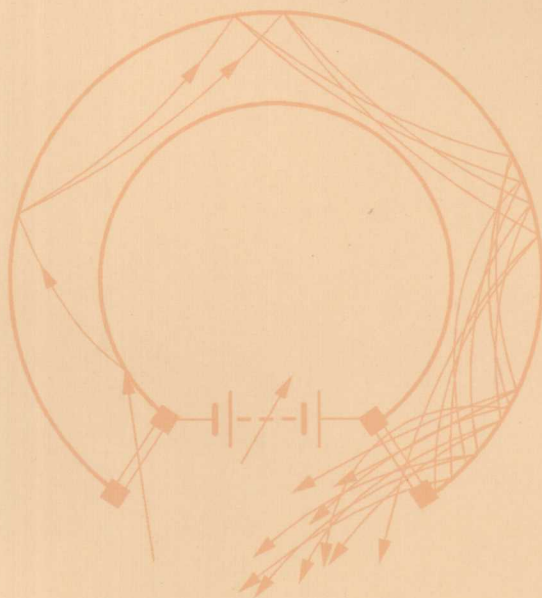


“十一五”国家重点图书 中国科学技术大学 **精品** 教材

同步辐射应用基础

► 徐彭寿 潘国强 编



中国科学技术大学出版社

中国科学技术大学  精品教材

同步辐射应用基础

TONGBU FUSHE YINGYONG JICHU

徐彭寿 潘国强 编

中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书着重讲述同步辐射应用的基本原理及其相关的基础知识,同时也涉及同步辐射的实验方法及其在一些重要领域的应用。其内容分为软 X 射线和真空紫外(包括红外)与硬 X 射线两大部分。前者包括光电子能谱、真空紫外和红外光谱、软 X 射线显微术、同步辐射光刻;后者包括 X 射线吸收、X 射线衍射和散射。由于同步辐射应用涉及许多学科的基础知识,考虑到许多同学在大学本科阶段并未学过这些课程,本书适当补充了一些必备的量子力学、固体物理、原子光谱和 X 射线光学的基础知识。本书可作为“核科学与技术”及其他与同步辐射相关学科的研究生通用教材,也可以作为初涉同步辐射人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

同步辐射应用基础/徐彭寿,潘国强编. —合肥:中国科学技术大学出版社,
2009.1

(中国科学技术大学精品教材)

“十一五”国家重点图书

ISBN 978-7-312-02309-5

I. 同… II. ①徐… ②潘… III. 同步辐射—高等学校—教材 IV. TL501

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 138351 号

中国科学技术大学出版社出版发行

安徽省合肥市金寨路 96 号,230026

网址 <http://press.ustc.edu.cn>

安徽辉隆农资集团瑞隆印务有限公司

全国新华书店经销

开本:710×960 1/16 印张:21.75 插页:2 字数:412 千

2009 年 1 月第 1 版 2009 年 1 月第 1 次印刷

印数:1—2000 册

定价:35.00 元

总 序

2008 年是中国科学技术大学建校五十周年. 为了反映五十年来办学理念 and 特色, 集中展示教材建设的成果, 学校决定组织编写出版代表中国科学技术大学教学水平的精品教材系列. 在各方的共同努力下, 共组织选题 281 种, 经过多轮、严格的评审, 最后确定 50 种入选精品教材系列.

1958 年学校成立之时, 教员大部分都来自中国科学院的各个研究所. 作为各个研究所的科研人员, 他们到学校后保持了教学的同时又作研究的传统. 同时, 根据“全院办校, 所系结合”的原则, 科学院各个研究所在科研第一线工作的杰出科学家也参与学校的教学, 为本科生授课, 将最新的科研成果融入到教学中. 五十年来, 外界环境和内在条件都发生了很大变化, 但学校以教学为主、教学与科研相结合的方针没有变. 正因为坚持了科学与技术相结合、理论与实践相结合、教学与科研相结合的方针, 并形成了优良的传统, 才培养出了一批又一批高质量的人才.

