第20章 薛定谔方程

（Schrödinger equation）

§1 薛定谔方程的建立

§2 无限深方势阱中的粒子

§3 势垒穿透

§4 一维谐振子

*§5 力学量算符的本征值问题

一个微观粒子的量子态是用波函数 $\Psi(\vec{r},t)$ 来描述的。

当 $\Psi(\vec{r},t)$ 确定后，粒子的任何一个力学量的平均值及其测值几率的分布都能完全确定 。

量子力学最核心的问题就是：

解决波函数 $\Psi(\vec{r},t)$ 如何随时间演化以及在各种具体情况下找出描述体系状态的各种可能的波函数

1926年，薛定谔提出的波动方程圆满地解决了这一问题。

薛定谔方程的地位：它是量子力学最基本的方程，其地位与牛顿方程在经典力学中的地位相当。

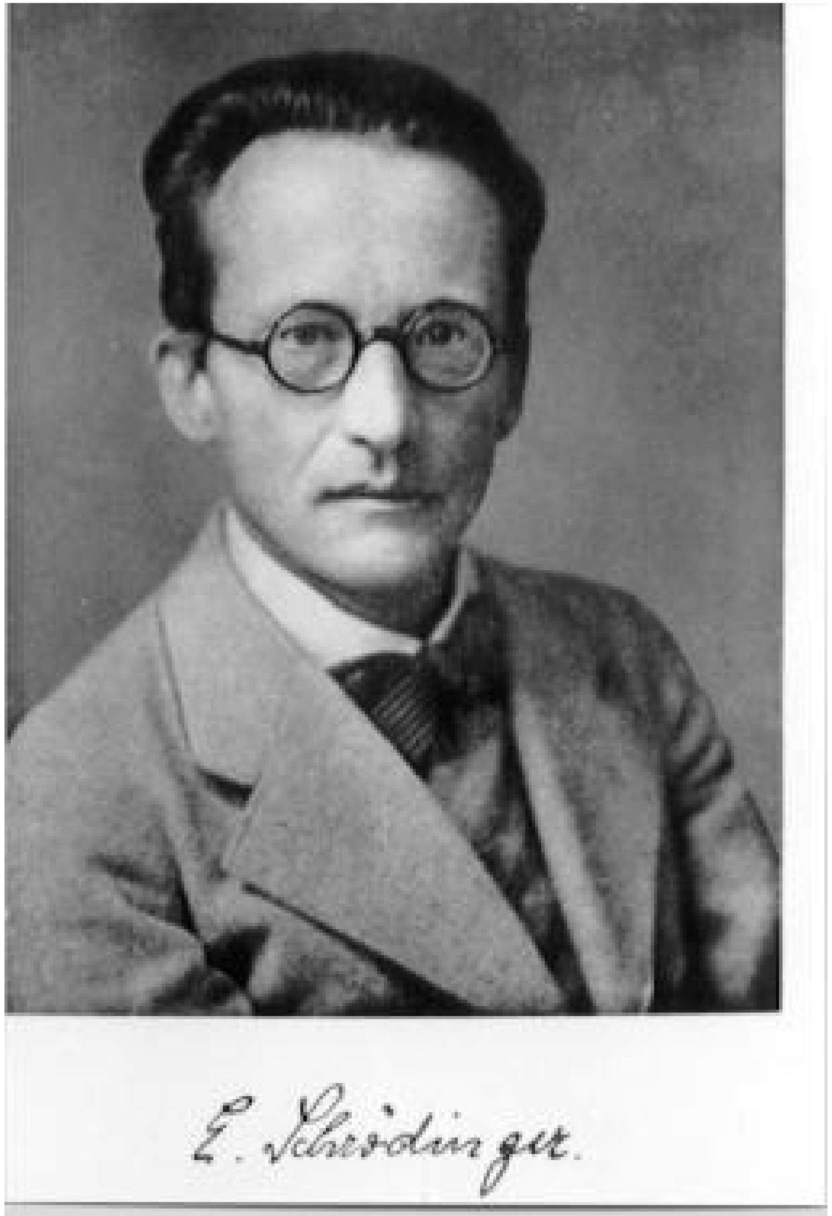
§20-1 薛定谔方程的建立

1926年，在一次学术讨论会上年轻的薛定谔介绍德布罗意关于粒子波动性假说的论文，在薛定谔讲完后，物理学家德拜（P. Debey）评论说：认真地讨论波动，必须有波动方程。

几个星期后，薛定谔又作了一次报告。开头就兴奋地说："你们要的波动方程，我找到了！"这个方程，就是著名的薛定谔方程。

薛定谔方程是描述微观粒子的基本方程，是量子力学的基本动力学方程，它在量子力学中的作用和牛顿方程在经典力学中的作用是一样的。

同牛顿方程一样，薛定谔方程也不能由其它的基本原理推导得到，而只能是一个基本的假设，其正确性也只能靠实验来检验。



1933年诺贝尔

物理学奖获得者

——薛定谔

- **Erwin Schrodinger**
- 奥地利人
- **1887-1961**
- 创立量子力学

§20-1 薛定谔方程的建立

一 薛定谔方程（1926）

该推导过程只能说明薛定谔方程是合理的假设

由一维自由粒子的波函数

$$\Psi(x,t)=\Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-px)},$$

有：

阅读

$$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}=-\frac{P^2}{\hbar^2}\Psi_0\exp[-\frac{i}{\hbar}(Et-Px)]=-\frac{P^2}{\hbar^2}\Psi(x,t)$$

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=-\frac{iE}{\hbar}\Psi_0\exp[-\frac{i}{\hbar}(Et-Px)]=-\frac{iE}{\hbar}\Psi(x,t)$$

在非相对论情况下 $\underline{E = P^2/2m}$ 阅读

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = -\frac{P^2}{\hbar^2}\Psi(x,t) \Rightarrow -\hbar^2\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = P^2\Psi(x,t)$$

$$\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar}\Psi(x,t) \Rightarrow i\hbar\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \frac{P^2}{2m}\Psi(x,t)$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = i\hbar\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}}$$

这就是一维自由粒子波函数 满足的微分方程。

若粒子在势场中，势能函数为$U(x,t)$，

则粒子总能量 $E=\dfrac{p^2}{2m}+U$， 于是有：

阅读

$$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}=-\frac{P^2}{\hbar^2}\Psi(x,t) \Rightarrow -\hbar^2\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}=P^2\Psi(x,t)$$

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=-\frac{iE}{\hbar}\Psi(x,t) \Rightarrow i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=\left(\frac{P^2}{2m}+U(x,t)\right)\Psi(x,t)$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}+U(x,t)\Psi(x,t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}}$$

这就是一维势场中粒子Ψ满足的微分方程。

三维情形：

阅读

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)+U(\vec{r},t)\Psi \overset{令}{=}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U\right)\Psi$$

引入算符 $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r},t)$ —— 哈密顿算符

若 $\frac{\partial\hat{H}}{\partial t}=0$，则称$\hat{H}$为能量算符（反映粒子总能量）

引入$\hat{H}$后，有 $\boxed{i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi}$ —— 非定态薛定谔方程

以上是非相对论、不发生实物粒子产生和湮灭（可发射、吸收）时粒子波函数满足的方程，它是非相对论量子力学的基本方程。

薛定谔方程

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

质量为 m 的微观粒子，处在势场 $U(x,y,z,t)$ 中的波函数所满足的微分方程

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(x,y,z,t)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\boxed{\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}}$$

一维运动的自由粒子薛定谔方程:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} = i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}}$$

一维势场 $U(x,t)$ 中的薛定谔方程:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + U(x,t)\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}}$$

