

材料^的

设计、模拟与计算

——CASTEP的原理及其应用

陈志谦 李春梅 李冠男 等 / 著



科学出版社

材料的设计、模拟与计算 ——CASTEP 的原理及其应用

陈志谦 李春梅 李冠男 等 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书共 8 章, 首先系统介绍基本量子力学和固体物理知识, 再阐述第一性原理和 CASTEP 模块的操作方法及在材料中的设计、模拟与计算。全书包含薛定谔方程求解、晶体学基础、密度泛函理论、CASTEP 操作方法、晶体的电子结构、半导体光学性质、晶体弹性理论、硬度与超硬材料、磁性性质模拟分析等。

本书可作为普通高等学校材料类、物理类和化学类高年级本科生及研究生的科研用书和参考教材, 也可作为相关领域科研工作者的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

材料的设计、模拟与计算: CASTEP 的原理及其应用 / 陈志谦等著. —北京: 科学出版社, 2019.7

ISBN 978-7-03-061115-4

I. ①材… II. ①陈… III. ①材料科学—计算 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 080950 号

责任编辑: 郑述方 / 责任校对: 彭 映
责任印制: 罗 科 / 封面设计: 墨创文化

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>

成都锦瑞印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 7 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2019 年 7 月第一次印刷 印张: 24 1/4 彩插: 3

字数: 580 000

定价: 198.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前言

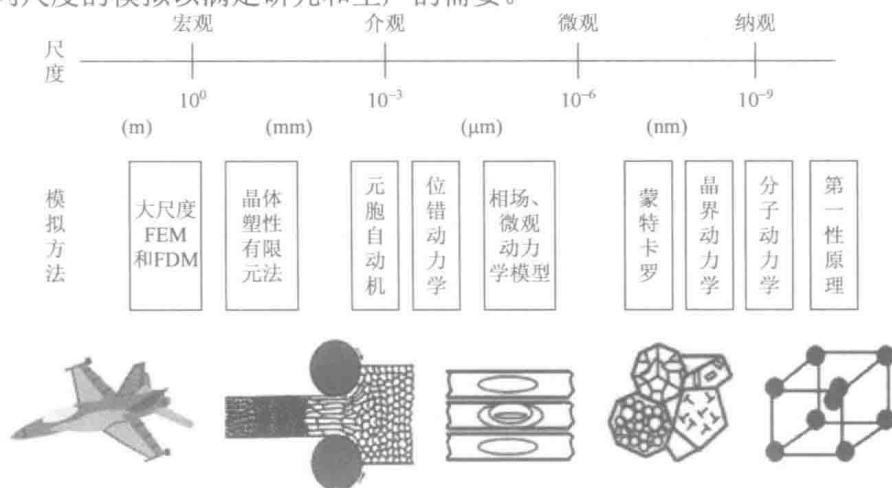
材料是人类生存的物质基础。在石器时代，人们用天然的或经过简单打磨的石材作为工具，用来防身和猎物。在这个漫长的使用原始材料和工具的过程中，人类逐渐地积累起对材料的认识。

青铜器时代，人类对材料的认识进一步加深，可以通过冶炼从矿石中提炼青铜，进而做成鼎爵剑戟等用器。之后，随着冶炼温度的进一步提高，铁生产出来了，人类进入铁器时代。铁器的大量使用以及社会生产的需要，使得人们开始对铁器材料进行加工处理，如淬火、锻打等，由此逐渐积累了形变与热处理的知识。