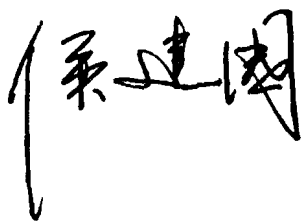
学校非常重视基础课和专业基础课教学的传统, 也是她特别成功的原因之一. 当今社会, 科技发展突飞猛进、科技成果日新月异, 没有扎实的基础知识, 很难在科学技术研究中作出重大贡献. 建校之初, 华罗庚、吴有训、严济慈等老一辈科学家、教育家就身体力行, 亲自为本科生讲授基础课. 他们以渊博的学识、精湛的讲课艺术、高尚的师德, 带出一批又一批杰出的年轻教员, 培养了一届又一届优秀学生. 这次入选校庆精品教材的绝大部分是本科生基础课或专业基础课的教材, 其作者大多直接或间接受到过这些老一辈科学家、教育家的教诲和影响, 因此在教材中也贯穿着这些先辈的教育教学理念与科学探索精神.

改革开放之初, 学校最先选派青年骨干教师赴西方国家交流、学习, 他

们在带回先进科学技术的同时,也把西方先进的教育理念、教学方法、教学内容等带回到中国科学技术大学,并以极大的热情进行教学实践,使“科学与技术相结合、理论与实践相结合、教学与科研相结合”的方针得到进一步深化,取得了非常好的效果,培养的学生得到全社会的认可.这些教学改革影响深远,直到今天仍然受到学生的欢迎,并辐射到其他高校.在入选的精品教材中,这种理念与尝试也都有充分的体现.

中国科学技术大学自建校以来就形成的又一传统是根据学生的特点,用创新的精神编写教材.五十年来,进入我校学习的都是基础扎实、学业优秀、求知欲强、勇于探索和追求的学生,针对他们的具体情况编写教材,才能更加有利于培养他们的创新精神.教师们坚持教学与科研的结合,根据自己的科研体会,借鉴目前国外相关专业有关课程的经验,注意理论与实际应用的结合,基础知识与最新发展的结合,课堂教学与课外实践的结合,精心组织材料、认真编写教材,使学生在掌握扎实的理论基础的同时,了解最新的研究方法,掌握实际应用的技术.

这次入选的 50 种精品教材,既是教学一线教师长期教学积累的成果,也是学校五十年教学传统的体现,反映了中国科学技术大学的教学理念、教学特色和教学改革成果.该系列精品教材的出版,既是向学校五十周年校庆的献礼,也是对那些在学校发展历史中留下宝贵财富的老一代科学家、教育家的最好纪念.



2008 年 8 月

前 言

电子在同步加速器中做圆周运动时发出的电磁辐射叫同步辐射. 这种辐射是 1947 年在美国通用电器公司的一台 70 MeV 的电子同步加速器上首先发现的. 现代同步辐射光源是一台电子储存环, 接近光速的电子在储存环中做回旋运动, 同时不断地发出同步光.

同步辐射已成为继 X 射线和激光之后的又一种重要光源. 它在红外、真空紫外和 X 射线波段具有一系列优异特性, 因此在物理学、化学、材料科学、生命科学、信息科学、能源科学、环境科学、计量学等学科领域以及在光刻和超微细加工等高科技领域中都得到了广泛的应用. 而“同步辐射及其应用”也就成为“核科学与技术”学科与其他学科交叉的新型学科. 正因为如此, 各国都在不遗余力地发展同步辐射装置. 目前, 世界上已有二十多个国家, 建成了七八十台同步辐射装置. 我国(包括台湾)已建成或正在建造的共有四台同步辐射装置. 1989 年在中科院高能物理所建成了一台能量为 2.5 GeV 的可用于同步辐射实验的北京正负电子对撞机(BSRF), 它属于第一代同步辐射光源. 1991 年在中国科学技术大学国家同步辐射实验室(NSRL)建成了一台能量为 800 MeV 的属于第二代的专用合肥同步辐射光源(HLS). 同样在 20 世纪 90 年代, 在台湾新竹建成了一台能量为 1.5 GeV 的属于第三代的同步辐射光源. 为了满足日益增长的用户需求, 我国正在上海建设一台能量为 3.5 GeV 性能更好的新的第三代同步辐射装置.