关于薛定谔方程的讨论

薛定谔方程 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)=\hat{H}\ \Psi(\vec{r},t)$ 是量子力学的一个“基本假定”。

1. 薛定谔方程是线性偏微分方程，所以它的解满足态叠加原理。

若 $\psi_1(\vec{r},t)$ 和 $\psi_2(\vec{r},t)$ 是薛定谔方程的解，

则 $c_1\psi_1(\vec{r},t)+c_2\psi_2(\vec{r},t)$ 也是薛定谔方程的解。

2. 薛定谔方程关于时间是一阶的，这不同于经典波动方程：$\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2}=u^2\nabla^2\xi$（时间二阶）

一般来说，只要知道粒子的质量和它在势场中的势能函数的具体形式，就可以写出其薛定谔方程的具体形式。

再根据给定的初始条件和边值条件，就可以求解薛定谔方程，得到描述粒子运动状态的波函数。由此粒子在不同时刻不同位置处出现的几率密度、粒子的任何一个力学量的平均值及其测值几率的分布都能完全确定 。

二　定态薛定谔方程

阅读

如果粒子在恒定的势场 $U(\vec{r},t)=U(\vec{r})$ 中运动，

即与时间 t 无关，

则粒子几率密度的空间分布 $\left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2=\left|\Psi(\vec{r})\right|^2$

也是恒定的，这称为定态。

对于定态，波函数 $\Psi(\vec{r},t)$ 可以分离变量，

写为空间坐标函数 $\Phi(\vec{r})=\Phi(x,y,z)$

和时间坐标函数 $T(t)$ 的乘积

$$\Psi(\vec{r},t)=\Phi(\vec{r})T(t)=\Phi(x,y,z)T(t)$$

$$\Psi(\vec{r},t)=\Phi(\vec{r})T(t)=\Phi(x,y,z)T(t)$$ 阅读

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x,y,z,t)+U(x,y,z,t)\Psi(x,y,z,t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(x,y,z,t)}{\partial t}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m\Phi(\vec{r})}\nabla^2\Phi(\vec{r})+U(\vec{r})=\frac{i\hbar}{T(t)}\frac{\partial T(t)}{\partial t}=E$$

$$\frac{\hat{H}\Phi(\vec{r})}{\Phi(\vec{r})}=\frac{i\hbar}{T(t)}\frac{dT(t)}{dt}=E$$ — 必须为常量

$$\frac{i\hbar}{T(t)}\frac{dT(t)}{dt} = E$$

阅读

$$\boxed{T(t) = A_0 \exp(-\frac{i}{\hbar}Et)}$$

称为振动因子，

式中E具有能量量纲，A_0可以是复数。

阅读

$$-\frac{\hbar^2}{2m\Phi(\vec{r})}\nabla^2\Phi(\vec{r})+U(\vec{r})=E \qquad \frac{\hat{H}\,\Phi(\vec{r})}{\Phi(\vec{r})}=E$$

$$\boxed{\begin{gathered}-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Phi(\vec{r})+U(\vec{r})\Phi(\vec{r})=E\Phi(\vec{r}) \\ \hat{H}\,\Phi(\vec{r})=E\Phi(\vec{r})\end{gathered}}$$

这就是定态薛定谔方程。

对于一维自由粒子， $U(\vec{r})=0$ 阅读

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Phi(x)=E\Phi(x) \qquad \Phi(x)=B_0\exp[\frac{i}{\hbar}x\sqrt{2mE}]$$

$$\Psi(x,t)=\Phi(x)T(t)=\Psi_0\exp[-\frac{i}{\hbar}(Et-x\sqrt{2mE})]$$

如果令 $p=\sqrt{2mE}$ ，则自由粒子的波函数为

$$\Psi(x,t)=\Psi_0\exp[-\frac{i}{\hbar}(Et-px)]$$

可见，常数***E***就是自由粒子的能量值。

定态薛定谔方程

$$\boxed{\begin{gathered}-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Phi(\vec{r})+U(\vec{r})\Phi(\vec{r})=E\Phi(\vec{r}) \\ \\ \hat{H}\,\Phi(\vec{r})=E\Phi(\vec{r})\end{gathered}}$$

E是微观粒子在势场中的能量

实际上，常数**E**就是粒子在势场 $U(\vec{r},t)=U(\vec{r})$ 阅读

中运动时所具有的能量值。

从数学上来说，对于任何能量值，定态薛定谔方程都有解，

但并非对所有值的解都能满足物理上的要求。

这些要求最一般的是，作为有物理意义的波函数，

这些解必须是单值的，有限的和连续的。

这些条件叫做波函数的标准条件。

根据这些条件，

由薛定谔方程就能得出微观粒子的重要特征

——能量量子化。

这些量子化的能量值，就是粒子可能的能量值。

这在普朗克和玻尔那里都是“强加”给微观系统的。

由定态薛定谔方程可以解得与一系列量子化能量阅读

对应的一系列波函数 $\Phi(\vec{r})$，称为定态波函数，

这是粒子可能的状态。

这些定态波函数的线性组合也是粒子可能的状态。

$$\left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2 = \left|\Phi(\vec{r})T(t)\right|^2 \propto \left|\Phi(\vec{r})\right|^2$$

