambda^2+\frac{\eta}{2}\xi-\frac{1}{4}\xi^2\right)u=0 \tag{6.2.16}$$

其中，$\lambda=\kappa/\alpha$。方程(6.2.16)的奇点是 $\xi=0$ 和 $\xi\to\infty$。当 $\xi=0$ 时，方程(6.2.16)的渐进形式为

$$\xi\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\xi}-\lambda^2u=0 \tag{6.2.17}$$

可以看出 $u\propto\xi^{\lambda}$。而方程(6.2.16)在 $\xi\to\infty$的渐进形式是

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\xi^2}-\frac{1}{4}u=0 \tag{6.2.18}$$

它的解为 $u\sim\exp\left(\frac{1}{2}\xi\right)+\exp\left(-\frac{1}{2}\xi\right)$。这样我们可以写出方程(6.2.16)的形式解

$$u(\xi)=\xi^{\lambda}\exp\left(-\frac{1}{2}\xi\right)y(\xi) \tag{6.2.19}$$

其中，函数 $y(\xi)$必须保证波函数 ψ 满足标准条件。将式(6.2.19)代入方程(6.2.16)，得到关于 $y(\xi)$的库默尔微分方程(见式(5.3.2))

$$\xi\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}\xi^2}+(c-\xi)\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\xi}-ay=0 \tag{6.2.20}$$

其中

$$a=\frac{1}{2}(c-\eta),\quad c=2\lambda+1 \tag{6.2.21}$$

这样方程(6.2.16)的通解由式(6.2.19)给出为

$$u(\xi)=\xi^{\lambda}\exp\left(-\frac{1}{2}\xi\right)[A\,{}_1\mathrm{F}_1(a,c;\xi)+B\xi^{1-c}\,{}_1\mathrm{F}_1(a-c+1,2-c;\xi)] \tag{6.2.22}$$

其中，${}_1F_1$ 是合流超几何函数(见式(5.3.7a))。为了满足 $r\to\infty$(即 $\xi=0$)时 $\psi=0$ 的边界条件，式(6.2.22)中的常数 B 必须为零，因为 ξ 的指数为

$$\lambda+1-c=-\lambda=-\frac{\kappa}{\alpha}<0 \tag{6.2.23}$$

这样，方程(6.2.16)的解(6.2.22)约化为

$$u(\xi)=A\xi^{\lambda}\exp\left(-\frac{1}{2}\xi\right)\,{}_1\mathrm{F}_1(a,c;\xi) \tag{6.2.24}$$

式中，${}_1\mathrm{F}_1(a,c;\xi)$为式(5.3.5)所示的无穷级数。不过如果取

$$a=-v\quad(v=0,1,2,3,\cdots) \tag{6.2.25}$$

则${}_1\mathrm{F}_1(a,c;\xi)$被截断变成 v 次多项式，由此体系的本征函数可以写为

$$u_v(x)=C_v\exp\left[-\left(\kappa x+\frac{\eta}{2}e^{-\alpha x}\right)\right]{}_1F_1(-v,2\lambda+1;\eta e^{-\alpha x}) \tag{6.2.26}$$

式中，$C_v=A\eta^\lambda$是归一化常数。

下面讨论体系的本征能量。应该注意，现在振动量子数 v 的取值不是无限多个，它受到能量取值范围

$$-D<E<0，即\ 0<\kappa<\gamma \tag{6.2.27}$$

的限制。因为在束缚态情况下，体系的能量取负值，同时又不能低于势能的最小值 $-D$。这使得式(6.2.21)中的参数 a 和 c 限于

$$\frac{1}{2}(1-\eta)<a<\frac{1}{2},\quad 1<c<1+\eta \tag{6.2.28}$$

这样式(6.2.25)中的 v 限于

$$v<V_m\quad\left(V_m=\frac{1}{2}(\eta-1)\right) \tag{6.2.29}$$

进而由式(6.2.25)和式(6.2.21)得到

$$-\kappa^2=-\gamma^2+2\gamma\alpha\left(v+\frac{1}{2}\right)-\alpha^2\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 \tag{6.2.30}$$

在式(6.2.30)的基础上，我们将体系能量用振动量子数 v 表示为

$$E_v=-D+\frac{\hbar^2}{2Mr_0^2}\left[2\alpha\gamma\left(v+\frac{1}{2}\right)-\alpha^2\left(v+\frac{1}{2}\right)^2\right] \tag{6.2.31a}$$

利用式(6.2.6)和式(6.2.15)，它进而写为

$$E_v=-D+\hbar\omega\left[\left(v+\frac{1}{2}\right)-\frac{1}{\eta}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2\right]\quad\left(v<\frac{1}{2}(\eta-1)\right) \tag{6.2.31b}$$

这就是由莫尔斯势所描述的双原子分子的振动能级。很明显，它的前两项就是谐振子的能量(式(6.2.7))，而第三项刻画非谐振子修正。由于这一项为负值，该非谐振子的能量低于相应的谐振子。式(6.2.31)给出能级间隔为

$$E_v-E_{v-1}=\hbar\omega-\frac{\hbar^2\alpha^2}{4Mr_0^2}v=\hbar\omega\left(1-\frac{1}{2\eta}v\right)\quad(v=1,2,3,\cdots) \tag{6.2.32}$$

可见能级间隔随着振动量子数 v 的增加而变窄。我们按照式(6.2.1)和式(6.2.31)作出势能曲线及相应的振动能级，如图 6.2.3 所示。注意，数学上 E_v 随 v 的变化为抛物线，但在问题所限定的 $v<V_m$ 区间是单调上升的(图 6.2.4)。

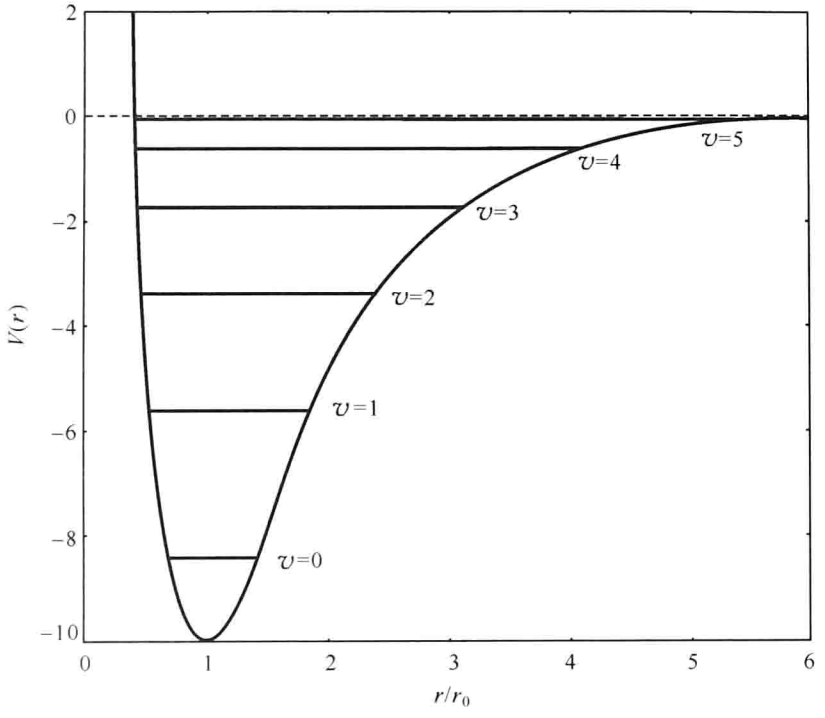


图 6.2.3　莫尔斯势(式(6.2.1))和振动能级(式(6.2.31))

图中取 $\alpha=1.2$，$D=10$，$\eta=12$

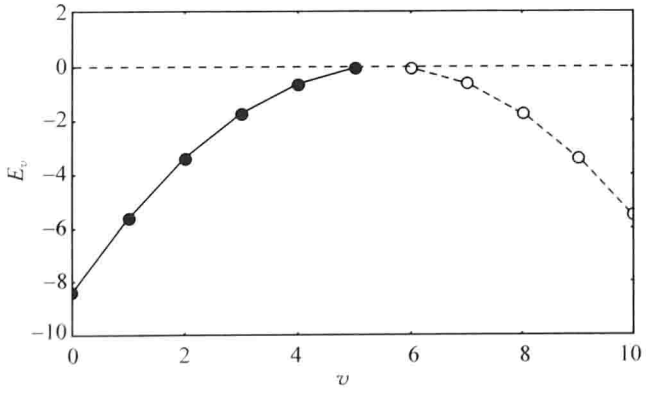


图 6.2.4　E_υ 是 υ 的抛物线函数，但在 $\upsilon<V_m$ 区间是单调上升的

图中取 $\alpha=1.2$，$D=10$，$\eta=12$，由此 $V_m=5.5$，最大振动量子数为 $\upsilon=5$

6.2.3　双原子分子的振动能级

我们现在以 H_2 分子为例作具体计算，其基态能量为

$$E_0=-D+\frac{1}{2}\hbar\omega-\frac{\hbar^2\alpha^2}{8Mr_0^2}=-4.479\text{eV}-0.00\ 391\text{eV}=-4.483\text{eV} \tag{6.2.33}$$

与式(6.2.10)比较,可见非谐振子修正量极小。这意味着用谐振子模型计算 H_2 分子基态能量是很好的近似。另外由

$$\eta=\frac{2}{\alpha}\sqrt{\frac{2Mr_0^2}{\hbar^2}D}=34.848 \tag{6.2.34}$$

得到 $V_m=16.9$,它给出最大振动量子数 $v=16$。最后我们利用式(6.2.31a),按照表 6.2.1 的数据作出典型双原子分子 H_2、HCl 和 I_2 的振动能级,如图 6.2.5 所示。

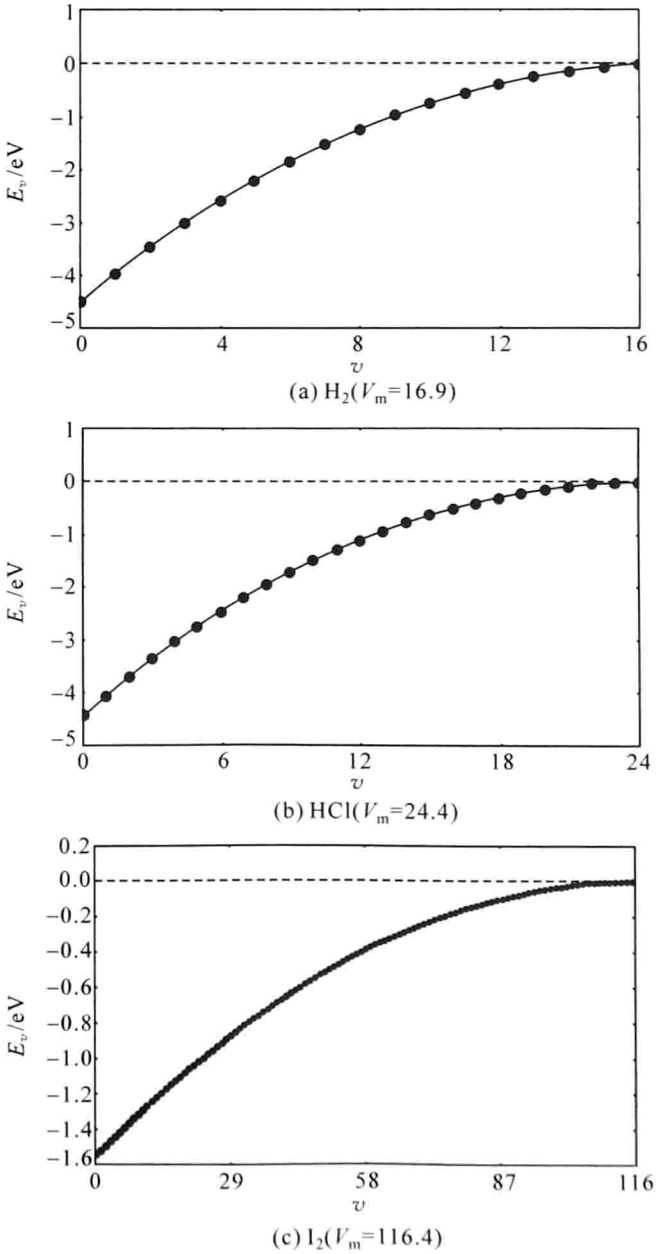


图 6.2.5 几个典型双原子分子的振动能级

例　由莫尔斯势的精确解计算 H_2 分子由第一激发态跃迁到基态时所发射的光子的能量和波长，并与相应谐振子模型的结果式(5.2.5)相比较。

解　在式(6.2.32)中取 $v=1$，并利用式(6.2.9)和式(6.2.34)，得到 H_2 分子由第一激发态跃迁到基态时所发射的光子能量

$$E_1-E_0=\hbar\omega\left(1-\frac{1}{2\eta}\right)=0.545\left(1-\frac{1}{2\times34.848}\right)=0.5372\text{eV}=8.61\times10^{-20}\text{J} \tag{6.2.35}$$

而光子波长为

$$\lambda=\frac{c}{\nu}=\frac{2\pi c\hbar}{\hbar\omega}=\frac{2\pi\times3\times10^{8}\times1.05\times10^{-34}}{8.61\times10^{-20}}=2.299\times10^{-6}\text{m}=2299\text{nm} \tag{6.2.36}$$

这与 H_2 分子的谐振子模型的结果(式(5.2.5))符合很好，说明 H_2 分子的谐振子模型是一个很好的近似。

6.3　普薛耳-特勒势阱

6.3.1　谐振子近似

本节讨论质量为 m 的粒子在普薛耳-特勒势阱(Pöschl-Teller potential hole)

$$V(x)=D\frac{\lambda(\lambda-1)}{\sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)}\quad(0\leqslant x\leqslant a) \tag{6.3.1}$$

中的运动，式中，常数 a 具有长度的量纲，$\lambda(\lambda>1)$ 是无量纲常数，而参数

$$D=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \tag{6.3.2}$$

具有能量的量纲(与宽度为 a 的一维无限深势阱的基态能量有相同的形式)。式(6.3.1)所示的势能曲线如图 6.3.1 所示，它关于直线 $x=a/2$ 对称，并以 $x=0$ 和 $x=a$ 为渐近线，即

$$V(0)\to\infty,\quad V(a)\to\infty \tag{6.3.3}$$

我们将会看到，势函数(6.3.1)能引出具有非线性特征的分立谱，而且在一定条件下能导致线性谐振子的结果，特别是在 $\lambda\to1$ 极限情况下还能约化为一维无限深势阱模型，因此这个势函数包含相当丰富的物理意义。

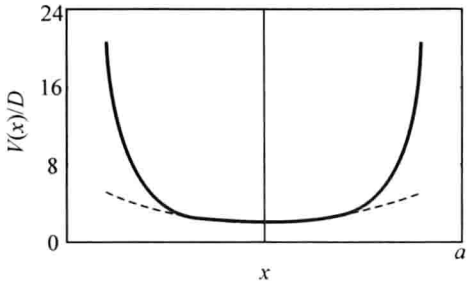


图 6.3.1 普薛耳-特勒势阱(实线)和相应的抛物线势函数(虚线)
图中取 $\lambda=2$

如同前述的讨论方法一样,我们首先将普薛耳-特勒势阱约化为谐振子的抛物线形式。设势函数 $V(x)$ 的极小值处于 x_0,我们将它在 x_0 附近展开,取至二次项,得到

$$V(x)=\varepsilon+\frac{1}{2}k\,(x-x_0)^2 \tag{6.3.4}$$

其中,$\varepsilon=V(x_0)$;$k=V''(x_0)$。现在我们计算式(6.3.4)中的参数 ε,k 和 x_0。利用式(6.3.1),由

$$\left.\frac{\mathrm{d}V(x)}{\mathrm{d}x}\right|_{x=x_0}=-\frac{2\pi}{a}D\lambda(\lambda-1)\frac{\cos\left(\frac{\pi}{a}x_0\right)}{\sin^3\left(\frac{\pi}{a}x_0\right)}=0 \tag{6.3.5}$$

得到

$$x_0=\frac{a}{2} \tag{6.3.6}$$

代入式(6.3.1),得到

$$\varepsilon=D\lambda(\lambda-1) \tag{6.3.7a}$$

进而

$$k=\left.\frac{\mathrm{d}^2V(x)}{\mathrm{d}x^2}\right|_{x=x_0}=2\left(\frac{\pi}{a}\right)^2D\lambda(\lambda-1)\frac{3\cot^2\left(\frac{\pi}{a}x_0\right)+1}{\sin^2\left(\frac{\pi}{a}x_0\right)}=2\left(\frac{\pi}{a}\right)^2D\lambda(\lambda-1) \tag{6.3.7b}$$

这样抛物线势函数(6.3.4)中的参数已全部确定,我们作出它的势曲线,如图 6.3.1 中的虚线所示。另外谐振子的本征能量为

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)+D\lambda(\lambda-1)\quad(n=0,1,2,3,\cdots) \tag{6.3.8}$$

能级间隔为

$$\hbar\omega=\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}=\frac{\hbar\pi}{a\sqrt{m}}\sqrt{2D\lambda(\lambda-1)}=2\sqrt{\lambda(\lambda-1)D} \tag{6.3.9}$$

而基态能量为

$$E_0=D\left[\sqrt{\lambda(\lambda-1)}+\lambda(\lambda-1)\right] \tag{6.3.10}$$

这是谐振子近似下的结果。

6.3.2　精确解

现在我们求解粒子在普薛耳-特勒势阱中运动的薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+D\frac{\lambda(\lambda-1)}{\sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)}\psi=E\psi \tag{6.3.11}$$

其中，E 是体系的能量。考虑束缚态情况，则 $E>0$。引入新变量

$$\xi=\sin^2\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \tag{6.3.12}$$

方程(6.3.11)变为

$$\xi(1-\xi)\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}+\left(\frac{1}{2}-\xi\right)\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\xi}+\frac{1}{4}\left[\left(\frac{2ka}{\pi}\right)^2-\lambda(\lambda-1)\left(\frac{1}{\xi}+\frac{1}{1-\xi}\right)\right]\psi=0 \tag{6.3.13}$$

其中

$$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{6.3.14}$$

方程(6.3.13)的正则奇点是 $\xi=0,1$，这样我们将它的形式解写为

$$\psi=\xi^{\mu}(1-\xi)^{\mu}y(\xi) \tag{6.3.15}$$

这里，$\mu=\lambda/2$。函数 $y(\xi)$必须保证波函数 ψ 满足标准条件。将式(6.3.15)代入方程(6.3.13)，得到关于 $y(\xi)$的微分方程

$$\xi(1-\xi)\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}\xi^2}+[c-(a+b+1)\xi]\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\xi}-aby=0 \tag{6.3.16}$$

其中

$$a=\lambda+\frac{ka}{\pi},\quad b=\lambda-\frac{ka}{\pi},\quad c=\lambda+\frac{1}{2} \tag{6.3.17}$$

方程(6.3.16)是超几何方程(式(4.6.14))，它的通解为

$$y(\xi)=A\,{}_2\mathrm{F}_1(a,b,c;\xi)+B\xi^{1-c}\,{}_2\mathrm{F}_1(a+1-c,b+1-c,2-c;\xi) \tag{6.3.18}$$

这里，${}_2\mathrm{F}_1$ 为超几何级数(见式(4.6.16))。

下面对通解(6.3.18)作进一步讨论。注意到势函数的边界行为(6.3.3)导致波函数的边界条件：$\psi|_{x=0}=0$，$\psi|_{x=a}=0$，即

$$\psi|_{\xi=0}=0,\quad \psi|_{\xi=1}=0 \tag{6.3.19}$$

当 $\xi=0$ 时，式(6.3.18)中的两个超几何级数 ${}_2\mathrm{F}_1$ 均为 1，则本征函数(6.3.15)变为

$$\psi\backsimeq\xi^{\mu}(A+B\xi^{\frac{1}{2}-\lambda})=A\xi^{\frac{\lambda}{2}}+B\xi^{\frac{1-\lambda}{2}} \tag{6.3.20}$$

由于 $\lambda>1$，$\xi^{\frac{1-\lambda}{2}}$ 在 $\xi=0$ 发散，故需要取 $B=0$。这样本征函数约化为

$$\psi(\xi)=A\xi^{\mu}(1-\xi)^{\mu}\,{}_2\mathrm{F}_1(a,b,c;\xi) \tag{6.3.21}$$

它满足边界条件 $\psi(1)=0$。现在式(6.3.21)中的 ${}_2\mathrm{F}_1(a,b,c;\xi)$ 为无穷级数，不过如果取

$$a=-n\quad(n=0,1,2,3,\cdots) \tag{6.3.22}$$

则 ${}_2\mathrm{F}_1(a,b,c;\xi)$ 被截断变成 n 次多项式，这时 $b=2\lambda+n$。于是本征函数为

$$\psi_n(x)=A\sin^{\lambda}\left(\frac{\pi}{a}x\right){}_2\mathrm{F}_1\left[-n,2\lambda+n,\lambda+\frac{1}{2};\sin^2\left(\frac{\pi x}{2a}\right)\right] \tag{6.3.23}$$

下面讨论体系的本征能量。由式(6.3.22)和式(6.3.17)得到

$$k^2=\frac{\pi^2}{a^2}(\lambda+n)^2 \tag{6.3.24}$$

即

$$E_n=D(n+\lambda)^2\quad(n=0,1,2,3,\cdots) \tag{6.3.25}$$

这就是粒子在普薛耳-特勒势阱中运动的量子化能量，它对量子数 n 和参数 λ 的依赖性均是非线性的，如图 6.3.2 所示。由式(6.3.25)得到基态能量与能级间隔分别为

$$E_0=D\lambda^2 \tag{6.3.26}$$

$$E_n-E_{n-1}=2D\left(n+\lambda-\frac{1}{2}\right)\quad(n=1,2,3,\cdots) \tag{6.3.27}$$

式(6.3.27)显示能级间隔随量子数 n 和参数 λ 的增大而变宽。我们按照式(6.3.1)和式(6.3.25)作出势能曲线及相应的能级，如图 6.3.3 所示。

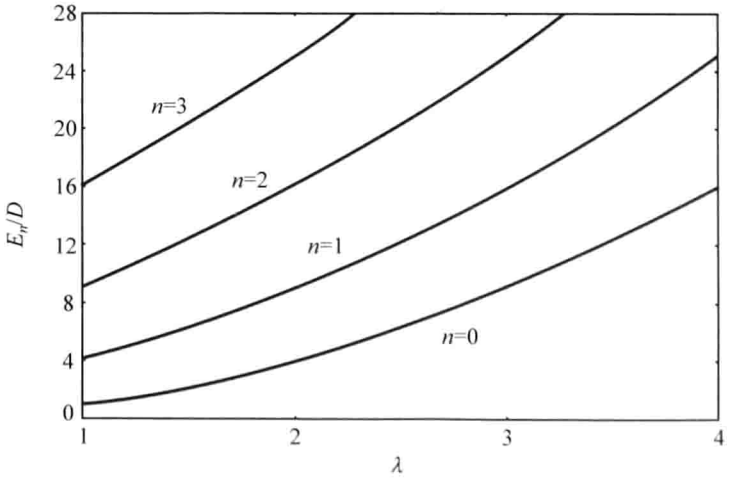


图 6.3.2 粒子在普薛耳-特勒势阱中的能级 E_n(以 D 为单位)对 n 和 λ 的依赖性均是非线性的

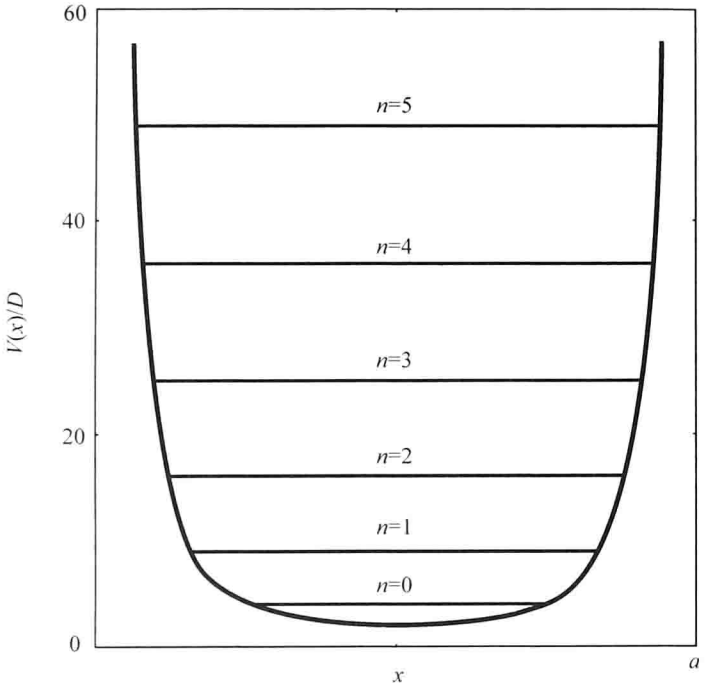


图 6.3.3　普薛耳-特勒势阱(式(6.3.1))和能级(式(6.3.25))
图中取 $\lambda=2$

6.3.3　体系的极限行为

现在我们进一步考查体系的精确能量与谐振子近似结果的比较。首先写出基态能量的相对误差(式(6.3.26)与式(6.3.10)的差除以式(6.3.26))

$$\sigma(\lambda)=1-\frac{\sqrt{\lambda(\lambda-1)}+\lambda(\lambda-1)}{\lambda^2} \tag{6.3.28}$$

它的曲线如图 6.3.4 所示。可以看出,该相对误差随着参数 λ 的增大而减小,并在 $\lambda\to\infty$ 时取 $\sigma(\infty)\to 0$。这提示我们考查 $\lambda\gg n$ 情况下能级(6.3.25)的渐进形式,这时式(6.3.9)给出 $\hbar\omega\approx 2\lambda D$,于是

$$E_n\approx D(2\lambda n+\lambda^2)=2D\lambda\left(n+\frac{1}{2}\right)+D\lambda(\lambda-1)$$

$$\approx\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)+D\lambda(\lambda-1) \tag{6.3.29}$$

可见在 $\lambda\gg n$ 情况下,体系近似为一个谐振子。式(6.3.29)与谐振子模型的结果(式(6.3.8))是相同的。

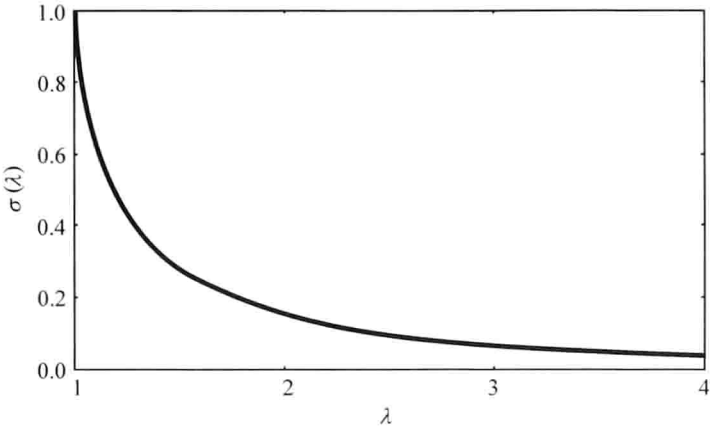


图 6.3.4 普薛耳-特勒势阱模型的精确解与谐振子近似:基态能量的相对误差

考查势函数(6.3.1)在 $\lambda\to1$ 时的极限行为是有趣的。这时 $V(x)=0(0<x<a)$,进而考查 $V(0)$ 和 $V(a)$,我们有

$$V(0)=D\lim_{\substack{x\to0\\ \lambda\to1}}\frac{\lambda(\lambda-1)}{\sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)}=D\lim_{\substack{x\to0\\ \lambda\to1}}\frac{\lambda}{\sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)}\cdot\lim_{\substack{x\to0\\ \lambda\to1}}\frac{\lambda-1}{\sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)} \tag{6.3.30}$$

式(6.3.30)右边的前一个极限为 ∞,而后一个极限为 $\frac{0}{0}$,故 $V(0)\to\infty$。同理有 $V(a)\to\infty$。这样体系约化为一维无限深势阱模型(图 6.3.5)。事实上,本征能量式(6.3.25)约化为

$$E_n=D(n+1)^2=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}(n+1)^2\quad(n=0,1,2,3,\cdots) \tag{6.3.31}$$

这正是一维无限深势阱模型的结果(式(3.1.13))。实际上,由式(6.3.31)得到的 E_n/D 值已经显示在图 6.3.2 的纵轴上(与图 3.1.4 的结果相同)。

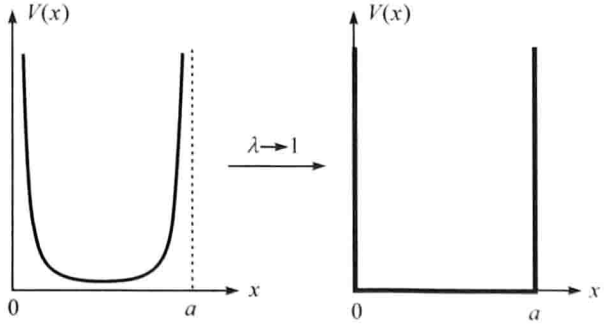


图 6.3.5 普薛耳-特勒势阱在 $\lambda\to1$ 情况下变为一维无限深势阱

至此我们得出结论:普薛耳-特勒势阱在一般情况下给出束缚态能级(6.3.25);在 $\lambda\gg n$ 情况下近似为一个谐振子(式(6.3.29));而在 $\lambda\to1$ 极限情况下