随着国内同步辐射装置的陆续投入运行以及同步辐射应用研究的开展, 需要大量从事同步辐射应用方面的专门人才. 为了满足国内日益增长的

对同步辐射应用人才的需求,我们在本世纪初就在“核科学与技术”学科的研究生中开设了“同步辐射应用基础”课程.该课程不仅可以作为“核科学与技术学科”研究生的专业必修课,它也可以作为同步辐射应用相关学科学生的选修课.在教材建设中,我们根据研究生教学的特点,在参阅了一些国内外的教材和专著的基础上,自己编写讲义.经过几年的教学实践,已逐渐完善.在这本教材中,我们着重讲授同步辐射应用的基本原理及其相关的基础知识,也涉及同步辐射的主要实验方法和在一些重要领域的应用.目的是让初学者对同步辐射应用的研究内容有一个大概的了解,也为同步辐射应用的后续课程奠定基础.考虑到学习这门课的学生来自各个学科,为了使他们都能掌握所学的内容,课程适当补充了一些量子力学、固体物理、原子光谱和 X 射线光学等必备的基础知识.这样,只要具备普通物理基础的学生,就能顺利学习这门课程,这对于吸引了众多学科的学生并普及同步辐射应用的基础知识是一种行之有效的方法.

全书共分 6 章,前 3 章包括软 X 射线和真空紫外(包括红外)中的实验技术,由徐彭寿执笔;后 3 章包括 X 射线的实验技术,由潘国强执笔.由于同步辐射应用面非常广泛,我们的知识面又非常局限,书中错误在所难免,盼广大读者批评指正.

编 者

2008 年 5 月

目 次

总序	(i)
前言	(iii)
第 1 章 同步辐射光电子能谱概论	(1)
1.1 量子力学的基本概念	(2)
1.1.1 微观粒子的波粒二象性	(4)
1.1.2 波函数	(4)
1.1.3 薛定谔方程	(5)
1.1.4 氢原子能级和波函数	(8)
1.1.5 定态微扰论	(10)
1.1.6 含时微扰与量子跃迁	(12)
1.2 固体能带论基础知识	(14)
1.2.1 布洛赫定理	(15)
1.2.2 倒格子和波矢	(15)
1.2.3 能带和能隙	(17)
1.2.4 布里渊区	(21)
1.2.5 能态密度和费米面	(23)
1.3 光电发射的物理过程	(25)
1.3.1 光电激发的三步模型	(26)
1.3.2 光电离截面和电子逃逸深度	(27)
1.3.3 光电子能量分布曲线	(30)
1.3.4 光电发射中的守恒量	(32)
1.3.5 光电发射中的偏振选择定则	(34)
1.4 光电子能谱基础	(35)
1.4.1 光电子能谱的基本原理	(35)
1.4.2 光电子能谱的实验装置	(38)
1.5 同步辐射光电子能谱技术	(43)

