

1. 三个基本原理

1) 能量量子化

1900年普朗克提出了量子的概念, $E = h\nu$, 以解释射电频率, $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

由于光经典理论不能用来解释光电效应, 爱因斯坦假设光波也是由分立的粒子组成, 从而解释了光电效应

$$\text{最大动能: } T_{\text{max}} = \frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0 \quad \nu > \nu_0$$

2) 波粒二相性

光子的动量可以写成 $p = \frac{h}{\lambda}$, $\lambda = c \cdot T = \frac{c}{\nu}$ (光速/1秒可以走多少个波长)

$$\text{也可以认为是 } = \frac{hc}{\lambda} = E/c$$

粒子不仅具有粒子性, 同时也具有波动性, 反过来, 波也是相同

3) 不确定性原理

用于描述不能精确描述状态的亚原子粒子, 描述其位置与动量之间的精确关系, 坐标和动量, 能量和时间,

$$\Delta p \Delta x \geq \hbar$$

在量子力学中, 对向是一种重要的关系, 在量子力学中, 对向是一种重要的关系, 在量子力学中, 对向是一种重要的关系

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar$$

$$\hbar = h/2\pi = 1.054 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

这里需要解释

(1) 亚原子粒子: 泛指比原子更小的粒子

(2) 共轭变量: 在量子力学中, 对向是一种重要的关系, 在量子力学中, 对向是一种重要的关系

对于两个算符: \hat{A}, \hat{B}

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$$

若两个算符对易, 则 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$

可以验证, 动量和坐标是对易的, 即动量和坐标是一组共轭变量

对于能量和时间, 在量子力学上似乎是可以验证的

a) $E = p \cdot c$, $t = \frac{x}{c}$, c 为常数, 所以 $\Delta p \Delta x = \Delta E \Delta t \geq \hbar$

b) $E = h\nu = \frac{h}{T}$, 可见能量与频率相关, 在数学上傅里叶给出了

频率和时间的函数关系, 即为傅里叶变换

若能量测量精确, 则信息在频率域或时间域的分辨率一定更高, 但这是矛盾的, 这也是信息压缩的基本原理

这样从简单的说明能量和时间的不确定性

完全的数学证明由 E. Kennard 于 1927 年首先给出, 并指出了 $\Delta x \cdot \Delta p$ 有下限的含义

(3) 修正普朗克常数: 普朗克常数并不是实验定义的

修正的普朗克常数则更为方便, 在计算角动量不用重复写 2 倍的规定

由不确定性原理我们永远无法确定一个粒子的精确坐标, 所以我们需要一个概率密度函数

2. 薛定谔波动方程

由于很多经典学实验不能用经典电磁理论来解释, 需要一种修正理论, 薛定谔波动方程

则因为更明确的数学表达限于这接受, 普朗克科学史学家指出:

"一个新的科学定理取得胜利并不是通过让它的反对者信服并看到真理的光明, 而是通过这些反对者的最终灭亡, 愚蠢的一代成长起来"

2.1 波动方程

一维非相对论的薛定谔波动方程表示为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x,t) = j\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t}$$

一维非相对论的薛定谔方程表示为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x,t) = j\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t}$$

其中 $\psi(x,t)$ 为波函数, $V(x)$ 为与时间无关的势函数, m 为粒子质量, j 为虚数单位 $\sqrt{-1}$

波函数 $\psi(x,t)$ 描述的是一个系统的状态, 可能是一个变数, 即非波函数的种类而更有实际意义, 复数形式有方便计算上原因.

2.1.1 利用分离变量法求解波函数.

$$\psi(x,t) = \psi(x)\phi(t)$$

$\psi(x)$ 是与坐标有关的函数, $\phi(t)$ 是与时间有关的函数, 这里采用分离变量法与薛定谔方程不同, 更多的是一种假设, 因为这是偏微分方程.

将 $\psi(x,t) = \psi(x)\phi(t)$ 代入一维薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi(x)\phi(t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)\phi(t) = j\hbar \frac{\partial \psi(x)\phi(t)}{\partial t}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \phi(t) \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)\phi(t) = j\hbar \psi(x) \frac{d\phi(t)}{dt}$$

与常微分方程一阶方程的分离变量的思路相同, 两边同时除以 $\psi(x)\phi(t)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \cdot \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = j\hbar \frac{1}{\phi(t)} \cdot \frac{d\phi(t)}{dt}$$

这时, 方程两边都为微分方程, 相等的几项意义为两曲线相切, 不妨设方程同等于 E

我们先求与时间有关的 $\phi(t)$.

$$j\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt} = E$$

$$\frac{d\phi(t)}{dt} - \frac{E}{j\hbar} \phi(t) = 0 \quad \text{特征方程: } r - \frac{E}{j\hbar} = 0$$

$$\Rightarrow r = \frac{E}{j\hbar} = -j \frac{E}{\hbar}$$

$$\phi(t) = e^{-j \frac{E}{\hbar} t} \quad E = h\nu = h \frac{\omega}{2\pi} = \hbar \cdot \omega = \hbar \cdot \frac{E}{\hbar} = E$$

$= e^{-j \frac{E}{\hbar} t}$, 我们可以发现方程相切的点就是量子的能量 E .