定态波函数的平方 $\left|\Phi(\vec{r})\right|^2$ 也是与时间无关的，

它代表了粒子处在状态 $\Phi(\vec{r})$ 的几率。

我们将在具体情况下，求解定态薛定谔方程

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

从数学上来讲： E 不论为何值该方程都有解。

从物理上来讲： E只有取某些特定值，

该方程的解才能满足波函数的条件单值、有限、

连续和归一，特定的E值称为能量本征值。

特定的E值所对应的方程称为能量本征方程，

相应波函数称为能量本征函数。

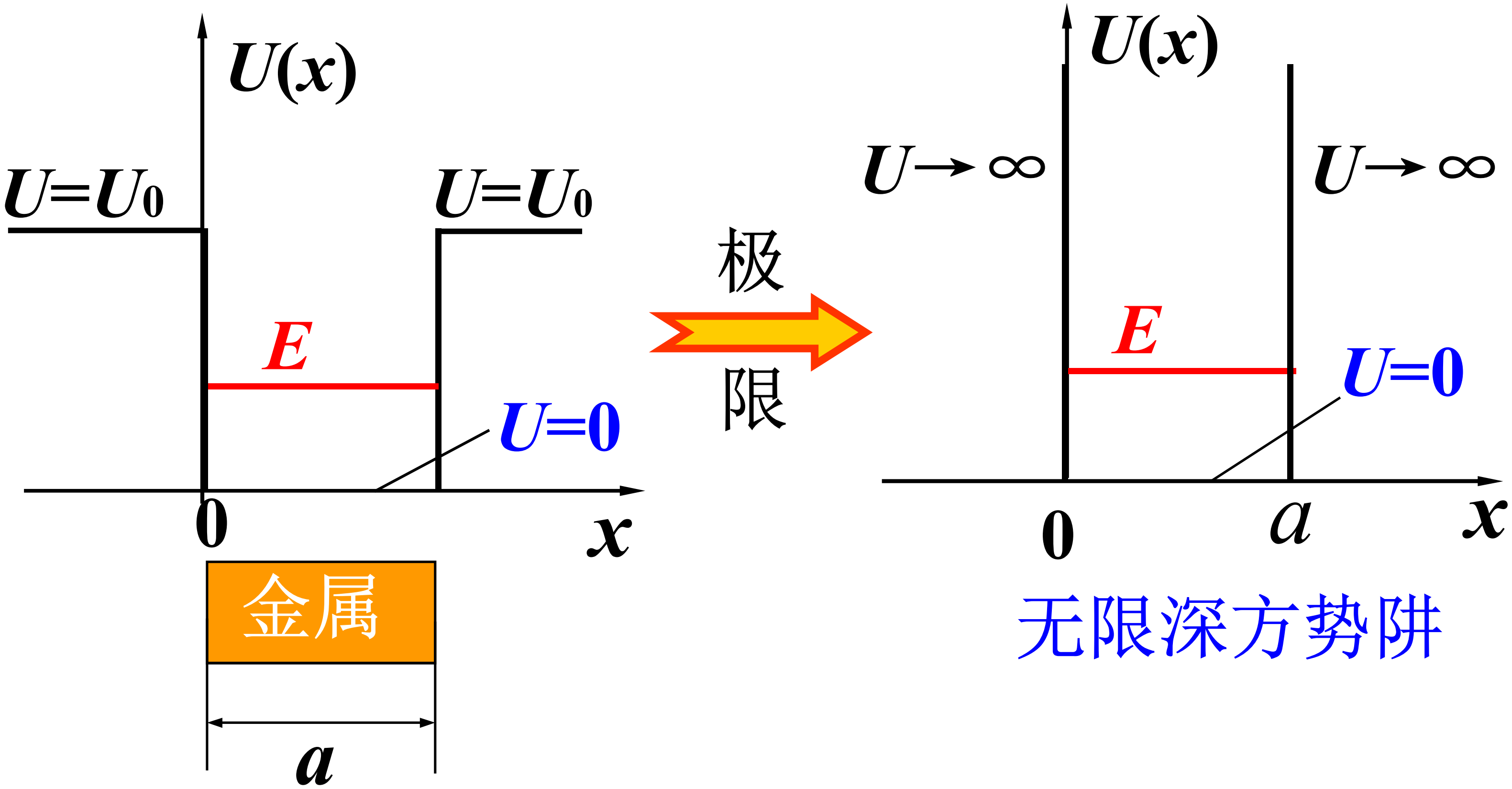
海森伯（Heisenberg，德，1932 Nob)，
狄拉克（Dirac，英，1933 Nob），
泡利（Pauli，美，1945 Nob），
都对量子力学做出了重要的贡献。

海森伯
（1901–1976）

狄拉克
（1902–1984）

泡利
（1900–1958）

§ 20-2 无限深一维方势阱中的粒子



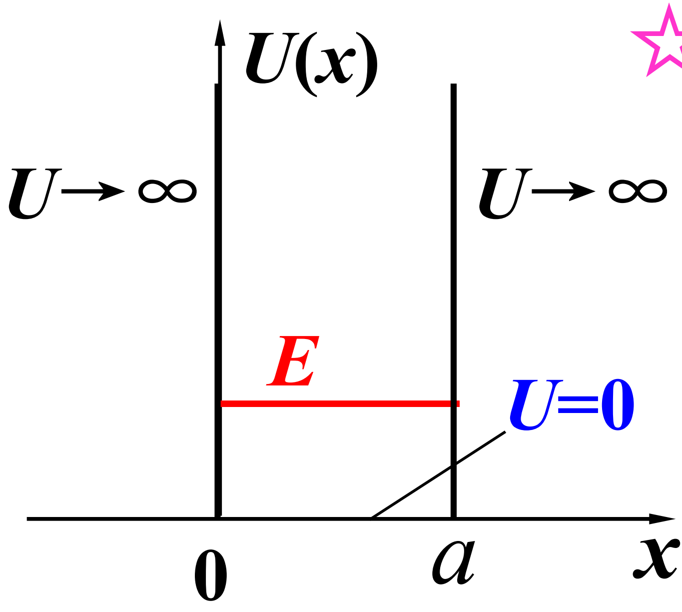
$$x<0 \quad x>a \rightarrow U(x)=\infty,$$

$$0<x<a \rightarrow U(x)=0,$$

金属中的自由电子近似为处在无限深势阱中

在阱内，由于势能是常量，
所以粒子不受力而做自由运动，
在边界 $x = 0$ 和 $x = a$ 处，
势能突然增至无限大。
粒子会受到无限大的
指向阱内的力。
粒子的位置就被限制在阱内，
粒子这时的状态称为束缚态。

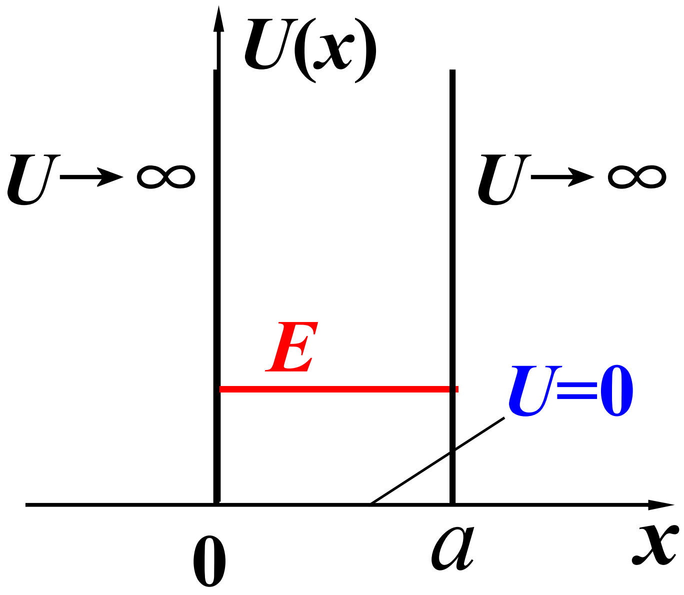
☆



无限深方势阱

为研究粒子的运动，利用薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Phi(x)+U(x)\Phi(x)=E\Phi(x)$$