约化为一维无限深势阱模型(式(6.3.31))。

6.4　谐振子波包的振荡:光学钟

含时谐振子体系的概率密度(5.2.70)的时间演化是周期性的,这意味着有可能找到一种波包形式的解(该波包以经典的方式作周期振荡)。为了探索这种可能性,我们假定谐振子的初始波函数为高斯分布

$$f(x)=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{1}{2}\alpha^2\ (x-x_0)^2\right] \tag{6.4.1}$$

它除了中心在 x 方向有一位移 x_0 外,与谐振子基态本征函数(见式(5.2.30))的形式相同。现在我们求任意 t 时刻的波函数 $\Psi(x,t)$,它由式(5.2.69)表示:

$$\Psi(x,t)=\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{2}\omega t\right)\sum_{n=0}^{\infty}c_n\psi_n(x)\exp(-\mathrm{i}n\omega t) \tag{6.4.2}$$

其中,展开系数 c_n 由式(5.2.68)给出为

$$\begin{aligned}c_n&=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n(x)f(x)\mathrm{d}x\\&=\frac{1}{\sqrt{2^n n!\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{H}_n(\xi)\exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)\exp\left[-\frac{1}{2}\ (\xi-\xi_0)^2\right]\mathrm{d}\xi\quad\begin{pmatrix}\xi=\alpha x\\ \xi_0=\alpha x_0\end{pmatrix}\\&=\frac{1}{\sqrt{2^n n!\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{H}_n(\xi)\exp\left[-\left(\xi^2-\xi\xi_0+\frac{1}{2}\xi_0^2\right)\right]\mathrm{d}\xi\end{aligned} \tag{6.4.3}$$

下面计算式(6.4.3)右边的积分,为此对厄米多项式的生成函数(5.2.20)两边同乘以因子 $\exp\left[-\left(\xi^2-\xi\xi_0+\frac{1}{2}\xi_0^2\right)\right]$,然后积分,得到

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{\infty}\exp(2\xi r-r^2)\exp\left[-\left(\xi^2-\xi\xi_0+\frac{1}{2}\xi_0^2\right)\right]\mathrm{d}\xi\\&=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{r^n}{n!}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{H}_n(\xi)\exp\left[-\left(\xi^2-\xi\xi_0+\frac{1}{2}\xi_0^2\right)\right]\mathrm{d}\xi\end{aligned} \tag{6.4.4}$$

式(6.4.4)左边的积分为

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{\infty}\exp(2\xi r-r^2)\exp\left[-\left(\xi^2-\xi\xi_0+\frac{1}{2}\xi_0^2\right)\right]\mathrm{d}\xi\\&=\exp\left(-\frac{1}{4}\xi_0^2+r\xi_0\right)\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\left(\xi-\frac{\xi_0+2r}{2}\right)^2\right]\mathrm{d}\xi\\&=\sqrt{\pi}\exp\left(-\frac{1}{4}\xi_0^2+r\xi_0\right)=\sqrt{\pi}\exp\left(-\frac{1}{4}\xi_0^2\right)\exp(r\xi_0)\end{aligned} \tag{6.4.5}$$

将式(6.4.5)中的 $\exp(r\xi_0)$ 展开成幂级数：

$$\exp(r\xi_0)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(r\xi_0)^n}{n!} \tag{6.4.6}$$

代入式(6.4.5)，则式(6.4.4)变为

$$\sqrt{\pi}\exp\left(-\frac{1}{4}\xi_0^2\right)\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(r\xi_0)^n}{n!}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{r^n}{n!}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{H}_n(\xi)\exp\left[-\left(\xi^2-\xi\xi_0+\frac{1}{2}\xi_0^2\right)\right]\mathrm{d}\xi \tag{6.4.7}$$

两边比较 r^n 的系数，得到

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{H}_n(\xi)\exp\left[-\left(\xi^2-\xi\xi_0+\frac{1}{2}\xi_0^2\right)\right]\mathrm{d}\xi=\sqrt{\pi}\xi_0^n\exp\left(-\frac{1}{4}\xi_0^2\right) \tag{6.4.8}$$

代入式(6.4.3)得到展开系数

$$c_n=\frac{\xi_0^n\exp\left(-\frac{1}{4}\xi_0^2\right)}{\sqrt{2^n n!}} \tag{6.4.9}$$

将式(6.4.9)代入式(6.4.2)得到波函数

$$\Psi(\xi,t)=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2-\frac{1}{4}\xi_0^2-\frac{\mathrm{i}}{2}\omega t\right)\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\mathrm{H}_n(\xi)}{n!}\left[\frac{1}{2}\xi_0\exp(-\mathrm{i}\omega t)\right]^n \tag{6.4.10}$$

下面利用生成函数(5.2.20)计算式(6.4.10)右边的求和，给出

$$\begin{aligned}&\Psi(\xi,t)\\&=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{1}{2}\xi^2-\frac{1}{4}\xi_0^2-\frac{\mathrm{i}}{2}\omega t+\xi\xi_0\exp(-\mathrm{i}\omega t)-\frac{1}{4}\xi_0^2\exp(-2\mathrm{i}\omega t)\right]\\&=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\exp\left\{-\frac{1}{2}[\xi-\xi_0\cos(\omega t)]^2-\mathrm{i}\left[\frac{1}{2}\omega t+\xi\xi_0\sin(\omega t)-\frac{1}{4}\xi_0^2\sin(2\omega t)\right]\right\}\end{aligned} \tag{6.4.11}$$

这就是任意时刻体系的波函数。当 $\xi_0=0$ 时，式(6.4.11)化为基态含时波函数

$$\Psi(x,t)=\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{2}\omega t\right)\psi_0(x)\quad(\xi_0=0) \tag{6.4.12}$$

式(6.4.11)给出一般情况下的概率密度：

$$|\Psi(x,t)|^2=\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\exp\{-\alpha^2[x-x_0\cos(\omega t)]^2\} \tag{6.4.13}$$

式(6.4.13)表示体系在初始 $t=0$ 时刻是一个位于 x_0 的高斯波包，如式(6.4.1)所示，随着时间的推移，波包中心在 x_0 和 $-x_0$ 之间周期性地变化(周期为 $2\pi/\omega$)，而波包在这两个位置的形状相同，如图 6.4.1 所示。

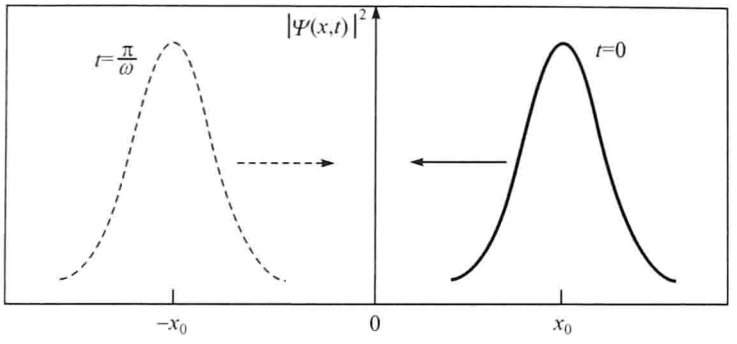


图 6.4.1　式(6.4.13)所示的谐振子高斯波包的振荡

现在我们以 Ne 分子为例估算谐振子波包的振荡频率(oscillation frequency of the harmonic oscillator wave packet),由式(6.1.9)和表 6.1.1 的数据得到

$$\omega=\frac{6\times 2^{1/3}}{\sigma}\sqrt{\frac{D}{m}}=\frac{6\times 2^{1/3}}{2.74\times 10^{-10}}\sqrt{\frac{3.10\times 10^{-3}\times 1.602\times 10^{-19}}{3.35\times 10^{-26}}}=3.4\times 10^{12}\,\mathrm{Hz} \tag{6.4.14}$$

这个值比 4.8.6 节所述氨分子中 N 原子的振荡频率高出 2 个数量级。进而我们估算 6.1.2 节所讨论的几种典型分子的波包振荡频率。由式(6.2.6)得到

$$\omega=2\,\frac{\alpha}{\hbar}\sqrt{\frac{\hbar^2}{2Mr_0^2}D} \tag{6.4.15}$$

将表 6.4.1 所示的数据代入式(6.4.15)计算出谐振子波包的振荡频率 ω,结果如表 6.4.1 所示。可以看出,这里的波包振荡是一个超高频率的周期性振荡,它的振荡频率比氨分子中 N 原子的振荡频率高出 3～4 个数量级(甚至已达可见光波段)。这意味着,利用一些双原子分子(作为谐振子)的波包振荡,有可能实现一种超高频率的量子振荡器(quantum oscillator with ultra-high frequency),特别是超高精度的光钟(如 4.8.5 节所述)。类似的量子振荡现象还出现在双势阱模型中(4.4.4 节)。

表 6.4.1　几个典型双原子分子的波包振荡频率

分子	ω/Hz
H_2	8.3×10^{14}
HCl	5.6×10^{14}
I_2	4.0×10^{13}

6.5 原子力显微镜

原子力显微镜(atomic force microscope,AFM)是目前分辨能力最高的显微系统,其原理如图 6.5.1 所示。它的核心部件是将金刚石针尖和微型薄膜(膜的横向截面尺寸为 $100\mu m\times 1\mu m$,通常由硅或氮化硅制成)结成一体,构成一个悬臂梁。梁的上表面镀有反光材料(如铝),形成一个激光镜面反射镜。金刚石针尖的 C 原子与样品表面的某种原子(称为 X 原子)构成一个双原子体系(类似于一个双原子分子),其相互作用势能 $V(x)$ 和相互作用力 $F(x)$ 的关系由式(5.1.3)表示,即

$$F(x)=-\frac{\partial V(x)}{\partial x} \tag{6.5.1}$$

其中,x 为 C 原子和 X 原子之间的距离。设二原子相互作用的平衡位置是 x_0,当 $x<x_0$ 时,它们之间的作用为排斥力;$x>x_0$ 时为吸引力(当然,如果金刚石针尖离样品表面太远,C 与 X 之间的作用力消失)。当金刚石针尖在样品表面扫描时,由于样品表面原子高度的起伏,C-X 的间距 x 发生变化,悬臂梁在垂直于样品表面方向的位移随之变化,使入射激光的反射光束产生不同程度的偏转,它被光电位移传感器灵敏地探测出来,进而利用光束的偏转量确定 C-X 的间距。原子力显微镜具有原子尺度的分辨能力,可以测出原子间的超微弱相互作用(ultra-weak interactions between atoms),实现原子表面的超精细测量(ultra-fine measurements)。

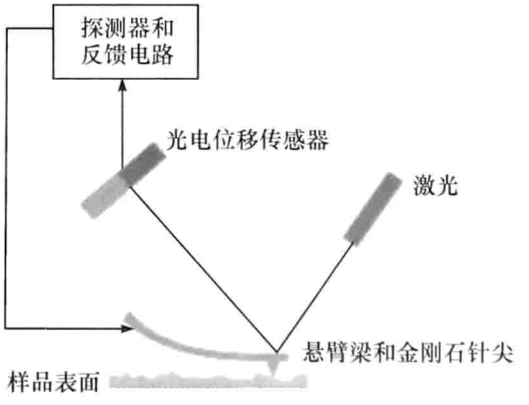


图 6.5.1 原子力显微镜原理

另外,AFM 可以工作在不同的模式。如图 6.5.2 中的势函数 $V(x)$ 和力函数 $F(x)$ 所示,x_0 和 a 分别是势函数 $V(x)$ 的极小值点和拐点,而它们是力函数 $F(x)$ 的零点和极小值点(从力的大小而言是极大值点)。当 x 由 x_0 增加到 a,C 与 X 之间的吸引力由 $F(x_0)=0$ 增加到最大值 $F(a)$;而在 $x>a$ 区间,吸引力则由 $F(a)$ 单

调减小。这样 AFM 可以按三种不同的模式工作：①工作在吸引区 A_1（吸引力由零增加到最大值 $F(a)$）；②工作在在吸引区 A_2（吸引力由最大值 $F(a)$逐渐减小）；③工作在排斥区 R（排斥力随 x 增大而单调减小到零）。实际操作中，按不同的样品和不同的 C-X 间距选择适当的工作模式。

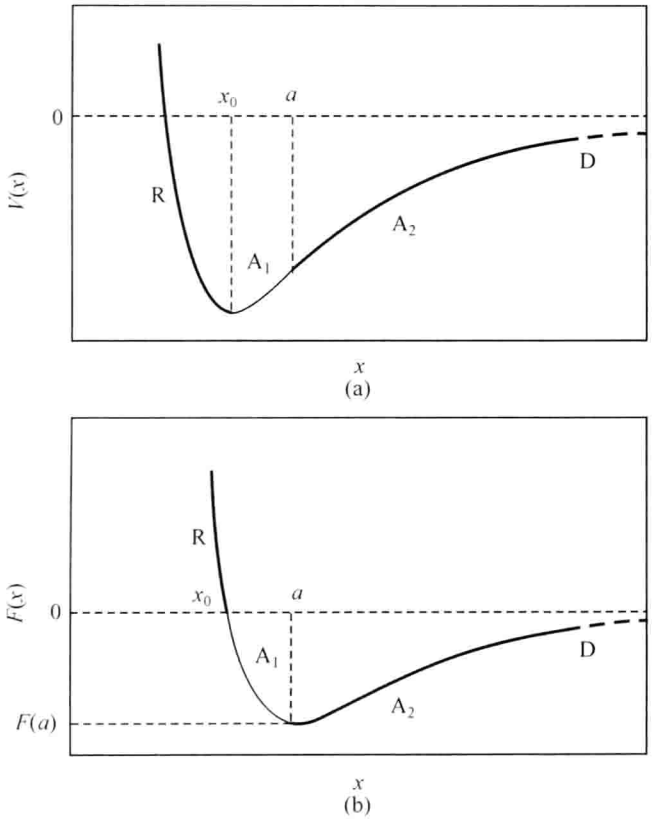


图 6.5.2　原子力显微镜的工作模式（operating modes of AFM）

金刚石针尖的 C 原子与样品表面的 X 原子之间的相互作用势能 $V(x)$和相互作用力 $F(x)$。R：排斥；A_1：吸引（吸引力随 x 增大）；A_2：吸引（吸引力随 x 减小）；D：作用消失

第 7 章　力学量的算符表示

在以上几章对于各种量子力学模型的讨论中，我们经常一开始就对体系的能量 E 加以设定。如对于半无限深势阱模型(3.2 节)，我们设定粒子的能量低于势阱的深度，即 $E<V_0$。这时我们并不知道 E 的大小，但是如果认定粒子处于体系哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征态 ψ，则体系的能量 E 就是本征方程 $\hat{H}\psi=E\psi$ 中的本征值，而且该本征值在粒子可能出现的所有区域保持不变。之后我们求解该本征方程，并在波函数的标准条件之下得到了本征值，它就是体系的能量值。同样在谐振子模型中，我们也是首先认定振子处于哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征态，然后求解 $\hat{H}$ 的本征方程，并利用波函数的标准条件得到本征值 $E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$，它就是谐振子体系的能量值。而在双原子分子体系中，我们按照相同的思路求解莫尔斯势所确定的哈密顿算符的本征方程得到了本征值 E_v(式(6.2.31))，它就是体系处于相应本征态 $u_v(x)$(式(6.2.26))时的振动能级。

这些例子告诉我们，如果量子力学体系的某个力学量(如能量、动量、角动量等)用算符 $\hat{F}$ 表示，那么当这个体系处于 $\hat{F}$ 的本征态 ψ 时，这个力学量有确定值，它就是本征方程 $\hat{F}\psi=\lambda\psi$ 中的本征值 λ。这本质上是量子力学的一个假设，它可以简单地表述为“量子力学的力学量用算符表示”。本章首先介绍算符和厄米算符的基本知识，然后求出动量算符和坐标算符的本征函数(它们的本征值都构成连续谱)。接下来我们讨论动量本征函数的箱归一化，即具有分立谱的动量本征函数，并用箱归一化方法处理具有连续谱的自由粒子波包问题。最后我们介绍角动量算符，并推导出它们在球坐标系中的表示。

7.1　算符的基本知识

在前面几章我们已经多次遇到算符，如动量算符(式(2.1.31))、动能算符(式(2.1.33))、能量算符(式(2.2.20))、哈密顿算符(式(2.2.25))、时间演化算符(式(2.1.5))、湮没算符(式(5.4.1a))和产生算符(式(5.4.1b))等。其实，算符有一个很普通很直观的含义，即所谓“运算符号”。如

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x},\quad \nabla\equiv\frac{\partial}{\partial x}\boldsymbol{i}+\frac{\partial}{\partial y}\boldsymbol{j}+\frac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{k},\quad \nabla^2\equiv\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2},\quad \nabla^2-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\equiv\frac{\partial}{\partial x_\mu}\frac{\partial}{\partial x_\mu} \tag{7.1.1}$$

都是微分算符，而

$$\int \mathrm{d}x,\ \int \mathrm{d}x\mathrm{d}y,\ \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{7.1.2}$$

都是积分算符。就连

$$\sqrt{\ },\ \ln,\ \sin \tag{7.1.3}$$

也都可以理解为算符。算符通常用 $\hat{F}$ 算符。如果 $\hat{F}$ 满足

$$\hat{F}(af_1+bf_2)=a\hat{F}(f_1)+b\hat{F}(f_2) \tag{7.1.4}$$

其中，a 和 b 是常数，而 f_1 和 f_2 是函数，则称 $\hat{F}$ 为线性算符(linear operator)。按照这样的定义，上述所有算符中，只有式(7.1.3)是非线性算符(nonlinear operator)，其余都是线性的。

我们知道，描述一个自变量 x 的变化需要函数 $y=f(x)$，而描述一个函数 f 的变化则需要算符：

$$\hat{F}f=g \tag{7.1.5}$$

式(7.1.5)表示算符 $\hat{F}$ 作用于一个函数 f 给出另一个函数 g。例如，微分算符 $\hat{F}=\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ 作用于函数 $f=x^2+x+1$，给出另一个函数 $g=2x+1$。又如，x 也是算符，它的作用是与函数 f 相乘，给出函数 $g=xf$。

如果算符 $\hat{F}$ 作用于一个函数 ψ，结果等于一个常数 λ 乘上这个函数，即

$$\hat{F}\psi=\lambda\psi \tag{7.1.6}$$

这个方程称为算符 $\hat{F}$ 的本征方程，λ 称为 $\hat{F}$ 的本征值，ψ 是属于 λ 的本征函数(在量子力学中也称为本征态)。式(7.1.6)所示的本征方程有明确的物理意义，它表示一个物理操作作用于某个力学量的空间分布，结果使这个空间分布再现。一个典型的例子是，当激光在谐振腔中形成稳定振荡后，一个镜面上的光场分布，经过在腔中的衍射作用，在另一个镜面上给出相同的光场分布。

量子力学中最基本的算符是三维坐标算符 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 和三维动量算符 $\hat{\boldsymbol{p}}$，它们分别表示为

$$\hat{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{r}=x\boldsymbol{i}+y\boldsymbol{j}+z\boldsymbol{k} \tag{7.1.7}$$

$$\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla=\hat{p}_x\boldsymbol{i}+\hat{p}_y\boldsymbol{j}+\hat{p}_z\boldsymbol{k} \tag{7.1.8}$$

这里，坐标算符就是坐标自身，动量算符在直角坐标系中的分量是下列算符：

$$\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x},\quad \hat{p}_y=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y},\quad \hat{p}_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z} \tag{7.1.9}$$

而动量平方算符则是

$$\hat{p}^2=\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}=(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\cdot(-\mathrm{i}\hbar\nabla)=-\hbar^2\nabla^2=-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \tag{7.1.10}$$

我们知道，在经典力学中，一般力学量 F 是坐标 $\boldsymbol{r}$ 和动量 $\boldsymbol{p}$ 的函数，即 $F=F(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$，这样该力学量在量子力学中的算符表示为

$$\hat{F}=\hat{F}(\hat{\boldsymbol{r}},\hat{\boldsymbol{p}})=\hat{F}(\boldsymbol{r},-\mathrm{i}\hbar\nabla) \tag{7.1.11}$$

例如，谐振子的能量是坐标 x 和动量 p 的函数：

$$E(x,p)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2+\frac{p^2}{2m} \tag{7.1.12}$$

则它的算符表示是

$$\hat{H}=\frac{1}{2}m\omega^2x^2-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{7.1.13}$$

这就是量子谐振子的哈密顿算符。又如，在经典力学中，角动量 $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$ 是坐标 $\boldsymbol{r}$ 和动量 $\boldsymbol{p}$ 的函数，则角动量在量子力学中的算符表示为

$$\hat{\boldsymbol{L}}=\boldsymbol{r}\times\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{r}\times\nabla \tag{7.1.14}$$

现在讨论算符的函数(operator functions)。我们知道一个函数 $f(x)$ 在 $x=0$ 处可以展开成泰勒级数(Taylor series)

$$f(x)=f(0)+\frac{f'(0)}{1!}x+\frac{f''(0)}{2!}x^2+\cdots=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{f^{(n)}(0)}{n!}x^n \tag{7.1.15}$$

其中，$f^{(n)}(0)$是函数 $f(x)$对自变量 x 求 n 阶导数，然后在 $x=0$ 取值。类似地，算符 $\hat{F}$ 的函数 $f(\hat{F})$也可以展开为

$$f(\hat{F})=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{f^{(n)}(0)}{n!}(\hat{F})^n \tag{7.1.16}$$

其中，$f^{(n)}(0)$的含义与式(7.1.15)相同。可见一个普通函数 $f(x)$的展开式与相应的算符函数 $f(\hat{F})$的展开式的区别在于将变量 x 换成算符 $\hat{F}$。例如，对于算符函数 $f(\hat{p}_x)=\exp(a\hat{p}_x)$($a$ 是常数，$\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$是动量算符)，相应的普通函数为

$$\exp(ax)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{a^n}{n!}x^n \tag{7.1.17a}$$

将展开式中的 x 换成 $\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$，得到

$$\exp(a\hat{p}_x)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{a^n}{n!}(\hat{p}_x)^n=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{a^n(-\mathrm{i}\hbar)^n}{n!}\underbrace{\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x}\cdots\frac{\partial}{\partial x}}_{n}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{a^n(-\mathrm{i}\hbar)^n}{n!}\frac{\partial^n}{\partial x^n} \tag{7.1.17b}$$

按照定义式(7.1.16)，如果算符 $\hat{F}$ 有本征方程 $\hat{F}\psi=\lambda\psi$，则

$$f(\hat{F})\psi=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{f^{(n)}(0)}{n!}(\hat{F})^n\psi=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{f^{(n)}(0)}{n!}\lambda^n\psi=f(\lambda)\psi \tag{7.1.18}$$

例如，对于式(2.1.5)中的时间演化算符 $\exp\left(-\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\right)$，如果有 $\hat{H}\psi=E\psi$，则

$$\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}t\right)\psi=\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)\psi \tag{7.1.19}$$

这正是式(2.3.9a)。

7.2　厄米算符

7.2.1　厄米算符的定义和性质

我们知道，所有力学量的数值都是实数。如坐标、动量、角动量、能量的数值都是实数。当量子体系处于一个算符的本征态时，该算符的本征值就是这个力学量的取值，这样本征值必须是实数。本节所讨论的厄米算符(Hermitian operator)就具有这个性质，它的本征值是实数。事实上，量子力学中表示力学量的算符都是厄米算符。

对于任意两个函数 ψ 和 ϕ，如果算符 $\hat{F}$ 满足下列等式：

$$\int\psi^{*}\hat{F}\phi\mathrm{d}x=\int(\hat{F}\psi)^{*}\phi\mathrm{d}x \tag{7.2.1}$$

则称 $\hat{F}$ 为厄米算符，式中，x 代表所有相关的变量，积分范围是所有变量变化的整个区域。现在我们证明，由式(7.2.1)所定义的厄米算符 $\hat{F}$ 的本征值为实数。

证明　由于式(7.2.1)中的 $\hat{F}$ 是厄米算符时，其中函数 ψ 和 ϕ 可以任意选取，现在我们取 $\psi\equiv\phi$，且为 $\hat{F}$ 的本征函数，相应的本征值为 λ，即 $F\psi=\lambda\psi$。这样式(7.2.1)的两边分别成为

$$\int\psi^{*}\hat{F}\phi\mathrm{d}x=\int\psi^{*}\hat{F}\psi\mathrm{d}x=\lambda\int\psi^{*}\psi\mathrm{d}x \tag{7.2.2a}$$

和

$$\int(\hat{F}\psi)^{*}\psi\mathrm{d}x=\int(\lambda\psi)^{*}\psi\mathrm{d}x=\lambda^{*}\int\psi^{*}\psi\mathrm{d}x \tag{7.2.2b}$$

上二式的右边必须相等，所以

$$\lambda=\lambda^{*} \tag{7.2.3}$$

这表示厄米算符的本征值是实数。

用式(7.2.1)可以直接验证：坐标算符是厄米算符。因为 x 是实数($x^{*}=x$)，有

$$\int_{-\infty}^{\infty}(x\psi)^{*}\phi\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}x^{*}\psi^{*}\phi\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^{*}x\phi\mathrm{d}x \tag{7.2.4}$$

满足厄米算符的定义式(7.2.1)。进而考查动量算符的一个分量 $\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$，我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi^{*}\hat{p}_x\phi\mathrm{d}x=-\mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\psi^{*}\frac{\partial}{\partial x}\phi\mathrm{d}x=-\mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\left[\frac{\partial}{\partial x}(\psi^{*}\phi)-\frac{\partial\psi^{*}}{\partial x}\phi\right]\mathrm{d}x \tag{7.2.5}$$

其中

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial x}=\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^*=(\hat{p}_x\psi)^* \tag{7.2.6}$$

于是式(7.2.5)变为

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\hat{p}_x\phi\mathrm{d}x=-\mathrm{i}\hbar(\psi^*\phi)\Big|_{-\infty}^{\infty}+\int_{-\infty}^{\infty}(\hat{p}_x\psi)^*\phi\mathrm{d}x \tag{7.2.7a}$$

假定 ψ 和 ϕ 满足边界条件(2.1.9),则式(7.2.7a)右边第一项为零,这样

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\hat{p}_x\phi\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}(\hat{p}_x\psi)^*\phi\mathrm{d}x \tag{7.2.7b}$$

可见 $\hat{p}_x$ 是满足定义式(7.2.1)的厄米算符。

下面我们介绍厄米算符的一个等价定义式。首先,一个算符 $\hat{F}$ 的厄米共轭(Hermitian conjugate)$\hat{F}^+$ 按下式定义:

$$\int(\hat{F}\psi)^*\phi\mathrm{d}x=\int\psi^*\hat{F}^+\phi\mathrm{d}x \tag{7.2.8}$$

其中,ψ 和 ϕ 为任意函数。如果式(7.2.8)中的 $\hat{F}$ 是厄米算符,则式(7.2.8)和式(7.2.1)相比较,有

$$\int\psi^*\hat{F}\phi\mathrm{d}x=\int\psi^*\hat{F}^+\phi\mathrm{d}x \tag{7.2.9}$$

由于式(7.2.9)中的 ψ 和 ϕ 都是任意的,因此

$$\hat{F}=\hat{F}^+ \tag{7.2.10}$$

式(7.2.10)就是厄米算符的等价定义式。它的含义是,如果一个算符与它的厄米共轭相等,则该算符是一个厄米算符。

另外,在式(7.2.8)中,由于 ϕ 是任意函数,我们有

$$(\hat{F}\psi)^*=\psi^*\hat{F}^+ \tag{7.2.11}$$

它可以理解为厄米共轭 $\hat{F}^+$ 的一个等价定义式。这是一个很有用的表示,而且容易推广到多个算符的情况,如

$$(\hat{H}\hat{G}\hat{F}\psi)^*=\psi^*\hat{F}^+\hat{G}^+\hat{H}^+ \tag{7.2.12}$$

下面我们通过一些典型例题进一步讨论厄米算符的性质。

例 1 求动量算符 $\hat{p}_x$ 的厄米共轭 $\hat{p}_x^+$。

解 **方法 1** 我们有

$$\hat{p}_x^+=\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^+=\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^+ \tag{7.2.13}$$

对于任意函数 ψ 和 ϕ,由式(7.2.11)有

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^+\phi\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{\partial}{\partial x}\psi\right)^*\phi\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\phi\mathrm{d}x$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}\left[\frac{\partial}{\partial x}(\psi^*\phi)-\psi^*\frac{\partial\phi}{\partial x}\right]\mathrm{d}x$$

$$=(\psi^*\phi)\Big|_{-\infty}^{\infty}-\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\phi\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)\phi\mathrm{d}x$$

因为 ψ 和 ϕ 是任意的，所以

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^+=-\frac{\partial}{\partial x} \tag{7.2.14}$$

于是式(7.2.13)给出

$$\hat{p}_x^+=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}=\hat{p}_x \tag{7.2.15}$$

这里顺便指出，式(7.2.14)表明算符$\frac{\partial}{\partial x}$与它的厄米共轭$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^+$不相等，因此$\frac{\partial}{\partial x}$不是厄米算符。

方法 2　因为动量算符 $\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$是厄米算符(式(7.2.7))，所以它的厄米共轭与自身相等，即

$$\hat{p}_x^+=\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x} \tag{7.2.16}$$

例 2　5.4.1 节引入的湮没算符和产生算符：

$$a=\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\hat{x}+\frac{\mathrm{i}}{m\omega}\hat{p}\right) \tag{7.2.17a}$$

$$a^+=\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\hat{x}-\frac{\mathrm{i}}{m\omega}\hat{p}\right) \tag{7.2.17b}$$

是否为厄米算符?