现在可以求方程左边的 $\psi(x)$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{\psi(x)} \cdot \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = E$$

由于方程为齐次二阶常微分方程, 化为方便求解的形式.

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + (E - V(x)) \cdot \frac{2m}{\hbar^2} \psi(x) = 0$$

与二阶齐次的常微分方程不同的是, 这里存在一个与 x 有关的势函数 $V(x)$.

所以我们暂时不求解.

2.2.2 关于 $\psi(x)$ 的简略推导.

薛定谔方程至今仍有争议, 尽管翻来覆去说就是还没说完, 但本原因还是方程本身并没有严谨的推导过程. 由于薛定谔本人已去世, 没有人知道这个方程怎么来的, 但是这不妨碍它成为一个基本假设.

• 一维薛定谔方程.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + \psi(x,t)U(x,t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t}$$

• 三维薛定谔方程.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U(x,y,z)\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

• 定态薛定谔方程.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \nabla^2 \psi + U\psi = E\psi$$

薛定谔方程的好处也很明显, 可以采用分离变量法分离坐标和时间, 只需求出 ψ , 最后再乘上 $\phi(t) = e^{-j \frac{E}{\hbar} t}$ 即可.

$\psi = \psi(x,y,z) \cdot \phi(t) = \psi(x,y,z) \cdot e^{-j \frac{E}{\hbar} t}$

薛定谔方程的好处也很明显。可以采用分离变量法分离坐标和时间。只需求出 ψ ，最后再乘上 $\phi(t) = e^{-j\omega t}$ 即可。

下面简单证明2.2.1中的 $\psi(x)$ ，由于虚拟推导法采用的是经典波动方程。一定程度上说明了与时间无关方程的合理性。

经典波动方程与定态方程如下。

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} + \left(\frac{\omega}{v_p}\right)^2 V(x) = 0$$

这里可以参考无阻尼的弹簧系统，同济高数和个人主页中均有。

其中 ω 为角频率， v_p 为相位速度。

若使 $\psi(x) = V(x)$ ，则有：这在物理意义上不冲突。

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \left(\frac{\omega}{v_p}\right)^2 \psi(x) = 0$$

其中 $\frac{\omega^2}{v_p^2} = \left(\frac{2\pi\nu}{v_p}\right)^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$ ， v_p 也可以理解为波速。 $\lambda = v_p \cdot T = \frac{v_p}{\nu}$

根据波粒二象性。 $\lambda = \frac{h}{p}$ 1秒定义为粒子的频率（1秒内振荡次数）。
周期（振荡一次的时间）

$$\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{2\pi}{h/p}\right)^2 = \left(\frac{p}{h}\right)^2 = \frac{2m}{h^2} \cdot \frac{p^2}{2m}$$

这时，可以发现 $\frac{p^2}{2m}$ 为物体的动能。

$$\frac{p^2}{2m} = T = E - V$$

总能量 = 动能 + 势能。

$$\therefore \frac{\omega^2}{v_p^2} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = \frac{2\pi}{h^2} \cdot \frac{p^2}{2m} = \frac{2m}{h^2} (E - V)$$

将结论带回经典的无阻尼波动方程。就是一维定态的薛定谔波动方程。

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{h^2} (E - V(x)) \psi(x) = 0$$

这个推导过程并没有引入平方内容，我们可以在看到 " $k = \frac{p}{h}$ " 是一种动能和位置之和。
所以一方面证明了薛定谔方程的可行性，另一方面也证明了物理和数学的力量。

2.2 波函数的物理意义

之前在介绍一维薛定谔波动方程时，我们对一维波函数做了简单解释。波函数 $\psi(x, t)$ 可能是复数。这并没有实际意义。根据海森堡的不确定性原理，我们只知道 Δx ， Δt 的极限。所以我们的研究应该是一种概率密度函数。

$$\psi(x, t) = \psi(x) \cdot \phi(t)$$

$$= \psi(x) \cdot e^{-j\frac{E}{h}t}$$

而这里 $\psi(x)$ 由推导过程可知有明确物理意义的。而 $\psi(x, t)$ 是一个复函数。

为了把一个复函数变成有物理意义的实函数。最有易得的办法便是乘以共轭。

1926年，马克思·玻恩假设 $|\psi(x, t)|^2 dx$ 是某一时刻 x 到 $x+dx$ 之间发现粒子的概率，也就是说 $|\psi(x, t)|^2$ 是概率密度函数 (PDF)

$$|\psi(x, t)|^2 = \psi(x, t) \cdot \psi^*(x, t)$$

$$= \left| \psi(x) \cdot e^{-j\frac{E}{h}t} \cdot \psi(x) \cdot e^{j\frac{E}{h}t} \right|$$

$$= |\psi(x)|^2$$

粒子在某坐标点 x 至 $x+dx$ 不能被精确测定的。概率密度为 $|\psi(x)|^2$ 。

因此，对于单个粒子必须满足

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

这就相当于一个边界条件。（一个二阶微分方程需要二个边界条件）

另外边界条件：

1. $\psi(x)$ 必须有限、单值和连续。

① 先解算下边界：若对于定义域每个自变量 x ，其对应的函数值 $\psi(x)$ 是唯一的。则称为单值。即一一映射。

② 因为 $|\psi(x, t)|^2$ 是概率密度，所以 $\psi(x)$ 必须为连续、单值。若 $\psi(x)$ 在某点为无限值。

则称为单值. 即一一映射.