无限深方势阱

在势阱外，

$x<0$ 和 $x>a$ 的区域，

由于 $U\to\infty$ ，

所以必须有 $\Phi=0$

否则，薛定谔方程将给不出任何有意义的解。

$\Phi=0$ （ $x<0$ 和 $x>a$ ）

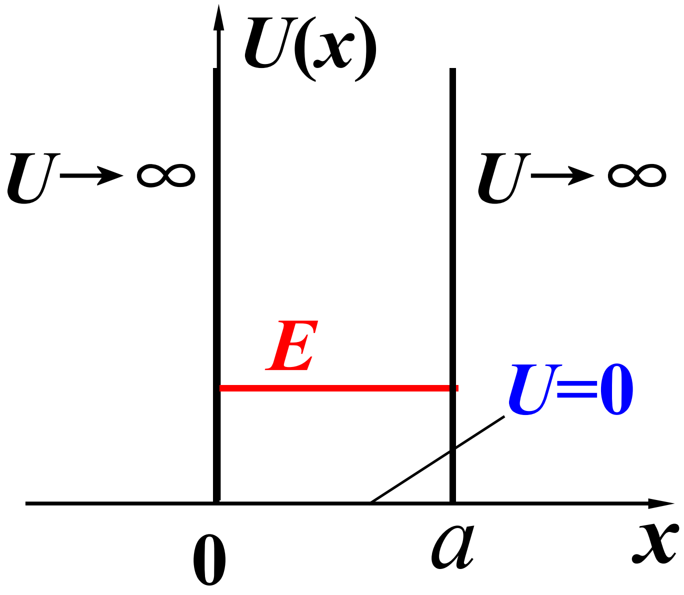
说明粒子不可能到达这一区域

在势阱内 $0 < x < a$

$$\boxed{U = 0}$$

$$\boxed{k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}}$$

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



无限深方势阱

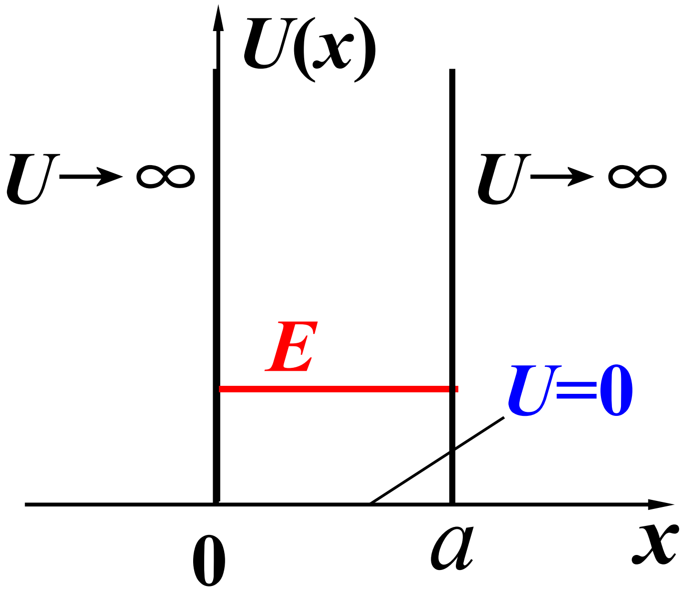
薛定谔方程化为

$$\frac{d^2}{dx^2}\Phi(x) + k^2\Phi(x) = 0$$

这个常见的微分方程的解为

$$\Phi(x) = A\sin kx + B\cos kx$$

A 和 B 为常数



无限深方势阱

薛定谔方程的解：

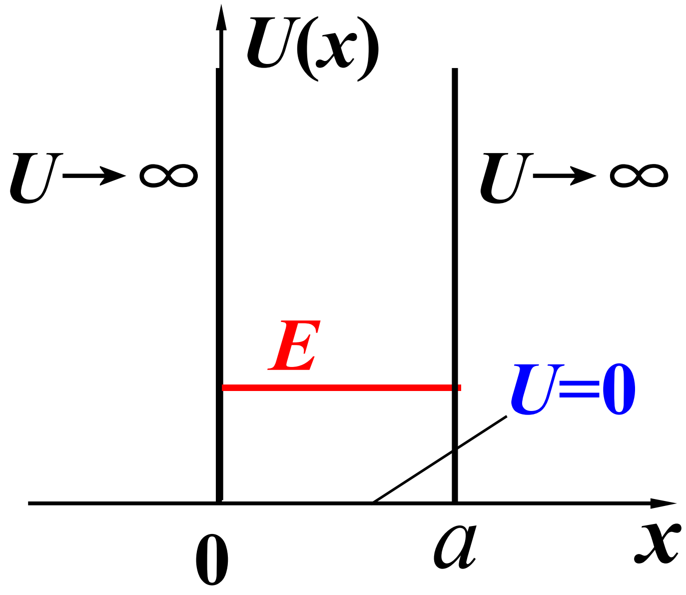
$$\boxed{\begin{array}{c} x<0 \quad \text{和} \quad x>a \\ \Phi = 0 \end{array}}$$

$$\boxed{\begin{array}{c} 0<x<a \\ \Phi(x) = A\sin kx + B\cos kx \end{array}}$$

薛定谔方程的解
在各区域内显然是单值、有限、连续的。
但还需要整个区域连续

$$\Phi(0) = \Phi(a) = 0$$

$$\Phi(x) = A\sin kx + B\cos kx$$



无限深方势阱

整个波函数还要在边界处连续

$$x = 0 \Longrightarrow \Phi(0) = B = 0$$

$$x = a \Longrightarrow \Phi(a) = A\sin ka = 0$$

$$\Longrightarrow \boxed{ka = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \cdots}$$

$$\boxed{\Phi(x) = A\sin\frac{n\pi}{a}x, \quad n = 1, 2, 3, \cdots \quad (0 < x < a)}$$

1. 能量 E

从能量的意义看，应有$E \geq 0$，但能否$E = 0$呢？

在限定粒子的位置范围的情况下（在势阱中），

粒子位置不确定量是有限的 $\Delta x = a$

由不确定关系知，动量的不确定量应不为零，

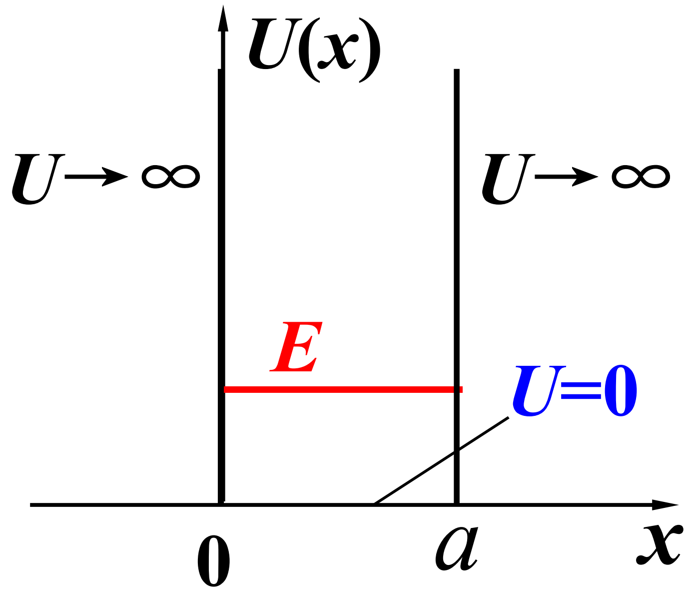
所以动量$p > 0$，$\rightarrow E > 0$ $\quad \rightarrow k = \sqrt{2mE} / \hbar > 0$。