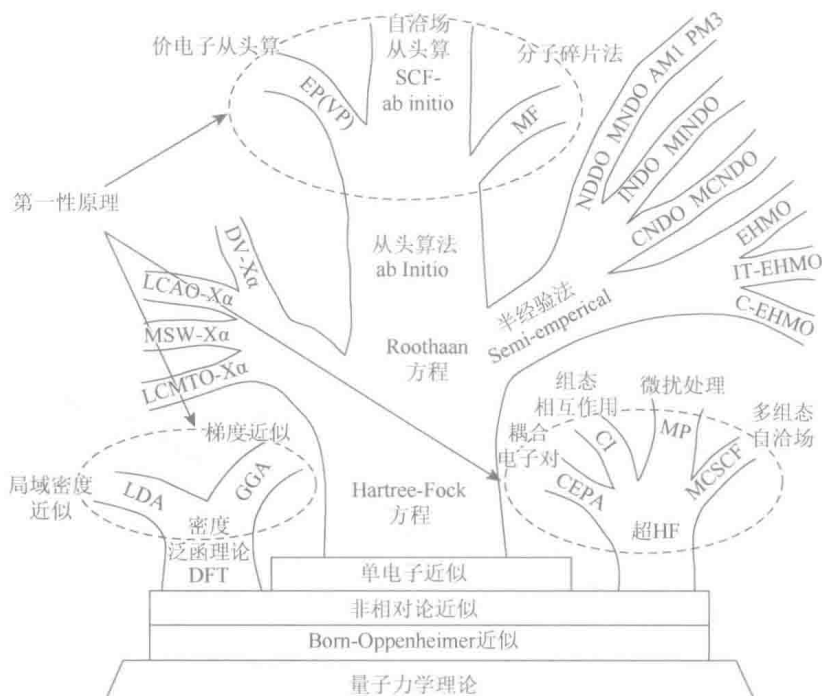
现代物理特别是量子力学诞生后，随着人类对物质的认识发展深入原子及电子的尺度，材料进入研制时代。电子材料出现了，材料科学与工程也随之诞生。此时，以硅为代表的半导体硅基材料，深刻地改变了人们的生活。电视、电脑、手机等进入大众生活，成为人们不可或缺的生活用品。

今天，随着科学技术的进步，新材料已经进入我们的身体。以碳为代表的碳基（生物医学）材料，可以替代我们身体中某些受损的组织和器官；靶向制剂可定向释放，药物进入体内后可到达预定的器官和组织后释放，作用于病理部位，实现毒性最小而效用最大的目的。以生命为指向的新材料的最大特点，就是过去传统的实验室制备方法已不能满足研制现代材料的需求。现代材料为了实现特有的功能，往往成分复杂、研制条件苛刻、对实验过程相当敏感，因而成功率极低，合成成本极其昂贵。比如，以硼碳氮为基础的新型超硬材料的合成，需要的温度高达 2000°C 、压强达 10^{10}Pa ($1\text{atm} = 10^5\text{Pa}$)，所以，在实验室进行合成之前，有必要先进行设计、模拟及计算分析。因此，计算材料学，也就是材料的设计、模拟和计算的科学，便应运而生。材料进入“订制”时代。

材料的模拟，从宏观到微观再到纳观可由下图表示。从中可以看出，模拟的方法有很多，从宏、介观的有限元到微、纳观的蒙特卡罗、分子动力学和第一性原理，用各种方法来适应不同尺度的模拟以满足研究和生产的需要。



纳观的第一性原理，是从量子力学出发，在原子、电子的尺度上求解薛定谔方程。由于材料中包含大量的原子和电子，因此要直接求解薛定谔方程几乎不可能。20 世纪 90 年代，Kohn 等建立的密度泛函理论（density functional theory, DFT）使其成为可能。接下来的二十年，伴随计算机运算速度的惊人提升，各种计算方法的建立和发展，使得运用第一性原理来对材料进行设计、模拟和计算成为现实，下图显示了第一性原理与其他方法的关系。



实现第一性原理对材料的模拟有多种方案，本书深入介绍其中之一的 CASTEP (cambridge sequential total energy package) 方案，它是截至目前界面最友好、可视化程度最高和各高校院所及相关企业使用面最广的模拟计算软件之一，也是将第一性原理理论用于模拟与计算的有力工具。我们编著本书的目的是要给本科高年级和研究生低年级同学搭建一座学习与应用的便桥，使其能迅速跨越从书本学习到应用研究的沟壑。

本书是作者十多年来研究工作的结晶，凝结着课题组全体成员的汗水。全书共分 8 章。第 1 章介绍理解第一性原理所必须的物理基础知识，包括薛定谔方程及其应用、晶体结构和晶体的键合性质，由陈志谦和李冠男撰写；第 2 章介绍密度泛函理论，包括 Thomas-Fermi-Dirac 理论、Hohenberg-Kohn 理论、Kohn-Sham 方程、交换关联泛函和 DFT 的现状与展望，最后对第一性原理的常用软件进行了介绍，由胡萌和陈志谦撰写；第 3 章为 CASTEP 教程，介绍在 Materials Studio 中运用 CASTEP 建立模型、设置参数、计算性质等，由侯循撰写；第 4 章介绍电子结构性质，包括态密度与能带的模拟计算，同时对一些三维和二维晶体材料进行模拟分析，由李冠男、李春梅和陈志谦撰写；第 5 章为材料光学性质的模拟计算与分析，由李春梅、陈志谦和陈凤撰写；第 6 章介绍晶体弹性及其模拟计算，包括张量及其运算、应力应变关系、弹性常数与弹性模量、晶体的弹性模量及其各向异性、各向同性材料的弹性和一些化合物的弹性模拟计算与分析，由陈志谦和李