② 因为 $|\psi(x,t)|^2$ 是概率密度, 所以 $\psi(x)$ 必须为连续. 单值. 若 $\psi(x)$ 在某点为无限大, 则 $|\psi(x)|^2$ 无穷大. 坐标即被确定. 不符合不确定性原理.

2. $\partial\psi(x)/\partial x$ 必须有限. 单值. 连续.

① 由于有二阶偏导的存在. 从定义出发. 一阶偏导必须连续. $\psi(x)$ 的连续性也证明了.

② 由于 E, V 都为有限值 (有的为无限大. 即势垒势阱的势), 所以 $\partial\psi(x)/\partial x$ 必须有限.

这几乎可对所有教材上都可以清楚分析.

在某些情况下. 波函数可以是无限的. 这种情况下. 一阶偏导可以不连续. 其他条件还是严格遵守. (后面会讲到)

2.3 薛定谔波动方程的应用.

这里主要应用薛定谔方程, 来分析不同势函数下电子的状态. 结论显然是具有普遍性的.

2.3.1. 自由空间中的电子.

首先我们讨论没有外力作用下的自由电子, 可以认为势能 $V(x)=0$.

这种. 与时间无关的波动方程可以写为.

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \cdot E \psi(x) = 0.$$

这是一个典型的常微分齐次二阶方程, 先写出特征方程.

$$t^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0. \Rightarrow t = \pm j \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}.$$

$$\psi(x) = A \exp \left[j \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \right] + B \exp \left[-j \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \right]$$

$$\therefore \psi(x,t) = \psi(x) \cdot \phi(t) = A \exp \left[j \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x - \frac{E}{\hbar} t \right) \right] + B \exp \left[-j \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x + \frac{E}{\hbar} t \right) \right].$$

$$= A \exp \left[\frac{j}{\hbar} (\sqrt{2mE} \cdot X - Et) \right] + B \exp \left[-\frac{j}{\hbar} (\sqrt{2mE} \cdot X + Et) \right].$$

该结果是一个行波, 下面先分析前者下行波.

行波的不定式为 $y = \sin(\omega t - \beta x)$. 当 x 为原值时. $y = \sin(\omega t - \beta x_0)$ 是一个正弦函数.

当 t 为定值时. $y = \sin(\omega t_0 - \beta x)$ 是一个正弦分布.

当 $\beta > 0$ 时. 相位随 x 增大而减小. 所以波随 x 的增大而滞后. 即为向负方向传播.

$\beta < 0$ 时. 同理为向 $-x$ 的方向传播.

行波的波长表示波的相速度. 为 λ . 统一考虑 $\omega t - \beta x = 0$ 的点.

则 λ 即为 1 秒内前进的距离. $t=0$ 时 $x=0$. $t=1$ 时 $x = \frac{\omega}{\beta}$; 则 $v = \frac{\omega}{\beta}$. 相位如相位 P 随时间移动了.

$$\lambda = \frac{\omega}{\beta} = \frac{\frac{\hbar \omega}{\hbar}}{\frac{\hbar \beta}{\hbar}} = \frac{\hbar \omega}{\hbar \beta} = \frac{2\pi}{\beta}.$$

由上述的行波表达式可知

$\psi(x,t)$ 是由系数为 A , 向 $+x$ 方向传播的波和系数为 B , 向 $-x$ 方向传播的波.

系数 A, B 的值自然由两个边界条件给定. 以后会在具体情景中分析.

我们还可以将行波的不定式和求解结果直接比较. 得到系数.

行波的不定式形式 (某区间前上也有出入, 上述只是为便于理论讨论)

$$\psi(x,t) = A \exp [j(kx - \omega t)]$$

这里的 k 为波数. $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. 与齐次方程相比. $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

$$\text{则 } \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}}.$$

根据波粒二象性. $\lambda = \frac{h}{p}$. 即 $p = \sqrt{2mE}$. 所以我们就得到了在求解薛定谔方程的 k, ω .

(这里. 自由空间中的能量初始值无波数若指明确定值.)