能量 E 能连续吗？

势阱中粒子的能量：

$$ka = n\pi \ ,$$

$$n = 1,2,3,4,5,\cdots$$



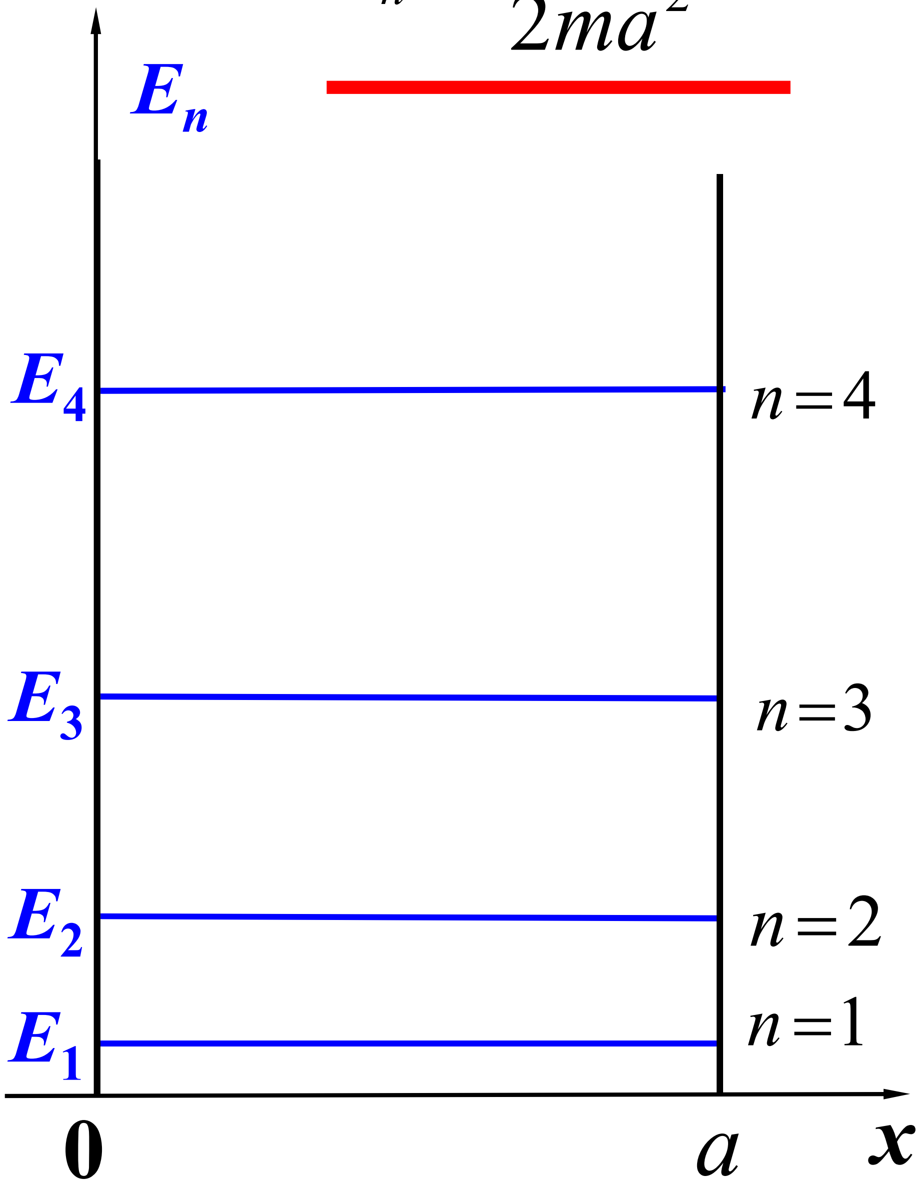
无限深方势阱

由 $$\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2 = (\frac{n\pi}{a})^2$$

得 $$\boxed{E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2}$$ $\quad n = 1,2,3,\cdots$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2$$

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



束缚在势阱内的粒子的能量只能取离散值

—— 能量量子化，

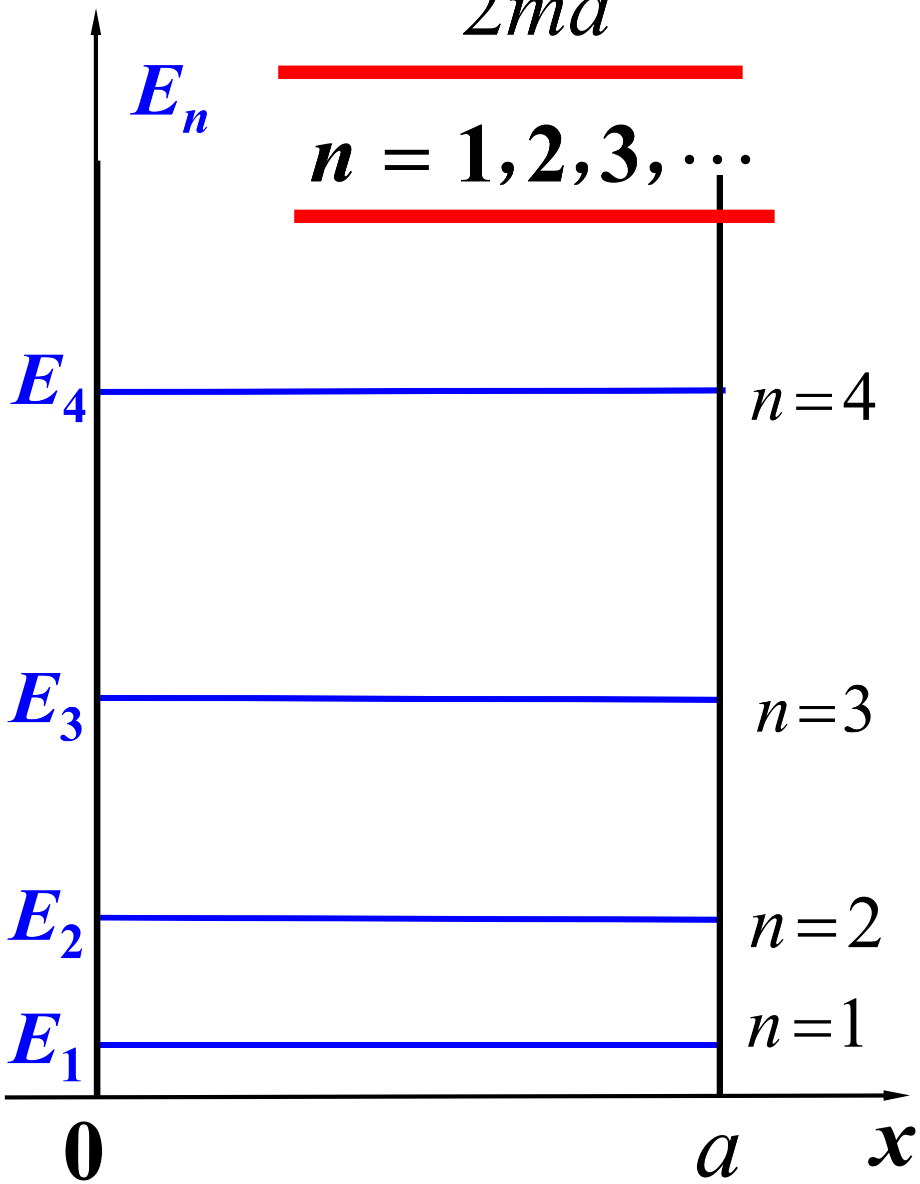
每一能量值 E_n 对应一个能级，

E_n 称为能量本征值，

n 称为量子数。

$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2$$

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



最低能量：零点能

$$\boxed{E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} > 0}$$

量子粒子的最小能量不等于零。这是符合不确定关系的，因为量子粒子在有限空间内运动，其速度不可能为零，而经典粒子可能处于静止的能量为零的最低能态。

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

能级间隔 $\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(2n+1) \propto \frac{1}{ma^2}$

$$\left.\begin{array}{l} a\uparrow \\ m\uparrow \end{array}\right\} \to \Delta E_n \downarrow,$$

宏观情况，可认为粒子能量连续。

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} = \frac{2n+1}{n^2} \xrightarrow[n>>1]{} \frac{2}{n} \propto \frac{1}{n}$$

$$n\uparrow \to \frac{\Delta E_n}{E_n}\downarrow$$

可认为：

高能级

能量连续。

2 波函数 Ψ

归一化条件：粒子在空间各处的概率的总和应该等于1

$$1=\int_{-\infty}^{+\infty}|\Phi(x)|^2dx=\int_0^a\left|A\sin\frac{n\pi}{a}x\right|^2dx=\frac{a}{2}A^2 \qquad A=\sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\boxed{\Phi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x,\quad n=1,2,3,\cdots\quad (0<x<a)}$$