解　这里 $a^+\neq a$，故它们不是厄米算符。

例 3　算符 $\hat{x}\hat{p}_x$ 是否为厄米算符?

解　由于坐标算符和动量算符均为厄米算符 $\hat{x}^+=\hat{x}$，$\hat{p}_x^+=\hat{p}_x$，所以

$$(\hat{x}\hat{p}_x)^+=\hat{p}_x^+\hat{x}^+=\hat{p}_x\hat{x}=\hat{x}\hat{p}_x-\mathrm{i}\hbar \tag{7.2.18}$$

其中的运算用到式(5.4.9)。式(7.2.18)显示 $(\hat{x}\hat{p}_x)^+\neq\hat{x}\hat{p}_x$，因此 $\hat{x}\hat{p}_x$ 不是厄米算符。

例 4　证明

$$f(\hat{\boldsymbol{p}})=\sum_{n=0}^{\infty}A_n(\hat{\boldsymbol{p}})^n \tag{7.2.19}$$

是厄米算符，其中，A_n 是实数，$\hat{\boldsymbol{p}}$ 是动量算符。

证明　我们计算 $f(\hat{\boldsymbol{p}})$的厄米共轭

$$[f(\hat{\boldsymbol{p}})]^+=\sum_{n=0}^{\infty}[A_n(\hat{\boldsymbol{p}})^n]^+=\sum_{n=0}^{\infty}A_n^*[(\hat{\boldsymbol{p}})^n]^+=\sum_{n=0}^{\infty}A_n^*(\underbrace{\hat{\boldsymbol{p}}\hat{\boldsymbol{p}}\cdots\hat{\boldsymbol{p}}}_{n})^+$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} A_n^* (\underbrace{\hat{\boldsymbol{p}}^+ \hat{\boldsymbol{p}}^+ \cdots \hat{\boldsymbol{p}}^+}_{n}) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n (\hat{\boldsymbol{p}}^+)^n (A_n^* = A_n, \hat{\boldsymbol{p}}^+ = \hat{\boldsymbol{p}})$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} A_n (\hat{\boldsymbol{p}})^n = f(\hat{\boldsymbol{p}})$$

可见算符 $f(\hat{\boldsymbol{p}})$等于它的厄米共轭,因此是厄米算符。

7.2.2 厄米算符的本征函数

1. 正交性

设 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n, \cdots$是厄米算符 $\hat{F}$ 的归一化本征函数,相应的本征值 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n, \cdots$为实数。现在我们一般性地证明厄米算符本征函数的正交性,即

$$\int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}x = \delta_{mn} \tag{7.2.20}$$

证明 首先本征函数是归一化的

$$\int \psi_n^* \psi_n \mathrm{d}x = \int |\psi_n|^2 \mathrm{d}x = 1 \tag{7.2.21}$$

进而我们考虑属于不同本征值的本征函数 ψ_m 和 $\psi_n (m \neq n)$,利用本征方程

$$\hat{F}\psi_m = \lambda_m \psi_m, \quad \hat{F}\psi_n = \lambda_n \psi_n \tag{7.2.22}$$

我们有

$$0 = \int \psi_m^* \hat{F} \psi_n \mathrm{d}x - \int \psi_m^* \hat{F}^+ \psi_n \mathrm{d}x \quad (\hat{F} = \hat{F}^+)$$

$$= \int \psi_m^* \hat{F} \psi_n \mathrm{d}x - \int (\hat{F}\psi_m)^* \psi_n \mathrm{d}x \quad (\text{利用式(7.2.11)})$$

$$= \int \psi_m^* \lambda_n \psi_n \mathrm{d}x - \int \psi_m^* \lambda_m^* \psi_n \mathrm{d}x \quad (\lambda_m^* = \lambda_m)$$

$$= (\lambda_n - \lambda_m) \int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}x \quad (\lambda_n \neq \lambda_m)$$

$$= \int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}x$$

注意到式(7.2.21),则式(7.2.20)得证。

2. 完备性

我们进一步讨论厄米算符 $\hat{F}$ 的本征函数 $\psi_n(x)$的完备性,设任一连续函数 $f(x)$可以按$\{\psi_n(x)\}$展开为

$$f(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \tag{7.2.23}$$

为求展开系数 c_n,用 $\psi_m^*(x)$乘以式(7.2.23)两端,并对 x 变化的整个区域积分,然后利用 $\psi_n(x)$的正交归一性表达式(7.2.20),得到

$$\int \psi_m^*(x) f(x) \mathrm{d}x = \int \psi_m^*(x) \left[\sum_n c_n \psi_n(x) \right] \mathrm{d}x$$
$$= \sum_n c_n \int \psi_m^*(x) \psi_n(x) \mathrm{d}x$$
$$= \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m$$

这里已假定可以交换求和与积分的顺序。于是

$$c_n = \int \psi_n^*(x) f(x) \mathrm{d}x \tag{7.2.24}$$

这就是式(7.4.23)中的展开系数，它由 $f(x)$和本征函数 $\psi_n(x)$确定。

3. 封闭性

现在将式(7.4.24)代回式(7.4.23)，给出

$$f(x) = \sum_n \left[\int \psi_n(x') f(x') \mathrm{d}x' \right] \psi_n(x) \tag{7.2.25}$$

将式(7.2.25)重新整理得到

$$f(x) = \int f(x') \left[\sum_n \psi_n(x') \psi_n(x) \right] \mathrm{d}x' \tag{7.2.26}$$

式中，$f(x)$是一个任意连续函数，如果积分区间包含 x 点，便有

$$\sum_n \psi_n(x') \psi_n(x) = \delta(x - x') \tag{7.2.27}$$

式(7.2.27)描述了正交归一函数集$\{\psi_n(x)\}$的封闭性，它的成立只要求 $\psi_n(x)$是正交归一的。

7.3　具有连续谱的本征函数

上述讨论属于本征值取分立谱的情况。如果一个厄米算符的本征谱是连续的，我们将会看到，其本征函数不能按照通常的方式归一化。但本征函数的基本性质(本征值的实数性，本征函数的正交归一性、完备性和封闭性等)依然成立，只是与分立谱的表述形式不同。本节我们将对动量算符和坐标算符的本征函数及其连续谱性质进行一般性的讨论。

7.3.1　动量本征函数

首先考虑动量算符 $\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar \nabla$，其本征方程为

$$-\mathrm{i}\hbar \nabla \psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{p} \psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) \tag{7.3.1}$$

其中，$\boldsymbol{p}$ 是本征值；$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})$是属于这个本征值的本征函数。设 $\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})$和 $\boldsymbol{p}$ 可以写成 $\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = \psi_{p_x}(x) \psi_{p_y}(y) \psi_{p_z}(z)$和 $\boldsymbol{p} = \{p_x, p_y, p_z\}$，则方程(7.3.1)可以分离变量，变成关

于 x、y、z 的三个方程：

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi_{p_x}(x)=p_x\psi_{p_x}(x) \tag{7.3.2a}$$

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y}\psi_{p_y}(y)=p_y\psi_{p_y}(y) \tag{7.3.2b}$$

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z}\psi_{p_z}(z)=p_z\psi_{p_z}(z) \tag{7.3.2c}$$

解之得

$$\psi_{p_x}(x)=A_x\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x x\right) \tag{7.3.3a}$$

$$\psi_{p_y}(y)=A_y\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_y y\right) \tag{7.3.3b}$$

$$\psi_{p_z}(z)=A_z\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_z z\right) \tag{7.3.3c}$$

其中，A_x、A_y、A_z 是待定常数。于是动量算符 $-\mathrm{i}\hbar\nabla$ 的本征函数为

$$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})=A\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\right) \tag{7.3.4}$$

其中，$A=A_xA_yA_z$ 是待定的归一化常数。我们看出，动量本征函数就是自由粒子波函数(式(2.2.4))的空间部分。对于一个给定的本征态 $\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})$，本征值 $\boldsymbol{p}$ 是确定的；对于不同本征态，$\boldsymbol{p}$ 的变化是连续的(可以取任意实数)，即动量本征值的变化构成连续谱。而本征函数 $\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})$ 对于本征值 $\boldsymbol{p}$ 的连续变化，构成了本征函数集合 $\{\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\}$。

很明显，式(7.3.4)给出概率密度

$$|\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})|^2=\left|A\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\right)\right|^2=|A|^2(\text{常数}) \tag{7.3.5}$$

这个结果意味着，一个自由粒子在空间所有位置均可以出现，而且以相同的概率密度出现(与 $\boldsymbol{r}$ 无关)，它的位置是完全不确定的。因此动量本征函数不能被归一化，事实上 $\int|\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r}=|A|^2\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\to\infty$。

现在我们按照分立谱情况下讨论本征函数正交性的思路，作如下计算(简单起见，考虑一维情况：用 p 代表 p_x，用 A 代表 A_x)：

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_{p'}^*(x)\psi_p(x)\mathrm{d}x&=\int_{-\infty}^{\infty}A^*\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p'x\right)A\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px\right)\mathrm{d}x\\&=|A|^2\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p-p')x\right]\mathrm{d}x\\&=|A|^2[2\pi\hbar\delta(p-p')]\quad\left(\text{取 }A=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\right)\\&=\delta(p-p')\end{aligned} \tag{7.3.6}$$

这就是动量本征函数的正交归一性表达式，它不像分立谱那样归于克罗内克符号 δ_{mn}，而是归于狄拉克 δ 函数。实际上，δ_{mn} 和 $\delta(p-p')$ 之间有本质上的相通性。而归一化的本征函数为

$$\psi_p(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px\right) \tag{7.3.7}$$

注意到在式(7.3.7)中，坐标 x 与动量 p 是对称的，这意味着如果按照得到式(7.3.6)的过程对 p 积分，也将得到 δ 函数。事实上

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_p^*(x')\psi_p(x)\mathrm{d}p&=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px'\right)\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px\right)\mathrm{d}p\\&=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(x-x')p\right]\mathrm{d}p\\&=\delta(x-x')\end{aligned} \tag{7.3.8}$$

式(7.3.8)描述了动量本征函数的封闭性，这里的结果与分立谱情况下的式(7.2.27)类似，只是由于现在的连续谱情况变成积分而已。

我们进一步讨论动量本征函数的完备性，为此将定义在 $-\infty<x<\infty$ 范围内的任意连续函数 $f(x)$ 按本征函数(7.3.7)展开：

$$f(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}c(p)\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px\right)\mathrm{d}p \tag{7.3.9}$$

其中，$c(p)$ 是展开系数。令 $p=\hbar k$，式(7.3.9)变为

$$f(x)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{2\pi\hbar}c(p)\exp(\mathrm{i}kx)\mathrm{d}k \tag{7.3.10}$$

式(7.3.10)表示 $\sqrt{2\pi\hbar}c(p)$ 是 $f(x)$ 的傅里叶变换，即

$$c(p)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px\right)\mathrm{d}x \tag{7.3.11}$$

式(7.3.9)即为动量本征函数的完备性表达式，它表示任意一个连续函数 $f(x)$ 可以按照动量本征函数展开，而展开系数 $c(p)$ 由式(7.3.11)表示。这里的结果与 2.3.2 节讨论自由粒子波包时的相应表示式(式(2.3.24)和式(2.3.29))完全相同。

对于三维情况，动量本征函数为

$$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\right) \tag{7.3.12}$$

而正交性和封闭性分别表示为

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_{\boldsymbol{p}'}^*(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}') \tag{7.3.13a}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r}')\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{p}=\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{7.3.13b}$$

另外，注意到 $\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})$ 还是拉普拉斯算符 ∇^2 的本征函数，事实上

$$\nabla^2\psi_p(\boldsymbol{r})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\quad(\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k})$$

$$=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\exp(\mathrm{i}k_x x+\mathrm{i}k_y y+\mathrm{i}k_z z)$$

$$=-(k_x^2+k_y^2+k_z^2)\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\right]=-k^2\psi_p(\boldsymbol{r})\tag{7.3.14a}$$

相应的本征值为$-k^2=-(p/\hbar)^2$。所以动量本征函数(7.3.12)是动量算符$-\mathrm{i}\hbar\nabla$和拉普拉斯算符∇^2共同的本征函数。而拉普拉斯算符∇^2本质上就是动能算符$\hat{T}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$(式(2.2.45))。事实上,由式(7.3.14a)立即得到

$$\hat{T}\psi_p(\boldsymbol{r})=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_p(\boldsymbol{r})=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)(-k^2)\psi_p(\boldsymbol{r})=\frac{p^2}{2m}\psi_p(\boldsymbol{r})\tag{7.3.14b}$$

换言之,动量本征函数也是动能算符的本征函数。

例 证明自由粒子波包在时间演化中保持动量守恒。

证明 利用自由粒子波包表示式(2.3.23),即

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}c(p)\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px\right)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)\mathrm{d}p\tag{7.3.15a}$$

求动量期待值,我们有

$$\langle p\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi\mathrm{d}x$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}c^*(p')\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E't\right)\left\{\int_{-\infty}^{\infty}pc(p)\left[\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p-p')x}\mathrm{d}x\right]\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)\mathrm{d}p\right\}\mathrm{d}p'$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}c^*(p')\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E't\right)\left[\int_{-\infty}^{\infty}pc(p)\delta(p-p')\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)\mathrm{d}p\right]\mathrm{d}p'$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}p'\,|c(p')|^2\mathrm{d}p'\tag{7.3.15b}$$

它与时间没有关系,表明自由粒子波包在时间演化中保持动量守恒(这个结果与分立谱情况下的能量守恒表示式(2.3.10)相对应)。

7.3.2 坐标本征函数

本节我们将要证明,坐标算符x的本征方程为

$$x\delta(x-x_0)=x_0\delta(x-x_0)\tag{7.3.16}$$

其中,$\delta(x-x_0)$是本征函数,x_0是相应的本征值。

证明 在式(3.6.4)中取$x_0=0$,我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)\mathrm{d}x = f(0) \tag{7.3.17}$$

其中，$f(x)$为连续函数。在式(7.3.17)左边的积分中取 $f(x)=x$，则积分筛选出 x 在 0 的取值，即

$$\int_{-\infty}^{\infty} x\delta(x)\mathrm{d}x = 0 \tag{7.3.18}$$

该定积分为零有两种可能：一是被积函数 $x\delta(x)=0$；二是被积函数 $x\delta(x)$随 x 的变化在积分区间出现正负面积相等的情况。现在，$x\delta(x)$在 0 以外的任何地方为零，不可能出现后一种可能，因此必定有

$$x\delta(x)=0 \tag{7.3.19}$$

式中，x 是任意的，现在用 $x-x_0$ 代换其中的 x，得到

$$(x-x_0)\delta(x-x_0)=0 \tag{7.3.20}$$

它立即给出本征方程(7.3.16)。其中，本征值 x_0 可以取任意实数，它的变化构成连续谱，而本征函数 $\delta(x-x_0)$对于 x_0 的连续变化构成本征函数集$\{\delta(x-x_0)\}$。

为了讨论本征函数的正交归一性，从集合$\{\delta(x-x_0)\}$中取出两个本征函数 $\delta(x-x_1)$和 $\delta(x-x_2)$作积分，我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-x_1)\delta(x-x_2)\mathrm{d}x = \delta(x_1-x_2) \tag{7.3.21}$$

这就是坐标算符的本征函数的正交归一性表达式，与动量本征函数一样，归于 δ 函数，这是连续谱本征函数的共同特征。

而本征函数的完备性表示式正是

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x')\delta(x'-x)\mathrm{d}x' \tag{7.3.22}$$

它表示任意一个连续函数 $f(x)$可以按照本征函数集$\{\delta(x'-x)\}$展开，而展开系数就是函数 $f(x')$本身。

至于本征函数的封闭性，则表示为对本征值 x_0 的积分，即

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x'-x_0)\delta(x-x_0)\mathrm{d}x_0 = \delta(x-x') \tag{7.3.23}$$

总结 7.3.1 节和 7.3.2 节的讨论，我们可以看出，具有连续谱的本征函数与分立谱情况的区别是，本征函数的正交归一性积分不是归于 δ_{mn} 符号，而是归于 δ 函数，相应的完备性和封闭性不是用求和而是用积分表示。其实，二者在本质上是统一的。

7.4　箱归一化

7.4.1　具有分立谱的动量本征函数

在一些具体问题中，常需要把动量连续谱变成分立谱进行计算，最后再让分立本

征值的间隔趋于零，回到连续谱情况。这可以通过下面的方法来实现：设想动量本征函数被限制在一个正立方箱子中，箱子的边长为 L，取箱子的中心作为坐标原点（图 7.4.1）。现在对于一维情况求解箱内动量算符的本征方程：

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi=p\psi \tag{7.4.1}$$

其中，p 和 ψ 分别为本征值和相应的本征函数。方程(7.4.1)的解为

$$\psi(x)=A\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px\right) \tag{7.4.2}$$

它现在是可归一化的：

$$\int_{-L/2}^{L/2}|\psi(x)|^2\mathrm{d}x=\int_{-L/2}^{L/2}|A|^2\mathrm{d}x=L\,|A|^2=1\Rightarrow A=\frac{1}{\sqrt{L}} \tag{7.4.3}$$

归一化的本征函数为

$$\psi(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}px\right) \tag{7.4.4}$$

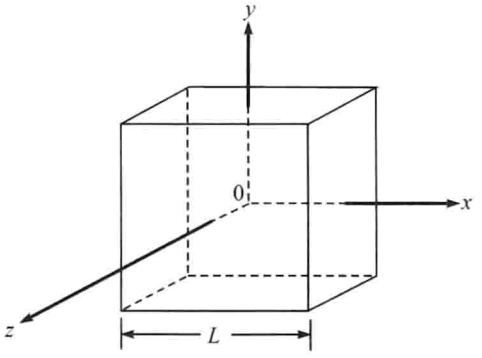


图 7.4.1 本征函数被限制在边长为 L 的正立方箱子中

现在我们需要引入一定的边界条件来确定其中的本征值 p。对于现在的正立方箱情况，动量算符 $\hat{p}_x$ 满足与式(7.2.7)类似的表示式：

$$\int_{-L/2}^{L/2}\psi^*\hat{p}_x\phi\mathrm{d}x=-\mathrm{i}\hbar(\psi^*\phi)\Big|_{-L/2}^{L/2}+\int_{-L/2}^{L/2}(\hat{p}_x\psi)^*\phi\mathrm{d}x \tag{7.4.5}$$

为了确保动量算符 $\hat{p}_x$ 的厄米性，对于任意函数 ψ 和 ϕ，必须有

$$(\psi^*\phi)\Big|_{-L/2}^{L/2}=0 \tag{7.4.6}$$

我们取 $\psi=\phi$，且为 $\hat{p}_x$ 的本征函数(式(7.4.4))，于是由式(7.4.6)得到

$$|\psi(-L/2)|=|\psi(L/2)| \tag{7.4.7}$$

式(7.4.7)提示我们，对动量本征函数(7.4.4)引入周期性边界条件(periodic boundary conditions)。为此我们将图 7.4.1 的正立方箱子在每一个笛卡儿坐标轴上进行周期性的无限延拓(相当于把整个空间分隔成无限多个大小相同的立方体)，一维的情

况如图 7.4.2 所示。这样本征函数在整个 x 轴上是周期性变化的，式(7.4.7)化为

$$\psi(-L/2)=\psi(L/2) \tag{7.4.8}$$

这就是动量本征函数的周期性边界条件。在这个条件之下，由式(7.4.4)得到

$$\frac{1}{\sqrt{L}}\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p\,\frac{L}{2}\right)=\frac{1}{\sqrt{L}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p\,\frac{L}{2}\right) \tag{7.4.9}$$

或

$$\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}pL\right)=1 \tag{7.4.10}$$

由此得到 $\dfrac{pL}{\hbar}=2n\pi$，即

$$p_n=\frac{2\pi\hbar n}{L}=\frac{hn}{L}\quad(n=0,\pm1,\pm2,\cdots) \tag{7.4.11}$$

现在动量本征值 p_n 的变化组成分立谱。由式(7.4.11)可以看出，本征值的间隔为 $\Delta p_n=h/L$，它与 L 成反比。当 L 变得足够大时，h/L 可以变得任意小；当 $L\to\infty$ 时，本征值的变化成为连续的。这样一种由分立谱向连续谱的转变与傅里叶级数向傅里叶积分的转变很相似。在那里，一个周期函数(周期为 L)的傅里叶级数(具有分立变量)，在 $L\to\infty$ 时变成一个傅里叶积分(具有连续变量)。

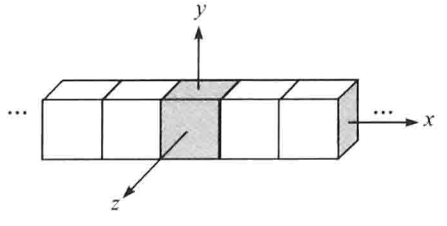


图 7.4.2　正立方箱子的周期性无限延拓：本征函数在整个 x 轴上周期性变化

在本征值确定之后，本征函数(7.4.4)写为

$$\psi_n(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_nx\right)=\frac{1}{\sqrt{L}}\exp\left(\mathrm{i}\,\frac{2\pi n}{L}x\right) \tag{7.4.12}$$

它的正交归一性表示式为

$$\int_{-L/2}^{L/2}\psi_n^*(x)\psi_N(x)\mathrm{d}x=\frac{1}{L}\int_{-L/2}^{L/2}\exp\left[\mathrm{i}\,\frac{2\pi(n-N)}{L}x\right]\mathrm{d}x=\delta_{nN} \tag{7.4.13}$$

其中，N 的取值与 n 相同：$N=0,\pm1,\pm2,\cdots$

对于三维情况，动量本征函数为

$$\begin{aligned}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})&=\psi_n(x)\psi_m(y)\psi_q(z)\\&=\frac{1}{L^{3/2}}\exp\left[\mathrm{i}\left(\frac{2\pi n}{L}x+\frac{2\pi m}{L}y+\frac{2\pi q}{L}z\right)\right]=\frac{1}{L^{3/2}}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{7.4.14}$$

其中，本征值为

$$\boldsymbol{k}=\left\{\frac{2\pi n}{L},\frac{2\pi m}{L},\frac{2\pi q}{L}\right\}\quad(n,m,q=0,\pm1,\pm2,\cdots)\tag{7.4.15}$$

三维动量本征函数的正交归一性则表示为

$$\begin{aligned}&\int\psi_{\boldsymbol{k}}^{*}(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{K}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\&=\left[\frac{1}{L}\int_{-L/2}^{L/2}\psi_n^{*}(x)\psi_N(x)\mathrm{d}x\right]\left[\frac{1}{L}\int_{-L/2}^{L/2}\psi_m^{*}(y)\psi_M(y)\mathrm{d}y\right]\left[\frac{1}{L}\int_{-L/2}^{L/2}\psi_q^{*}(z)\psi_Q(z)\mathrm{d}z\right]\\&=\delta_{nN}\delta_{mM}\delta_{qQ}\equiv\delta_{\boldsymbol{kK}}\end{aligned}$$

上述处理的基本思想是首先将动量本征函数限制在边长为 L 的立方箱中使之归一化，然后将箱子在三维空间进行周期性无限延拓，使本征函数在整个空间的 x、y、z 方向周期性变化，进而利用周期性边界条件确定本征值和本征函数，这种方法称为箱归一化(box normalization)。这是一种将连续谱转变为分立谱的方法。在处理具体问题时，首先按分立谱进行计算，最后再取 $L\to\infty$ 极限，即可得到关于连续谱的结果。

7.4.2 本征函数的封闭性和完备性

我们首先考查具有分立谱的动量本征函数的封闭性。这时本征函数(7.4.12)中的动量本征值 p_n 取分立值，由正交归一函数集的一般性结论(式(2.4.26))可以确定式(7.4.12)具有封闭性。事实上，我们可以具体验证如下：

$$\begin{aligned}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\psi_n^{*}(x')\psi_n(x)&=\sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{1}{L}\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_nx'\right)\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_nx\right)\\&=\sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{1}{L}\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(x-x')p_n\right]\end{aligned}\tag{7.4.16}$$

现在让 $L\to\infty$，则本征值的间隔 $\Delta p_n=h/L\to\mathrm{d}p$，分立变化的 p_n 变成连续变化的 p，即

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty}\cdots\Delta p_n\xrightarrow{L\to\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\mathrm{d}p\tag{7.4.17}$$

这样式(7.4.16)变为

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty}\psi_n^{*}(x')\psi_n(x)\xrightarrow{L\to\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{h}\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(x-x')p\right]\mathrm{d}p=\delta(x-x')\tag{7.4.18}$$

可见本征函数(7.4.12)确实具有封闭性。

对于三维情况，封闭性关系式扩展为

$$\sum_k \psi_k^*(\boldsymbol{r}')\psi_k(\boldsymbol{r})$$

$$=\left[\sum_{n=-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x')\psi_n(x)\right]\left[\sum_{m=-\infty}^{\infty}\psi_m^*(y')\psi_m(y)\right]\left[\sum_{q=-\infty}^{\infty}\psi_q^*(z')\psi_q(z)\right]$$

$$=\delta(x-x')\delta(y-y')\delta(z-z')\equiv\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{7.4.19}$$

最后我们推导本征函数(7.4.12)的完备性关系式。按照式(7.3.22),一个任意的连续函数 $f(x)$可以用坐标本征函数(即 δ 函数)展开为

$$f(x)=\int_{-\infty}^{\infty}f(x')\delta(x'-x)\mathrm{d}x' \tag{7.4.20}$$

现在利用分立谱动量本征函数的封闭性关系式把式(7.4.20)中的 $\delta(x'-x)$用式(7.4.18)左边的求和代替,则有

$$f(x)=\int_{-\infty}^{\infty}f(x')\left[\sum_{n=-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x')\psi_n(x)\right]\mathrm{d}x'$$

$$=\sum_{n=-\infty}^{\infty}\left[\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x')f(x')\mathrm{d}x'\right]\psi_n(x)=\sum_{n=-\infty}^{\infty}c_n\psi_n(x) \tag{7.4.21}$$

其中

$$c_n=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x')f(x')\mathrm{d}x' \tag{7.4.22}$$

式(7.4.21)和式(7.4.22)就是分立谱动量本征函数(7.4.12)的完备性关系式。这与一般性结果(如式(2.4.21)和式(2.4.23))相同,但这里利用 δ 函数的完备性关系式(7.4.20)和分立谱动量本征函数的封闭性关系式(7.4.18),使推导过程显得简单而巧妙。

7.4.3　应用举例:自由粒子波包

下面通过一个例子说明箱归一化方法的应用。我们考虑一维自由粒子的初值问题:

$$\begin{cases}\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial\Psi}{\partial t}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} & (7.4.23a)\\ \Psi(x,0)=f(x) & (7.4.23b)\end{cases}$$

其中

$$f(x)=\left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/4}\exp\left(-\frac{1}{2}ax^2\right) \tag{7.4.24}$$

是初始波函数(式(2.3.73)),现在求任意时刻的自由粒子波包 $\Psi(x,t)$。

一维自由粒子波包属于连续谱问题,我们在 2.3.2 节详细讨论过。现在我们用箱归一化方法,首先求分立谱情况下的自由粒子波包,再取 $L\to\infty$极限得到连续谱的结果。对于能量与动量的分立谱情况,方程(7.4.23a)的本征解为

$$\psi_n(x)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right)=\frac{1}{\sqrt{L}}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_n x\right)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right) \tag{7.4.25}$$

其中

$$E_n=\frac{p_n^2}{2m} \tag{7.4.26}$$

是自由粒子的能量-动量关系。现在自由粒子波包为

$$\Psi(x,t)=\sum_n c_n\psi_n(x)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right) \tag{7.4.27}$$

其中的展开系数 c_n 由式(7.4.22)给出为

$$\begin{aligned} c_n &= \int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)f(x)\mathrm{d}x=\frac{1}{\sqrt{L}}\left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/4}\int_{-L/2}^{L/2}\exp\left(-\frac{1}{2}ax^2-\mathrm{i}k_n x\right)\mathrm{d}x \\ &= \left(\frac{4\pi}{aL^2}\right)^{1/4}\exp\left(-\frac{k_n^2}{2a}\right) \end{aligned} \tag{7.4.28}$$

式中

$$k_n=\frac{2\pi n}{L}\quad(n=0,\pm1,\pm2,\cdots) \tag{7.4.29}$$

将式(7.4.28)代入式(7.4.27),得到

$$\Psi(x,t)=\left(\frac{4\pi}{a}\right)^{1/4}\sum_n\frac{1}{L}\exp\left(-\frac{k_n^2}{2a}\right)\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_n x\right)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right) \tag{7.4.30}$$