但是. 我们得到的解是一个虚数. 所以根据马克恩的假设.

$$|\psi(x,t) \cdot \psi^*(x,t)| = |AA^*| \text{ 为一个常数. 并守恒不变. 所以自由粒子出现在各处的概}$$

率是相等的. (这也符合有观的物理事实, 同时也符合测不准原理. $\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar$)

在一处区域中的自由粒子可以用波包表示. 但我们在这里并不深入研究了. 毕竟我们是学通信的.

2.3.2 无限深势阱.

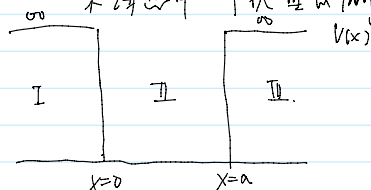
1. 行波的不定式 $y = \sin(\omega t - \beta x)$. x, t 各由边界条件. 一个端点且为 $t=0$ 的步上. 另一个端点. 且 $t=0$ 的步上. 且 $t=0$ 的步上.

2.3.2 无限深势阱

如何理解势阱呢？在经典力学中，一个粒子具有的总能量小于某处的势能，则粒子不能通过这里。例如在一维空间中，恰好有两个粒子要通过的地方势能都高于粒子的总能量，则粒子和被关在中间无法出去，这个粒子就被束缚在这里。这称为束缚态。若有一个地方的势能小于了粒子的总能量，则粒子可以通过。这时粒子可以沿着这个地方到达无穷远。这时称为散射态。

在量子力学中，粒子的波函数相当于一个概率波。即使势能高于总能量，粒子仍有一定概率能通过，只有当这个地方的势能是无穷高时，粒子才不能通过。所以我们主要讨论他的边界条件。

束缚态中一个典型的例子就是无限深势阱。



在 $x < 0, x > a$ 外，势函数 $V(x)$ 都为无穷，则粒子只能处于 $0 < x < a$ 。

我们研究于时间无关的一维薛定谔方程。

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \psi(x) = 0$$

因为在 I, II, III 中，粒子出现的概率都为 0，我们只考虑 II。

在 II 中，一维与时间无关的薛定谔方程为。

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

这与自由粒子的方程形式相同，他的解为。

$$\psi(x) = A_1 \cos(kx) + A_2 \sin(kx) \quad \text{这里我们做了变形。}$$

$$\psi(x) = A \exp\left[j \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right] + B \exp\left[-j \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right]$$

$$\text{用欧拉公式展开} = A \cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x + j A \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x + B \cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x - j B \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x$$

$$= (A+B) \cos kx + j(A-B) \sin kx$$

其中 $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ ，我们让 $A+B = A_1$ ， $j(A-B) = A_2$ ，即可得到上述

由于 $\psi(0) = 0, \psi(a) = 0$ ，我们这时得到了两个边界条件，则可求出 $\psi(x)$ 。

代入边界条件得：

$$\begin{cases} A_1 = 0 \\ A_2 \sin(ka) = 0 \end{cases} \quad \psi(x) = A_2 \sin kx$$

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a = n\pi \Rightarrow a = \frac{n\pi\hbar}{\sqrt{2mE}} \quad \text{参数 } n \text{ 称为量子数}$$

n 是表示原子中电子的量子数的一种，所以在这里不考虑负值。

我们将概率密度函数的边界条件代入。

$$\int_0^a [A_2 \sin(kx)]^2 dx = 1 \quad \text{根据三角恒等式: } \cos 2x = 1 - 2\sin^2 x$$

$$\Rightarrow \int_0^a |A_2|^2 \cdot \frac{1 - \cos 2kx}{2} dx = 1$$

$$\frac{|A_2|^2}{2} \cdot a - \frac{|A_2|^2}{2} \sin 2kx \Big|_0^a = 1 \Rightarrow |A_2|^2 = \frac{2}{a}$$

由于波函数无限大的不合理性，所以 A_2 的取值也无所谓，不妨取 $\sqrt{\frac{2}{a}}$ 。

最终，与时间无关的部分的波函数表示为

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

这个解的形式为驻波形式。下面先简单介绍一下驻波。

$$u = \sin(\omega t) \cos(\beta x)$$

由表达式可以看出， $\cos(\beta x)$ 相当于是一个驻波的振幅。这样波峰和波谷就被固定。由上式可得驻波。

可以说行波代表了自由粒子（可以和散射态对应），驻波代表了无限深势阱。

$$\text{由 } ka = n\pi, \quad n=1, 2, 3, \dots$$

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

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

$$\Rightarrow E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad n=1, 2, 3$$

所以这里的 E ，即粒子的总能量是不连续的。也就是粒子的能量量子化。这个结论与经典力学的能量连续性的结论相矛盾。束缚态粒子的能量量子化是一个非常重要的理论。

所以这里的E, 即粒子的总能量是不连续的. 也就是粒子的能量量子化. 这个就与经典力学的能量连续的理论相矛盾. 束缚态粒子的能量量子化是一个极其重要的理论.

这个理论对于一开始学习的话几乎是无法接受. 虽然数学的推导过程存在这里. 但其中并不都是数学.

① 例如, 是否真的存在这样一组驻波函数.