春梅撰写；第7章为硬度与超硬材料，先对硬度的基本理论作介绍，再介绍超硬材料的设计、模拟与计算，由陈志谦和李春梅撰写；第8章为磁性材料的模拟计算，介绍原子磁矩、磁性的分类、磁性计算（铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性和顺磁性），并对铁的二元硼、碳、氮化物的磁性进行了模拟分析，由惠梁梁、陈志谦、范莉撰写。在撰写过程中，参考了大量的专著、论文以及网络资料，每章后面均列出参考文献，作者在此谨向原著者及其出版机构表示衷心感谢！可能还有一些文献和资料未能标出，作者在此诚致歉意。在全书的撰写过程中，得到了程南璞、郑绍辉、王璠、敖靖、李凤、焦丽娜、丁艾玲、王军朋、陈宽宽、谢中静、李聪、朱馨和骆江垒等人的帮助，图书出版还得到西南大学材料与能源学院的资助和众多同仁（杨劲、徐茂文、刘昭瞰、徐立群、康跃军、潘欣欣等）的直接或间接支持，以及科学出版社郑述方编辑的鼓励与帮助，作者在此表示感谢！

本书虽然是描述 CASTEP，但其原理与应用却是基本的，对其他程序包也是有参考价值的。由于作者水平有限，加上模拟计算技术一日千里，书中或存诸多疏漏。只想抛砖引玉，望读者以批判眼光阅读本书。另外，读者进行模拟计算时，可根据任务直接参阅相应内容，不必拘泥各章节顺序。

陈志谦

2018年9月29日于重庆

目 录

第 1 章 物理学基础	1
1.1 薛定谔方程及其求解	1
1.1.1 波函数与薛定谔方程	1
1.1.2 定态薛定谔方程	3
1.1.3 一维有限深势阱	4
1.1.4 氢原子	8
1.1.5 氢原子光谱	13
1.1.6 量子围栏	13
1.2 晶体结构的对称性	18
1.2.1 晶体结构周期性	18
1.2.2 布拉菲格子与晶系	19
1.2.3 晶向与晶面指数	26
1.2.4 倒格子	29
1.2.5 布里渊区	31
1.3 晶体结合的分类	34
1.3.1 金属键和金属晶体	35
1.3.2 离子键和离子晶体	36
1.3.3 共价键和共价晶体	39
1.3.4 分子间作用力和分子型晶体	41
1.3.5 氢键和氢键型晶体	42
1.4 附录	43
附录 I 物理学常量、常用单位和换算因子	43
附录 II 32 种晶体学点群的记号 (表 1.8)	45
附录 III 230 种晶体学空间群的记号 (表 1.9)	46
附录 IV 晶体结构的表示法	48
参考文献	50
第 2 章 密度泛函理论	51
2.1 Thomas-Fermi-Dirac 理论	51

2.2	Hohenberg-Kohn 理论	52
2.3	Kohn-Sham 方程	53
2.4	交换关联泛函	55
2.4.1	局域密度近似	55
2.4.2	广义梯度近似	56
2.4.3	杂化泛函	59
2.5	平面波展开与截断能	62
2.5.1	平面波展开	62
2.5.2	截断能选取原则	62
2.6	赝势方法	62
2.7	DFT 的现状与展望	64
2.8	第一性原理计算及常用软件	64
2.9	附录：对 DFT 的建立和发展做出杰出贡献的部分科学家	68
	附录 I 皮埃尔·霍恩伯格 (Pierre C. Hohenberg)	68
	附录 II 沃尔特·科恩 (Walter Kohn)	68
	附录 III 沈吕九 (Lu Jeu Sham)	68
	附录 IV 杨伟涛 (Weitao Yang)	69
	参考文献	69
第 3 章	CASTEP 教程	72
3.1	认识界面	72
3.2	认识菜单栏和工具栏	74
3.2.1	菜单栏	74
3.2.2	工具栏	76
3.3	搭建模型	79
3.3.1	三维模型	79
3.3.2	二维模型	83
3.3.3	一维模型	85
3.3.4	吸附分子模型	85
3.4	设置任务及参数	87
3.4.1	单点能计算	87
3.4.2	几何优化	89
3.4.3	弹性常数的计算	91
3.5	性质	94