这就是分立谱情况下的自由粒子波包。现在,对式(7.4.30)取 $L\to\infty$ 极限,利用 7.4.2 节的方法:本征值的间隔 $\Delta p_n=h/L\to\mathrm{d}p$,分立变化的 p_n 变成连续变化的 p,按照式(7.4.17)最终得到

$$\Psi(x,t)=\left(\frac{1}{4a\pi^3}\right)^{1/4}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{k^2}{2a}+\mathrm{i}kx-\mathrm{i}\frac{\hbar t}{2m}k^2\right)\mathrm{d}k \tag{7.4.31}$$

式(7.4.31)就是连续谱情况下的自由粒子波包,与 2.3.2 节的结果(式(2.3.74))相同。所求的波包强度如式(2.3.81)所示,即

$$|\Psi(x,t)|^2=\sqrt{\frac{a}{\pi}}\frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{a\hbar t}{m}\right)^2}}\exp\left[-\frac{ax^2}{1+\left(\frac{a\hbar t}{m}\right)^2}\right] \tag{7.4.32}$$

这个例子显示了如何将一个连续谱问题通过箱归一化方法转变成分立谱问题,求解该问题后,又如何通过取 $L\to\infty$ 极限,得到关于原连续谱问题的结果。

7.5 角动量算符

我们知道,量子力学的角动量算符(angular momentum operator)表示为(见式

(7.1.14))

$$\hat{\boldsymbol{L}}=\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\hat{\boldsymbol{r}}\times\boldsymbol{\nabla} \tag{7.5.1}$$

其中，$\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla}$ 是动量算符。利用矢量叉乘的定义

$$\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}}=\begin{vmatrix}\boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k}\\ x & y & z\\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z\end{vmatrix} \tag{7.5.2}$$

可以写出角动量算符在直角坐标系中的三个分量：

$$\hat{L}_x=y\hat{p}_z-z\hat{p}_y=-\mathrm{i}\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right) \tag{7.5.3a}$$

$$\hat{L}_y=z\hat{p}_x-x\hat{p}_z=-\mathrm{i}\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{7.5.3b}$$

$$\hat{L}_z=x\hat{p}_y-y\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{7.5.3c}$$

角动量平方算符(squared angular momentum operator)是

$$\begin{aligned}\hat{L}^2&=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2\\&=-\hbar^2\left[\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)^2+\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)^2+\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)^2\right]\end{aligned} \tag{7.5.4}$$

为了随后在球坐标系中求解角动量算符的本征值问题，我们需要将算符(7.5.4)和(7.5.3)用球坐标系(图 7.5.1)的变量表示。直角坐标系与球坐标系的变换关系为

$$x=r\sin\theta\cos\phi,\quad y=r\sin\theta\sin\phi,\quad z=r\cos\theta \tag{7.5.5}$$

$$r^2=x^2+y^2+z^2,\quad \cos\theta=\frac{z}{r},\quad \tan\phi=\frac{y}{x} \tag{7.5.6}$$

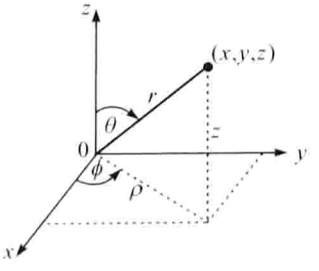


图 7.5.1　球坐标系

利用 $r^2=x^2+y^2+z^2$ 计算 r 对 x 的偏导数，得到

$$\frac{\partial r}{\partial x}=\frac{x}{r}=\frac{x}{\rho}\frac{\rho}{r}=\cos\phi\sin\theta \tag{7.5.7a}$$

同样

$$\frac{\partial r}{\partial y}=\frac{y}{r}=\sin\phi\sin\theta,\quad \frac{\partial r}{\partial z}=\frac{z}{r}=\cos\theta \tag{7.5.7b}$$

利用 $\cos\theta=\frac{z}{r}$ 和 $r^2=x^2+y^2+z^2$ 计算 θ 对 x 的偏导数，得

$$\frac{\partial\theta}{\partial x}=\frac{1}{\sin\theta}\frac{z}{r^2}\frac{\partial r}{\partial x}=\frac{1}{r}\cos\theta\cos\phi \tag{7.5.8a}$$

同样

$$\frac{\partial\theta}{\partial y}=\frac{1}{r}\cos\theta\sin\phi,\quad \frac{\partial\theta}{\partial z}=-\frac{1}{r}\sin\theta \tag{7.5.8b}$$

再利用 $\tan\phi=\frac{y}{x}$ 计算 ϕ 对 x 的偏导数，得

$$\frac{\partial\phi}{\partial x}=-\frac{y}{x^2}\cos^2\phi=-\frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta} \tag{7.5.9a}$$

同样

$$\frac{\partial\phi}{\partial y}=\frac{1}{r}\frac{\cos\phi}{\sin\theta},\quad \frac{\partial\phi}{\partial z}=0 \tag{7.5.9b}$$

利用这些关系式，可以求得

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x}&=\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\phi}\\&=\cos\phi\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\end{aligned} \tag{7.5.10a}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial y}&=\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\phi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\phi}\\&=\sin\phi\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r}\frac{\cos\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\end{aligned} \tag{7.5.10b}$$

$$\frac{\partial}{\partial z}=\frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\phi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\phi}=\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} \tag{7.5.10c}$$

将式(7.5.10)代入式(7.5.3)和式(7.5.4)，得到

$$\hat{L}_x=\mathrm{i}\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{7.5.11a}$$

$$\hat{L}_y=\mathrm{i}\hbar\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{7.5.11b}$$

$$\hat{L}_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{7.5.11c}$$

这就是角动量算符的直角坐标分量用球坐标变量表示的式子。

上述推导过程如果直接采用矢量运算会变得非常简单。首先写出矢量微分算

符在球坐标系中的形式：

$$\nabla = \boldsymbol{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + \boldsymbol{e}_\phi \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi} \tag{7.5.12}$$

利用它以及 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{e}_r r$，将式(7.5.1)写为

$$\hat{\boldsymbol{L}} = -\mathrm{i}\hbar\, \boldsymbol{e}_r r \times \left(\boldsymbol{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + \boldsymbol{e}_\phi \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi} \right) \tag{7.5.13}$$

由图 7.5.1 可以看出：$\boldsymbol{e}_r \times \boldsymbol{e}_r = 0$，$\boldsymbol{e}_r \times \boldsymbol{e}_\theta = \boldsymbol{e}_\phi$，$\boldsymbol{e}_\phi \times \boldsymbol{e}_r = \boldsymbol{e}_\theta$，于是式(7.5.13)化为

$$\hat{\boldsymbol{L}} = -\mathrm{i}\hbar \left(\boldsymbol{e}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi} \right) \tag{7.5.14}$$

它的径向分量为零，只有角向分量。我们知道，球坐标系中的单位矢量 $\boldsymbol{e}_r$、$\boldsymbol{e}_\theta$ 和 $\boldsymbol{e}_\phi$ 可以按直角坐标分量分解为

$$\boldsymbol{e}_r = \sin\theta\cos\phi\boldsymbol{i} + \sin\theta\sin\phi\boldsymbol{j} + \cos\theta\boldsymbol{k} \tag{7.5.15a}$$

$$\boldsymbol{e}_\theta = \cos\theta\cos\phi\boldsymbol{i} + \cos\theta\sin\phi\boldsymbol{j} - \sin\theta\boldsymbol{k} \tag{7.5.15b}$$

$$\boldsymbol{e}_\phi = -\sin\phi\boldsymbol{i} + \cos\phi\boldsymbol{j} \tag{7.5.15c}$$

这样式(7.5.14)变为

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{L}} &= -\mathrm{i}\hbar \left[(-\sin\phi\boldsymbol{i} + \cos\phi\boldsymbol{j}) \frac{\partial}{\partial \theta} - (\cos\theta\cos\phi\boldsymbol{i} + \cos\theta\sin\phi\boldsymbol{j} - \sin\theta\boldsymbol{k}) \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\ &= \mathrm{i}\hbar \left(\sin\phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot\theta\cos\phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \boldsymbol{i} + \mathrm{i}\hbar \left(-\cos\phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot\theta\sin\phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \boldsymbol{j} - \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}\boldsymbol{k}\end{aligned}$$

于是立即得到式(7.5.11)。

进而由式(7.5.4)得到

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \tag{7.5.16}$$

第 8 章我们将利用式(7.5.16)和式(7.5.11c)求解角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 和角动量算符 $\hat{L}_z$ 的本征值问题。

第 8 章　三维空间的量子力学

我们在第 3、4 章中所讨论的势阱模型和第 5、6 章所讨论的谐振子模型都是一维体系，实际上很多量子力学体系都是三维的。本章首先给出三维含时量子力学体系的一般解(束缚态情况)，进而求解中心势场的薛定谔方程。具体步骤是：①通过分离变量得到体系的角向方程和径向方程；②对于一般情况求出角向解，对于不同的势函数求出径向解；③根据量子化条件求得体系的能级结构，进而讨论其光谱性质；④讨论体系的径向概率密度和角向概率密度，由此计算粒子在经典禁区出现的概率和电子云分布。我们讨论了类氢离子、氢原子、无限深球形势阱和碱金属原子等典型体系，详细分析了它们的量子力学性质。最后，作为三维量子体系的一个重要实例，我们求解克拉策分子势的薛定谔方程，该势函数不但在量子力学发展中扮演过重要角色，而且至今仍广泛应用于关于分子结构、原子间相互作用以及分子振动-转动光谱等问题的研究。

8.1　三维束缚态问题的一般解

我们在第 2 章一般性地讨论了三维薛定谔方程的初值问题(式(2.3.1))：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{8.1.1a}$$

$$\Psi(\boldsymbol{r},0)=f(\boldsymbol{r}) \tag{8.1.1b}$$

其中，$f(\boldsymbol{r})$和 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$分别是体系初始时刻和任意 t 时刻的波函数，而 $\hat{H}$ 是体系的哈密顿算符。对于束缚态情况，方程(8.1.1a)的本征解为

$$\Psi_n(\boldsymbol{r},t)=\psi_n(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right) \tag{8.1.2}$$

其中，$\psi_n(\boldsymbol{r})$是 $\hat{H}$ 的本征函数；E_n 是相应的能量本征值。而初值问题(8.1.1)的一般解为

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_n c_n\psi_n(\boldsymbol{r})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right) \tag{8.1.3}$$

式中，展开系数

$$c_n=\int\psi_n^*(\boldsymbol{r})f(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{8.1.4}$$

为复常数，它由初始波函数 $f(\boldsymbol{r})$和本征函数 $\psi_n(\boldsymbol{r})$确定。可见初值问题(8.1.1)归结为哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征方程

$$\hat{H}\psi_n(\boldsymbol{r})=E_n\psi_n(\boldsymbol{r}) \tag{8.1.5}$$

的求解。本章随后所讨论的各种三维量子力学问题就是按照体系的不同势函数，求解本征方程(8.1.5)。

8.2 角 向 解

8.2.1 中心势场

在许多量子体系中，势场是球对称的，势函数只是径向变量 r 的函数(与 θ,ϕ 无关)，这样的势场称为中心势场(central potential field)，可以写为 $V(r)$。粒子在中心势场中的哈密顿算符为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r) \tag{8.2.1}$$

式中，m 通常被认为是粒子的质量。不过，势场一般是由粒子之外的另一个体系引起的，如氢原子的库仑势是由中央质子引起的。因此，整个氢原子体系是电子与质子相互作用的两体问题(two-body problem)。我们知道，在经典力学中，两体问题可以等效为一个单体的运动。在量子力学中，情况也是如此。这样一来，式(8.2.1)中的 m 应当理解为体系的约化质量

$$m=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \tag{8.2.2}$$

其中，m_1 和 m_2 是两个单体的质量。如果二者相差很大，则约化质量近似等于那个较轻单体的质量。在氢原子中，质子的质量远大于电子，约化质量便近似为电子的质量。对于诸如 O_2、H_2 的双原子分子，体系的约化质量等于单个原子的一半。

现在我们一般性地求解 $\hat{H}$ 的本征方程

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{8.2.3}$$

这里，$\hat{H}$ 是式(8.2.1)的哈密顿算符；$\psi(\boldsymbol{r})$ 是它的本征函数；E 是相应的能量本征值。由于 $V(r)$ 是球对称势(spherically symmetric potential)，我们选择球坐标系，将方程(8.2.3)写为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right]+V(r)\psi=E\psi \tag{8.2.4}$$

设方程(8.2.4)具有变量分离的形式解

$$\psi(\boldsymbol{r})=R(r)Y(\theta,\phi) \tag{8.2.5}$$

其中，$R(r)$ 和 $Y(\theta,\phi)$ 分别是本征函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的径向和角向部分。将式(8.2.5)代入方程(8.2.4)，得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{Y}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{R}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{R}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]+V(r)RY=ERY \tag{8.2.6}$$

方程(8.2.6)两边同除以 RY,再同乘以 $-2mr^2/\hbar^2$,分离变量后得到

$$-\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]=l(l+1) \tag{8.2.6a}$$

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left\{\frac{2mr^2}{\hbar^2}[E-V(r)]\right\}=l(l+1) \tag{8.2.6b}$$

其中,l 是分离常数(一般为实数)。方程(8.2.6a)和方程(8.2.6b)分别称为角向方程(angular equation)和径向方程(radial equation)。我们看到,能量本征值 E 与势函数 $V(r)$ 都含在径向方程中。角向方程的解 $\mathrm{Y}(\theta,\phi)$ 称为球谐函数(spherical harmonics)。显然,具有球对称势函数的三维薛定谔方程,不管势函数的形式如何,其角向解都是球谐函数 $\mathrm{Y}(\theta,\phi)$。

现在我们求解角向方程(8.2.6a)。首先我们看出,球谐函数 $\mathrm{Y}(\theta,\phi)$ 是算符

$$L^2=-\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \tag{8.2.7}$$

的本征函数,即

$$L^2\mathrm{Y}(\theta,\phi)=l(l+1)\mathrm{Y}(\theta,\phi) \tag{8.2.8}$$

本征值为 $l(l+1)$。而算符 L^2 与式(7.5.16)所示的角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 只相差常数 $\hbar^2$。换言之,L^2 是无量纲角动量平方算符。进一步设球谐函数 $\mathrm{Y}(\theta,\phi)$ 具有变量分离的形式:

$$\mathrm{Y}(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{8.2.9}$$

其中,$\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)$ 分别称为纬度角函数(latitude angular function)和经度角函数(longitude angular function)。将式(8.2.9)代入方程(8.2.6a),得到

$$\frac{\Phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\frac{\Theta}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}+l(l+1)\Theta\Phi=0 \tag{8.2.10}$$

上式两边同乘以 $\frac{\sin^2\theta}{\Theta\Phi}$,分离变量后给出

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}+\lambda\Phi=0 \tag{8.2.11}$$

$$\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+[l(l+1)\sin^2\theta-\lambda]\Theta=0 \tag{8.2.12}$$

其中,λ 是第二个分离常数(一般为实数)。方程(8.2.11)和方程(8.2.12)分别称为经度角方程(longitude angular equation)和纬度角方程(latitude angular equation)。经度角方程显然伴有周期性边界条件:

$$\Phi(\phi+2\pi)=\Phi(\phi) \tag{8.2.13}$$

现在求解由方程(8.2.11)和边界条件(8.2.13)组成的边值问题，当 $\lambda<0$ 时，方程(8.2.11)的解为 $\pm\exp(\sqrt{-\lambda}\phi)$，它显然不具有周期性。当 $\lambda\geqslant 0$ 时，方程(8.2.11)的通解为

$$\Phi(\phi)=c\mathrm{e}^{\mathrm{i}\sqrt{\lambda}\phi}+d\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\sqrt{\lambda}\phi} \tag{8.2.14}$$

式中，c 和 d 为任意常数。在式(8.2.14)中取 $\phi=0$，代入式(8.2.13)，得到

$$c\mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi\sqrt{\lambda}}+d\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\pi\sqrt{\lambda}}=c+d \tag{8.2.15}$$

它成立的条件为

$$\sqrt{\lambda}=m \tag{8.2.16}$$

注意这里的 m 是自然数，不是粒子的质量(标记粒子质量的 m 只含在径向方程中)。这样经度角方程(8.2.11)的满足周期性边界条件(8.2.13)的解为

$$\Phi(\phi)=c\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}+d\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi}\quad(m=0,1,2,\cdots) \tag{8.2.17}$$

8.2.2　连带勒让德函数

现在考查纬度角方程(8.2.12)，当其中的 λ 由式(8.2.16)确定后，它变为

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta=0\quad(m=0,1,2,\cdots) \tag{8.2.18a}$$

这是连带勒让德方程。注意现在方程(8.2.18a)中 l 的取值没有限制(为任意实数)。令 $x=\cos\theta$，$y(x)=\Theta(\theta)$，方程(8.2.18a)变为

$$(1-x^2)\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}x^2}-2x\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right]y=0 \tag{8.2.18b}$$

下面我们从勒让德多项式 $\mathrm{P}_l(x)$(其中 $l=0,1,2,\cdots$)所满足的方程

$$(1-x^2)\frac{\mathrm{d}^2\mathrm{P}_l(x)}{\mathrm{d}x^2}-2x\frac{\mathrm{d}\mathrm{P}_l(x)}{\mathrm{d}x}+l(l+1)\mathrm{P}_l(x)=0 \tag{8.2.19}$$

出发，来求解连带勒让德方程(8.2.18b)。注意，这样一来我们已经将其中的 l 限定为

$$l=0,1,2,\cdots \tag{8.2.20}$$

对方程(8.2.19)两边关于 x 求导数，得到

$$(1-x^2)\mathrm{P}_l^{(1+2)}(x)-2(1+1)x\mathrm{P}_l^{(1+1)}(x)+[l(l+1)-1\cdot(1+1)]\mathrm{P}_l'(x)=0 \tag{8.2.21}$$

对方程(8.2.21)两边关于 x 求导数，即对方程(8.2.19)两边求二阶导数，得到

$$(1-x^2)\mathrm{P}_l^{(2+2)}(x)-2(2+1)x\mathrm{P}_l^{(2+1)}(x)+[l(l+1)-2\cdot(2+1)]\mathrm{P}_l''(x)=0 \tag{8.2.22}$$

…

以此类推，对方程(8.2.19)两边关于 x 求 m 阶导数，得到

$$(1-x^2)\mathrm{P}_l^{(m+2)}(x)-2(m+1)x\mathrm{P}_l^{(m+1)}(x)+[l(l+1)-m(m+1)]\mathrm{P}_l^{(m)}(x)=0 \tag{8.2.23}$$

因为方程(8.2.19)中的 $x^2\dfrac{\mathrm{d}^2\mathrm{P}_l(x)}{\mathrm{d}x^2}$，$x\dfrac{\mathrm{dP}_l(x)}{\mathrm{d}x}$，$\mathrm{P}_l(x)$都是 l 阶多项式，所以对该方程两边的求导不能超过 l 次(否则方程变成 $0=0$)。因此 m 的取值为

$$m=0,1,2,\cdots,l \tag{8.2.24}$$

方程(8.2.23)可以写成

$$(1-x^2)\frac{\mathrm{d}^2\mathrm{P}_l^{(m)}(x)}{\mathrm{d}x^2}-2(m+1)x\frac{\mathrm{dP}_l^{(m)}(x)}{\mathrm{d}x}+[l(l+1)-m(m+1)]\mathrm{P}_l^{(m)}(x)=0 \tag{8.2.25}$$

这是 l 阶勒让德多项式 $\mathrm{P}_l(x)$的 m 阶导数 $\mathrm{P}_l^{(m)}(x)$所满足的二阶常微分方程。作变换

$$w(x)=(-1)^m(1-x^2)^{m/2}\mathrm{P}_l^{(m)}(x) \tag{8.2.26}$$

可将方程(8.2.25)化为

$$(1-x^2)\frac{\mathrm{d}^2w}{\mathrm{d}x^2}-2x\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}x}+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right]w=0 \tag{8.2.27}$$

这正好是连带勒让德方程(8.2.18b)。这表示方程(8.2.18b)的解是式(8.2.26)所示的 $w(x)$，因此方程(8.2.18b)的解由式(8.2.26)表示，记为

$$\mathrm{P}_l^m(x)=(-1)^m(1-x^2)^{m/2}\mathrm{P}_l^{(m)}(x)\quad(m=0,1,2,\cdots,l) \tag{8.2.28}$$

$\mathrm{P}_l^m(x)$称为 m 阶连带勒让德函数。显然，当 $m>l$ 时，$\mathrm{P}_l^m(x)=0$。这样我们得到了纬度角方程(8.2.18a)的解。

$$\Theta(\theta)=\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)\quad(m=0,1,2,\cdots,l) \tag{8.2.29}$$

现在我们根据式(8.2.24)所示的 m 的取值范围，进一步改写经度角(式(8.2.17))的表达式。它现在写为

$$\Phi(\phi)=c\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}+d\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi}\quad(m=0,1,2,\cdots,l) \tag{8.2.30}$$

式(8.2.30)意味着 $\Phi(\phi)$有 $2l+1$ 个独立解。

1 个常数解：$c+d$，相应于 $m=0$；

$2l$ 个函数解：$c\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}$和 $d\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi}$，相应于 $m=1,2,\cdots,l$

这样式(8.2.30)有等价的表示式：

$$\Phi(\phi)=A\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}\quad(m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l) \tag{8.2.31}$$

它的独立解也是 $2l+1$ 个。

现在 m 的取值范围已经扩大，我们必须将式(8.2.28)中 m 的取值范围也作相应的扩大。实施这一扩大的依据是连带勒让德方程(8.2.18)中的因子 m^2 使得 m 换成 $-m$ 时，方程保持不变。我们利用罗德里格斯公式(Rodrigues formula)将连带勒让德函数 $\mathrm{P}_l^m(x)$写成

$$P_l^m(x)=\frac{(-1)^m}{2^l l!}(1-x^2)^{m/2}\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(x^2-1)^l \tag{8.2.32a}$$

将 m 换成 $-m$，给出

$$P_l^{-m}(x)=\frac{(-1)^m}{2^l l!}(1-x^2)^{-m/2}\frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}}(x^2-1)^l \tag{8.2.32b}$$

$P_l^m(x)$ 与 $P_l^{-m}(x)$ 相应于 $\pm m$，这两个解只相差一个常数，即 $P_l^m(x)=AP_l^{-m}(x)$。由式(8.2.32)，得到

$$\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(x^2-1)^l=A(1-x^2)^{-m}\frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}}(x^2-1)^l \tag{8.2.33}$$

在式(8.2.33)中取 $x=1$，左右两边分别为

$$\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(x^2-1)^l\Big|_{x=1}=2^{l-m}\frac{l!}{m!}\frac{(l+m)!}{(l-m)!} \tag{8.2.34a}$$

$$A(1-x^2)^{-m}\frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}}(x^2-1)^l\Big|_{x=1}=A(-1)^m 2^{l-m}\frac{l!}{m!} \tag{8.2.34b}$$

比较式(8.2.34a)与(8.2.34b)右边我们得到

$$A=(-1)^m\frac{(l+m)!}{(l-m)!} \tag{8.2.34c}$$

因此

$$P_l^m(x)=(-1)^m\frac{(l+m)!}{(l-m)!}P_l^{-m}(x) \tag{8.2.35}$$

这样一来，对于连带勒让德函数 $P_l^m(x)$，当 $m=0$ 时，有一个值 $P_l^0(x)=P_l(x)$；当 $m=1,2,3,\cdots,l$ 时，式(8.2.28)给出 l 个值；当 $m=-1,-2,-3,\cdots,-l$ 时，式(8.2.35)给出另外 l 个值，因此，连带勒让德函数 $P_l^m(x)$ 共有 $2l+1$ 个值($m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$)。

下面列出 $l=0,1,2$ 情况下的连带勒让德函数：

$l=0$：$m=0$，$P_0^0(x)=1$

$l=1$：$m=0$，$P_1^0(x)=x$

$$m=1,P_1^1(x)=-\sqrt{1-x^2};\quad m=-1,P_1^{-1}(x)=\frac{1}{2}\sqrt{1-x^2}$$

$l=2$：$m=0$，$P_2^0(x)=\frac{1}{2}(3x^2-1)$

$$m=1,P_2^1(x)=-3x\sqrt{1-x^2};\quad m=-1,P_2^{-1}(x)=\frac{1}{2}x\sqrt{1-x^2}$$

$$m=2,P_2^2(x)=3(1-x^2);\quad m=-2,P_2^{-2}(x)=\frac{1}{8}(1-x^2)$$

可以看出，$P_l^m(x)$ 在 m 取正、负数时只相差一个常数。如果 m 是正、负奇数，则

$P_l^m(x)$不是多项式，因为所含因子$\sqrt{1-x^2}$的存在，故称 $P_l^m(x)$为连带勒让德函数。另外，如果$(l+m)$是偶数，则 $P_l^m(x)$是偶函数；反之，如果$(l+m)$是奇数，则 $P_l^m(x)$是奇函数：

m 取值范围扩大之后，纬度角表达式(8.2.29)写为

$$\Theta(\theta)=P_l^m(\cos\theta)\quad(m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l) \tag{8.2.36}$$

其中，P_l^m 由式(8.2.28)和式(8.2.35)给出。

8.2.3 球谐函数

现在利用式(8.2.31)和式(8.2.36)，将角向解(8.2.9)表示为(注出下标 l、m)

$$Y_{lm}(\theta,\phi)=A_{lm}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}\begin{cases}l=0,1,2,\cdots\\ m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l\end{cases} \tag{8.2.37}$$

这就是球谐函数的表示式。显然，球谐函数还是无量纲的角动量算符

$$L_z=-i\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{8.2.38}$$

的本征函数。事实上

$$\begin{aligned}L_zY_{lm}(\theta,\phi)&=-i\frac{\partial}{\partial\phi}[A_{lm}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}]\\&=m[A_{lm}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}]=mY_{lm}(\theta,\phi)\end{aligned} \tag{8.2.39}$$

本征值正是 m。

我们的结论是：球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$是算符 L^2 和 L_z 共同的本征函数，相应的本征值分别为 $l(l+1)$和 m。球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$具有明确的物理意义，事实上它是 7.5 节所讨论的角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 和角动量算符 $\hat{L}_z$ 共同的本征函数：

$$\hat{L}^2Y_{lm}(\theta,\phi)=l(l+1)\hbar^2Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{8.2.40a}$$

$$\hat{L}_zY_{lm}(\theta,\phi)=m\hbar Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{8.2.40b}$$

本征值分别为 $l(l+1)\hbar^2$ 和 $m\hbar$。因为 l 表征角动量的大小，所以称为角量子数(azimuthal quantum number)，m 则因为与体系的磁矩性质(见 8.5.4 节)有关而称为磁量子数(magnetic quantum number)。l 的取值为 $l=0,1,2,\cdots$而对于一个 l 值，m 的取值为 $m=0,\pm1,\pm2,\cdots\pm l$，可以取$(2l+1)$个值。因此，对应于 $\hat{L}^2$ 的一个本征值 $l(l+1)\hbar^2$，因 m 的不同有$(2l+1)$个不同的本征函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$。我们把这种一个本征值对应一个以上本征函数的情况称为“简并”(degenerate)，把所对应的本征函数的数目称为简并度(degeneracy)，$\hat{L}^2$ 的本征值是$(2l+1)$度简并的。按照光谱学的习惯记法，$l=0$ 的态称为 s(sharp)态，$l=1$、2、3、…的态依次称为 p(principal)、d(diffuse)、f(fundamental)、…态。处于这些态的粒子，依次简称为 s、p、d、f、…粒子。

作为一个独立的问题，我们可以讨论角动量算符 $\hat{L}_z$ 的本征值问题。设 $\hat{L}_z$ 的

本征方程为

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\Phi=l_z\Phi \tag{8.2.41}$$

其中，l_z 为本征值，Φ 是相应的本征波函数。方程(8.2.41)的通解为

$$\Phi=c\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}l_z\phi\right) \tag{8.2.42}$$

其中，c 是任意常数。对这个波函数归一化，我们有

$$\int_0^{2\pi}|\Phi|^2\mathrm{d}\phi=2\pi|c|^2=1\Rightarrow c=\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \tag{8.2.43}$$

利用周期性边界条件 $\Phi(0)=\Phi(2\pi)$，得到本征值

$$l_z=m\hbar\quad(m=0,\pm1,\pm2,\cdots) \tag{8.2.44}$$

从而归一化的本征函数为

$$\Phi_m(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\mathrm{i}m\phi) \tag{8.2.45}$$

它正是式(8.2.31)。在这个独立的问题中，不涉及量子数 l，不存在 l 对 m 的限制，因此 m 的取值为无限多个。

另外，容易证明本征函数 $\Phi_m(\phi)$ 具有正交归一性：

$$\int_0^{2\pi}\Phi_m^*(\phi)\Phi_n(\phi)\mathrm{d}\phi=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\phi}\mathrm{d}\phi=\delta_{mn} \tag{8.2.46}$$

在搞清球谐函数的物理意义之后，我们现在讨论它的数学性质。首先考查球谐函数(8.2.37)的正交性。为此需要在整个角向范围 $\Omega\in[0,4\pi]$ 作积分：

$$\begin{aligned}\int_0^{4\pi}Y_{lm}^*Y_{l'm'}\mathrm{d}\Omega&=\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}Y_{lm}^*(\theta,\phi)Y_{l'm'}(\theta,\phi)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi\\&\propto\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}P_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi}P_{l'}^{m'}(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m'\phi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi\equiv I\end{aligned}$$