② 薛定谔方程的正确性.

③ 如果真有一个 $\frac{a^2 n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m}$ 的粒子会发生什么? 等等.

对于问题① 余弦函数的概念可以简化成在无限深势阱中. 所以其本质是没有问题的.

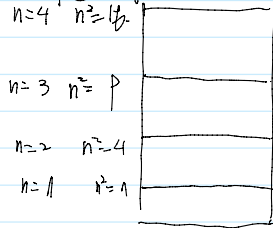
② 薛定谔方程与时间无关的方程已经经过完备的数学推导.

③ 按照不确定性原理来说, 这里面不会有一个 $E = \frac{a^2 n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m}$ 的粒子. 每一次测量相当于使系统态的坍缩.

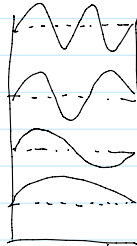
这是一门统计学科. 我们得不到一个精确能量又精确位置的粒子. 而粒子的坍缩无关还是正确性.

由于束缚态的波函数是驻波. 这个例子我们在生活中也有. 也能证明结论的正确性.

我们画出前四级的示意图.



前四级能量



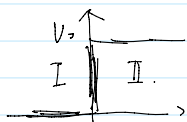
对应的波函数



对应的概率密度

随着 n 的增加, 粒子在右处的概率密度会趋于一致.

2.3.3 阶跃势函数.



如果不为无限深势阱. 而是有一个 V_0 的势垒. 粒子到了这里会发生什么情况. 需要求解波函数.

假设粒子处在 $x=0$ 处. 运动方向为 $+x$.

我们先讨论粒子的总能量 E 关于势垒高度的情况.

上中讨论. 与经典力学不同. 即 $E < V_0$. 粒子仍会有一层的概率在 '垒' 中. 所以 I, II 两部分区域都要分别讨论. 上述都需要求出解.

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

1) 在区域 I 中. 由于 $V=0$, 方程变为.

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0.$$

同上章的通解形式相同

$$\psi_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x} \quad (x \leq 0)$$

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

因为没有代入边界条件, 所以仍然进行假设. $+x$ 方向代表入射波. $-x$ 方向代表反射波.

[注意: $+x, -x$ 不是说 e 上面的指数正负]

对于入射波, $A_1 \cdot A_1^*$ 代表入射粒子的概率密度 (已归一化).

$v_1 \cdot A_1 \cdot A_1^*$ 则是入射粒子的流量. v_1 为入射波的速度 (这是标量). 单位为 $\text{m}^2/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$.

根据大数定律. 根据观察函数可以代表发生的频率. 即 dx 上的粒子个数. 速率乘以个数就是流量.

$v_1 \cdot B_1 \cdot B_1^*$ 是反射粒子的流量.

2) 在区域 II 中. 势函数 $V(x) = V_0$. 我们这里只讨论 $E < V_0$. 所以波方程 $E - V_0$ 无实际意义. 应变为 $-(V_0 - E)$

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} - \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \psi(x) = 0.$$

$$\text{通解为} \quad \psi(x) = A_2 e^{-k_2 x} + B_2 e^{k_2 x} \quad x > 0.$$

$$\text{其中 } k_2 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

由于 $E - V$ 的符号发生改变. 所以这组特征方程的解不为虚数.

波函数值应该是有有限. 那系数 $B_2 = 0$.

$$\psi(x) = A_2 e^{-k_2 x} \quad x > 0.$$

且波函数必须连续. 则

$$\psi_1(0) = \psi_2(0)$$

$$\Rightarrow A_1 + B_1 = A_2$$

到这里我们已经求得了这个方程. 但是我们并没有用任何边界条件. 而且我们并没有讨论到在边界处发生的情况. 即入射波的流量和反射波的流量的关系.

到这里我们已经求得了这个方程，但在我们并没有同我们所有的边界条件，而且我们并没有讨论到在边界处发生的情况，即入射波的流量和反射波的流量的关系。

我们定义反射系数 \$R\$ 为反射波的流量除以入射波的流量。

$$R = \frac{v_r \cdot B_1 \cdot B_1^*}{v_l \cdot A_1 \cdot A_1^*}$$

我们要是来分析，显然需要知道 \$B_1/A_1\$ 的值，而待会的方法也很简单。

联立这个方程，
$$\begin{cases} A_1 + B_1 = A_2 \\ F(A_1, B_1, A_2) = 0 \end{cases}$$
 就可得到结果。这时，我们就需要另外一些边界条件。

由于任意坐标的波函数必须有有限，无限深势阱是无界的，高面已指出，这并不适用。

所以一阶偏导数必须连续。

$$\left. \frac{\partial \psi_1}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial \psi_2}{\partial x} \right|_{x=0}$$
 将方程代入求导。

$$j k_1 A_1 - j k_1 B_1 = -k_2 A_2$$

这时我们联立得到 \$F(A_1, B_1, A_2) = 0\$，联立方程，这里可以利用一下线性代数，加强学习。

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ j k_1 & -j k_1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_2 \\ -k_2 A_2 \end{bmatrix}$$