1.5.1	同步辐射价带光电子谱	(43)
1.5.2	同步辐射芯能级光电子谱	(53)
1.5.3	同步辐射光电子谱的工作模式	(65)
第 2 章	软 X 射线显微术和同步辐射光刻简介	(71)
2.1	软 X 射线显微术的基本概念	(71)
2.1.1	引言	(71)
2.1.2	显微术与生物结构研究	(72)
2.1.3	软 X 射线显微术中光与物质的相互作用	(75)
2.2	软 X 射线光学的基础知识	(78)
2.2.1	软 X 射线的折射	(78)
2.2.2	软 X 射线的反射	(79)
2.2.3	软 X 射线多层膜反射镜	(80)
2.2.4	软 X 射线的衍射和波带片	(81)
2.3	软 X 射线接触显微术	(84)
2.3.1	基本装置和原理	(84)
2.3.2	接触显微术的软 X 射线源	(85)
2.3.3	生物样品显微图像的探测	(86)
2.3.4	软 X 射线接触显微成像实验方法	(87)
2.3.5	接触显微成像的应用	(87)
2.3.6	接触显微成像的分辨率	(88)
2.4	软 X 射线成像显微镜	(89)
2.4.1	普通透射式软 X 射线成像显微镜	(89)
2.4.2	相衬软 X 射线显微镜	(90)
2.4.3	透射式扫描软 X 射线显微成像	(91)
2.4.4	软 X 射线成像显微镜的应用	(92)
2.5	软 X 射线全息显微成像技术简介	(94)
2.5.1	全息术基本概念	(94)
2.5.2	软 X 射线全息显微成像技术	(101)
2.5.3	软 X 射线全息显微成像技术的应用	(106)
2.6	同步辐射 X 射线光刻技术	(108)
2.6.1	光刻技术简介	(108)
2.6.2	X 射线光刻的基本原理	(109)

2.6.3 同步辐射 X 射线光刻的关键技术	(111)
2.7 同步辐射中的 LIGA 技术	(114)
2.7.1 MEMS 和 LIGA 技术简介	(114)
2.7.2 LIGA 技术的基本原理和工艺	(116)
2.7.3 LIGA 技术的应用	(119)
第 3 章 同步辐射真空紫外和红外光谱基础	(121)
3.1 固体的光学性质	(122)
3.1.1 波动方程和光学常数	(122)
3.1.2 复介电常数与光吸收	(124)
3.1.3 克拉末-克朗尼格(Kramers - Kronig)关系	(126)
3.1.4 吸收系数和吸收光谱	(126)
3.1.5 反射系数和反射谱	(128)
3.1.6 发射谱和激发谱	(129)
3.2 固体光谱基础	(129)
3.2.1 带间跃迁的吸收和发射光谱	(129)
3.2.2 激子光谱	(136)
3.2.3 杂质和缺陷态光谱	(142)
3.2.4 稀土和过渡金属离子光谱	(146)
3.3 同步辐射真空紫外光谱技术和应用	(154)
3.3.1 同步辐射真空紫外光谱实验技术和装置	(154)
3.3.2 稀有气固体激子光谱	(156)
3.3.3 BaF ₂ 晶体的价带-芯带跃迁	(158)
3.3.4 稀土光谱中的量子剪裁	(160)
3.4 同步辐射红外光谱简介	(163)
3.4.1 晶格振动的基本概念	(163)
3.4.2 晶格振动与红外吸收	(170)
3.4.3 自由载流子的红外吸收与等离激元	(174)
3.4.4 同步辐射红外光谱技术	(178)
第 4 章 同步辐射 X 射线衍射基本原理和应用	(183)
4.1 晶体结构的对称性	(184)
4.1.1 晶体的周期性结构和性质	(184)
4.1.2 点阵	(185)