利用变换关系 $x=\cos\theta$，$\mathrm{d}x=-\sin\theta\mathrm{d}\theta$，以及函数 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}$ 的正交性表达式(8.2.46)，容易得到

$$\begin{aligned}I&=\int_0^{\pi}P_l^m(\cos\theta)P_{l'}^{m'}(\cos\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m'\phi}\mathrm{d}\phi\\&=2\pi\left[\int_{-1}^{1}P_l^m(x)P_{l'}^{m'}(x)\mathrm{d}x\right]\left[\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m'\phi}\mathrm{d}\phi\right]=2\pi\left[\int_{-1}^{1}P_l^m(x)P_{l'}^{m'}(x)\mathrm{d}x\right]\delta_{mm'}\end{aligned}$$

这表示，如果 $m\neq m'$，则 $I=0$；如果 $m=m'$，则由连带勒让德函数的正交性表达式

$$\int_{-1}^{1}P_l^m(x)P_{l'}^m(x)\mathrm{d}x=0\quad(l\neq l') \tag{8.2.47}$$

得到

$$I=2\pi\int_{-1}^{1}P_l^m(x)P_{l'}^m(x)\mathrm{d}x\propto\delta_{ll'} \tag{8.2.48}$$

可见，即使 $m=m'$，如果 $l\neq l'$，仍有 $I=0$。因此只有当 $m=m'$ 且同时 $l=l'$，才有 $I\neq 0$。

现在我们根据归一化条件

$$\int_0^{4\pi}|Y_{lm}(\theta,\phi)|^2 d\Omega=\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}|Y_{lm}(\theta,\phi)|^2\sin\theta d\theta d\phi=1 \tag{8.2.49}$$

来确定式(8.2.37)中的归一化常数 A_{lm}。利用连带勒让德函数的模值

$$\int_{-1}^{1}[P_l^m(x)]^2 dx=\frac{2}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\quad(m\leqslant l) \tag{8.2.50}$$

式(8.2.49)左边变为

$$\begin{aligned}|A_{lm}|^2\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}[P_l^m(\cos\theta)]^2\sin\theta d\theta d\phi&=|A_{lm}|^2\int_{-1}^{1}[P_l^m(x)]^2 dx\int_0^{2\pi}d\phi\\&=|A_{lm}|^2\frac{4\pi}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\end{aligned}$$

由此归一化常数为

$$A_{lm}=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \tag{8.2.51}$$

这样一来，归一化的球谐函数为

$$Y_{lm}(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}\begin{cases}l=0,1,2,\cdots\\m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l\end{cases} \tag{8.2.52}$$

而它的正交性关系式为

$$\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}Y_{lm}^*(\theta,\phi)Y_{l'm'}(\theta,\phi)\sin\theta d\theta d\phi=\delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{8.2.53}$$

注意，式(8.2.52)可以具体写为

$$Y_{lm}(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}\quad(m>0) \tag{8.2.54a}$$

$$Y_{l0}(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}P_l(\cos\theta)\quad(m=0) \tag{8.2.54b}$$

$$Y_{lm}(\theta,\phi)=(-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}P_l^{|m|}(x)(\cos\theta)e^{im\phi}\quad(m<0) \tag{8.2.54c}$$

其中，式(8.2.54c)的写出利用了式(8.2.35)。

对于第 8.2.2 节所列出的连带勒让德函数，利用式(8.2.54)写出相应的球谐函数如下：

$$l=0;m=0,Y_{00}(\theta,\phi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$l=1;m=0,\mathrm{Y}_{10}(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$m=\pm1;\mathrm{Y}_{1\pm1}(\theta,\phi)=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\phi}$$

$$l=2;m=0,\mathrm{Y}_{20}(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$$

$$m=\pm1,\mathrm{Y}_{2\pm1}(\theta,\phi)=\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\phi}$$

$$m=\pm2,\mathrm{Y}_{2\pm2}(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\mathrm{e}^{\pm2\mathrm{i}\phi}$$

8.3　径　向　解

8.3.1　库仑场中的束缚态

至此，对于中心势场问题我们已经得到了本征函数 $\psi(\boldsymbol{r})=R(r)Y(\theta,\phi)$ 的角向部分 $Y(\theta,\phi)$，下面我们继续求解关于径向函数 $R(r)$ 的方程，即方程(8.2.6b)。在求解角向问题中已经确定了 l 的取值范围，因此径向方程现在写为

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left\{\frac{2mr^2}{\hbar^2}[E-V(r)]\right\}=l(l+1)\quad(l=0,1,2,\cdots)\quad(8.3.1)$$

注意到，当 $E>0$ 时，对于 E 的任何值，方程(8.3.1)都有解，即体系的能量具有连续谱。这在物理上意味着粒子不受约束而自由运动(如电子脱离原子核的束缚处于电离态)。不过我们知道电子受原子核约束时，在核外作轨道运动。这样的束缚态相应于 $E<0$，体系的能量呈现分立谱(见式(1.4.13))。粒子处于束缚态(分立谱)和自由态(连续谱)的能量状态如图 8.3.1 所示。在下面的讨论中，我们只考虑束缚态情况($E<0$)。

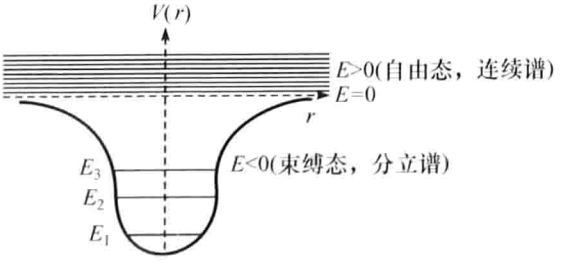


图 8.3.1　粒子的能量状态

为解方程(8.3.1)，引入函数代换

$$R(r)=\frac{u(r)}{r}\qquad(8.3.2a)$$

则有

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}=\frac{r(\mathrm{d}u/\mathrm{d}r)-u}{r^2},\quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}[r^2(\mathrm{d}R/\mathrm{d}r)]=r\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2} \tag{8.3.2b}$$

进而得到关于 $u(r)$ 的方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}+\left[V(r)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u=Eu \tag{8.3.3}$$

这个方程在形式上与一维薛定谔方程是一样的，只不过它的势函数变成 $V(r)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}$，其中，$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}$ 项类似于经典力学中的离心作用(使粒子有向外运动的趋势)，故称为离心项(centrifugal term)。

方程(8.3.3)的解 $u(r)$ 必须保证 $R(r)$ 满足波函数的标准条件。对于这个径向方程，我们现在讨论最常见的中心势场，即库仑势(Coulomb potential)。考虑一个电子在原子核所产生的电场中的运动，由于电子的质量远小于原子核，式(8.3.3)中的 m 即为电子的质量。设核的电荷为 Ze(这里，Z 是核内的质子数，$-e$ 为电子的电荷)；$Z=1$ 时，这个体系就是氢原子；$Z>1$ 则为类氢离子(Hydrogenic ions)，例如，氦离子 He^+($Z=2$)，锂离子 Li^+($Z=3$)等。现在可以取核为坐标原点，则电子受核吸引的势能为

$$V(r)=-\frac{Ze^2}{r} \tag{8.3.4}$$

将式(8.3.4)代入式(8.3.3)得到

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}+\left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u=0 \tag{8.3.5}$$

为了求解方程(8.3.5)，引入参数

$$\alpha=\sqrt{-\frac{8mE}{\hbar^2}},\quad \beta=\frac{2mZe^2}{\alpha\hbar^2}=\frac{Ze^2}{\hbar}\sqrt{-\frac{m}{2E}} \tag{8.3.6}$$

和新的径向变量

$$\rho=\alpha r \tag{8.3.7}$$

方程(8.3.5)变为

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2}+\left[\frac{\beta}{\rho}-\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u=0 \tag{8.3.8}$$

我们首先考查该方程在 $\rho\to\infty$ 的渐进行为，这时它变为

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2}-\frac{1}{4}u=0 \tag{8.3.9}$$

方程(8.3.9)的通解为

$$u(\rho)=Ae^{-\rho/2}+Be^{\rho/2} \tag{8.3.10}$$

这里，A 和 B 为任意常数。因为波函数的标准条件要求当 $\rho\to\infty$ 时 $u(\rho)\to0$，因此

必须有 $B=0$，从而渐进解为 $\mathrm{e}^{-\rho/2}$。

根据上面的讨论，我们写出 $u(\rho)$ 的形式解

$$u(\rho)=f(\rho)\mathrm{e}^{-\rho/2} \tag{8.3.11}$$

式中，$f(\rho)$ 是待求的函数。将式(8.3.11)代入式(8.3.8)，得到关于 $f(\rho)$ 的方程

$$\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\rho^2}-\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\rho}+\left[\frac{\beta}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]f(\rho)=0 \tag{8.3.12}$$

这是一个变系数常微分方程。由于 $\rho=0$ 是它的奇点，因此它的解不能在该点附近展开成幂级数。但方程(8.3.12)的解可以写成广义幂级数(generalized power series)：

$$f(\rho)=\sum_{\nu=0}^{\infty}b_\nu\rho^{s+\nu}\quad(b_0\neq 0) \tag{8.3.13}$$

其中，b_ν 是系数，s 是广义幂级数的特征参数。式(8.3.13)给出径向波函数

$$R(r)=\frac{u(r)}{r}=\frac{\alpha f(\rho)\mathrm{e}^{-\rho/2}}{\rho}=\alpha\mathrm{e}^{-\rho/2}\sum_{\nu=0}^{\infty}b_\nu\rho^{s+\nu-1} \tag{8.3.14}$$

为了确保 $R(r)$ 在 $r\to 0$ 处取有限值，式中 ρ 的指数不能为负数。这里求和指标 ν 的最小值为 0，因此必须有 $s\geqslant 1$。将式(8.3.13)代入方程(8.3.12)得到

$$\sum_{\nu=0}^{\infty}[(\nu+s)(\nu+s-1)-l(l+1)]b_\nu\rho^{\nu+s-2}+\sum_{\nu=0}^{\infty}[\beta-(\nu+s)]b_\nu\rho^{\nu+s-1}=0 \tag{8.3.15}$$

将式(8.3.15)左边的前一个求和的第一项(即 $\nu=0$ 项)单独写出，则变为

$$[s(s-1)-l(l+1)]b_0\rho^{s-2}+\sum_{\nu=1}^{\infty}[(\nu+s)(\nu+s-1)-l(l+1)]b_\nu\rho^{\nu+s-2}$$
$$+\sum_{\nu=0}^{\infty}[\beta-(\nu+s)]b_\nu\rho^{\nu+s-1}=0 \tag{8.3.16}$$

在式(8.3.16)左边的第一个求和中，令 $m=\nu-1$，则有

$$\sum_{\nu=1}^{\infty}[(\nu+s)(\nu+s-1)-l(l+1)]b_\nu\rho^{\nu+s-2}$$
$$=\sum_{m=0}^{\infty}[(m+1+s)(m+s)-l(l+1)]b_{m+1}\rho^{m+s-1}$$
$$=\sum_{\nu=0}^{\infty}[(\nu+1+s)(\nu+s)-l(l+1)]b_{\nu+1}\rho^{\nu+s-1}$$

代入式(8.3.16)，整理后得到

$$[s(s-1)-l(l+1)]b_0\rho^{s-2}+\sum_{\nu=0}^{\infty}[(\nu+s+1)(\nu+s)-l(l+1)]b_{\nu+1}$$
$$+(\beta-\nu-s)b_\nu]\rho^{\nu+s-1}=0 \tag{8.3.17}$$

这里，参与求和的各项是相互独立的，由 ρ 的各次幂的系数为零得到

$$s(s-1)-l(l+1)=0 \tag{8.3.18}$$

$$[(\nu+s+1)(\nu+s)-l(l+1)]b_{\nu+1}+(\beta-\nu-s)b_\nu=0 \tag{8.3.19}$$

由式(8.3.18)得到

$$s=-l, \quad s=l+1 \tag{8.3.20}$$

现在广义幂级数(8.3.13)中的特征参数 s 已经求出。式(8.3.20)相应于二阶常微分方程(8.3.12)的两个线性独立的解。但是 $s=-l$ 不满足 $s\geqslant 1$ 的条件，它导致式(8.3.14)在 $r\to 0$ 发散。而 $s=l+1(l=0,1,2,\cdots)$ 满足这一条件，将它代入式(8.3.19)得到

$$b_{\nu+1}=\frac{\nu+l+1-\beta}{(\nu+1)(\nu+2l+2)}b_\nu \tag{8.3.21}$$

这是广义幂级数(8.3.13)的系数递推公式。另外，将 $s=l+1$ 代入式(8.3.13)得到

$$f(\rho)=\sum_{\nu=0}^{\infty}b_\nu\rho^{\nu+l+1} \quad (b_0\neq 0) \tag{8.3.22}$$

现在我们讨论级数(8.3.22)的收敛性(convergence)，利用式(8.3.21)给出收敛半径(radius of convergence)

$$R=\lim_{\nu\to\infty}\left|\frac{b_\nu}{b_{\nu+1}}\right|=\lim_{\nu\to\infty}\left|\frac{(\nu+1)(\nu+2l+2)}{\nu+l+1-\beta}\right|=\lim_{\nu\to\infty}\left|\frac{\left(1+\frac{1}{\nu}\right)\left(1+\frac{2l+2}{\nu}\right)}{\frac{1}{\nu}+\frac{l+1-\beta}{\nu^2}}\right|$$

$$=\lim_{\nu\to\infty}\nu\to\infty$$

可见广义幂级数解(8.3.22)的收敛半径为无穷大。

我们需要考查该级数在 $\rho\to\infty$ 的性质，其相邻两项系数的比值为

$$\frac{b_{\nu+1}}{b_\nu}=\frac{\nu+l+1-\beta}{(\nu+1)(\nu+2l+2)}\xrightarrow{\nu\to\infty}\frac{1}{\nu} \tag{8.3.23}$$

另外，我们知道指数函数 e^ρ 的幂级数为

$$e^\rho=1+\frac{\rho}{1!}+\frac{\rho^2}{2!}+\cdots+\frac{\rho^\nu}{\nu!}+\frac{\rho^{\nu+1}}{(\nu+1)!}+\cdots \tag{8.3.24}$$

它的相邻两项系数的比值在 $\nu\to\infty$ 时也为 $\frac{1}{\nu}$，即

$$\frac{\frac{1}{(\nu+1)!}}{\frac{1}{\nu!}}=\frac{\nu!}{(\nu+1)!}=\frac{1}{\nu+1}\xrightarrow{\nu\to\infty}\frac{1}{\nu} \tag{8.3.25}$$

当 $\rho\to\infty$ 时，级数 $f(\rho)$ 与 e^{ρ} 的性质主要取决于指标 ν 较大的项。现在可以看出，当 ν 很大时，$f(\rho)$ 与 e^{ρ} 有相同的渐进行为，因此

$$R(r)=\frac{u(r)}{r}=\frac{\alpha f(\rho)e^{-\rho/2}}{\rho}\xrightarrow{\rho\to\infty}\frac{\alpha e^{\rho}e^{-\rho/2}}{\rho}=\frac{\alpha e^{\rho/2}}{\rho}\xrightarrow{\rho\to\infty}\infty \tag{8.3.26}$$

这表示波函数在 $\rho\to\infty$ 是发散的，这不满足波函数的标准条件。为了保证波函数 $R(r)$ 在 $\rho\to\infty$ 的有限性，我们考查无穷级数(8.3.22)能否在某一项终止，成为一个多项式：

$$f(\rho)=\sum_{\nu=0}^{n_r}b_\nu\rho^{\nu+l+1} \tag{8.3.27}$$

其中，n_r 是求和指标 ν 的最大值。式(8.3.27)是一个 (n_r+l+1) 次多项式，它一定是收敛的。不过我们必须要求式(8.3.27)与式(8.3.22)相等，即要求式(8.3.22)中的求和终止于 n_r(求和指标大于 n_r 的所有项均为零)。现在我们根据这一要求来确定 n_r。当 ν 取最大值 n_r 时，式(8.3.21)变为

$$b_{n_r+1}=\frac{n_r+l+1-\beta}{(n_r+1)(n_r+2l+2)}b_{n_r} \tag{8.3.28}$$

我们的要求意味着 $b_{n_r}\neq0$ 而 $b_{n_r+1}=0$，故由式(8.3.28)得到

$$n_r+l+1-\beta=0 \tag{8.3.29}$$

上式表示 β 是一个正整数，设为 n，则

$$\beta=n_r+l+1\equiv n \tag{8.3.30}$$

式(8.3.30)扮演了一个量子化条件。由它可以确定其中各个量子数的取值范围。量子数 n_r 是在讨论径向函数 $R(r)$ 时引入的，称为径量子数(trail quantum number)，它源于求和指标 ν，其最小值可以取零，而最大值为 $n-1$(相应于 $l=0$)，故 n_r 的取值为 $n_r=0,1,2,\cdots,n-1$。相同的分析可得角量子数的取值范围：

$$l=0,1,2,\cdots,n-1 \tag{8.3.31}$$

式(8.3.30)中的 n 称为主量子数(principal quantum number)，它的最小值为 1(相应于 $n_r=l=0$)，而不存在上限，故取值为

$$n=1,2,3,\cdots \tag{8.3.32}$$

将式(8.3.30)代入式(8.3.6)，即得能量本征值

$$E_n=-\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2n^2}\quad(n=1,2,3,\cdots) \tag{8.3.33}$$

上述讨论表明，在体系能量小于零(束缚态)的情况下，波函数在 $r\to\infty$ 的有限性引出体系能量的量子化。我们再次看到，能量的量子化条件来自波函数的标准条件。

例　在一维无限深势阱问题中，可以用驻波条件确定体系的本征能量(式(3.1.30b))。用这样的方法可以估算谐振子的量子化能量(式(5.2.63))。试用

该方法估算类氢离子的量子化能量。

解 在一维无限深势阱问题中，势阱中的粒子是自由粒子。在谐振子模型中，可以把抛物线势阱内的振子当作自由粒子来处理。现在我们将类氢离子中的电子视为库仑势中的自由电子，因此其总能量等于动能

$$-E=\frac{1}{2}mv^2 \tag{8.3.34}$$

其中，v 是自由电子的速度，它相应于德布罗意波波长

$$\lambda=\frac{h}{mv} \tag{8.3.35}$$

而在类氢离子的最大半径 r_0 处，电子的总能量等于势能，即

$$E=-\frac{Ze^2}{r_0} \tag{8.3.36}$$

另外，德布罗意波在宽度为 r_0 的势阱内满足驻波条件

$$r_0=\frac{\lambda}{2}n \quad (n=1,2,3,\cdots) \tag{8.3.37}$$

由式(8.3.34)～式(8.3.37)立即得到

$$E_n=-\frac{2mZ^2e^4}{\pi^2n^2\hbar^2} \tag{8.3.38}$$

这个结果与精确解(8.3.33)只相差一个数值因子，能够描述类氢离子的能量量子化的基本特征。这再次说明德布罗意物质波理论与薛定谔方程的自洽性以及驻波条件的普适性。

如上所述，我们用驻波条件方法得到了一维无限深模型的严格解(3.1.30b)以及量子谐振子和类氢离子的近似解(式(5.2.63)和式(8.3.38))。需要指出，得出这类近似解的条件是势函数具有幂指数的形式。这种方法借助势阱的形象化模型，使我们毋须寻求薛定谔方程的严格解，便能导出微观体系能量量子化的重要结果。

8.3.2 广义拉盖尔多项式

现在我们进一步求径向本征函数，由式(8.3.27)和式(8.3.30)得到

$$f(\rho)=\sum_{\nu=0}^{n-l-1}b_\nu\rho^{\nu+l+1}=b_0\rho^{l+1}\sum_{\nu=0}^{n-l-1}\frac{b_\nu}{b_0}\rho^\nu \tag{8.3.39}$$

为了计算其中的比值 b_ν/b_0，由式(8.3.21)和式(8.3.30)写出

$$b_{\nu+1}=\frac{\nu+l+1-n}{(\nu+1)(\nu+2l+2)}b_\nu \tag{8.3.40}$$

它给出$\frac{b_0}{b_0}=1,\frac{b_1}{b_0}=\frac{l+1-n}{(2l+2)}$,…这样式(8.3.39)写为

$$\begin{aligned}f(\rho)&=b_0\rho^{l+1}\left[1-\frac{n-l-1}{1!(2l+2)}\rho+\frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)}\rho^2+\cdots\right.\\&\quad+(-1)^{\nu}\frac{(n-l-1)(n-l-2)\cdots(n-l-\nu)}{\nu!(2l+2)(2l+3)\cdots(2l+1+\nu)}\rho^{\nu}+\cdots\\&\quad\left.+(-1)^{n-l-1}\frac{(n-l-1)(n-l-2)\cdots1}{(n-l-1)!(2l+2)(2l+3)\cdots(n+l)}\rho^{n-l-1}\right]\\&=b_0\rho^{l+1}\sum_{\nu=0}^{n-l-1}(-1)^{\nu}\frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{\nu!(n-l-\nu-1)!(2l+1+\nu)!}\rho^{\nu}\\&=b_0\rho^{l+1}\frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{(n+l)!}\sum_{\nu=0}^{n-l-1}(-1)^{\nu}\frac{(n+l)!}{\nu!(n-l-1-\nu)!(2l+1+\nu)!}\rho^{\nu}\\&=b_0\rho^{l+1}\frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{(n+l)!}\mathrm{L}_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)\end{aligned}$$

式中,$\mathrm{L}_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$是广义拉盖尔多项式(generalized Laguerre polynomials),它的一般定义为(注意文献中有不同的定义方式,此处是最标准的一种)

$$\mathrm{L}_n^{\alpha}(x)=\Gamma(n+\alpha+1)\sum_{k=0}^{n}\frac{(-1)^k}{k!(n-k)!\Gamma(k+\alpha+1)}x^k \tag{8.3.41a}$$

其中,n 是正整数,而 α 可以为任意实数。广义拉盖尔多项式有微分表示

$$\mathrm{L}_n^{\alpha}(x)=\frac{x^{-\alpha}\mathrm{e}^{x}}{n!}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}(x^{n+\alpha}\mathrm{e}^{-x})\quad(n=0,1,2,\cdots) \tag{8.3.41b}$$

及正交性关系式

$$\int_0^{\infty}\mathrm{L}_m^{\alpha}(x)\mathrm{L}_n^{\alpha}(x)\mathrm{e}^{-x}x^{\alpha}\mathrm{d}x=\frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{n!}\delta_{mn} \tag{8.3.41c}$$

式(8.3.41a)在 α 为自然数情况下简化为

$$\mathrm{L}_n^{\alpha}(x)=(n+\alpha)!\sum_{k=0}^{n}\frac{(-1)^k}{k!(n-k)!(k+\alpha)!}x^k \tag{8.3.41d}$$

几个低阶广义拉盖尔多项式如下:

$$\mathrm{L}_0^1(x)=1,\quad \mathrm{L}_1^1(x)=2-x,\quad \mathrm{L}_2^1(x)=\frac{1}{2}(6-6x+x^2)$$

$$\mathrm{L}_3^1(x)=\frac{1}{6}(24-36x+12x^2-x^3)$$

$$\mathrm{L}_0^2(x)=1,\quad \mathrm{L}_1^2(x)=3-x,\quad \mathrm{L}_2^2(x)=\frac{1}{2}(12-8x+x^2)$$

$$\mathrm{L}_3^2(x)=\frac{1}{6}(60-60x+15x^2-x^3)$$

$$L_0^3(x)=1,\quad L_1^3(x)=4-x,\quad L_2^3(x)=\frac{1}{2}(20-10x+x^2)$$

$$L_3^3(x)=\frac{1}{6}(120-90x+18x^2-x^3) \tag{8.3.41e}$$

利用式(8.3.2a)、式(8.3.7)和式(8.3.11)写出径向波函数(注出量子数 n、l)为

$$R_{nl}(\rho)=N_{nl}\rho^l e^{-\rho/2}L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \tag{8.3.42}$$

这里,N_{nl} 中包含所有与 ρ 无关的常数因子。现在用玻尔半径(式(1.4.16))

$$a=\frac{\hbar^2}{me^2}=0.529\times10^{-10}\text{m} \tag{8.3.43}$$

表示体系的空间单位,注意到式(8.3.30)后,式(8.3.7)变为

$$\rho=\alpha r=\frac{2Z}{an}r \tag{8.3.44}$$

这样,式(8.3.42)写为

$$R_{nl}(r)=N_{nl}\left(\frac{2Z}{an}r\right)^l\exp\left(-\frac{Z}{an}r\right)L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{an}r\right) \tag{8.3.45}$$

这样体系的波函数为 $\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$。接下来我们还需要确定式中的归一化常数 N_{nl},为此写出归一化条件

$$\int_{r=0}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}|\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi=1 \tag{8.3.46}$$

由于球谐函数已经归一化(见式(8.2.49)),由此式(8.3.46)变为

$$\int_0^{\infty}|R_{nl}(r)|^2r^2\mathrm{d}r\cdot\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}|Y_{lm}(\theta,\phi)|^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi=\int_0^{\infty}|R_{nl}(r)|^2r^2\mathrm{d}r=1 \tag{8.3.47}$$

这表示径向函数也是归一化的。

将式(8.3.45)代入式(8.3.47),并利用式(8.3.44),得到

$$|N_{nl}|^{-2}=\left(\frac{an}{2Z}\right)^3\int_0^{\infty}e^{-\rho}\rho^{2l+2}\left[L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)\right]^2\mathrm{d}\rho \tag{8.3.48}$$

利用积分公式

$$\int_0^{\infty}e^{-x}x^{\alpha+1}\left[L_N^{\alpha}(x)\right]^2\mathrm{d}x=\frac{\Gamma(N+\alpha+1)}{N!}(2N+\alpha+1) \tag{8.3.49}$$

计算出式(8.3.48)的积分,便得到归一化常数

$$N_{nl}=\sqrt{\left(\frac{2Z}{an}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \tag{8.3.50}$$

这样归一化的径向函数为

$$R_{nl}(r)=\sqrt{\left(\frac{2Z}{an}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}\left(\frac{2Z}{an}r\right)^l\exp\left(-\frac{Z}{an}r\right)\mathrm{L}_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{an}r\right) \tag{8.3.51}$$

利用式(8.3.51)写出前几个归一化的径向函数 $R_{nl}(r)$ 如下：

$$R_{10}(r)=\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}2\exp\left(-\frac{Z}{a}r\right)$$

$$R_{20}(r)=\left(\frac{Z}{2a}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Z}{a}r\right)\exp\left(-\frac{Z}{2a}r\right)$$

$$R_{21}(r)=\left(\frac{Z}{2a}\right)^{3/2}\frac{Z}{a\sqrt{3}}r\exp\left(-\frac{Z}{2a}r\right)$$

$$R_{30}(r)=\left(\frac{Z}{3a}\right)^{3/2}\left[2-\frac{4Z}{3a}r+\frac{4}{27}\left(\frac{Z}{a}r\right)^2\right]\exp\left(-\frac{Z}{3a}r\right)$$

$$R_{31}(r)=\left(\frac{2Z}{a}\right)^{3/2}\left(\frac{2}{27\sqrt{3}}-\frac{Z}{81\sqrt{3}a}r\right)\frac{Z}{a}r\exp\left(-\frac{Z}{3a}r\right)$$

$$R_{32}(r)=\left(\frac{2Z}{a}\right)^{3/2}\frac{Z}{81\sqrt{15}}\left(\frac{Z}{a}r\right)^2\exp\left(-\frac{Z}{3a}r\right)$$

8.3.3　合流超几何函数

本节介绍库仑场情况下的径向方程(式(8.3.8))

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2}+\left[\frac{\beta}{\rho}-\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u=0 \tag{8.3.52}$$

的另一种解法。我们首先考查它在 $\rho\to0$ 的渐进行为，这时该方程变为

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}u=0 \tag{8.3.53}$$

方程(8.3.53)的通解为

$$u(\rho)=A\rho^{l+1}+B\rho^{-l} \tag{8.3.54}$$

这里，A 和 B 为任意常数。因为 $\rho\to0$ 时 $\rho^{-l}\to\infty$，故必须有 $B=0$，从而渐进解为 ρ^{l+1}。另外我们知道方程(8.3.52)在 $\rho\to\infty$ 的渐进解为 $\exp(-\rho/2)$。

根据上面的讨论，我们写出方程(8.3.52)的形式解

$$u(\rho)=\rho^{l+1}\exp(-\rho/2)y(\rho) \tag{8.3.55}$$

将式(8.3.55)代入式(8.3.52)得到 $y(\rho)$ 所满足的微分方程

$$\rho\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}\rho^2}+(c-\rho)\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\rho}-ay=0 \tag{8.3.56}$$

其中两个参数为

$$a=l+1-\beta,\quad c=2l+2 \tag{8.3.57}$$

方程(8.3.56)是库默尔微分方程,它的通解为

$$y(\rho)=A\,{}_1\mathrm{F}_1(a,c;\rho)+B\rho^{1-c}{}_1\mathrm{F}_1(a-c+1,2-c;\rho) \tag{8.3.58}$$