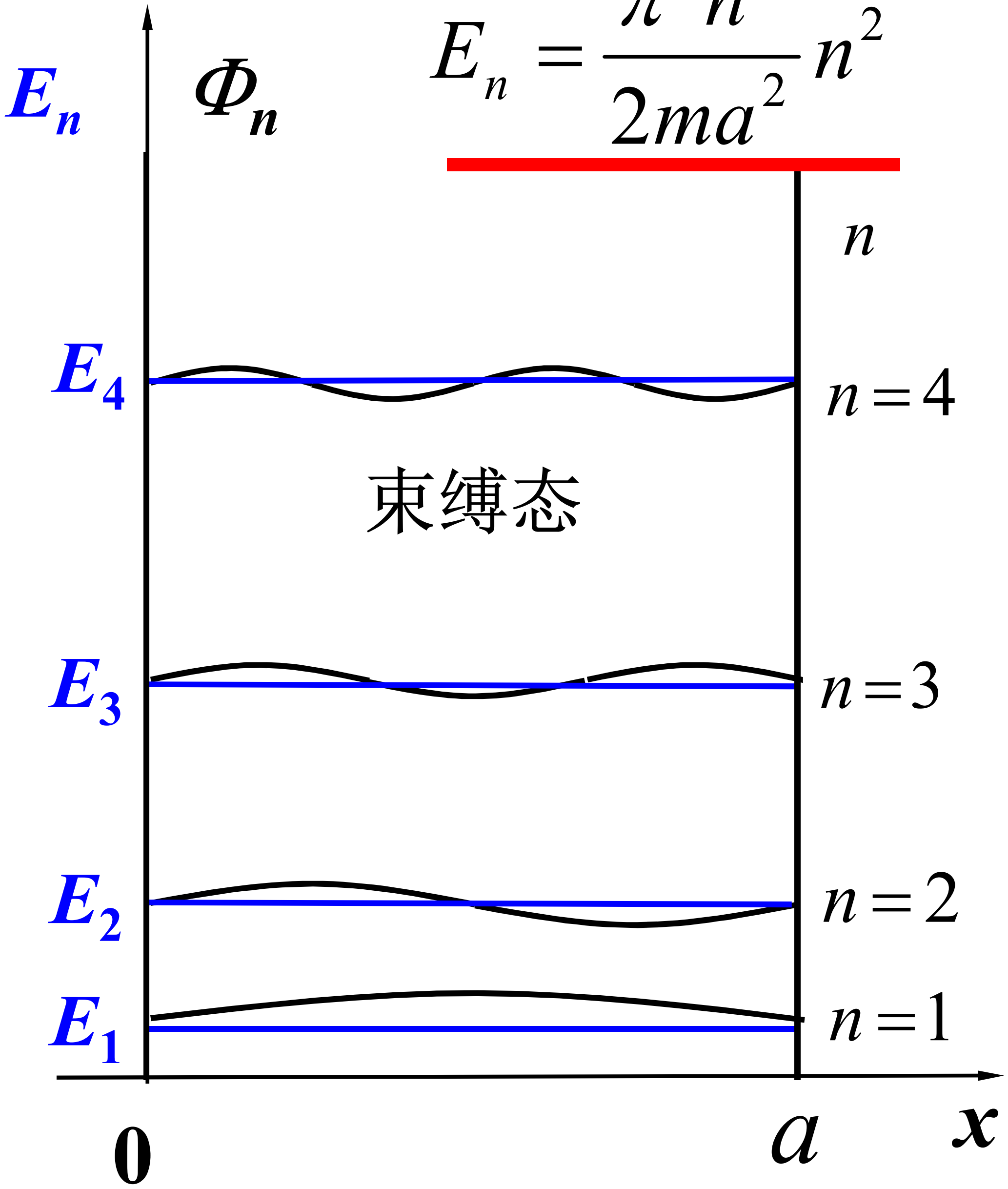
波函数 Φ_n 叫做能量本征波函数。

由每个本征波函数所描述的粒子的状态称为粒子的能量本征态，

其中能量最低的态称为基态，

能量较大的态称为激发态。

$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2$$

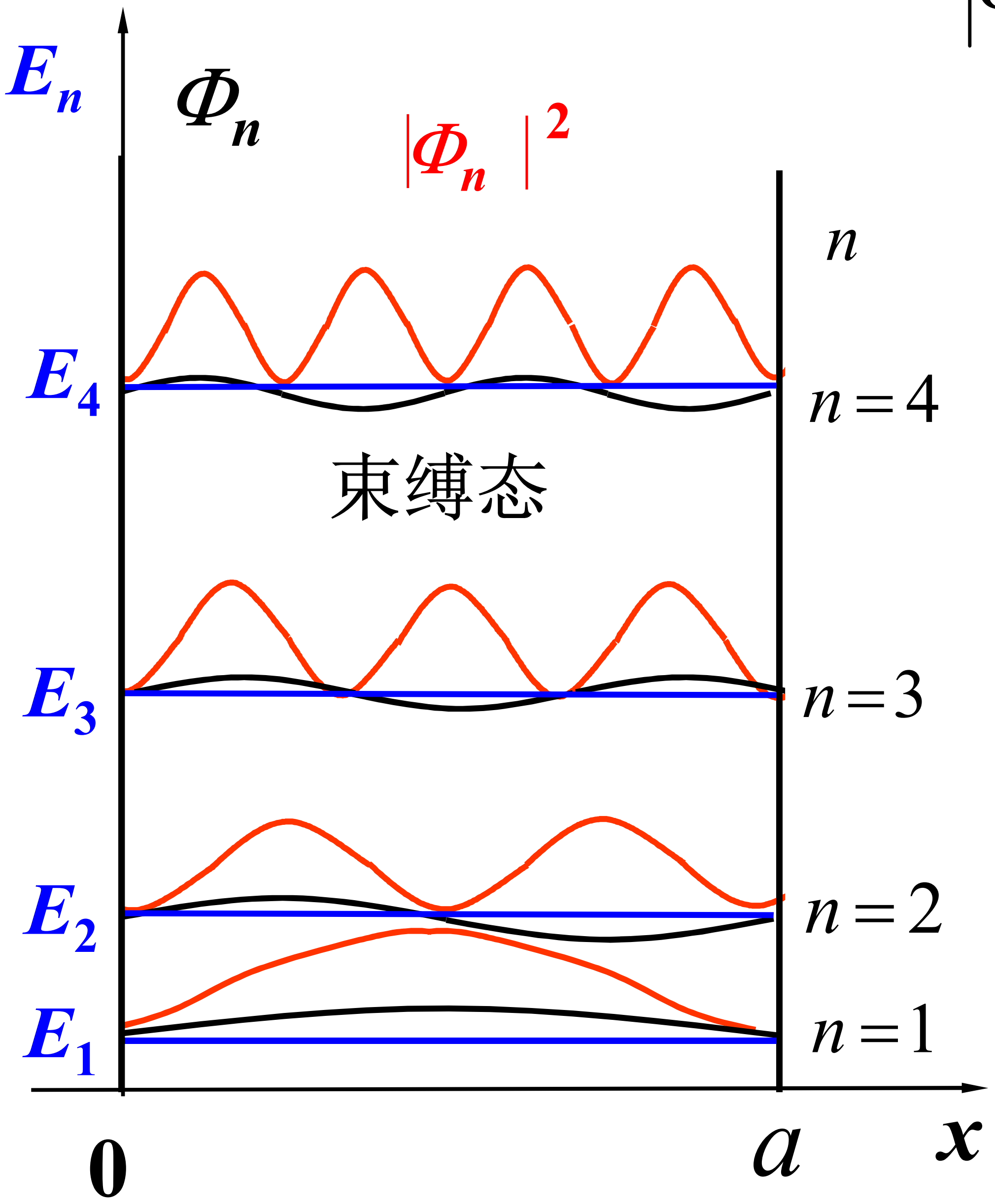


$$0 < x < a$$

$$\Phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x$$

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

3 概率密度