3.5.1 布居分析	94
3.5.2 电子结构	95
3.5.3 电荷密度	97
3.5.4 光学性质	99
3.5.5 应力	101
3.5.6 声子	102
3.6 附录 FindIt 操作手册	103
第4章 电子结构性质	112
4.1 基础理论	112
4.1.1 电子能量	112
4.1.2 电子共有化-能带的形成	113
4.1.3 布洛赫定理	116
4.1.4 解析方法	118
4.1.5 态密度与费米能级	125
4.2 计算方法	128
4.2.1 能带结构模拟计算	128
4.2.2 态密度模拟计算	132
4.3 结果分析	135
4.3.1 电荷密度图分析	135
4.3.2 能带结构分析	135
4.3.3 态密度分析	139
4.4 应用实例	140
4.4.1 同素异构体: 金刚石和石墨	140
4.4.2 陨氮钛石 (Osbornite) TiN、ZrN 和 HfN	141
4.4.3 不同结构的三维 BC_2N	145
4.4.4 二维晶体材料	147
4.5 附录	158
附录 I 十四种布拉菲格子的能带及高对称点	158
附录 II 重要半导体的能带图	179
附录 III 半导体带隙: 禁带 (导带-价带) 宽度	183
附录 IV 吸附	186
参考文献	199
第5章 光学性质的模拟计算与分析	202

5.1 固体光学常数间的基本联系	202
5.1.1 复数介电常数	202
5.1.2 折射率	203
5.1.3 反射系数	204
5.2 固体中的光吸收过程	205
5.3 半导体的光吸收	206
5.3.1 本征吸收	206
5.3.2 直接跃迁和间接跃迁	208
5.3.3 其他吸收过程	211
5.4 光学性质计算方法	215
5.5 光学性质分析应用	217
5.5.1 不同矿物结构的 TiO_2	217
5.5.2 同族过渡金属氧化物 M_2O_3	221
5.5.3 二维 BC_2N 材料	228
参考文献	231
第 6 章 晶体弹性及其模拟计算	235
6.1 张量及其运算	235
6.1.1 张量的定义	235
6.1.2 张量物理量	236
6.1.3 晶体对称性简化二阶张量	237
6.2 应力应变关系	237
6.2.1 应变张量	237
6.2.2 应力张量	241
6.2.3 胡克定律	242
6.3 弹性常数与弹性模量	244
6.3.1 立方晶系	244
6.3.2 六方晶系	245
6.3.3 四方晶系	246
6.3.4 正交晶系	247
6.3.5 单斜晶系	248
6.4 晶体的弹性模量及其各向异性	249
6.4.1 体积模量	249
6.4.2 杨氏模量	250

6.4.3 剪切模量和扭转模量	253
6.4.4 弹性各向异性因子	254
6.4.5 柯西关系与中心力	256
6.4.6 泊松比	257
6.5 各向同性材料的弹性	257
6.5.1 各向同性体弹性参数与刚度系数的关系	258
6.5.2 各向同性体弹性参数与柔度系数的关系	259
6.5.3 体积形变定律和泊松比范围	260
6.6 一些化合物的弹性模拟计算与分析	262
6.6.1 陨氮钛石 (Osbornite) TiN、ZrN 和 HfN 的弹性	262
6.6.2 M_3AlN ($M = Ti, Zr, Hf$)	264
6.6.3 Ti_3AN ($A = Al, In, Tl$)	268
6.6.4 HfO_2 多型体	274
6.6.5 二维 BC_2N 弹性性质的模拟计算	282
6.7 附录	284
附录 I 加压情况下的力学稳定判据	284
附录 II 一些金属元素的弹性常数	284
附录 III 固体元素的德拜温度	285
参考文献	285
第 7 章 硬度与超硬材料	289
7.1 硬度的表征	289
7.2 硬度预测的微观模型	291
7.2.1 键合阻力模型	291
7.2.2 键合强度模型	293
7.2.3 电负性模型	294
7.2.4 微观硬度模型的分析	294
7.3 马利肯布居 (Mulliken populations)	298
7.3.1 马利肯布居计算原理	298
7.3.2 布居数计算方法	299
7.4 硬度与布居	301
7.4.1 原子键的类型判断	301
7.4.2 硬度的计算	301
7.5 超硬材料的设计、模拟与计算	305