其中,${}_1\mathrm{F}_1$ 为合流超几何函数。为了满足 $\rho\to\infty$ 时波函数为零的边界条件,式中的常数 B 必须为零,因为 ρ 的指数为

$$1-c=-2l-1<0 \tag{8.3.59}$$

这样,式(8.3.55)变为

$$u(\rho)=A\rho^{l+1}\exp(-\rho/2)\,{}_1\mathrm{F}_1(a,c;\rho) \tag{8.3.60}$$

式中,${}_1\mathrm{F}_1(a,c;\rho)$ 为式(5.3.5)所示的无穷级数。不过如果取

$$a=-n_r \quad (n_r=0,1,2,\cdots) \tag{8.3.61}$$

即

$$l+1-\beta=-n_r \tag{8.3.62}$$

则${}_1\mathrm{F}_1(a,c;\rho)$变成 n_r 次多项式。由式(8.3.62)得到

$$\beta=n_r+l+1\equiv n \quad (n=1,2,3,\cdots) \tag{8.3.63}$$

这正是式(8.3.30)所示的量子化条件。由式(8.3.60)进而得到径向本征函数

$$R_{nl}(r)=A_{nl}\left(\frac{2Z}{an}r\right)^l\exp\left(-\frac{Z}{an}r\right)\,{}_1\mathrm{F}_1\left(-n+l+1,2l+2;\frac{2Z}{an}r\right) \tag{8.3.64}$$

其中,A_{nl} 是归一化常数。利用合流超几何函数与广义拉盖尔多项式(8.3.41a)的关系

$$\mathrm{L}_N^{\alpha}(x)=\frac{\Gamma(N+\alpha+1)}{N!\ \Gamma(\alpha+1)}{}_1\mathrm{F}_1(-N,\alpha+1;x) \tag{8.3.65}$$

可将式(8.3.64)化成(8.3.51)的形式,而且利用积分公式(8.3.49),可得式(8.3.64)中的归一化常数

$$A_{nl}=\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\frac{2}{n^2\Gamma(2l+2)}\sqrt{\frac{\Gamma(n+l+1)}{(n-l-1)!}} \tag{8.3.66}$$

这个结果只要求 $n-l$ 为正整数(它被满足)。对于现在的情况,式(8.3.66)简化为

$$A_{nl}=\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\frac{2}{n^2(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}} \tag{8.3.67}$$

我们的结果表明,用合流超几何函数描述库仑场情况下的径向波函数与广义拉盖尔多项式是等价的。而前者将用来讨论碱金属原子的概率密度(8.7.2 节)。

8.4 本征函数、概率密度与一般解

求得三维薛定谔方程的角向解(即球谐函数(8.2.52))及库仑场情况下的径向解(式(8.3.51)或式(8.3.64))之后,我们现在把二者代入式(8.2.5)得到

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

$$=\sqrt{\left(\frac{2Z}{an}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}\left(\frac{2Z}{an}r\right)^l\exp\left(-\frac{Z}{an}r\right)L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{an}r\right)$$

$$\cdot Y_{lm}(\theta,\phi)\begin{cases}n=1,2,3,\cdots\\ l=0,1,2,\cdots,n-1\\ m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l\end{cases}\tag{8.4.1}$$

这就是描述电子在库仑场中运动的完整本征函数。利用广义拉盖尔多项式的正交性关系式(8.3.41c),并注意到球谐函数的正交性关系式(8.2.53),我们得到关于本征函数 $\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$ 的正交性关系式:

$$\int_{r=0}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}\psi_{nlm}^{*}\psi_{n'l'm'}r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi=\delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}\tag{8.4.2}$$

我们曾在式(8.2.40)中显示,球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$ 是算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 共同的本征函数,而现在 ψ_{nlm} 是哈密顿算符 $\hat{H}$、角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 和角动量算符 $\hat{L}_z$ 共同的本征函数,事实上

$$\hat{H}\psi_{nlm}=-\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2n^2}\psi_{nlm}\tag{8.4.3a}$$

$$\hat{L}^2\psi_{nlm}=l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm}\tag{8.4.3b}$$

$$\hat{L}_z\psi_{nlm}=m\hbar\psi_{nlm}\tag{8.4.3c}$$

电子处于式(8.4.1)所描述的状态时,其能级由式(8.3.33)给出。由于 ψ_{nlm} 与 n、l、m 三个量子数有关,而能级 E_n 只与主量子数 n 有关,所以能级对于 l 和 m 是简并的。对于一个 n 值,l 可以取 $l=0,1,2,\cdots,n-1$(共 n 个值),而对于一个 l 值,m 还可以取 $m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$(共 $(2l+1)$ 个值)。不同的 l,m 对应不同的波函数 ψ_{nlm}。这样对于第 n 个能级 E_n,有

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=2\frac{n(n-1)}{2}+n=n^2\tag{8.4.4}$$

个波函数,因此电子的第 n 个能级是 n^2 度简并的。

现在 $|\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2$ 表示电子在库仑场中运动的概率密度,在此基础上我们可以引进径向概率密度(radial probability density)和角向概率密度(angular probability density)的概念。首先,电子在任意点 (r,θ,ϕ) 周围的体积元 $r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi=r^2\mathrm{d}r\mathrm{d}\Omega$ 内出现的概率是

$$|\psi_{nlm}|^2r^2\mathrm{d}r\mathrm{d}\Omega=|R_{nl}|^2\,|Y_{lm}|^2r^2\mathrm{d}r\mathrm{d}\Omega\tag{8.4.5}$$

将此式对角向变量 Ω 变化的整个区域($0\to4\pi$)积分,并注意 Y_{lm} 是归一化的(式(8.2.49)),我们便得到在半径 r 到 $r+\mathrm{d}r$ 的球壳内(遍及整个角向)发现电子的概率:

$$\int_{\Omega=0}^{4\pi}|R_{nl}|^2\,|Y_{lm}|^2r^2\mathrm{d}r\mathrm{d}\Omega=|R_{nl}(r)|^2r^2\mathrm{d}r\int_{\Omega=0}^{4\pi}|Y_{lm}|^2\mathrm{d}\Omega=|R_{nl}(r)|^2r^2\mathrm{d}r\tag{8.4.6}$$

由此得到径向概率密度(单位厚度球壳内的概率)为

$$W_{nl}(r)\equiv|R_{nl}(r)|^2r^2 \tag{8.4.7}$$

这个结果也可以从式(8.3.47)右端的积分直接给出。另一方面,将式(8.4.5)对径向变量 r 变化的整个区域($0\to\infty$)积分,并注意 R_{nl} 是归一化的(式(8.3.47)),我们便得到在立体角元 $\mathrm{d}\Omega$ 内(遍及整个径向)发现电子的概率:

$$\int_{r=0}^{\infty}|R_{nl}|^2\,|Y_{lm}|^2r^2\mathrm{d}r\mathrm{d}\Omega=|Y_{lm}|^2\mathrm{d}\Omega\int_{r=0}^{\infty}|R_{nl}(r)|^2r^2\mathrm{d}r=|Y_{lm}|^2\mathrm{d}\Omega \tag{8.4.8}$$

可见角向概率密度(单位立体角内的概率)就是 $|Y_{lm}|^2$。这个结果也可以从式(8.2.49)左端的积分直接给出。

最后我们利用空间函数式(8.4.1),给出式(8.1.2)的表示式:

$$\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi,t)=\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt\right) \tag{8.4.9}$$

其中,能量本征值 E_n 由式(8.3.33)表示;本征函数 $\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$ 由式(8.4.1)表示。式(8.4.9)就是薛定谔方程(8.1.1a)在库仑势情况下的本征解。由于 $\left|\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt\right)\right|^2=1$,含时波函数 $\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi,t)$ 是归一化的。而初值问题(8.1.1)的一般解为

$$\Psi(r,\theta,\phi,t)=\sum_{n,l,m}c_{nlm}\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_nt\right) \tag{8.4.10}$$

其中,展开系数由式(8.1.4)给出为

$$c_{nlm}=\int_{r=0}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}\psi_{nlm}^*(r,\theta,\phi)f(r,\theta,\phi)r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \tag{8.4.11}$$

式中,$f(r,\theta,\phi)$ 为初始波函数。

8.5 氢 原 子

8.5.1 氢原子光谱

上述所有结论在 $Z=1$ 情况下约化为氢原子(hydrogen atom)的结果。特别是,氢原子的能级与径向本征函数为

$$E_n=-\frac{me^4}{2\hbar^2n^2}=-\frac{e^2}{2an^2}\quad(a\text{ 为玻尔半径}) \tag{8.5.1}$$

和

$$R_{nl}(r)=\sqrt{\left(\frac{2}{an}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}\left(\frac{2r}{an}\right)^l\exp\left(-\frac{r}{an}\right)\mathrm{L}_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{an}\right) \tag{8.5.2}$$

由式(8.5.1)得到基态能量($n=1$)为

$$E_1=-\frac{me^4}{2\hbar^2}=-13.6\text{eV} \tag{8.5.3a}$$

这个值恰好是氢原子电离能(ionization energy of hydrogen atom)的测量值,可见上述量子理论的结果与实验相符合。利用式(8.5.3a),可以将氢原子的能级写为

$$E_n=-\frac{13.6\text{eV}}{n^2} \tag{8.5.3b}$$

现在我们讨论氢原子在束缚态之间的跃迁。由式(8.5.1)得到

$$\nu_{mn}=\frac{E_m-E_n}{h}=Rc\left(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{m^2}\right)\quad(m>n) \tag{8.5.4}$$

式中,ν_{mn} 是能级 E_m 与 E_n 之间的频率间隔,c 是真空中的光速,而

$$R=\frac{2\pi me^4}{h^3c}=1.097\times10^7\text{m}^{-1} \tag{8.5.5}$$

是众所周知的里德伯常量。式(8.5.4)正是熟知的氢原子光谱的巴耳末公式,它给出如图 8.5.1(a)所示的光谱线系。另外,由式(8.5.1)可得相邻能级间隔

$$\Delta E_n\equiv E_{n+1}-E_n=\frac{me^4}{2\hbar^2}\left[\frac{1}{n^2}-\frac{1}{(n+1)^2}\right]=\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{2n+1}{n^2(n+1)^2} \tag{8.5.6}$$

当 $n\to\infty$ 时,$\Delta E_n\to0$,能量变化成为连续的,体系趋于经典行为。当体系能量由 $E<0$ 变成 $E>0$ 时,电子由束缚态变成自由态,光谱线由分立谱变成连续谱,如图 8.5.1(b)所示。

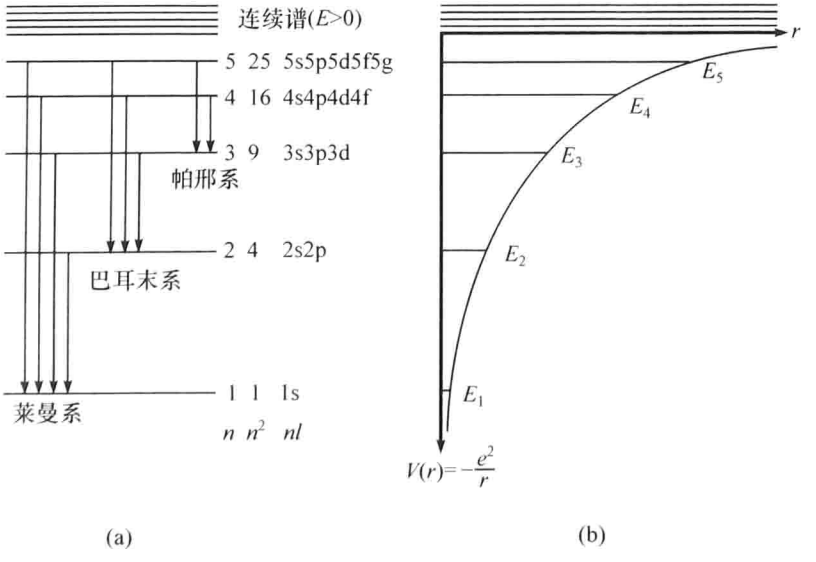


图 8.5.1　氢原子的能级与光谱线(a)和氢原子的势能曲线与束缚态(b)

8.5.2　径向概率密度:电子轨道

本节讨论氢原子的径向概率密度(其结果可以与电子轨道的图像联系起来),

主要考虑三种典型的束缚态：①基态 ψ_{100}；②ψ_{n00} 态；③$\psi_{n,n-1,m}$ 态。

(1) 首先考虑基态($n=1,l=0,m=0$)，其波函数是 $\psi_{100}(r,\theta,\phi)$，相应的径向概率密度为

$$W_{10}(r)=|R_{10}(r)|^2 r^2=\frac{4}{a^3}r^2\exp\left(-\frac{2r}{a}\right) \tag{8.5.7}$$

这个结果还可以从另一个更基本的思路得到。事实上，基态波函数为

$$\begin{aligned}\psi_{100}&=R_{10}(r)Y_{00}(\theta,\phi)\\&=\frac{2}{a^{3/2}}\exp\left(-\frac{r}{a}\right)\frac{1}{\sqrt{4\pi}}=\frac{1}{\sqrt{\pi}a^{3/2}}\exp\left(-\frac{r}{a}\right)\end{aligned} \tag{8.5.8a}$$

电子在任意点(r,θ,ϕ)周围的单位体积内的概率(即概率密度)为

$$|\psi_{100}|^2=\frac{1}{\pi a^3}\exp\left(-\frac{2r}{a}\right) \tag{8.5.8b}$$

则电子在 $r\to r+\mathrm{d}r$ 球壳(体积为 $4\pi r^2\mathrm{d}r$，如图 8.5.2 所示)内出现的概率为

$$\begin{aligned}|\psi_{100}|^2\cdot 4\pi r^2\mathrm{d}r&=\frac{4}{a^3}r^2\exp\left(-\frac{2r}{a}\right)\mathrm{d}r\\&=4\left(\frac{r}{a}\right)^2\exp\left(-2\frac{r}{a}\right)\mathrm{d}\left(\frac{r}{a}\right)\\&=4\rho^2\exp(-2\rho)\mathrm{d}\rho\quad(\rho=r/a)\end{aligned}$$

式中，ρ 表示以玻尔半径 a 为单位的径向变量。由此得到电子的径向概率密度(以 ρ 为变量)：

$$W_{10}(\rho)=4\rho^2\exp(-2\rho) \tag{8.5.9}$$

这个结果与式(8.5.7)是等价的。容易验证总概率的归一性，即

$$\int_0^\infty W_{10}(\rho)\mathrm{d}\rho=4\int_0^\infty\rho^2\exp(-2\rho)\mathrm{d}\rho=1 \tag{8.5.10}$$

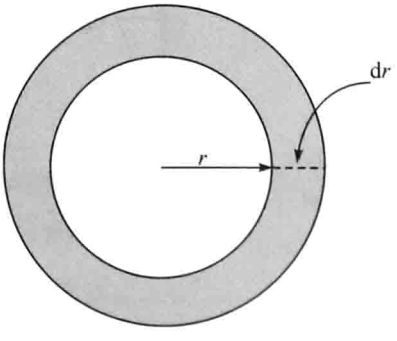


图 8.5.2 球壳($r\to r+\mathrm{d}r$)的体积为 $4\pi r^2\mathrm{d}r$

由式(8.5.9)作出径向概率密度 $W_{10}(\rho)$ 的分布曲线，如图 8.5.3 所示。它的最大值相应于

$$\frac{\mathrm{d}W_{10}}{\mathrm{d}\rho}=8\rho(1-\rho)\exp(-2\rho)=0\Rightarrow\rho_m=1 \tag{8.5.11}$$

这个结果显示，基态氢原子中的电子在整个空间($0<r<\infty$)出现的概率均不为零，但在玻尔半径 $r=a$ 处有最大概率密度。我们看到氢原子的量子理论与玻尔的电子轨道图像如此巧妙地联系起来。

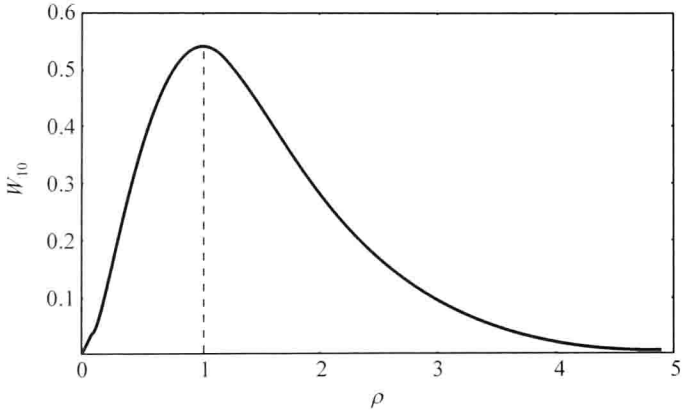


图 8.5.3　基态氢原子的电子在整个空间出现的概率均不为零，但在玻尔半径处($\rho_m=1$)有最大概率密度 $W_{10}(\rho_m)=0.54$

利用概率密度可以计算某些力学量的平均值，例如，电子运动半径的平均值为

$$\langle\rho\rangle=\int_0^\infty\rho W_{10}(\rho)\mathrm{d}\rho=4\int_0^\infty\rho^3\exp(-2\rho)\mathrm{d}\rho=4\cdot3!\left(\frac{1}{2}\right)^4=1.5 \tag{8.5.12}$$

它是玻尔半径的 1.5 倍。而势能 $V(r)=-e^2/r$ 的平均值为

$$\langle V\rangle=\int_0^\infty\left(-\frac{e^2}{r}\right)\frac{4}{a^3}r^2\exp\left(-\frac{2r}{a}\right)\mathrm{d}r=-4\frac{e^2}{a^3}\int_0^\infty r\exp\left(-\frac{2r}{a}\right)\mathrm{d}r=-\frac{e^2}{a} \tag{8.5.13}$$

可见势能的平均值相应于玻尔半径处的势能取值(见 2.2.4 节例题)。

我们进一步考查电子在有限空间出现的概率，引入

$$\begin{aligned}P_{nl}(s)&=\int_{r=0}^{sa}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}|\psi_{nlm}|^2r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi\\&=\int_{r=0}^{sa}|R_{nl}|^2r^2\mathrm{d}r\cdot\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}|Y_{lm}|^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi=\int_0^{sa}|R_{nl}|^2r^2\mathrm{d}r\end{aligned} \tag{8.5.14}$$

它表示在任意态 ψ_{nlm} 中电子在 s 倍的玻尔半径内出现的概率。对于基态情况，注意到 $\rho=r/a$，式(8.5.14)给出

$$P_{10}(s)=4\int_0^s\rho^2\exp(-2\rho)\mathrm{d}\rho=\mathrm{e}^{-2s}(\mathrm{e}^{2s}-1-2s-2s^2) \tag{8.5.15}$$

图 8.5.4 显示了 $P_{10}(s)$ 随 s 的变换曲线。可以算出，当 $s\approx 2.7$ 时，概率值达到 0.9。当 $s\to\infty$ 时，式(8.5.15)给出 $P_{10}(\infty)=1$，这正是波函数的归一化条件。

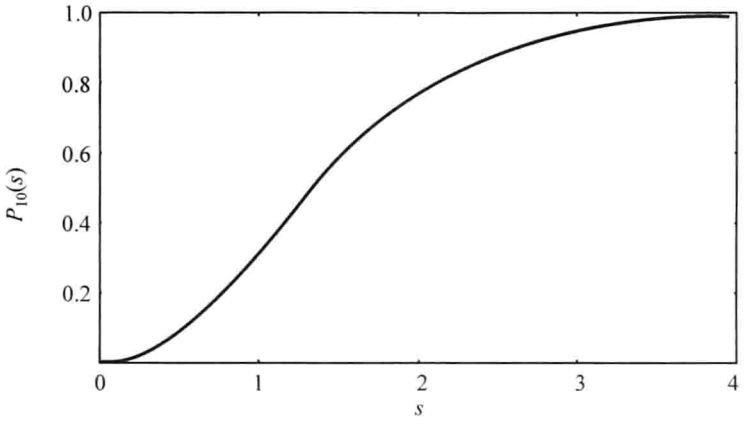


图 8.5.4 基态氢原子的电子在 s 倍玻尔半径内出现的概率：$P_{10}(1)=0.32$，$P_{10}(2)=0.76$

下面我们计算电子在经典禁区出现的概率。经典禁区定义为电子的势能大于其总能量的区域(势能大于总能量在经典力学中是不允许的)。由势能等于总能量

$$V(r_n)=-\frac{e^2}{r_n}=E_n=-\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}=-\frac{e^2}{2n^2 a} \tag{8.5.16}$$

可以确定一个半径 r_n，在以 r_n 为半径的球面上，电子的势能等于总能量，则 $r>r_n$ 的区域就是经典禁区。由式(8.5.16)解得

$$r_n=2n^2 a \tag{8.5.17}$$

r_n 称为电子运动的最大经典半径，它是玻尔半径的 $2n^2$ 倍。对于基态($n=1$)，最大经典半径是玻尔半径的 2 倍。引入

$$\begin{aligned} Q_{nl}(n) &= \int_{r=2n^2 a}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi} |\psi_{nlm}|^2 r^2\sin\theta\,\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \\ &= \int_{r=2n^2 a}^{\infty} |R_{nl}|^2 r^2\,\mathrm{d}r\cdot\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi} |Y_{lm}|^2\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \\ &= \int_{2n^2 a}^{\infty} |R_{nl}|^2 r^2\,\mathrm{d}r \end{aligned} \tag{8.5.18}$$

它表示在任意态 ψ_{nlm} 中电子在经典禁区出现的概率。在基态情况下，有

$$\begin{aligned} Q_{10}(1) &= 4\int_2^{\infty}\rho^2\exp(-2\rho)\,\mathrm{d}\rho = 1-4\int_0^2\rho^2\exp(-2\rho)\,\mathrm{d}\rho \\ &= 1-\left[\mathrm{e}^{-2s}(\mathrm{e}^{2s}-1-2s-2s^2)\right]_{s=2} \\ &= 1-0.76=0.24 \end{aligned}$$

可见，基态情况下电子在经典禁区出现的概率是相当高的。这是一种很强的量子效应。

综合上述，在基态氢原子中，电子径向概率密度的最可几值是玻尔半径 a，电

子运动的平均半径为 $1.5a$，电子运动的最大经典半径为 $2a$，电子在经典禁区出现的概率高达 24%。

(2) 现在讨论态 $\psi_{n00}(n=1,2,3,\cdots;l=0;m=0)$，这些态之间的区别只是主量子数 n 不同，而角向波函数都是 Y_{00}。我们将考查这些态中电子的径向概率密度 W_{n0} 以及电子在 s 倍玻尔半径内出现的概率 P_{n0}。对于 ψ_{100} 态，我们已经讨论过。对于 ψ_{200} 态，由式(8.5.14)我们有

$$P_{20}(s)=\int_{r=0}^{sa}|R_{20}|^2r^2\mathrm{d}r=\int_0^{sa}\frac{1}{(2a)^3}\left(2-\frac{1}{a}r\right)^2\mathrm{e}^{-\frac{1}{a}r}r^2\mathrm{d}r$$

$$=\int_0^s\frac{1}{8}\rho^2\ (2-\rho)^2\mathrm{e}^{-\rho}\mathrm{d}\rho$$

从而径向概率密度为

$$W_{20}(\rho)=\frac{1}{8}\rho^2\ (2-\rho)^2\mathrm{e}^{-\rho} \tag{8.5.19a}$$

同理，对于 ψ_{300} 态，我们有

$$P_{30}(s)=\int_{r=0}^{sa}|R_{30}|^2r^2\mathrm{d}r=\int_0^{sa}\frac{1}{(3a)^3}\left[2-\frac{4}{3a}r+\frac{4}{27}\left(\frac{1}{a}r\right)^2\right]^2\mathrm{e}^{-\frac{2}{3a}r}r^2\mathrm{d}r$$

$$=\frac{1}{27}\int_0^s\rho^2\left(2-\frac{4}{3}\rho+\frac{4}{27}\rho^2\right)^2\mathrm{e}^{-\frac{2}{3}\rho}\mathrm{d}\rho$$

$$W_{30}(\rho)=\frac{1}{27}\rho^2\left(2-\frac{4}{3}\rho+\frac{4}{27}\rho^2\right)^2\mathrm{e}^{-\frac{2}{3}\rho} \tag{8.5.19b}$$

利用上述结果作出三个态的径向概率密度，如图 8.5.5 所示。可以看出，随着主量子数 n 的增大，核对电子的束缚减弱，电子概率密度的峰向外移动。

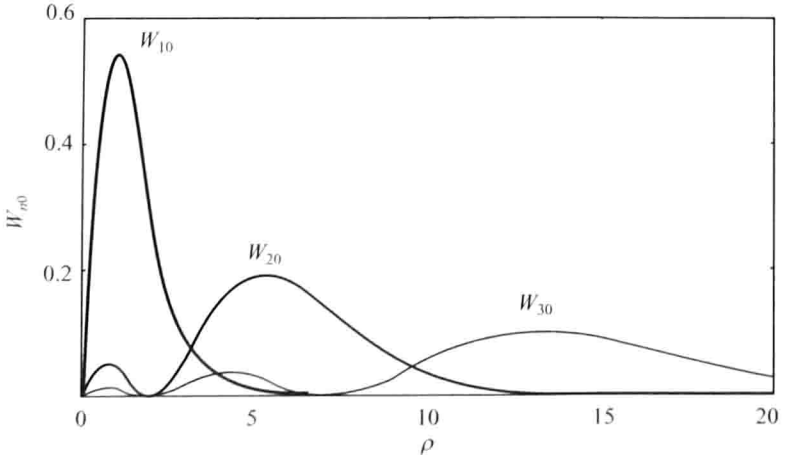


图 8.5.5　式(8.5.9)和式(8.5.19)所示的径向概率密度 $W_{n0}(n=1,2,3)$

(3) 现在我们讨论态 $\psi_{n,n-1,m}(n=1,2,3,\cdots)$，这些态的角量子数为 $l=n-1$。首先我们根据式(8.4.7)求出前几个态的径向概率密度：

$$W_{10}(r)=\left|\frac{2}{a^{3/2}}\exp\left(-\frac{r}{a}\right)\right|^2 r^2=\frac{4}{a}\left(\frac{r}{a}\right)^2\exp\left(-\frac{2r}{a}\right) \tag{8.5.20a}$$

$$W_{21}(r)=\left|\left(\frac{1}{2a}\right)^{3/2}\frac{1}{a\sqrt{3}}r\exp\left(-\frac{r}{2a}\right)\right|^2 r^2=\frac{1}{24a}\left(\frac{r}{a}\right)^4\exp\left(-\frac{r}{a}\right) \tag{8.5.20b}$$

$$W_{32}(r)=\left|\left(\frac{2}{a}\right)^{3/2}\frac{1}{81\sqrt{15}}\left(\frac{r}{a}\right)^2\exp\left(-\frac{r}{3a}\right)\right|^2 r^2=\frac{8}{98\ 415a}\left(\frac{r}{a}\right)^6\exp\left(-\frac{2}{3}\frac{r}{a}\right) \tag{8.5.20c}$$

将以上三式中的 r/a 换成 ρ，再计算 $\mathrm{d}W_{n,n-1}(\rho)/\mathrm{d}\rho=0$，得到三个态的径向概率密度和相应的最可几值：

$$W_{10}(\rho)=4\rho^2\exp(-2\rho),\quad \rho_m=1 \tag{8.5.21a}$$

$$W_{21}(\rho)=\frac{1}{24}\rho^4\exp(-\rho),\quad \rho_m=4 \tag{8.5.21b}$$

$$W_{32}(\rho)=\frac{8}{98\ 415}\rho^6\exp\left(-\frac{2}{3}\rho\right),\quad \rho_m=9 \tag{8.5.21c}$$

图 8.5.6 显示了式(8.5.21)所示的径向概率密度(均为单峰分布)及相应的最可几值。由式(8.5.21)推测 $W_{n,n-1}(\rho)$ 的最可几值为 $\rho_m=n^2$，下面对此作一般性的证明。首先由式(8.5.2)写出

$$\begin{aligned}W_{n,n-1}(r)&=\left|\sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3\frac{1}{2n(2n-1)!}}\left(\frac{2r}{an}\right)^{n-1}\exp\left(-\frac{r}{an}\right)\mathrm{L}_0^{2l+1}\left(\frac{2r}{an}\right)\right|^2 r^2\\&=\left(\frac{2}{na}\right)^3\frac{1}{2n(2n-1)!}\left(\frac{2r}{an}\right)^{2(n-1)}\exp\left(-\frac{2r}{na}\right)r^2\\&=\frac{1}{an^2(2n-1)!}\left(\frac{2r}{na}\right)^{2n}\exp\left(-\frac{2r}{na}\right)\end{aligned}$$

这里利用了广义拉盖尔多项式的性质 $\mathrm{L}_0^{\alpha}(x)=1$(见式(8.3.41e))。事实上，由式(8.3.41a)可以看出，当 $n=0$ 时，$\mathrm{L}_n^{\alpha}(x)$ 只有第一项(其值为 1)。另一个思路是由式(8.3.65)得到 $\mathrm{L}_0^{\alpha}(x)={}_1\mathrm{F}_1(0,\alpha+1;x)=1$(见式(5.3.5))。将 r/a 换成 ρ 后，我们有

$$W_{n,n-1}(\rho)=\frac{1}{n^2(2n-1)!}\left(\frac{2}{n}\rho\right)^{2n}\exp\left(-\frac{2}{n}\rho\right) \tag{8.5.22}$$