4.1.3	晶体结构的对称元素和晶系	(186)
4.1.4	晶胞	(188)
4.1.5	晶体学点群和空间群	(192)
4.2	X 射线衍射的运动学理论	(200)
4.2.1	Laue 方程	(200)
4.2.2	Bragg 方程	(201)
4.2.3	倒易矢量	(202)
4.2.4	晶体衍射方向和倒易矢量	(205)
4.2.5	收集单晶体衍射数据方法简介	(205)
4.2.6	衍射强度和结构因子	(206)
4.3	同步辐射 X 射线衍射应用	(215)
4.3.1	同步辐射 X 射线在生物大分子晶体学中的应用	(215)
4.3.2	同步辐射 X 射线高分辨粉末衍射	(232)
4.3.3	同步辐射 X 射线高分辨单晶衍射	(238)
4.3.4	反常散射在材料科学、小分子晶体结构测定中的应用	(239)
第 5 章	X 射线散射基础	(242)
5.1	不完整晶体的漫反射	(242)
5.1.1	不完整晶体 X 射线衍射强度的普遍公式	(242)
5.1.2	平均点阵的 Bragg 反射	(244)
5.1.3	偏离平均点阵引起的漫散射	(244)
5.1.4	不完整晶体的漫散衍射图像	(246)
5.1.5	位移无序和置换无序	(246)
5.2	非晶态物质结构的 X 射线分析	(252)
5.2.1	普适 X 射线散射方程	(252)
5.2.2	非晶态物质径向分布函数(RDF)	(253)
5.2.3	偏分布函数的测定	(257)
5.3	薄膜、多层膜的 X 射线反射和散射	(257)
5.3.1	X 射线在界面中的折射与反射	(257)
5.3.2	折射率	(259)
5.3.3	包括吸收系数的折射率	(261)
5.3.4	在 X 射线区域的 Snell 公式及 Fresnel 方程	(261)
5.3.5	均匀薄层(薄膜)的 X 射线反射	(266)

5.3.6	多层膜的镜面反射(Specular Reflectivity)	(268)
5.3.7	有限梯度界面的反射率	(270)
5.3.8	计算具有粗糙度界面及表面的反射率的一般理论	(271)
第 6 章	X 射线吸收精细结构谱	(277)
6.1	X 射线吸收谱	(277)
6.1.1	X 射线的吸收系数	(277)
6.1.2	激发原子的去激发	(279)
6.1.3	电子光谱的选择定则	(280)
6.1.4	元素的特征线及吸收边	(283)
6.1.5	孤立原子的 X 射线吸收系数的量子力学计算(简单模型)	(283)
6.1.6	X 射线多极自发发射(吸收)的量子理论	(289)
6.2	X 射线吸收精细结构	(292)
6.2.1	产生 XAFS 的物理机理	(293)
6.2.2	X 射线吸收的测量方法	(296)
6.2.3	XAFS 的实验站和实验技术	(300)
6.3	EXAFS 实验方法	(302)
6.3.1	EXAFS 产生的物理机理	(302)
6.3.2	归一化的 EXAFS 函数	(303)
6.3.3	EXAFS 函数的基本理论公式	(303)
6.3.4	EXAFS 的数据处理	(307)
6.4	XAFS 的应用	(314)
6.4.1	引言	(314)
6.4.2	半导体纳米微晶体 CdTe 的 EXAFS 研究	(314)
6.5	XAFS 实验技术的发展	(319)
附录 1	X 射线散射的量子理论	(327)
附录 2	Gauss 统计和 Gauss 积分	(332)
附录 3	傅里叶变换	(334)
附录 4	狄拉克(Dirac)函数	(336)

第 1 章 同步辐射光电子能谱概论

在有关同步辐射光源的课程中,我们知道了同步辐射是如何产生的,它有哪些特点.而在同步辐射光学的课程中,我们也已经知道从储存环出射的同步辐射是如何经过光束线分光聚焦而成为我们需要的同步辐射单色光的.在本课程中,我们则主要介绍同步辐射应用的一些基础知识.

一般说来,同步辐射实验实际上是利用同步辐射作为探针来探测物质的结构信息.物质在同步辐射的作用下,产生二次粒子,如光电子、光离子、荧光光子等.通过检测二次粒子去探测我们需要研究的对象的化学组成、原子结构和电子状态的信息.我们研究的物质可以是固体,也可以是液体、气体或生物样品.在同步辐射实验中,根据探测到的不同的二次粒子,可以把它们分为光电子谱、光离子化谱、光谱等不同的实验方法.如出射粒子为电子则称为同步辐射光电子谱;出射粒子为离子,则称为同步辐射光电离谱;出射粒子为光子(或 X 射线)则称为同步辐射光谱(或 X 射线谱).在光谱(X 射线)的实验中,又可分为光(X 射线)吸收、光(X 射线)荧光、光(X 射线)衍射和光(X 射线)散射等.在实际的实验中,同步辐射还有可能激发处于电场、磁场、加热或冷却状态下的样品.