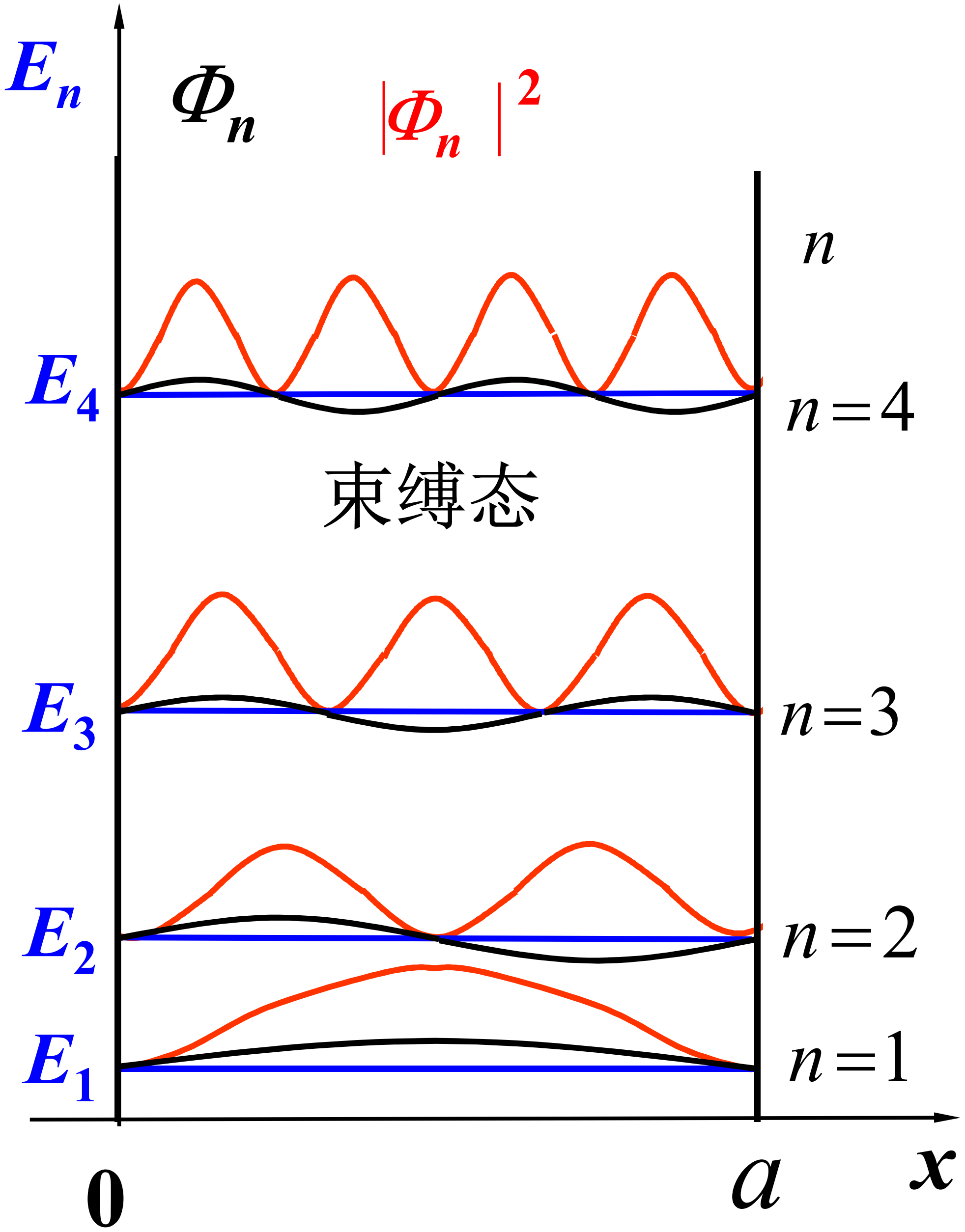
$$|\Phi_n(x)|^2 = \frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi}{a}x$$

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

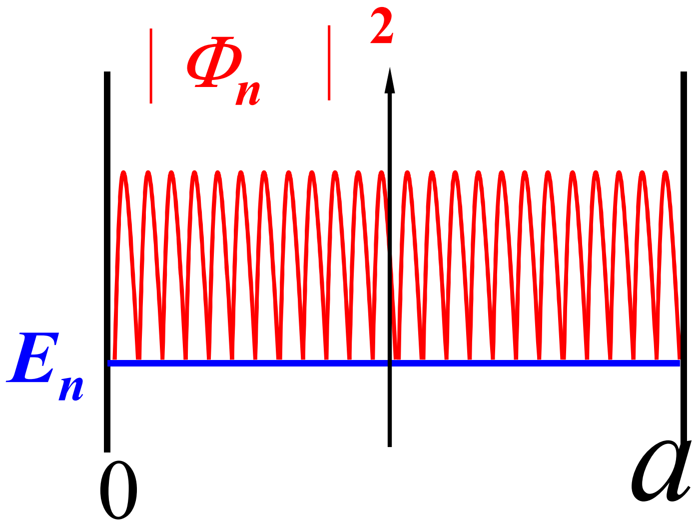
$$0 < x < a$$

粒子的波动性给出的
概率密度的周期性分布
与经典粒子的完全不同

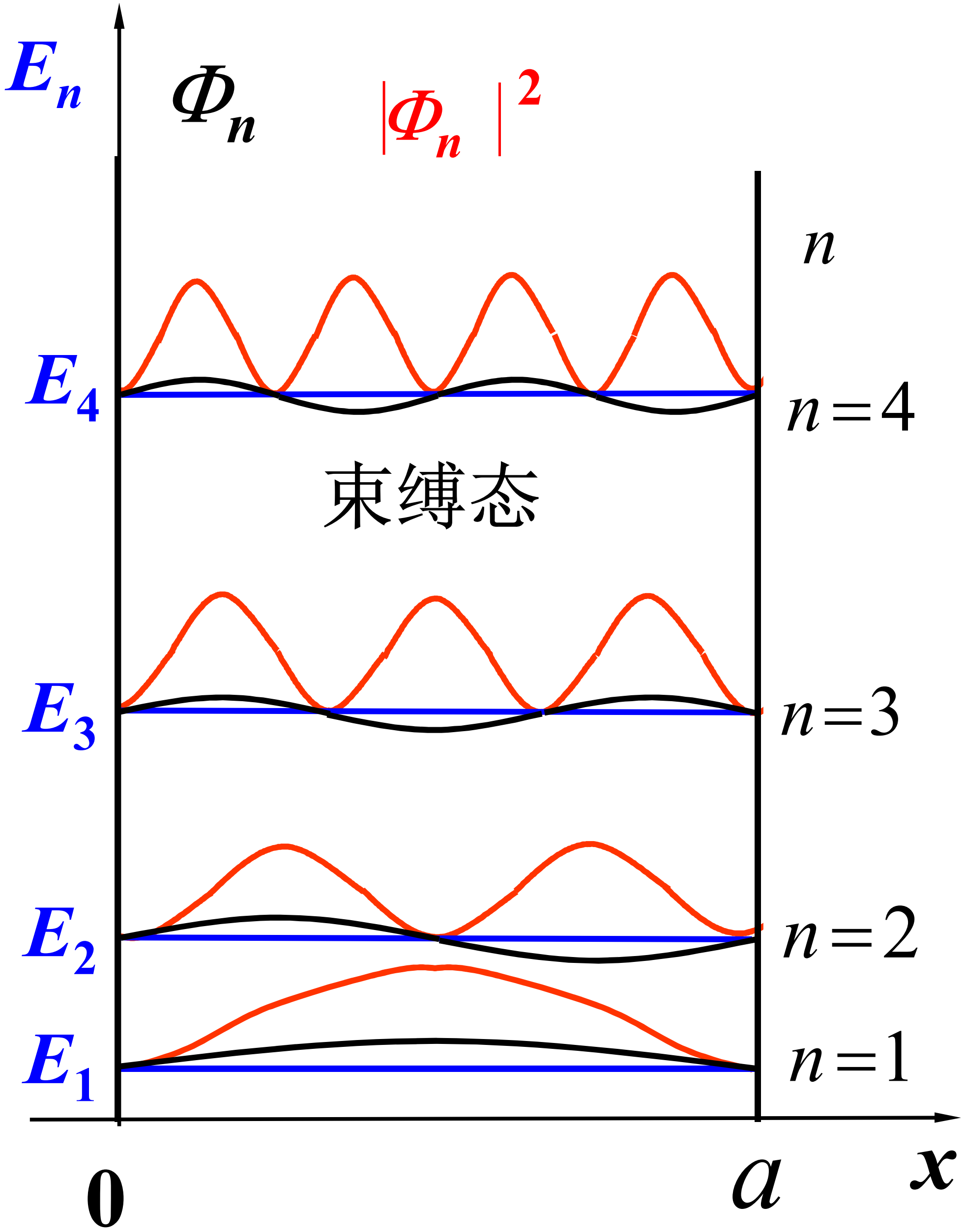
按经典理论，
粒子在阱内自由运动，
在各处的概率密度
应该是相等的，
而且与粒子的能量无关