这就是 $\psi_{n,n-1,m}$ 态中电子的径向概率密度。由式(8.5.22)得到

$$\frac{\mathrm{d}W_{n,n-1}}{\mathrm{d}\rho}=\frac{4}{n^3(2n-1)!}\left(\frac{2}{n}\rho\right)^{2n-1}\left(n-\frac{\rho}{n}\right)\exp\left(-\frac{2}{n}\rho\right) \tag{8.5.23}$$

由 $\mathrm{d}W_{n,n-1}/\mathrm{d}\rho=0$ 得到最可几值为 $\rho_m=n^2$。

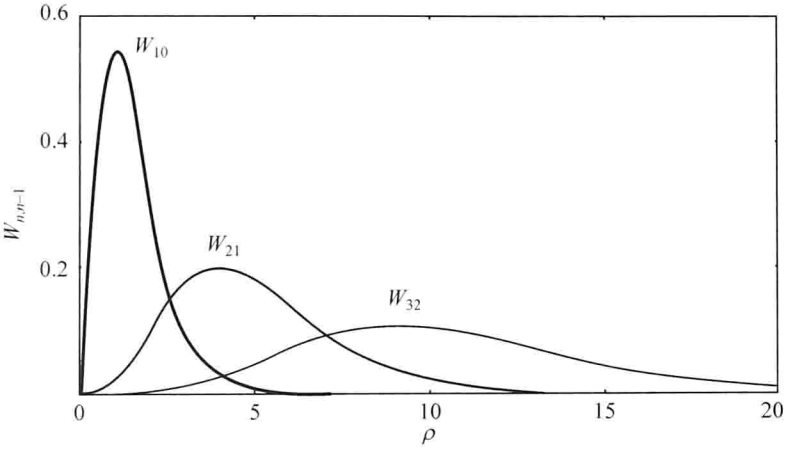


图 8.5.6　式(8.5.21)所示的径向概率分布 $W_{n,n-1}(n=1,2,3)$ 相应的最可几值为 $\rho_m=1,4,9$

现在计算电子在经典禁区出现的概率，式(8.5.17)显示经典禁区相应于 $\rho>2n^2$，利用式(8.5.22)，由式(8.5.18)得到

$$Q_{n,n-1}(n)=\frac{1}{n^2(2n-1)!}\int_{2n^2}^{\infty}\left(\frac{2}{n}\rho\right)^{2n}\exp\left(-\frac{2}{n}\rho\right)\mathrm{d}\rho \tag{8.5.24}$$

式中的积分是不完全伽马函数(incomplete gamma function)，定义为

$$\Gamma(a,x)=\int_{x}^{\infty}\exp(-t)t^{a-1}\mathrm{d}t \tag{8.5.25}$$

如果 a 是一个正整数，则式(8.5.25)简化为

$$\Gamma(a,x)=(a-1)!\mathrm{e}^{x}\sum_{k=0}^{a-1}\frac{x^k}{k!} \tag{8.5.26}$$

这样，式(8.5.24)写为$\left(t=\dfrac{2}{n}\rho\right)$

$$\begin{aligned}Q_{n,n-1}(n)&=\frac{1}{(2n)!}\int_{4n}^{\infty}\exp(-t)t^{(2n+1)-1}\mathrm{d}t=\frac{1}{(2n)!}\Gamma(2n+1,4n)\\&=\mathrm{e}^{-4n}\sum_{k=0}^{2n}\frac{(4n)^k}{k!}=\mathrm{e}^{-4n}\left[1+4n+\frac{(4n)^2}{2!}+\cdots+\frac{(4n)^{2n}}{(2n)!}\right]\end{aligned} \tag{8.5.27}$$

式(8.5.27)给出

$$Q_{10}(1)=0.238,\quad Q_{21}(2)=0.100,\quad Q_{32}(3)=0.046,\quad Q_{43}(4)=0.022$$

$$Q_{10,9}(10)=0.000\ 368$$

可见，随着主量子数 n 的增大，电子在经典禁区出现的概率越来越小，量子特征逐渐减弱，体系趋于经典行为，这正是量子-经典对应原理在氢原子体系中的体现。

8.5.3 角向概率密度:电子云

我们进一步讨论氢原子的角向概率密度(其结果将引出电子云的概念),它由

$$|Y_{lm}|^2=\frac{2l+1}{4\pi}\cdot\frac{(l-m)!}{(l+m)!}[P_l^m(\cos\theta)]^2 \tag{8.5.28}$$

表示,与变量 ϕ 无关。换言之,角向概率密度是关于 z 轴旋转对称的。例如,当 $l=0$ 时,$m=0$,角向概率密度是

$$|Y_{00}|^2=\frac{1}{4\pi} \tag{8.5.29}$$

它与 θ 也无关,这是一个球面分布。又如,当 $l=1$ 时,$m=0,\pm1$,角向概率密度是

$$|Y_{10}|^2=\frac{3}{4\pi}\cos^2\theta,\ |Y_{1\pm1}|^2=\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta \tag{8.5.30}$$

它们分别在 $\theta=0,\pi$ 和 $\theta=\pm\pi/2$ 处取最大值。作为一个例子,ψ_{43m} 态氢原子的角向概率密度 $|Y_{3m}|^2$ 及其剖面图如图 8.5.7 所示。

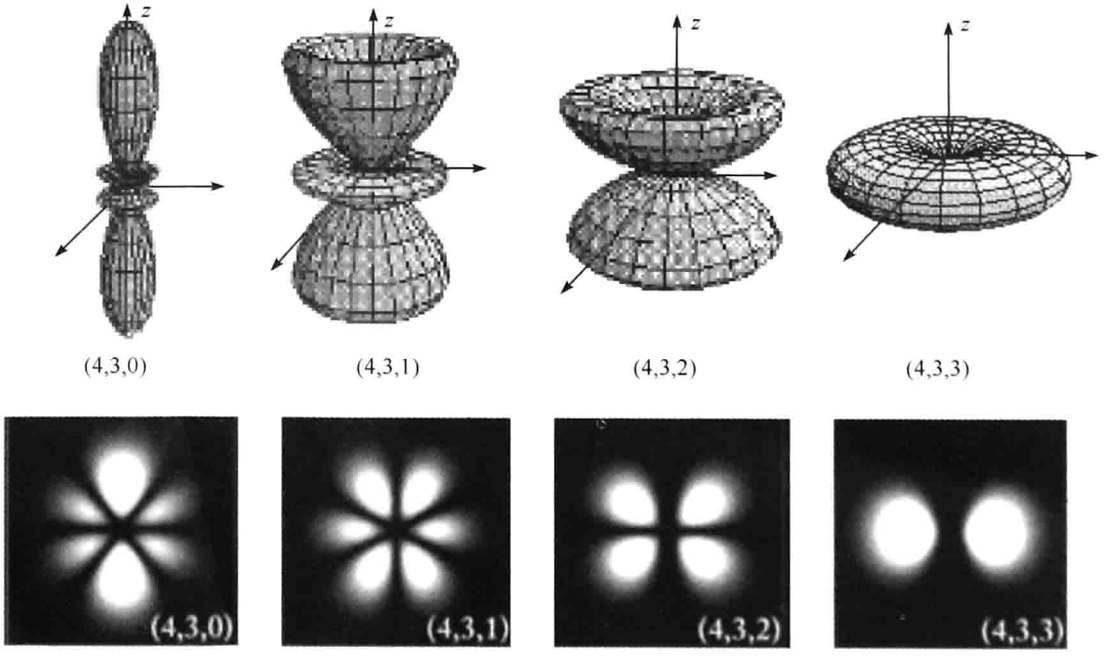


图 8.5.7 ψ_{43m} 态氢原子的角向概率密度 $|Y_{3m}|^2$ 及其剖面图

处于不同束缚态的电子在原子核外形成不同的概率分布,好像变幻的云彩笼罩在原子核的周围,被形象地称为"电子云"。2009 年乌克兰科学家首次成功捕捉到碳原子内部的图像,图 8.5.8 显示了碳原子电子云(electron cloud of carbon atom)的几种组合方式。这是科学家首次获得电子云的照片。

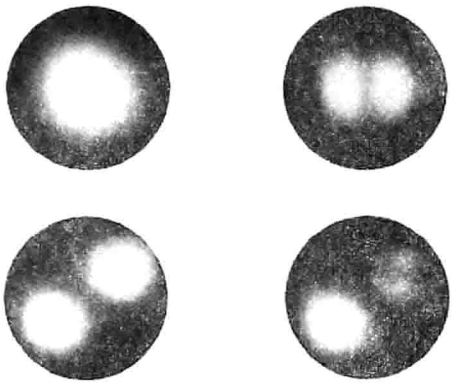


图 8.5.8　碳原子电子云的照片

8.5.4　电流密度和磁矩

氢原子中电子绕核运转形成的电流密度(矢量)由式(2.1.18b)所示的概率流密度表示为

$$\boldsymbol{j}=-\frac{\mathrm{i}e\hbar}{2\mu}(\psi_{nlm}\nabla\psi_{nlm}^{*}-\psi_{nlm}^{*}\nabla\psi_{nlm}) \tag{8.5.31}$$

其中，$-e$ 是电子的电荷，μ 是电子的质量(这里用 μ 标记以示与磁量子数 m 的区别)，而 ψ_{nlm} 是氢原子的本征函数：

$$\psi_{nlm}=R_{nl}(r)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi)=A_{lm}R_{nl}(r)\mathrm{P}_{l}^{m}(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi} \tag{8.5.32}$$

其中，A_{lm} 由式(8.2.51)表示。我们现在利用球坐标系中矢量微分算符的表示式(见式(7.5.12))

$$\nabla=\boldsymbol{e}_{r}\frac{\partial}{\partial r}+\boldsymbol{e}_{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}+\boldsymbol{e}_{\phi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{8.5.33}$$

求电流密度

$$\boldsymbol{j}=j_{r}\boldsymbol{e}_{r}+j_{\theta}\boldsymbol{e}_{\theta}+j_{\phi}\boldsymbol{e}_{\phi} \tag{8.5.34}$$

的分量，它们写为

$$j_{r}=-\frac{\mathrm{i}e\hbar}{2\mu}\left(\psi_{nlm}\frac{\partial}{\partial r}\psi_{nlm}^{*}-\psi_{nlm}^{*}\frac{\partial}{\partial r}\psi_{nlm}\right) \tag{8.5.35a}$$

$$j_{\theta}=-\frac{\mathrm{i}e\hbar}{2\mu}\left(\psi_{nlm}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\psi_{nlm}^{*}-\psi_{nlm}^{*}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\psi_{nlm}\right) \tag{8.5.35b}$$

$$j_{\phi}=-\frac{\mathrm{i}e\hbar}{2\mu}\left(\psi_{nlm}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\psi_{nlm}^{*}-\psi_{nlm}^{*}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\psi_{nlm}\right) \tag{8.5.35c}$$

现在利用式(8.5.32)计算式(8.5.35a)中的因子：

$$\psi_{nlm}\frac{\partial}{\partial r}\psi_{nlm}^{*}=[A_{lm}R_{nl}(r)\mathrm{P}_{l}^{m}(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}]\frac{\partial}{\partial r}\{A_{lm}^{*}R_{nl}^{*}(r)[\mathrm{P}_{l}^{m}(\cos\theta)]^{*}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi}\}$$

$$=\{A_{lm}^{*}R_{nl}^{*}(r)[\mathrm{P}_{l}^{m}(\cos\theta)]^{*}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi}\}\frac{\partial}{\partial r}[A_{lm}R_{nl}(r)\mathrm{P}_{l}^{m}(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}]$$

$$=\psi_{nlm}^{*}\frac{\partial}{\partial r}\psi_{nlm}$$

其中的运算用到了 A_{lm}、$R_{nl}(r)$、$\mathrm{P}_{l}^{m}(\cos\theta)$的实数性质：

$$A_{lm}^{*}=A_{lm},\quad R_{nl}^{*}(r)=R_{nl}(r),\quad [\mathrm{P}_{l}^{m}(\cos\theta)]^{*}=\mathrm{P}_{l}^{m}(\cos\theta) \tag{8.5.36}$$

同理可得

$$\psi_{nlm}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\psi_{nlm}^{*}=\psi_{nlm}^{*}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\psi_{nlm} \tag{8.5.37}$$

这样，式(8.5.35a)和式(8.5.35b)给出 $j_r=0$ 和 $j_\theta=0$，即电流密度在径向和纬度角方向的分量为零。而电流密度在经度角方向的分量为

$$j_\phi=-\frac{\mathrm{i}e\hbar}{2\mu}\left(\psi_{nlm}\frac{-\mathrm{i}m}{r\sin\theta}\psi_{nlm}^{*}-\psi_{nlm}^{*}\frac{\mathrm{i}m}{r\sin\theta}\psi_{nlm}\right)=-\frac{e\hbar m}{\mu r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^{2} \tag{8.5.38}$$

它表示绕 z 轴的环电流密度(图 8.5.9)。

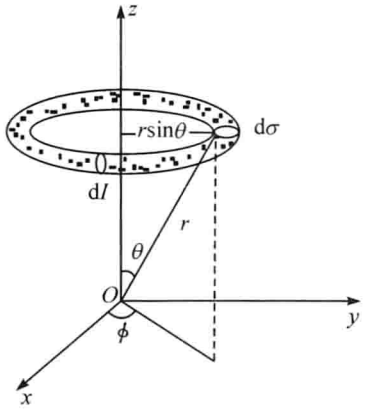


图 8.5.9 氢原子的电流密度和磁矩

现在进一步计算电流形成的磁矩(magnetic moment)。设 $\mathrm{d}\sigma$ 是垂直于电流方向的面积元，则通过该面积元的电流强度为 $\mathrm{d}I=j_\phi\mathrm{d}\sigma$，它所诱导的磁矩为 $\mathrm{d}\mu_z=S\mathrm{d}I$，其中，$S=\pi(r\sin\theta)^2$ 是绕 z 轴的环所占的面积。由此总磁矩(沿 z 轴方向)为

$$\mu_z=\int S\mathrm{d}I=\int\pi r^2\sin^2\theta j_\phi\mathrm{d}\sigma$$

$$=-\frac{e\hbar m}{2\mu}\int|\psi_{nlm}|^{2}2\pi r\sin\theta\mathrm{d}\sigma$$

$$=-\frac{e\hbar m}{2\mu}\int|\psi_{nlm}|^{2}\mathrm{d}V$$

其中，$\mathrm{d}V=2\pi r\sin\theta\mathrm{d}\sigma$ 是截面为 $\mathrm{d}\sigma$ 的圆环体积，而积分遍及整个空间，则 $\int|\psi_{nlm}|^{2}\mathrm{d}V=1$。于是

$$\mu_z=-\frac{e\hbar m}{2\mu}=-m\mu_{\mathrm{B}} \tag{8.5.39}$$

其中

$$\mu_{\mathrm{B}}=\frac{e\hbar}{2\mu} \tag{8.5.40}$$

是众所周知的玻尔磁子(Bohr magneton)。由式(8.5.39)看出，氢原子磁矩的取值是量子化的(μ_{B} 是最小单元)，而描述磁矩变化的量子数正是磁量子数 m。磁量子数的取值与角量子数 l 有关，对于一个给定的 l 值，m 的取值为 $m=0,\pm1,$

$\pm 2,\cdots,\pm l$，共 $2l+1$ 个不同的值。当电子处于 s 态($l=0$)时，磁矩为零。

8.6　无限深球形势阱

以上所讨论的三维量子力学问题包含体系能量对角量子数 l 和磁量子数 m 的简并情况。下面我们考虑能量简并被解除的体系。本节首先讨论一个简单的例子，即无限深球形势阱(infinite spherical well)中体系能量对角量子数 l 的解除。该体系的势能表示为

$$V(r)=\begin{cases}0 & (r\leqslant a)\\ \infty & (r>a)\end{cases} \tag{8.6.1}$$

这是球对称的，属于中心势场情况(见 8.2.1 节)。因此体系的薛定谔方程有分离变量的形式解(式(8.2.5))：

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{8.6.2}$$

由于角向解与体系的势函数无关，仍为球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$(见式(8.2.52))，而 $R(r)$是径向方程(8.3.1)的解。在球形势阱外面，波函数为零；在势阱里面，$u(r)=rR(r)$满足方程(8.3.3)，即

$$\frac{d^2u}{dr^2}+\left[k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u=0 \quad (l=0,1,2,\cdots) \tag{8.6.3}$$

其中

$$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{8.6.4}$$

而势函数由离心项 $l(l+1)/r^2$ 扮演。

方程(8.6.3)是德国物理学家古斯塔夫(Gustav)在 1908 年研究电磁波被球状颗粒表面散射时提出的(我们在第 13 章可以看到，该方程确实与散射问题有关)，它的通解是黎卡提-贝塞尔函数(Riccati-Bessel functions)。在一般性地讨论方程(8.6.3)之前，我们首先考虑角量子数 $l=0$ 的简单情况，这时该方程约化为

$$\frac{d^2u}{dr^2}+k^2u=0 \tag{8.6.5}$$

它的通解是

$$u(r)=A\sin(kr)+B\cos(kr) \tag{8.6.6}$$

其中，A 和 B 是任意常数。注意，实际的径向波函数是 $R(r)=u(r)/r$。当 $r\to 0$ 时，$\cos(kr)/r\to\infty$，由此我们必须取 $B=0$。从而径向波函数为 $R(r)=A\sin(kr)/r$。进而利用边界条件 $R(a)=0$，即 $\sin(ka)=0$，得到

$$ka=n\pi \tag{8.6.7}$$

由此体系的能量为

$$E_{n0}=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\quad(n=1,2,3,\cdots)\tag{8.6.8}$$

它与一维无限深势阱的结果(见式(3.1.12))相同。关于体系的波函数,由式(3.1.15),并注意到角向部分 $Y_{00}(\theta,\phi)=1/\sqrt{4\pi}$,有

$$\psi_{n00}(r)=\frac{1}{\sqrt{2a\pi r}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}r\right)\tag{8.6.9}$$

它的曲线如图 8.6.1 所示。可以看出,对于不同的主量子数 n,波函数 $\psi_{n00}(r)$ 在球心 $r=0$ 取不同的值,而在球面 $r=a$ 上均为零。另外,由式(8.6.7)可以得到与一维无限深势阱情况相同的驻波条件(式(3.1.17))。不同的是,一维无限深势阱中的驻波是平面波(振幅为常数),而无限深球形势阱中的驻波是球面波(振幅与 r 成反比)。

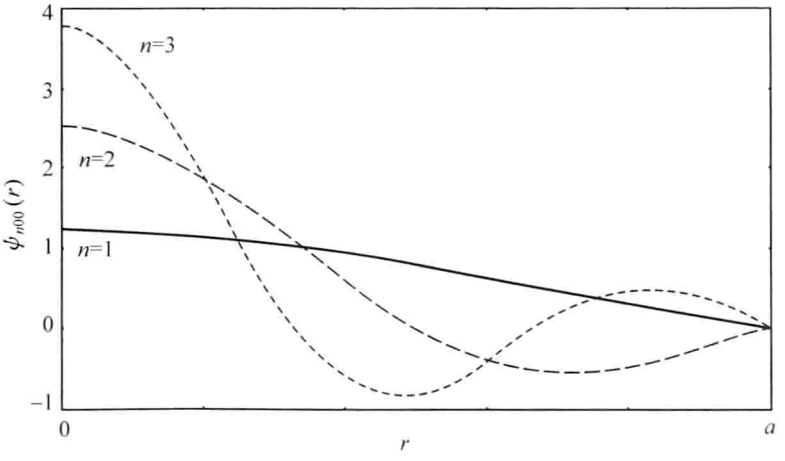


图 8.6.1 角量子数 $l=0$ 情况下无限深球形势阱体系的前三个波函数(来自式(8.6.9))

需要指出,与前述库仑场中的类氢离子情况相比较,无限深球形势阱体系的波函数 $\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$ 同样依赖于 n,l,m 三个量子数。但不同的是,能量 E_{nl} 不但依赖于 n 而且依赖于 l。也就是说体系能量对角量子数 l 的简并被解除。为了更清楚地看出这一点,我们下面讨论 $l=0,1,2,\cdots$ 的一般性情况。

这时方程(8.6.3)的通解为黎卡提-贝塞尔函数

$$u(r)=A r\mathrm{j}_l(kr)+B r\mathrm{y}_l(kr)\tag{8.6.10}$$

其中,$\mathrm{j}_l(x)$ 和 $\mathrm{y}_l(x)$ 分别是 l 阶球贝塞尔函数(spherical Bessel functions)和 l 阶球诺伊曼函数(spherical Neumann function)。注意到当 $x\to0$ 时,$\mathrm{j}_l(x)$ 是有限的,而 $\mathrm{y}_l(x)\to\infty$。这样我们必须取 $B=0$,因此径向波函数为

$$R(r)=A\mathrm{j}_l(kr)\tag{8.6.11}$$

边界条件要求 $\mathrm{j}_l(ka)=0$。可见 ka 是 l 阶球贝塞尔函数 $\mathrm{j}_l(x)$ 的零点(前几个球贝塞尔函数及其零点如图 8.6.2 所示)。将 $\mathrm{j}_l(x)$ 的第 n 个零点记为 μ_{nl}($l=0,1,2,\cdots;n=1,2,3,\cdots$)。由 $ka=\mu_{nl}$,并利用式(8.6.4),得到体系的能量:

$$E_{nl}=\frac{\hbar^2\mu_{nl}^2}{2ma^2} \tag{8.6.12a}$$

而体系的波函数为

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=A_{nl}\mathrm{j}_l\left(\frac{\mu_{nl}}{a}r\right)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi) \tag{8.6.12b}$$

其中，A_{nl} 是归一化常数。利用径向波函数的归一化条件

$$|A_{nl}|^2\int_0^a r^2\mathrm{j}_l^2\left(\frac{\mu_{nl}}{a}r\right)\mathrm{d}r=1 \tag{8.6.13a}$$

和球谐函数 $\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi)$ 本身的归一性，以及球贝塞尔函数的积分公式（顾樵，数学物理方法，科学出版社，2012 年）

$$\int_0^a x^2\mathrm{j}_l^2(\lambda x)\mathrm{d}x=\frac{a^3}{2}\mathrm{j}_{l+1}^2(\lambda a) \tag{8.6.13b}$$

可得

$$A_{nl}=\sqrt{\frac{2}{a^3}}\frac{1}{|\mathrm{j}_{l+1}(\mu_{nl})|} \tag{8.6.14}$$

现在由式(8.6.12a)可以看出，体系的能量不但依赖于主量子数 n，还依赖于角量子数 l。换言之，体系能量对角量子数 l 的简并被解除。不过对磁量子数 m 的简并依然存在。由于一个 l 值对应 $(2l+1)$ 个不同的 m 值，因此体系能量现在是 $(2l+1)$ 度简并的。

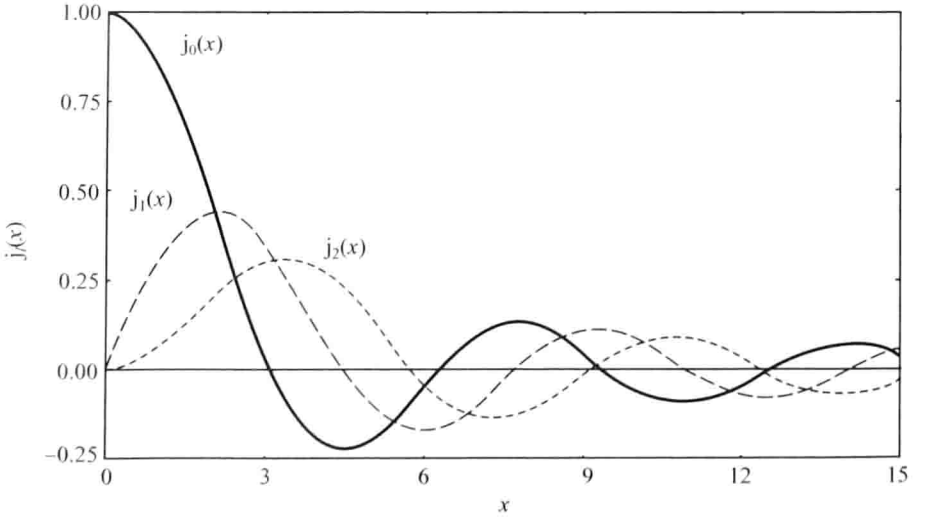


图 8.6.2　前几个球贝塞尔函数 $\mathrm{j}_l(x)$ 及其零点

球贝塞尔函数是振荡的，每个函数都有无穷多个零点

最后我们考查式(8.6.12)在 $l=0$ 情况下的结果（这是一个有趣的问题）。零阶球贝塞尔函数为

$$j_0(x)=\frac{\sin x}{x} \tag{8.6.15}$$

可见，$j_0(x)$的零点(即 $\sin x$ 的零点)为 $\mu_{n0}=n\pi$，这时式(8.6.12a)所示的能量表达式正好给出式(8.6.8)的结果。关于波函数，首先写出一阶球贝塞尔函数

$$j_1(x)=\frac{\sin x}{x^2}-\frac{\cos x}{x} \tag{8.6.16}$$

式(8.6.14)的归一化常数现在为

$$A_{n0}=\sqrt{\frac{2}{a^3}}\frac{1}{j_1(n\pi)}=\sqrt{\frac{2}{a^3}}\frac{1}{\left|\dfrac{\sin(n\pi)}{(n\pi)^2}-\dfrac{\cos(n\pi)}{(n\pi)}\right|}=\sqrt{\frac{2}{a^3}}n\pi \tag{8.6.17}$$

而式(8.6.12b)中的球贝塞尔函数现在为

$$j_0\left(\frac{n\pi}{a}r\right)=\frac{\sin\left(\dfrac{n\pi}{a}r\right)}{\dfrac{n\pi}{a}r}=\frac{a}{n\pi r}\sin\left(\frac{n\pi}{a}r\right) \tag{8.6.18}$$

这时式(8.6.12b)给出

$$\psi_{n00}(r,\theta,\phi)=\sqrt{\frac{2}{a^3}}n\pi\frac{a}{n\pi r}\sin\left(\frac{n\pi}{a}r\right)\frac{1}{\sqrt{4\pi}}=\frac{1}{\sqrt{2a\pi r}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}r\right) \tag{8.6.19}$$

它正是式(8.6.9)所示的波函数。

8.7 碱金属原子

8.7.1 价电子的能级

本节讨论碱金属原子(alkali metal atom)的量子性质。这种原子的物理与化学性质本质上由价电子(最外层电子)来决定。价电子受原子实(原子核及内层电子)作用的势函数可以近似表示为

$$V(r)=-\frac{e^2}{r}-\lambda a\frac{e^2}{r^2}\quad(0<\lambda\leqslant 1/8) \tag{8.7.1}$$

其中，a 是玻尔半径，参数 λ 对于不同的碱金属原子取不同的值。这也是一个中心势场问题。价电子(valence electron)的薛定谔方程有分离变量的形式解 $\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$，其中角向解与体系的势函数无关，仍为球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$，而径向波函数 $R(r)$所满足的方程由式(8.3.1)给出为

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left[E+\left(\frac{e^2}{r}+\lambda a\frac{e^2}{r^2}\right)\right]=l(l+1)\quad(l=0,1,2,\cdots) \tag{8.7.2}$$

我们将会看到，如同方程(8.6.3)一样，方程(8.7.2)也会解除能量对角量子数 l 的

简并。设 $R(r)=u(r)/r$，注意到式(8.3.43)，由方程(8.7.2)得到关于 $u(r)$ 的微分方程：

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}+\left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)+\frac{2\lambda}{r^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u=0 \tag{8.7.3}$$

令

$$l(l+1)-2\lambda=l'(l'+1) \tag{8.7.4}$$

方程(8.7.3)变为

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}+\left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)-\frac{l'(l'+1)}{r^2}\right]u=0 \tag{8.7.5}$$

它与方程(8.3.5)在形式上完全相同(只是 $l\to l'$ 的变化)。这意味着，将氢原子问题中的角量子数 l 换成 l' 便得到关于碱金属原子的结果。而 l' 与 l 的关系，由式(8.7.4)解出为

$$l'=-\frac{1}{2}+\left(l+\frac{1}{2}\right)\sqrt{1-\frac{8\lambda}{(2l+1)^2}}\quad(0<\lambda\leqslant 1/8) \tag{8.7.6}$$

式(8.7.6)显示，当 $\lambda\to 0$ 时，$l'\to l$，约化为氢原子情况；当 $\lambda=1/8$，$l=0$ 时，l' 取最小值 $-1/2$。式(8.7.6)所示的 l' 随 l 的变化关系如图 8.7.1 所示。可以看出，当 $l=0$ 时(s 态电子)，碱金属原子与氢原子有显着的差别，当 l 值增加时，差别明显变小。