7.5.1 过渡金属化合物	307
7.5.2 B-C-N 系超硬材料的设计与计算	309
7.5.3 硼基超硬材料	314
7.6 附录	316
附录 I BCN 化合物的高温高压合成概况	316
附件 II 部分设计的超硬材料晶体结构 (彩图见文献[78, 127-129])	316
附件 III 理论设计的超硬材料的硬度值	317
参考文献	317
第 8 章 磁性材料的模拟计算	323
8.1 原子磁矩	323
8.1.1 原子核外电子排布规律	323
8.1.2 电子轨道磁矩	324
8.1.3 电子自旋磁矩	325
8.1.4 原子磁矩	325
8.2 磁性的分类	327
8.2.1 抗磁性 (diamagnetism)	327
8.2.2 顺磁性 (paramagnetism)	327
8.2.3 铁磁性 (ferromagnetism)	328
8.2.4 反铁磁性 (antiferromagnetism)	328
8.2.5 亚铁磁性 (ferrimagnetism)	329
8.2.6 自旋玻璃 (spin glass)	329
8.2.7 超顺磁性 (superparamagnetism)	329
8.3 磁性计算	329
8.3.1 铁磁性	330
8.3.2 反铁磁性	333
8.3.3 亚铁磁性	340
8.3.4 顺磁性	342
8.4 磁性材料的鉴别	343
8.4.1 磁性材料在 MS 计算结果中的鉴别	343
8.4.2 物质磁属性的鉴别	344
8.5 磁性分析举例: 铁的二元硼、碳、氮化物	344
8.6 附录	351
附录 I 铁硼化物的偏态密度 PDOS	351

附录 II	铁碳化物的偏态密度 PDOS	352
附录 III	铁氮化物的偏态密度 PDOS	355
附件 IV	二元铁硼、铁碳、铁氮化合物的键长 (Å) 与马利肯布居数	356
附录 V	LDA (GGA) + U	357
参考文献		366
索引		369
附图		

第 1 章 物理学基础

本章主要介绍利用第一性原理进行模拟计算所需要的最基本的量子力学和固体物理知识。

1.1 薛定谔方程及其求解^[1, 2]

1.1.1 波函数与薛定谔方程

19 世纪末, 出现了一些无法用经典物理来解释的现象, 这些现象揭示了经典物理的局限性。

为了解释黑体辐射现象, 德国物理学家普朗克 (Planck) 于 1900 年提出量子的概念。每个量子的能量是 $h\nu$, 其中 ν 是辐射的频率, h 是普朗克常量, $h=6.626\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ 。基于这个假设, 普朗克从理论上推导出与实验结果非常符合的黑体辐射公式, 从而解释了黑体辐射现象。康普顿进一步证实了光具有粒子性, 而光的波动理论早已被干涉、衍射等现象证实。所以, 光具有微粒和波动的双重性质, 这种性质称为光的波粒二象性。

1923 年, 法国物理学家德布罗意 (de Broglie) 在光的波粒二象性的启发下, 提出了电子及其他实物粒子具有波动性的假说, 即实物粒子也具有波粒二象性。与运动的实物微粒相联系的波被称为德布罗意物质波, 简称德布罗意波或物质波, 其波长称为德布罗意波长。德布罗意波长 λ 、频率 ν 与粒子的动能 E 、动量 p 之间的关系为

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1-1)$$

$$p = \frac{h}{\lambda}n = \hbar k \quad (1-2)$$

式中, $\omega=2\pi\nu$ 表示角频率, $\hbar=h/2\pi=1.0545\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$, 称为约化普朗克常量, 是量子力学中常用的符号, n 是沿动量方向的单位向量。

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}n \quad (1-3)$$

k 称为波矢。式 (1-1) 和式 (1-2) 被称为德布罗意关系式。德布罗意关系式将实物粒子的波动性和粒子性联系起来, 等式左边描述的是粒子性 (能量和动量), 等式右边描述的是波动性 (频率和波长)。若微粒的质量为 m , 运动速率为 u , 由德布罗意关系式 (1-2) 可求出与此微粒相联系的德布罗意波长 λ