从几何上分析，\$A_1, B_1\$ 为向量 \$(A_1, -k_2 A_2)\$ 在 \$j\$ 的印射坐标系，即坐标 \$(x, y)\$，

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ j k_1 & -j k_1 \end{bmatrix} \text{ 为矩阵， } j \text{ 为线性变换的 } \begin{bmatrix} 1 \\ j k_1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 \\ -j k_1 \end{bmatrix} \text{ 向量的新向量在自然坐标系中表示为 } \begin{bmatrix} A_2 \\ -k_2 A_2 \end{bmatrix}$$

而我们知道了新坐标系下的向量在自然坐标系下的结果，我们自然需要作新坐标系下的基向量线性变换，因此才能得到所求的矢量 \$[A_1, B_1]^T\$，注意这里，\$j\$ 在新坐标系下的印射坐标系不为 \$[0, 1]^T\$，而构造矩阵。

$$\begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ j k_1 & -j k_1 \end{bmatrix}^{-1} \cdot \begin{bmatrix} A_2 \\ -k_2 A_2 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \end{bmatrix} = \frac{1}{-2j k_1} \begin{bmatrix} -j k_1 & -1 \\ -j k_1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_2 \\ -k_2 A_2 \end{bmatrix}$$
 可见数学是多么个快捷，方便！

$$\Rightarrow A_1 = \frac{1}{-2j k_1} \cdot [-j k_1 A_2 + k_2 A_2]$$

$$B_1 = \frac{1}{-2j k_1} \cdot [-j k_1 A_2 - k_2 A_2]$$

由于我们需讨论的是 \$k_1\$ 值，而且我们还发现 \$A_1\$ 和 \$-B_1\$ 成共轭关系。

所以 \$A_1 \cdot A_1^*\$ 和 \$B_1 \cdot B_1^*\$ 的值相同。

注意，教材采用了取并的办法，结论是在正确，让问题复杂，这时采用更好的数学工具和思维方式很有必要的。

但我们还需知道 \$V_l, V_r\$。

$$\text{在 "I" 中，由于 } V=0, \text{ 则 } E = \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{mV}{\hbar}, \quad v_l = \frac{\hbar}{m} \cdot k_1, \text{ 同理 } v_r = \frac{\hbar}{m} \cdot k_1$$

$$R = \frac{A_1 \cdot A_1^*}{B_1 \cdot B_1^*} = 1$$

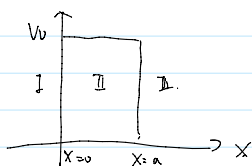
反射系数为 1，说明所有的粒子都被弹了回来，这与经典力学并不冲突，但这样我们求的 \$\psi_2(x)\$ 是什么呢？我们求它又是做什么呢？

我们发现 \$A = A_1 + B_1\$ 这是一个纯虚数，且 \$\psi_2(x) = A_2 e^{-k_2 x}\$ 不为零，这说明相干密度函数也不为 0。

这个结果表明入射粒子有一概率会到区域 II，这与经典力学相矛盾，经典力学中不会存在这样一种穿越，而且为 I 则说明区域 II 中粒子必定会返回区域 I 中，这样看来，量子力学的假设很有趣，又很正确，又很正确。我个人观点，他还是需要修正的，没有人懂量子力学，懂的说明没学小童。

2.3.4 有限势垒

在阶跃势函数中有一个奇怪的现象，\$E < V_0\$ 时，也有一部分的概率能穿过势垒，那么是否存在一个 \$E < V_0\$ 使它的概率为 0，那么粒子出去后还能回来嘛？



首先我们经过思考发现，方程的形式都与上述情况差不多，重点是不同的势能带来了不同的边界条件。

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= A_1 e^{j k_1 x} + B_1 e^{-j k_1 x} \\ \psi_2(x) &= A_2 e^{k_2 x} + B_2 e^{-k_2 x} \\ \psi_3(x) &= A_3 e^{j k_3 x} + B_3 e^{-j k_3 x} \end{aligned}$$

$$\text{其中 } k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad k_2 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

$$k_3 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = k_1$$

所以区域 II 区域中所有性质。

一阶偏导数和 \$\psi(x)\$ 连续，所以存在四个边界条件。

所以应当选择“II”区域中的所有项。

一阶偏导数和 $\psi(x)$ 连续。所以存在四个边界条件。

这次我们应当重点考虑透射系数 T 。

$$T = \frac{j_1 \cdot A_3 \cdot A_3^*}{j_1 \cdot A_1 \cdot A_1^*} = \frac{A_3 \cdot A_3^*}{A_1 \cdot A_1^*}$$

我们先带入边界条件“I”和“II”

$$\psi_1(0) = \psi_2(0)$$

$$\Rightarrow A_1 + B_1 = A_2 + B_2$$

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

$$\Rightarrow jk_1(A_1 - B_1) = k_2(A_2 - B_2)$$

$$\text{即 } \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ jk_1 & -jk_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ k_2 & -k_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_2 \\ B_2 \end{bmatrix}$$