同步辐射被物质吸收后,组成物质的原子的某一壳层的电子会被激发到较高的能级.当激发的光子能量超过一定阈值或被激发的电子的动能足够高时,它可能脱离原有的原子和分子或逸出固体表面而成为自由电子,通常被称为光电子.而光从物质中激发出光电子的现象就是“光电发射”.如果我们测量发射出的光电子的能量分布,就可以得到原有物质中电子状态的信息,这就是“光电子能谱”.光电发射现象可以追溯到赫兹在 1887 年发现的光电效应,爱因斯坦在 1905 年用量子理论对此进行了解释.直到 20 世纪 60 年代,随着超高真空技术、电子探测技术以及光电发射理论的逐渐完善,光电子能谱技术才真正作为一种实验手段引起人们的重视.对于普通的光电子能谱,通常使用 X 射线源或真空紫外灯作为激发源,因此其光子能量是恒定的.20 世纪 70 年代初,Eastman 首次以同步辐射为光源进行光

电子能谱实验. 由于同步辐射无可比拟的优越性, 从而向人们显示出同步辐射在光电子能谱技术中巨大的应用价值. 从 80 年代开始, 光电子能谱作为一种实验手段取得了飞速的发展. 在这期间, 无论是在实验技术上还是在理论上, 光电子能谱都取得了长足的进步, 并发展成为一种重要的表面分析工具. 此后, 随着先进同步辐射光源的出现及光电子能谱仪的不断发展, 同步辐射光电子能谱的分辨率不断提高, 现在的高分辨率能谱仪已经能够达到 1 meV 的能量分辨. 这时, 光电子能谱不仅能得到材料在单粒子近似下能态结构的信息, 同时也能得到多体相互作用的信息. 因此, 现在的高分辨光电子能谱在高温超导材料、重费米子体系、表面电-声耦合现象、表面和界面磁性以及其他低维体系的研究中发挥了越来越重要的作用, 并取得了一系列新的发现.

一般说来, 同步辐射光电子能谱测量的是被激发的光电子的能量、角度或自旋分布. 它需要探测的是未激发前材料中电子的能态结构. 描述原子、分子或固体中微观粒子运动规律的基本理论是量子力学. 用量子力学描述固体中电子能态结构的理论就是固体能带论. 考虑到本专业的部分研究生在大学阶段未进修过量子力学和固体物理, 为了使大家能更好地理解同步辐射光电发射的基本原理和应用, 我们将首先向大家简要介绍量子力学和固体能带论的一些基本知识. 此后, 我们将从光电发射的基本原理出发, 对涉及同步辐射光电子能谱的概念、技术及其应用的基础知识作较为详细的介绍. 同步辐射光电发射的一些新技术和新进展将安排在后续课程中介绍, 本课程将不涉及.

1.1 量子力学的基本概念

量子力学是研究微观粒子运动规律的一门学科. 在介绍它的基本概念之前, 我们有必要回顾它的发展历史. 从 18 世纪起, 物理学发展非常迅速, 并形成了物理学的经典理论体系. 到 19 世纪 80 年代, 经典物理学成功地解释了许多物理现象而几乎未碰到任何难题. 当时人们错误地认为经典理论是物理学的“终极理论”. 但到了 19 世纪末和 20 世纪初, 物理学的发展进入了研究微观现象的新阶段, 这时许多物理现象无法用经典理论解释. 其中主要有两类, 一类是光(电磁波)的量子属性问题, 另一类是原子结构问题.