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mu} \quad (1-4)$$

自由粒子的能量和动量都是常数, 由德布罗意关系式可知, 与自由粒子相联系的德布罗意波的波矢和频率也是常数, 这个波是一个平面波, 其复数形式为

$$\Psi(r, t) = Ae^{i(k \cdot r - \omega t)} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(p \cdot r - Et)} \quad (1-5)$$

由此可见, 自由粒子的状态可用一个平面波 Ψ 来描述。

经典物理中, 物体的运动状态用其坐标和动量来描述, 给定了坐标和动量就确定了物体的状态, 也确定了其他力学量, 如能量、角动量等。微观粒子具有波粒二象性, 无法用经典方法来描述。为了体现微观粒子的波动性, 其状态用描述其德布罗意波的函数来描述, 记为 $\Psi(r, t)$, 称为波函数或状态函数。

波函数的物理意义是什么? 玻恩 (Born) 于 1926 年提出了波函数的统计解释: 波函数在空间某一点的强度 (模的平方) 和在该点找到粒子的概率成正比。

对于波函数为 $\Psi(x, y, z, t)$ 的微观粒子, t 时刻在区间 $(x, x+dx)$ 、 $(y, y+dy)$ 、 $(z, z+dz)$ 内找到粒子的个数为

$$dN = k\Psi^*(x, y, z, t)\Psi(x, y, z, t)dxdydz \quad (1-6)$$

式中, k 为常数, Ψ^* 是 Ψ 的复数共轭。则粒子总数为

$$N = \int \Psi^*\Psi d\tau \quad (1-7)$$

粒子于时刻 t 在微体积 $d\tau$ 内出现的概率 dW 为

$$dW = \frac{dN}{N} = \frac{k\Psi^*\Psi d\tau}{k \int \Psi^*\Psi d\tau} = \frac{\Psi^*\Psi d\tau}{\int \Psi^*\Psi d\tau} \quad (1-8)$$

令

$$\int \Psi^*\Psi d\tau = 1 \quad (1-9)$$

这一条件称为归一化条件, 满足式 (1-9) 的波函数称为归一化波函数。对于归一化的单粒子波函数 Ψ 有

$$dW = \Psi^*\Psi d\tau \quad (1-10)$$

则

$$\rho = \frac{dW}{d\tau} = \Psi^*\Psi = |\Psi|^2 \quad (1-11)$$

式中, ρ 是在 (x, y, z) 点附近单位体积 $d\tau$ 内发现粒子的概率, 称为概率密度。这正是玻恩提出的波函数的统计诠释。

如果波函数不满足式 (1-9), 只需把原来的波函数乘以一个常数 C , 使 $C\Psi$ 满足归一化条件, 即

$$\begin{aligned} \int (C\Psi)^*(C\Psi) d\tau &= 1 \\ |C|^2 &= \frac{1}{\int |\Psi|^2 d\tau} \end{aligned} \quad (1-12)$$

C 称为归一化常数, 这个将波函数归一化的过程称为归一化。

由于 $\rho = |\Psi|^2$ 是粒子出现的概率密度, 波函数在变量变化的全部区域内通常应满足三个条件: 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。除了标准条件, 波函数还应满足边界条件和归一化条件。

微观粒子的状态不能用经典力学的方法来描述, 而需用波函数来描述。这源于微观粒

子的波粒二象性。波函数的统计解释是波粒二象性的一个体现,微观粒子的波粒二象性还体现在量子力学中关于状态的基本原理——态叠加原理中。

如果 Ψ_1 和 Ψ_2 是体系可能的状态,那么,它们的线性叠加

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 \quad (C_1, C_2 \text{ 是复数}) \quad (1-13)$$

也是这个体系的一个可能的状态,这就是量子力学中的态叠加原理。这一原理可以扩展为体系的多个状态的叠加。正是由于波函数满足态叠加原理,才可以采用波函数线性组合的方法构建新的波函数。

微观粒子的状态用波函数来描述,那么,微观粒子的状态随时间的变化遵循什么规律呢?1926年,奥地利物理学家薛定谔(Schrödinger)提出了在势场 $V(r)$ 中运动的微观粒子的波函数 Ψ 所满足的微分方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (1-14)$$