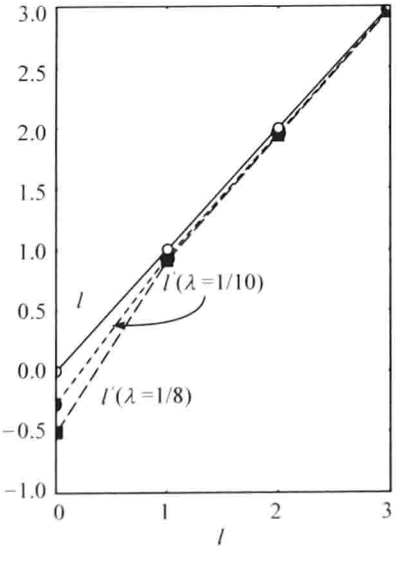


图 8.7.1　l' 随 l 的变化关系(来自式(8.7.6))：$l'<l$

根据式(8.3.30)所示的氢原子的能量量子化条件，对于碱金属价电子，我们有

$$n'=n_r+l'+1\quad(n_r=0,1,2,\cdots) \tag{8.7.7}$$

式中，$n'(n'\geqslant 1/2)$ 一般不是整数。从而价电子的能级(由式(8.3.33))写为

$$E_{n'}=-\frac{me^4}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{n'}\right)^2 \tag{8.7.8}$$

式中，n' 由式(8.7.7)、式(8.3.30)和式(8.7.6)写为

$$n'=n+(l'-l)=n-l-\frac{1}{2}+\left(l+\frac{1}{2}\right)\sqrt{1-\frac{8\lambda}{(2l+1)^2}} \tag{8.7.9}$$

式中，主量子数 n 和角量子数 l 的取值仍由式(8.3.32)和式(8.3.31)表示。式(8.7.9)显示能级与主量子数 n 和角量子数 l 都有关系。换言之，能量对角量子数 l 的简并被解除。

价电子的基态($n'=1/2, l'=-1/2$)能量为

$$E_{1/2}=-\frac{2me^4}{\hbar^2} \tag{8.7.10}$$

它的量值是氢原子基态能量的 4 倍。

8.7.2 基态：波函数和径向概率密度

根据式(8.3.64)所示的氢原子的径向波函数，对于碱金属价电子，利用 $l\to l'$、$n\to n'$ 的变换关系，我们有

$$R_{n'l'}(r)=A_{n'l'}\left(\frac{2r}{an'}\right)^{l'}\exp\left(-\frac{r}{an'}\right){}_1\mathrm{F}_1\left(-n'+l'+1,2l'+2;\frac{2r}{an'}\right) \tag{8.7.11}$$

其中，归一化常数(由式(8.3.66))写为

$$A_{n'l'}=\frac{2}{a^{3/2}n'^2\Gamma(2l'+2)}\sqrt{\frac{\Gamma(n'+l'+1)}{(n'-l'-1)!}} \tag{8.7.12}$$

而碱金属价电子的整体本征函数则为

$$\begin{aligned}&R_{n'l'}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)\\&=A_{n'l'}\left(\frac{2r}{an'}\right)^{l'}\exp\left(-\frac{r}{an'}\right){}_1\mathrm{F}_1\left(-n'+l'+1,2l'+2;\frac{2r}{an'}\right)Y_{lm}(\theta,\phi)\end{aligned} \tag{8.7.13}$$

对于基态($n'=1/2, l'=-1/2$)，利用 ${}_1\mathrm{F}_1(0,c;\rho)=1$(来自式(5.3.5))，可得本征函数

$$R_{1/2,-1/2}(r)Y_{00}(\theta,\phi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\frac{4}{a^{3/2}}\left(\frac{r}{a}\right)^{-1/2}\exp\left(-\frac{2r}{a}\right) \tag{8.7.14}$$

由此得到价电子在空间任意点 (r,θ,ϕ) 的概率密度为

$$|R_{1/2,-1/2}(r)Y_{00}(\theta,\phi)|^2=\frac{4}{\pi a^3}\left(\frac{a}{r}\right)\exp\left(-\frac{4r}{a}\right) \tag{8.7.15}$$

下面我们计算价电子的径向概率密度，价电子在 $r\to r+\mathrm{d}r$ 球壳内出现的概率为

$$\frac{4}{\pi a^3}\left(\frac{a}{r}\right)\exp\left(-\frac{4r}{a}\right)\cdot 4\pi r^2\,\mathrm{d}r=\frac{16}{a^3}\left(\frac{a}{r}\right)\exp\left(-\frac{4r}{a}\right)r^2\,\mathrm{d}r$$

$$= 16\left(\frac{r}{a}\right)\exp\left(-\frac{4r}{a}\right)\mathrm{d}\left(\frac{r}{a}\right)$$

$$= 16\rho\exp(-4\rho)\mathrm{d}\rho \ (\rho = r/a)$$

由此得到价电子的径向概率密度

$$W(\rho)=16\rho\exp(-4\rho) \tag{8.7.16}$$

它的曲线如图 8.7.2 所示(并与氢原子情况相比较)。概率密度 $W(\rho)$的最可几值为 $\rho_m=1/4$,相应的概率密度为 $W(\rho_m)=4/e=1.47$。可见,与基态氢原子相比,基态碱金属原子的价电子更靠近原子核。这在物理上是由于碱金属原子实中有更多带正电的质子,对价电子的引力更大。

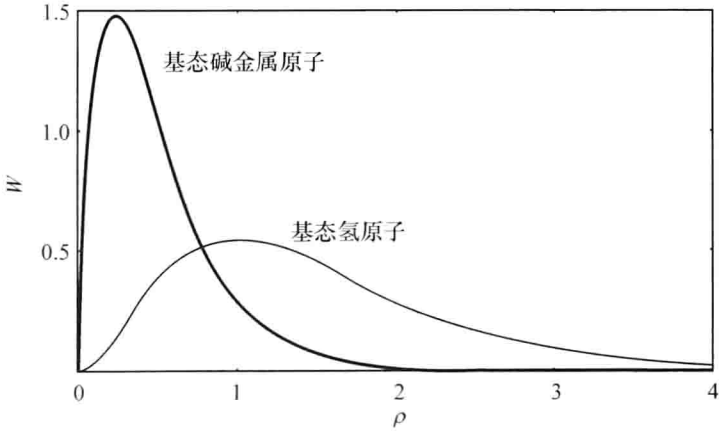


图 8.7.2　基态碱金属原子与基态氢原子的径向概率密度
最可几值分别为 $\rho_m=1/4$ 和 $\rho_m=1$

8.7.3　极限情况

现在我们考虑 $\lambda\ll1$ 的极限情况,利用近似式 $\sqrt{1-x}\approx1-\frac{1}{2}x(x\to0)$,由式(8.7.9)得到

$$n'=n-\Delta_l \tag{8.7.17}$$

其中

$$\Delta_l=l-l'=\frac{\lambda}{l+\frac{1}{2}} \tag{8.7.18}$$

这样价电子的能级变为

$$E_{nl}=-\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{(n-\Delta_l)^2} \tag{8.7.19}$$

该能级结构与碱金属原子的光谱实验数据相一致。特别是,主量子数的修正量 Δ_l 随 l 的升高而减小的结论(即式(8.7.18))与实验符合很好。

8.8 双原子分子:克拉策分子势

为了描述双原子分子的能级结构,克拉策(Kratzer)在 1920 年和 1926 年分别建立了相关的经典与量子模型。后者在量子力学发展中扮演了非常重要的角色,被称为克拉策分子势(Kratzer's molecular potential)。该势函数至今仍广泛应用于双原子分子的结构和原子间相互作用的研究。本节首先讨论克拉策分子势的谐振子近似,然后用一种简单的方法求其精确解,进而讨论双原子分子的振动-转动能级(vibration-rotational levels)。

8.8.1 谐振子近似

我们在 6.2 节讨论过双原子分子在莫尔斯势场中的量子性质,特别在 6.2.2 节对方程(6.2.11)进行了求解。从三维量子力学的观点看,该方程其实是角量子数 $l=0$ 的径向薛定谔方程。本节对于一般的 l 值,求解双原子分子在克拉策势

$$V(r)=-2D\left(\frac{a}{r}-\frac{1}{2}\frac{a^2}{r^2}\right) \tag{8.8.1}$$

中的薛定谔方程。在式(8.8.1)中,r 是分子体系中两个原子的间距(图 6.1.2),a 是势函数的极小值点(即平衡核间距),相应的势能为 $V(a)=-D$。几个典型双原子分子的克拉策势参数列于表 8.8.1,其中,μ 是分子体系的相对约化质量。作为一个例子,O_2 分子的克拉策势能曲线如图 8.8.1 所示。

表 8.8.1 几个典型双原子分子的克拉策势参数

分子	CO	NO	O_2	I_2
D/eV	10.845 14	8.043 78	5.156 66	1.581 80
a/Å	1.128	1.150 8	1.208	2.662
μ(相对约化质量)	6.860 59	7.468 44	7.997 46	63.452 24

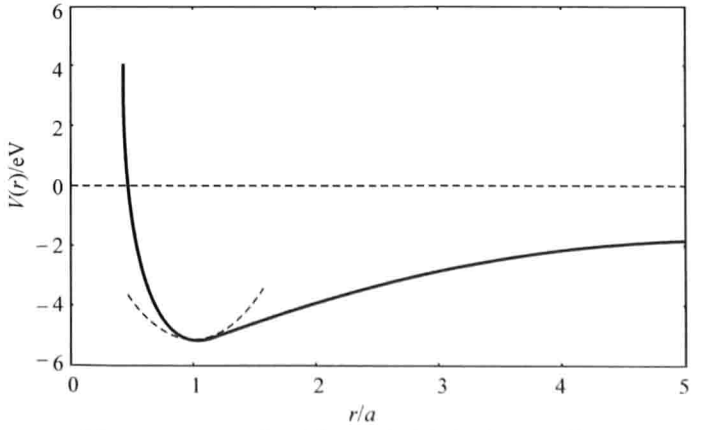


图 8.8.1 O_2 分子中二原子之间的相互作用

克拉策分子势曲线(实线)和相应的抛物线形式(虚线)

我们首先按照谐振子模型求解体系的本征能量，为此需要确定抛物线势函数(6.1.2)中的参数 k 和 ε。由式(8.8.1)我们有

$$\varepsilon=V\Big|_{r=a}=-D \tag{8.8.2}$$

$$k=\frac{\mathrm{d}^2V(r)}{\mathrm{d}r^2}\Bigg|_{r=a}=\frac{2D}{a^2}=M\omega^2 \tag{8.8.3}$$

其中，M 是体系的约化质量，由此

$$\omega^2=\frac{2D}{Ma^2} \tag{8.8.4}$$

于是体系的本征能量为

$$E_v=\hbar\omega\left(v+\frac{1}{2}\right)-D\quad(v=0,1,2,\cdots) \tag{8.8.5}$$

考虑 O_2 分子，其约化质量为氧原子质量的一半，即 $M=1.328\times10^{-26}\,\mathrm{kg}$，故基态 O_2 分子能量为

$$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega-D=-5.126\mathrm{eV} \tag{8.8.6}$$

关于分子体系的抛物线势函数，由式(6.1.2)得到

$$V(r)=D\left(\frac{r-a}{a}\right)^2-D \tag{8.8.7}$$

利用式(8.8.7)和表 8.8.1 中的数据，作出 O_2 分子的抛物线势函数，如图 8.8.1 中的虚线所示。

8.8.2　精确解

双原子分子体系的薛定谔方程为

$$\nabla^2\psi+\frac{2M}{\hbar^2}[E-V(r)]\psi=0 \tag{8.8.8}$$

设体系的波函数为 $\psi=R(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$，由于式(8.8.1)表示一个中心势场，薛定谔方程的角向解与势函数无关，仍然为球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$(式(8.2.52))，而它的径向解 $R(r)$所满足的方程(式(8.3.1))为

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left\{\frac{2Mr^2}{\hbar^2}[E-V(r)]\right\}=l(l+1)\quad(l=0,1,2,\cdots) \tag{8.8.9}$$

设 $R(r)=u(r)/r$，由式(8.8.9)和式(8.8.1)得到关于 $u(r)$的微分方程

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}+\left[\frac{2M}{\hbar^2}\left(E+\frac{2aD}{r}\right)-\frac{\gamma^2+l(l+1)}{r^2}\right]u=0 \tag{8.8.10}$$

其中

$$\gamma^2=\frac{2Ma^2D}{\hbar^2} \tag{8.8.11}$$

令

$$e'=\sqrt{2aD} \tag{8.8.12}$$

$$l'(l'+1)=\gamma^2+l(l+1) \tag{8.8.13}$$

方程(8.8.10)变为

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}+\left[\frac{2M}{\hbar^2}\left(E+\frac{e'^2}{r}\right)-\frac{l'(l'+1)}{r^2}\right]u=0 \tag{8.8.14}$$

它与方程(8.3.5)在形式上完全相同(只是 $l\to l'$、$e\to e'$ 的变化)。这意味着,将氢原子问题中的角量子数 l 换成 l',将 e 换成 e',便得到关于分子体系在克拉策势场中量子性质的结果。而 l' 与 l 的关系,由式(8.8.13)解出为

$$l'=-\frac{1}{2}+\sqrt{\gamma^2+\left(l+\frac{1}{2}\right)^2} \tag{8.8.15}$$

现在的情况与碱金属原子类似,而区别在于 $l'>l$,如图 8.8.2 所示。

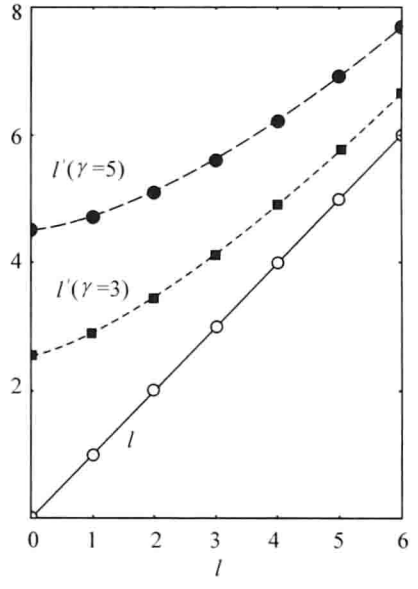


图 8.8.2 l' 随 l 的变化关系(来自式(8.8.15)):$l'>l$

分子体系的能量量子化条件(来自式(8.3.30))为

$$n'=v+l'+1 \quad (v=0,1,2,\cdots) \tag{8.8.16}$$

式中,$n'(n'>1)$一般不是整数。分子体系的能级为

$$E_{vl}=-\frac{Me'^4}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{n'}\right)^2=-\gamma^2D\left(\frac{1}{n'}\right)^2 \tag{8.8.17}$$

这里

$$n'=v+\frac{1}{2}+\sqrt{\gamma^2+\left(l+\frac{1}{2}\right)^2} \tag{8.8.18}$$

式(8.8.17)和式(8.8.18)给出克拉策分子势所描述的双原子分子能级的精确值,

其中的 n' 包含 v 和 l 两个量子数。作为例子，现在计算 O_2 分子的基态($v=0, l=0$)能量，首先利用式(8.8.11)求出参数

$$\gamma=\sqrt{\frac{2\mu a^2 D}{\hbar^2 N_A}}=169.686 \tag{8.8.19}$$

其中，$\mu=7.997\ 46$ 是 O_2 分子的相对约化质量，$N_A=6.022\times10^{23}/\text{mol}$是阿伏伽德罗常量。进而得到基态能量

$$E_{00}=-\gamma^2 D\left[\frac{1}{2}+\sqrt{\gamma^2+\left(\frac{1}{2}\right)^2}\right]^{-2}=-5.1264\text{eV} \tag{8.8.20}$$

这一结果与式(8.8.6)相比说明用谐振子模型计算 O_2 分子的基态能量是一个极好的近似。

我们进一步考查分子体系的本征函数，它与式(8.3.64)有相同的形式，即

$$\begin{aligned}&R_{n'l'}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)\\&=A_{n'l'}\left(\frac{2r}{a'n'}\right)^{l'}\exp\left(-\frac{r}{a'n'}\right){}_1F_1\left(-n'+l'+1,2l'+2;\frac{2r}{a'n'}\right)Y_{lm}(\theta,\phi)\end{aligned} \tag{8.8.21}$$

其中，a'(来自式(8.3.43))为

$$a'=\frac{\hbar^2}{Me'^2}=\frac{\hbar^2}{2MaD} \tag{8.8.22}$$

由式(8.8.21)出发，按照得到式(8.7.16)的过程，可得分子体系的基态径向概率密度

$$W(\rho)=\frac{2^{2n'}}{n'\Gamma(2n')}\rho^{2n'}\exp(-2\rho)\quad\left(\rho=\frac{r}{n'a'}\right) \tag{8.8.23}$$

其中

$$n'=\frac{1}{2}+\sqrt{\gamma^2+\left(\frac{1}{2}\right)^2} \tag{8.8.24}$$

由 $\dfrac{dW(\rho)}{d\rho}=0$ 得到最可几值

$$\rho_m=n' \tag{8.8.25}$$

由此得到体系中二原子的最可几间距

$$r_m=a\left(\frac{n'}{\gamma}\right)^2=\frac{(\hbar n')^2}{2MaD} \tag{8.8.26}$$

利用式(8.8.23)，我们画出基态 O_2 分子的径向概率密度分布，如图 8.8.3 所示(由于式(8.8.23)中 $\rho^{2n'}$ 因子的取值太大，我们用对数坐标)。由式(8.8.26)得到基态 O_2 分子中两个氧原子的最可几间距(the most probable spacing)

$$r_m=\frac{(1.055\times170.187)^2}{2\times1.328\times1.208\times5.156\ 66\times1\ 602}=1.215\text{Å} \tag{8.8.27}$$

这个值与实验数据符合极好(与势能最低点的 $a=1.208$Å 值略有不同)。我们进而计算出其他几个基态双原子分子的特征参数(characteristic parameters),一并列于表 8.8.2 中。

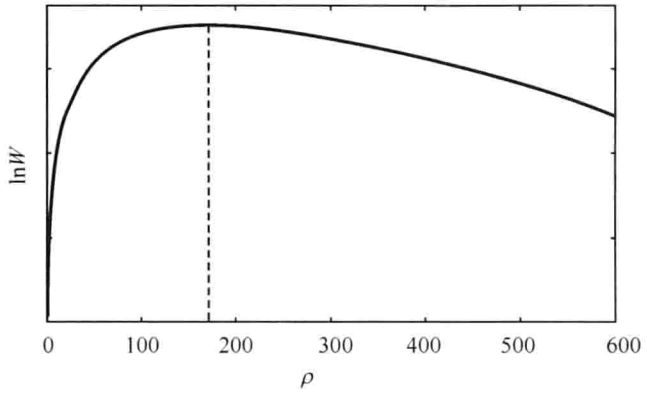


图 8.8.3 基态 O_2 分子的径向概率密度分布(对数坐标)
最可几值为 $\rho_m=170.187$

表 8.8.2 几个典型双原子分子的基态参数

分子	CO	NO	O_2	I_2
γ	212.826	195.103	169.686	583.344
E_{00}/eV	−10.7943	−8.0027	−5.1264	−1.5791
r_m/Å	1.133	1.157	1.215	2.667

例 双原子分子在莫尔斯势场中的径向波函数为 $R(r)=u(r)/r$,其中,$u(r)$ 由式(6.2.26)给出。求体系处于基态时二原子的最可几间距,并对于 H_2 分子体系计算这一间距的值(且与势能最低点的 r_0 值相比较)。

解 由式(6.2.26)可得基态双原子分子的径向波函数(注意到 ${}_1F_1(0,c;x)=1$)

$$R_0(r)=\frac{C_0}{r_0(x+1)}\exp\left[-\left(\kappa_0 x+\frac{\eta}{2}e^{-\alpha x}\right)\right]\quad\left(x\equiv\frac{r-r_0}{r_0}\right)\tag{8.8.28}$$

其中

$$\kappa_0=\sqrt{-\frac{2Mr_0^2}{\hbar^2}E_0}\tag{8.8.29a}$$

$$E_0=-D+\frac{\alpha\hbar^2}{2Mr_0^2}\left(\sqrt{\frac{2Mr_0^2}{\hbar^2}D}-\frac{\alpha}{4}\right)\tag{8.8.29b}$$

而 η 由式(6.2.15)表示。由式(8.8.28)得到径向概率密度

$$\begin{aligned}W_0(r)&=|R_0(r)|^2r^2=\frac{|C_0|^2}{[r_0(x+1)]^2}\exp\left[-2\left(\kappa_0 x+\frac{\eta}{2}e^{-\alpha x}\right)\right]r^2\\&=|C_0|^2\exp\left[-2\left(\kappa_0 x+\frac{\eta}{2}e^{-\alpha x}\right)\right]\end{aligned}\tag{8.8.30}$$

它在 $r=0$(即 $x=-1$)处约化为

$$W_0(0)=|C_0|^2\exp(2\kappa_0-\eta e^{\alpha}) \tag{8.8.31}$$

可见 $W_0(0)\neq 0$,这是由于势函数(6.2.1)在 $r=0$ 处是有限值而非无穷大(图 6.2.2)。进而由 $\dfrac{dW_0}{dx}=0$ 得到二原子的最可几间距

$$x_m=\frac{1}{\alpha}\ln\left(\frac{2\kappa_0}{\eta\alpha}\right)=\frac{1}{\alpha}\ln\sqrt{\frac{D}{-E_0}} \tag{8.8.32}$$

对于 H_2 分子体系,在式(6.2.8)～式(6.2.10)的基础上,我们有

$$M=0.837\times10^{-27}\text{kg},\quad r_0=0.742\text{Å},\quad \eta=34.844,\quad \kappa_0=24.368 \tag{8.8.33}$$

现在我们根据式(8.8.30)的结果和式(8.8.33)的数据,画出基态 H_2 分子径向概率密度分布,如图 8.8.4 所示(作为比较,我们还画出相应的径向波函数(8.8.28)的曲线(图 8.8.5))。利用表 6.2.1 和式(6.2.33)的数据计算出式(8.8.29b)的 E_0 值,再代入式(8.8.32),我们得到径向概率密度的最可几值 $x_m=0.02$。这样基态 H_2 分子中两个氢原子的最可几间距为

$$r_m=r_0(x_m+1)=0.757\text{Å} \tag{8.8.34}$$

这个值与实验数据符合极好(与势能最低点的 $r_0=0.742$Å 值有所不同)。

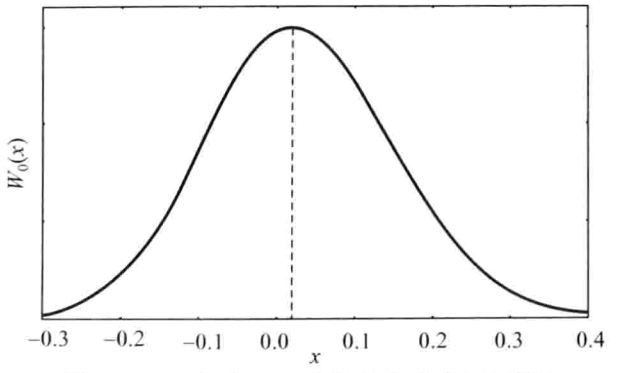


图 8.8.4　基态 H_2 分子的径向概率密度

最可几值为 $x_m=0.02$

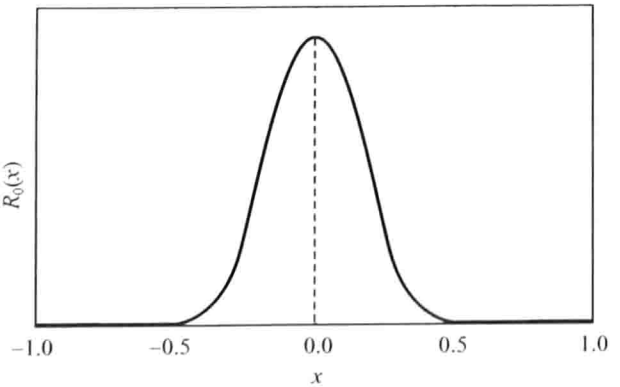


图 8.8.5　基态 H_2 分子的径向波函数

最可几值为 $x_m=-0.008$

8.8.3 分子的振动-转动能级

本节首先讨论双原子分子作为刚性转子(rigid rotor)的转动性质,如图 8.8.6 所示。这意味着两个原子(A 和 B)构成的体系绕其质心(centroid)转动时,分子的平衡核间距保持不变。设体系的质心为 c,转动角速度(rotation angular velocity)为 ω。由于 $m_A r_A = m_B r_B$(m_A 和 m_B 是两个原子的质量),则

$$r_A = \frac{r}{m_A + m_B} m_B, \quad r_B = \frac{r}{m_A + m_B} m_A \tag{8.8.35}$$

其中,$r = r_A + r_B$。分子体系的转动能量(rotational energy)为

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} m_A (r_A \omega)^2 + \frac{1}{2} m_B (r_B \omega)^2 \\ &= \frac{1}{2} m_A \left(\frac{r}{m_A + m_B} m_B \omega \right)^2 + \frac{1}{2} m_B \left(\frac{r}{m_A + m_B} m_A \omega \right)^2 \\ &= \frac{1}{2} M (r\omega)^2 \end{aligned} \tag{8.8.36}$$

其中

$$M = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \tag{8.8.37}$$

是分子体系的约化质量。式(8.8.36)表明,两个原子绕质心的转动,等效于一个质量为 M 的刚性转子作半径为 r、角速度为 ω 的转动。而该转子的能量表示式(8.8.36)可以改写为

$$E = \frac{1}{2Mr^2} [(Mr\omega) r]^2 = \frac{L^2}{2I} \tag{8.8.38}$$

其中

$$L = (Mr\omega) r, \quad I = Mr^2 \tag{8.8.39}$$

分别是转子的角动量和转动惯量(moment of inertia)。我们知道量子体系的角动量是量子化的,其值为 $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ ($l = 0, 1, 2, \cdots$),这样用式(8.8.38)描述量子体系的转动能量时,应改写为

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \cdots) \tag{8.8.40}$$

这就是双原子分子作为量子体系的转动能量,转动能量的最低值是 $E_0 = 0$,能级间隔为

$$\Delta E_l = E_l - E_{l-1} = \frac{\hbar^2}{2I} [l(l+1) - (l-1)l] = \frac{\hbar^2}{I} l \quad (l = 1, 2, 3, \cdots) \tag{8.8.41}$$

利用式(8.8.40)和式(8.8.41)作出转动能级分布,如图 8.8.7 所示。

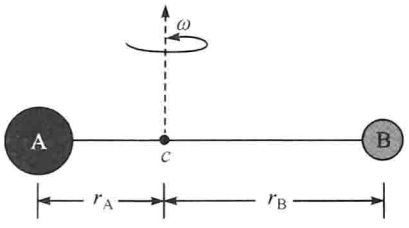


图 8.8.6　双原子分子的转动

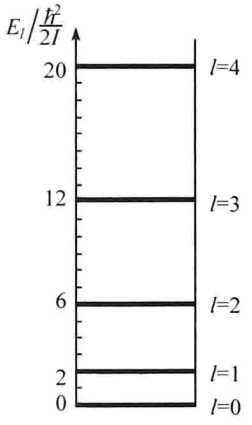


图 8.8.7　双原子分子的转动能级和能级间隔 $\left(\text{以}\frac{\hbar^2}{2I}\text{为单位}\right)$

现在我们回到双原子分子在克拉策势场中的能级表示式(8.8.17)。对于一般双原子分子，参数 $\gamma \gg 1$(表 8.8.2)。利用近似式 $\sqrt{1+x} \approx 1+\frac{x}{2}$ $(x \to 0)$，由式(8.8.18)得到

$$n' = v+\frac{1}{2}+\left[\gamma+\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{2\gamma}\right] \tag{8.8.42}$$

利用式(8.8.42)将式(8.8.17)写为 $E=-Df(\gamma)$，其中

$$f(\gamma)=\frac{\gamma^2}{\left\{v+\frac{1}{2}+\left[\gamma+\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{2\gamma}\right]\right\}^2} \tag{8.8.43}$$

将 $f(\gamma)$展开成 $1/\gamma$ 的幂级数，最终导致

$$E_{vl}=D\left[-1+\frac{2\left(v+\frac{1}{2}\right)}{\gamma}+\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{\gamma^2}+\cdots\right] \tag{8.8.44}$$

利用式(8.8.4)和 $\left(l+\frac{1}{2}\right)^2=l(l+1)+\frac{1}{4}$ 可将式(8.8.44)写为

$$E_{vl}=E_c+\hbar\omega\left(v+\frac{1}{2}\right)+\frac{\hbar^2}{2I_0}l(l+1)+\cdots \tag{8.8.45}$$

其中，$I_0=Mr_0^2$ 是平衡核间距时的转动惯量，而

$$E_c=-\frac{1}{2}I_0\omega^2+\frac{\hbar^2}{8I_0}+\cdots \tag{8.8.46}$$

是一个常数因子。式(8.8.45)是双原子分子的振动-转动能级的近似表达式，其中，v 和 l 分别是振动量子数(vibrational quantum number)和转动量子数(rotational quantum number)。

关于双原子分子在克拉策势场中的振动-转动能级的精确值，可以利用式(8.8.17)和式(8.8.18)作数值计算，结果如表 8.8.3 所示。可以看出，振动能级的间隔远大于转动能级的间隔。

表 8.8.3　几个典型双原子分子的振动-转动能级　　(单位：eV)

v	l	CO	NO	O_2	I_2
0	0	−10.794 32	−8.002 66	−5.126 36	−1.579 08
1	0	−10.693 84	−7.921 46	−5.066 64	−1.573 69
	1	−10.693 37	−7.921 04	−5.066 29	−1.573 68
2	0	−10.594 76	−7.841 48	−5.007 96	−1.568 32
	1	−10.594 30	−7.841 08	−5.007 62	−1.568 31
	2	−10.593 37	−7.840 26	−5.006 93	−1.568 29