经典理论首先碰到的问题是黑体辐射. 利用经典理论解释黑体辐射的能流密度时, 碰到很大困难. 这时普朗克作了一个大胆的假设, 他认为频率为 ν 的电磁波是由频率为 ν 的谐振子吸收和发射的. 而这种谐振子只能处于某些特定的状态上. 在这些状态中, 其能量只能是最小能量的整数倍. 这就是说, 谐振子的能量不连续, 其最小能量与谐振子的振动频率成正比, 即 $\epsilon = h\nu$, 式中的常数 h 即为普朗克常数. $h\nu$ 则称为频率为 ν 的能量子. 普朗克的假设与经典理论是对立的. 按照经典理论, 物体的能量可以连续取值, 而普朗克的假设却认为谐振子能量只能取分立值. 爱因斯坦发展了普朗克的假设, 他认为谐振子能量不连续是因为电磁辐射本身的能量不连续. 其最小能量单元 $h\nu$ 被称为光子的每一微小颗粒具有的能量. 爱因斯坦的光量子假说第一次揭示了光的微粒性, 并成功地解释了光电效应.

经典理论和实验结果之间的另一个重大矛盾是发生在原子结构问题上. 卢瑟福根据 α 粒子的散射实验, 提出了原子的有核模型. 电子为了维持绕核的曲线运动, 它本身必须具有加速度, 至少是向心加速度. 根据经典电磁理论, 任何一个带电粒子, 只要具有加速度, 就会辐射电磁波. 这样随着电子不断辐射能量, 它会越来越接近原子核, 以致最后落在原子核上, 成为一个不稳定的系统. 而实际上, 自然界的原子十分稳定. 另一方面, 电子离原子核越近, 它绕核运动的频率也越高, 这样原子发射的光谱应为连续光谱. 而从实验上获得的光谱并不是连续光谱而是分立的线谱. 由此看来, 利用经典理论无法解释原子结构. 为了克服原子结构和原子辐射的矛盾, 玻尔在原子核模型的基础上, 提出了原子的量子化轨道的假设. 在玻尔假设中, 他不仅认为电子绕核作圆周运动, 而且这种运动的轨道不是任意的, 它必须满足量子化条件. 在这些特定轨道上运动的电子, 尽管具有加速度, 但不辐射能量, 它们处于稳定的状态(定态). 只有电子由一个定态向另一个定态跃迁时, 才发射出一个光子.

20 世纪初, 经典理论和微观现象的矛盾已十分突出. 人们希望能找到一个统一的理论来解释微观世界的物理本质. 旧量子论的先驱们提出的那些有意义的假设, 给人们以启迪, 使人们认识到在其中一定孕育着微观世界的重要规律. 正是在这样的背景和基础上产生和发展了量子力学. 量子力学的建立, 是 20 世纪物理学发展史上一次重大的革命. 它极大地改变了人们旧有的物理观念, 使人们对物质世界的认识前进了一大步. 量子力学从诞生到现在仅仅一个世纪, 但它的发展非常迅速. 由于它在解释原子、分子、固体和原子核的性质等方面取得了极大成就, 因此它成为研究微观世界和物质结构的有力的理论工具. 量子力学包含的内容非常丰富, 本课程仅打算介绍其中的一些基本概念. 更详细的内容, 可参考有关专著.

1.1.1 微观粒子的波粒二象性

在光的本性研究中,经典的光的波动理论揭示了光的波动性,它早已被光的衍射、干涉等实验现象所证实.另一方面,黑体辐射、光电效应又揭示了光的微粒性.因此,光具有波动和微粒的双重性.在经典的光学理论中,我们只考虑了光的波动性而忽略了光的粒子性.而关于实物粒子的经典理论中,人们是否会只重视粒子性而忽略了波动性呢?为此,德布罗意首先提出,在关于物质的理论中,必须同时考虑波和粒子.德布罗意在 1924 年运用这个观点在描述一个不受任何外力作用的微观粒子的自由运动时提出了一个具有深远意义的假设,即具有确定动量 p 和能量 E 的自由粒子,相当于频率为 ν 、波长为 λ 的平面波.它们之间具有光子与光波的关系

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1.1)$$

$$p = \frac{h}{\lambda}n = \hbar k \quad (1.2)$$

其中

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054\,588\,7 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad (1.3)$$

式(1.1)和(1.2)就是著名的德布罗意关系式.