我们带入边界条件“II”和“III”

$$\psi_2(a) = \psi_3(a)$$

$$\Rightarrow A_2 e^{k_2 a} + B_2 e^{-k_2 a} = A_3 e^{j k_1 a}$$

$$\left. \frac{\partial \psi_2(x)}{\partial x} \right|_{x=a} = \left. \frac{\partial \psi_3(x)}{\partial x} \right|_{x=a}$$

$$\Rightarrow k_2(A_2 e^{k_2 a} - B_2 e^{-k_2 a}) = jk_1(A_3 e^{j k_1 a})$$

写成矩阵形式

$$\begin{bmatrix} e^{k_2 a} & e^{-k_2 a} \\ k_2 e^{k_2 a} & -k_2 e^{-k_2 a} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_2 \\ B_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{j k_1 a} \\ j k_1 e^{j k_1 a} \end{bmatrix} A_3$$

我们可以通过方程1得到 $A_1 = f(A_2, B_2)$ ，还可以通过方程2得到 $A_3 = g(A_2, B_2)$

于是我们得到 T ，我们自然仍可求得 R 。且我们能发现 $T + R = 1$ 。

这说明电子有一部分被反射，有一部分通过。在 $E \ll V_0$ 这种情况

$$T \approx 16 \left(\frac{E}{V_0} \right) \left(1 - \frac{E}{V_0} \right) \exp(-2k_2 a)$$

这种透射现象被称为隧道效应。我们可以用这种效应来做隧道二极管。

2.4. 原子波的理论的延伸。

我们之前主要研究的是 $\psi(x)$ ，但对于实际的势能函数，我们还没有做研究。因为我们的数学知识储备有限。更多的关注分析思路和最终结果。

2.4.1 单电子原子

1913年，玻尔在卢瑟福等人的原子模型和普朗克的量子理论的基础上，提出了玻尔理论。主要有3个假设。

- 1) 核外电子只能在某些轨道上运动。轨道能量不随时间改变，且电子处于稳定状态
- 2) 不同轨道能量不同。高核及成定轨道能量在核内。当原子中的电子离核最近，处于基态。从外界吸收能量，则电子会跃迁到能量较高的轨道。称为激发态。电子只能穿过量子跃迁
- 3) 电子跃迁时会吸收和释放能量 $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ 。

这个理论由于当时没有发现波粒二象性所以一定在局限性。它属于经典力学的范围。所以它无法说明多原子光谱。但是对于单电子原子分析是适用的。

单电子原子是较轻的原子核被较轻的带负电的电子所包围。由原子核和电子所形成的库仑力的势函数为

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

这时我们求解波函数要用三维薛定谔方程且最好用球坐标系。

$$\nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - V(r)) \psi(r, \theta, \phi) = 0$$

我们自然要给出球坐标的拉普拉斯算符。这里简单推导一下：

$$\nabla^2 \psi = \nabla \cdot \nabla \psi = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[\frac{\partial h_1 h_2}{\partial u_1} + \frac{\partial h_1 h_3}{\partial u_2} + \frac{\partial h_2 h_3}{\partial u_3} \right] \cdot \left[\frac{\partial \psi}{\partial u_1} \vec{e}_1 + \frac{\partial \psi}{\partial u_2} \vec{e}_2 + \frac{\partial \psi}{\partial u_3} \vec{e}_3 \right]$$

其中 $u_1 = r$ $u_2 = \theta$ $u_3 = \phi$ $h_1 = 1$ $h_2 = r \sin \theta$ $h_3 = r$ 注意，这里 θ, ϕ 和教材中不同

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

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

所以方程可以改写成我们熟悉的。将算符符号与书中相同。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - V(r)) \psi = 0$$

对于三维坐标，我们同样采用分离变量法求解

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

代入波函数方程

$$\frac{\Theta(\theta) \Phi(\phi)}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R(r) \Phi(\phi)}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + \frac{R(r) \Theta(\theta)}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - V) R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) = 0$$

代入波函数方程

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{R(r) \sin^2 \theta}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \frac{R(r) \sin^2 \theta}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{R(r) \sin^2 \theta}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} (E - V) R(r) \sin^2 \theta \psi = 0$$

两边同乘 $r^2 \sin^2 \theta / R(r) \cdot \psi(\theta) \cdot \psi(\phi)$

$$\frac{\sin \theta}{R(r)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{1}{\psi(\theta)} \frac{\partial^2 \psi(\theta)}{\partial \theta^2} + \frac{\sin \theta}{\psi(\phi)} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi(\phi)}{\partial \phi} \right) + r^2 \sin^2 \theta \cdot \frac{2m_e}{\hbar^2} (E - V) = 0$$

注意到 $\frac{1}{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}$ 是关于 ϕ 的函数，而其项为 r, θ 的函数。