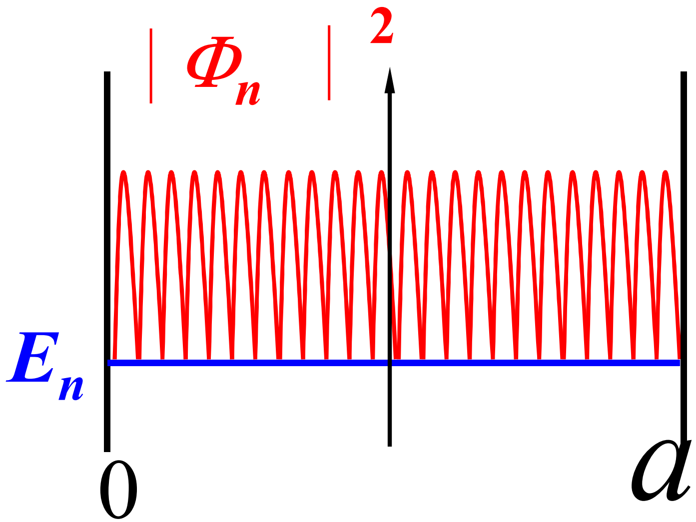
n很大时，
势阱内粒子
概率分布趋于均匀。



量子 → 经典



n很大时，
势阱内粒子
概率分布趋于均匀。



量子 → 经典

4 波长λ

$$\boxed{E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2}$$

粒子在势阱中运动的动量

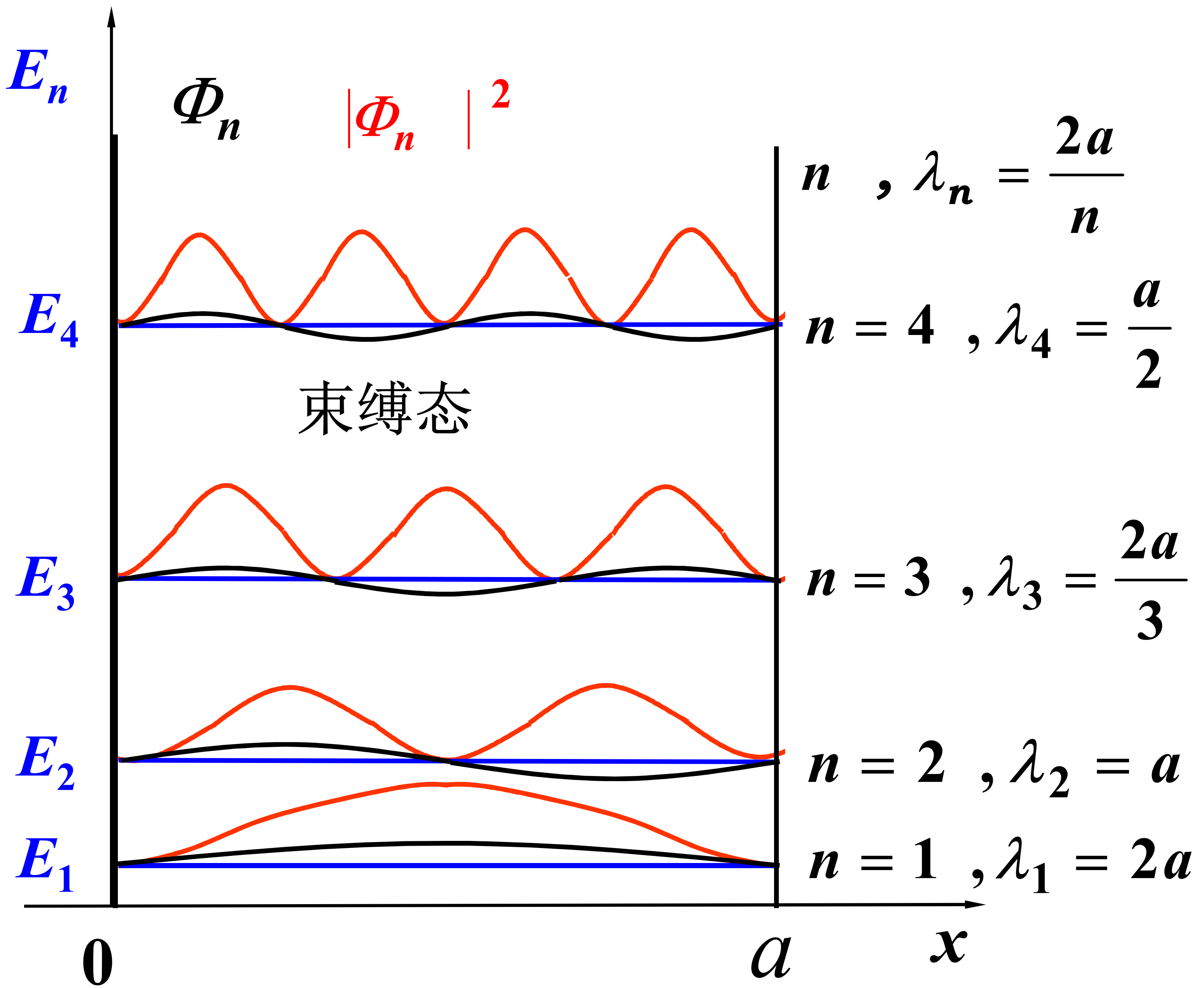
$$P_n = \sqrt{2mE_n} = \frac{\pi \hbar}{a} n, \quad n = 1, 2, 3, \cdots$$

粒子的动量是量子化的

粒子德布罗意波波长

$$\lambda_n = \frac{h}{P_n} = \frac{2a}{n}, \quad n = 1, 2, 3, \cdots$$

此时波长也量子化了



E_n
Φ_n
$|\Phi_n|^2$
$n \quad , \lambda_n = \frac{2a}{n}$
E_4
$n = 4 \quad , \lambda_4 = \frac{a}{2}$
束缚态
E_3
$n = 3 \quad , \lambda_3 = \frac{2a}{3}$
E_2
$n = 2 \quad , \lambda_2 = a$
E_1
$n = 1 \quad , \lambda_1 = 2a$
0
a
x

这一结果与驻波情况比较，可以说，

无限深方势阱中粒子的德布罗意波具有驻波的形式

（势阱边界为波节），

每一个能量本征态对应于德布罗意波的一个

特定波长的驻波。

由于势阱中德布罗意波只有形成驻波才能稳定，

所以也可以反过来说，

势阱中的能量量子化是

德布罗意波形成驻波的必然结果。