一个质量为 μ , 动量为 p 的自由粒子,当它的速度远小于光速时,其动能为 $E = p^2/2\mu$, 粒子的德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2\mu E}} \quad (1.4)$$

例如,一个由 V 伏特电势差加速的电子,其能量 $E = eV$, 该电子的德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\mu e V}} \approx \sqrt{\frac{150}{V}} \text{ \AA} \approx \frac{12.25}{\sqrt{V}} \text{ \AA} \quad (1.5)$$

德布罗意提出的假设很快被革末在 1927 年进行的电子衍射实验所证实.许多实验表明,不仅电子,原子、分子、质子、中子等一切微观粒子都具有波粒二象性.

1.1.2 波函数

由实验证实的德布罗意假设,表明微观粒子不仅具有粒子性,而且还有波动性.在经典力学中,我们用坐标 x, y, z 和动量 p_x, p_y, p_z (作为 t 的函数)来描写质点运动状态的方法,就不适用于微观粒子.

在经典力学中,频率为 ν ,波长为 λ ,沿 $\mathbf{r}$ 方向传播的平面波可以表示为

$$\Psi_{\lambda} = A \exp\left[2\pi i\left(\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}}{\lambda} - \nu t\right)\right] \quad (1.6)$$

式中 $A = a \exp(-i\delta)$,其中 a 为振幅, δ 为初位相, $\mathbf{r}$ 是从原点到某一波阵面的矢量.如果我们将德布罗意关系式(1.1)和(1.2)代入上式,我们可以得到

$$\Psi_p = A \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{r} \cdot \mathbf{p})\right] \quad (1.7)$$

我们把 Ψ_p 称为自由粒子波函数,它描写的是动量为 $\mathbf{p}$ 、能量为 E 的自由粒子的运动状态.

在一般情况下,当微观粒子受到外力作用时,它不再是自由粒子.但在量子力学中,任何微观粒子的运动状态都可以用一个波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 来描述.这是量子力学的一个基本假设.对于波函数的物理解释,历史上曾存在不少争论并产生了不少错误的解释.现在公认的是玻恩提出的统计解释.他认为,波函数所描述的是处于相同条件下的大量粒子的一次行为或是一个粒子的多次重复行为.一般说来,我们不能根据描写粒子状态的波函数预言一个粒子在某一时刻出现在何处,但我们可以指出在空间各处找到该粒子的几率有多大.这时波函数模的平方 $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 与 t 时刻在单位体积内发现粒子的几率(几率密度)成正比.根据波函数的统计解释,很自然,要求粒子 t 时刻在整个空间的几率之和为1,即

$$\int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = 1 \quad (1.8)$$

对于几率分布来说,重要的是相对几率分布,因此 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 与 $c\Psi(\mathbf{r}, t)$ 相对几率分布相同,他们实际上描述的是同一个态.这一点和经典力学中描写的波完全不同.在经典理论中,波的振幅增大 c 倍,则强度(能量)增大 c^2 倍.由此可以看出,量子力学的波函数与经典力学的波完全不同.

1.1.3 薛定谔方程

1. 薛定谔方程的一般表达式

在经典力学中,质点的运动状态由坐标和动量来描写,它随时间的变化可由牛顿方程描述.因此,只要知道了质点初始时刻的状态,原则上我们就可以求出它在任意时刻的状态.在量子力学中,微观体系的状态用一个波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 来描述,反映微观粒子运动规律的就应当是 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 对时间的一阶微分方程.为了建立微观粒子的运动方程,我们首先考虑自由粒子波函数应满足的微分方程.

根据德布罗意假设,自由粒子波函数应由式(1.7)表示