式中, μ 是粒子的质量。式(1-14)称为薛定谔方程,或波动方程。它描述了微观粒子的运动规律。它在量子力学中的地位相当于牛顿方程在经典力学中的地位。

1.1.2 定态薛定谔方程

如果作用于微观体系的势场与时间无关,薛定谔方程式(1-14)可用分离变量法进行求解。令

$$\Psi(r, t) = \Phi(r) f(t) \quad (1-15)$$

代入式(1-14)得

$$\frac{1}{\Phi} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Phi + V(r)\Phi \right] = \frac{i\hbar}{f} \frac{df}{dt} \quad (1-16)$$

上式的左边只与 r 有关,而右边只与时间 t 有关, r 和 t 均为独立变量,所以,只有两边同时等于某一常数时,等式才被满足;令这个常数为 E ,上式分解为两个方程

$$i\hbar \frac{df}{dt} = Ef \quad (1-17)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi + V(r)\Phi = E\Phi \quad (1-18)$$

式(1-17)的解为

$$f(t) = Ce^{\frac{iE}{\hbar}t} \quad (1-19)$$

式中, C 为任意常数。将这一结果代入式(1-15),把常数 C 并入 $\Phi(r)$ 中,就得到薛定谔方程式(1-14)的特解

$$\Psi(r, t) = \Phi(r) e^{\frac{iE}{\hbar}t} \quad (1-20)$$

这个波函数与时间的关系是正弦的,它的角频率 $\omega = E/\hbar$ 。按照德布罗意关系,常数 E 正是体系处于这个波函数所描述的状态时的能量。这种能量具有确定值的状态称为定态。相应地,式(1-20)所表示的波函数 $\Psi(r, t)$ 称为定态波函数,式(1-18)称为定态薛定谔方程。从定态波函数的表达式不难看出,在定态中概率密度与时间无关。

1.1.3 一维有限深势阱

一维有限深势阱的模型如图 1.1 所示，用势函数公式可以表示为

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x \leq |a| \\ V_0, & x > |a| \end{cases}$$

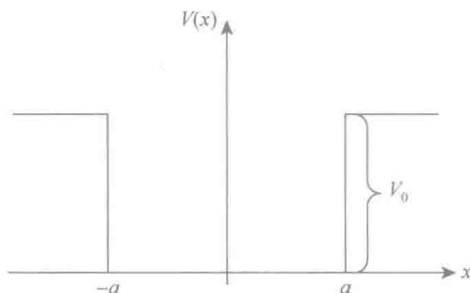


图 1.1 一维有限深势阱

我们要计算粒子的本征束缚态，其能量 $E < V_0$ 。在势阱区域 $x \leq |a|$ ，式 (1-18) 可以写为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Phi(x)}{dx^2} = E \Phi(x) \quad (1-21)$$

在势阱以外区域， $x > |a|$ ，式 (1-18) 变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Phi(x)}{dx^2} + V_0 \Phi(x) = E \Phi(x) \quad (1-22)$$

由于势函数是偶函数，因此本征态有确定的“宇称”。或者是“奇宇称”，或者是“偶宇称”，可以表示为 $\Phi(-x) = -\Phi(x)$ ，或者 $\Phi(-x) = \Phi(x)$ 。下面分别讨论这两种情况下薛定谔方程的解。

1. 奇宇称态

式 (1-21) 的一般解为

$$\Phi_1(x) = c_1 \cos \alpha x + c_2 \sin \alpha x$$

式中， $\alpha = \sqrt{2mE} / \hbar$ 。为满足奇宇称态的要求，系数 c_1 必须为 0，因此

$$\Phi_1(x) = c_2 \sin \alpha x, \quad x \leq |a|$$

同理，式 (1-22) 的一般解为

$$\Phi_2(x) = b_1 e^{-\beta x} + b_2 e^{\beta x}$$

式中， $\beta = \sqrt{2m(V_0 - E)} / \hbar$ 。考虑到 $x \rightarrow \pm\infty$ 波函数应为有限，因此在 $x > a$ 的区域应有

$$\Phi_2(x) = b_1 e^{-\beta x}$$

而在 $x < -a$ 的区域，为满足宇称要求，应取

$$\Phi_2(x) = b_2 e^{\beta x}$$

根据边界条件，在 $x = \pm a$ 处，波函数需连续，且波函数的导数也连续。因为对称性，只要处理一个边界即可。把两个连续条件合写在一起