这个方程的解，由于目前并没有学习偏微分方程，所以无法向中，严格来讲

我们可以用哈密顿算符把方程表示成另外的形式。在量子力学中引入了量子数，我们在此介绍一下量子数，量子数是量子力学中表述原子核外电子运动的一组整数或半整数 $(\frac{2h+1}{2}, n=0, \pm 1, \pm 2, \dots)$ ，有四个，分别为主量子数 (n) ，角量子数 (l) ，磁量子数 (m) ，自旋量子数 (s) ，其中前三个和上述方程中引出的， n 我们在无限深势阱中 $ka = n\pi$ 中见过，最后一个是为描述原子自旋给出的。

接着讨论三维与时间无关的薛定谔方程，我们可以令

$$\frac{1}{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = -m^2 \Rightarrow \psi = e^{im\phi}$$

因为波函数是单值的，所以 $m\phi$ 的周期必须是 2π 的整数倍，那限定 m 为整数。

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$$

我们令 n 为分离变量的阶数，继续分解就可得到 n, l 。

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

$$l = n-1, n-2, n-3, \dots, 0$$

$$|m| = l, l-1, \dots, 0$$

每一组量子数对应着一个量子态的电子，

我们仍然可以得到电子的能量与 n 的关系

$$E_n = \frac{-m_e e^4}{4\pi \epsilon_0 \hbar^2 2a_0^2 n^2}$$

E_n 能量为负，这个怎么可能放的呢？你糊涂我傻，对呀！

这个问题实际上并不是真的为负值，和温度的绝对温度一样，通常的零度是 $273K$ ，所以自然会有负值。

量子能量我们定义的是自由电子静止的状态的能量作为零点参考值，而束缚态的电子能量低于自由电子，所以为负值。（不同负温度并不相等）

波函数的角部分可以用 ψ_{lm} 的形式表示，其中 n, l, m 为量子数，能量最小为 $n=1$ 时。

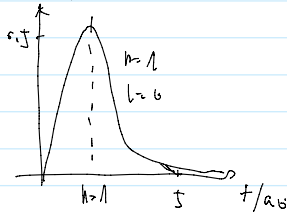
$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-r/a_0}$$

a_0 为球对称函数，与玻尔半径相等。

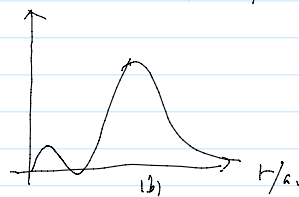
$$a_0 = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \text{ \AA}$$

我们这里再讨论一下轨道，主要讨论径向密度函数。

径向密度函数，是指电子出现在离核某处 r 附近的函数，与 ψ_{100}, ψ_{200} 及核外势能能量范围 n 成正比。



1) 最低能级



2) 次低能级, $n=2, l=0$

还有 $n=2, l=1, m=0, \pm 1$ ，三种可能态分别对量子数 lm 三个可能值。这时波函数的不是球对称函数。

2.4.2 周期表

原子周期表是根据上述的量子数另外两个规则得到的，分别是电子自旋和泡利不相容原理。

1. 电子自旋有两种状态，由 S 描述，即 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ ，电子具有量子化的自旋角动量（这个问题很复杂，要深入了量子力学）
2. 泡利指出，在任意给定的系统（原子、分子、晶体）不可能有两个电子处于同一量子态，也就是组数不同。

我们可以得到每一个能层的最多电子数为

$$\sum_{i=0}^{n-1} 4i+2 = \frac{[2+4(n-1)+2]n}{2} = 2n+2(n-1)n = 2n^2$$

例如 $n=1$ 时为 2， $n=2$ 时为 8， $n=3$ 时为 18。

泡利原理是 1925 年沃尔夫冈·泡利分析奥马查结果所得出的结论，这个理论目前还不能从更深层次解释。

元素周期表就是从能量低层填满一直到高能层。

$1^2 1^0 1^0 = 1^2 1^0 1^0$, $1^2 = 1^2 1^0 1^0$, $1^2 = 1^2 1^0 1^0$.

泡利原理 1925年沃尔夫冈·泡利分析氢原子结果所得的结论，这个理论目前还不能从原理上来解释。

元素周期表就是从能量低层被填满一直到高能层。

- 例如
- $1s^1$, $n=1, l=0, m=0, S=+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$
 - $1s^2$, $n=1, l=0, m=0, S=+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$
 - $2s^1$, $n=2, l=0, m=0, S=+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$
 - $2s^2$, $n=2, l=0, m=0, S=+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$
 - $2s^2 p^1$, $n=2, l=1$
 - $2s^2 p^1$, $n=2, l=1$
 - $2s^2 p^3$, $n=2, l=1$
 - $2s^2 p^4$, $n=2, l=1$
 - $2s^2 p^5$, $n=2, l=1$
 - $2s^2 p^6$, $n=2, l=1$
- $m=0, \pm 1$.

随着电子数越来越多，情况越来越复杂，还需要补充其他原理。