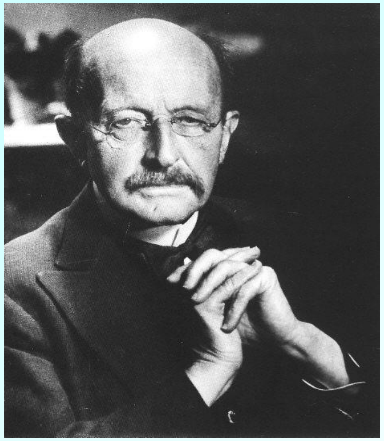
大学物理(下)

华 中 科 技 大 学
张智
zzhang@hust.edu.cn

第六篇
量子物理
(Quantum Physics)



M. Plunk
(1858-1947)

A. Einstein
(1879-1955)

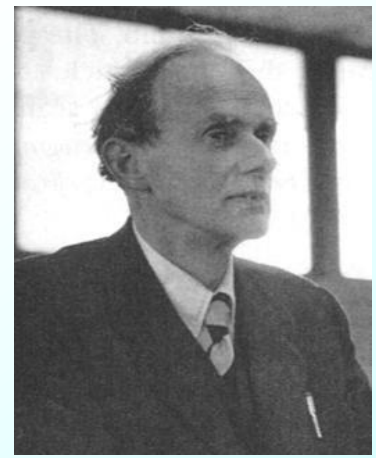
N. Bohr
(1885-1962)

L. De Broglie
(1892-1987)

E. Schrödinger
(1887-1961)

W. Heisenberg
(1901-1976)

Max Born
(1882-1970)



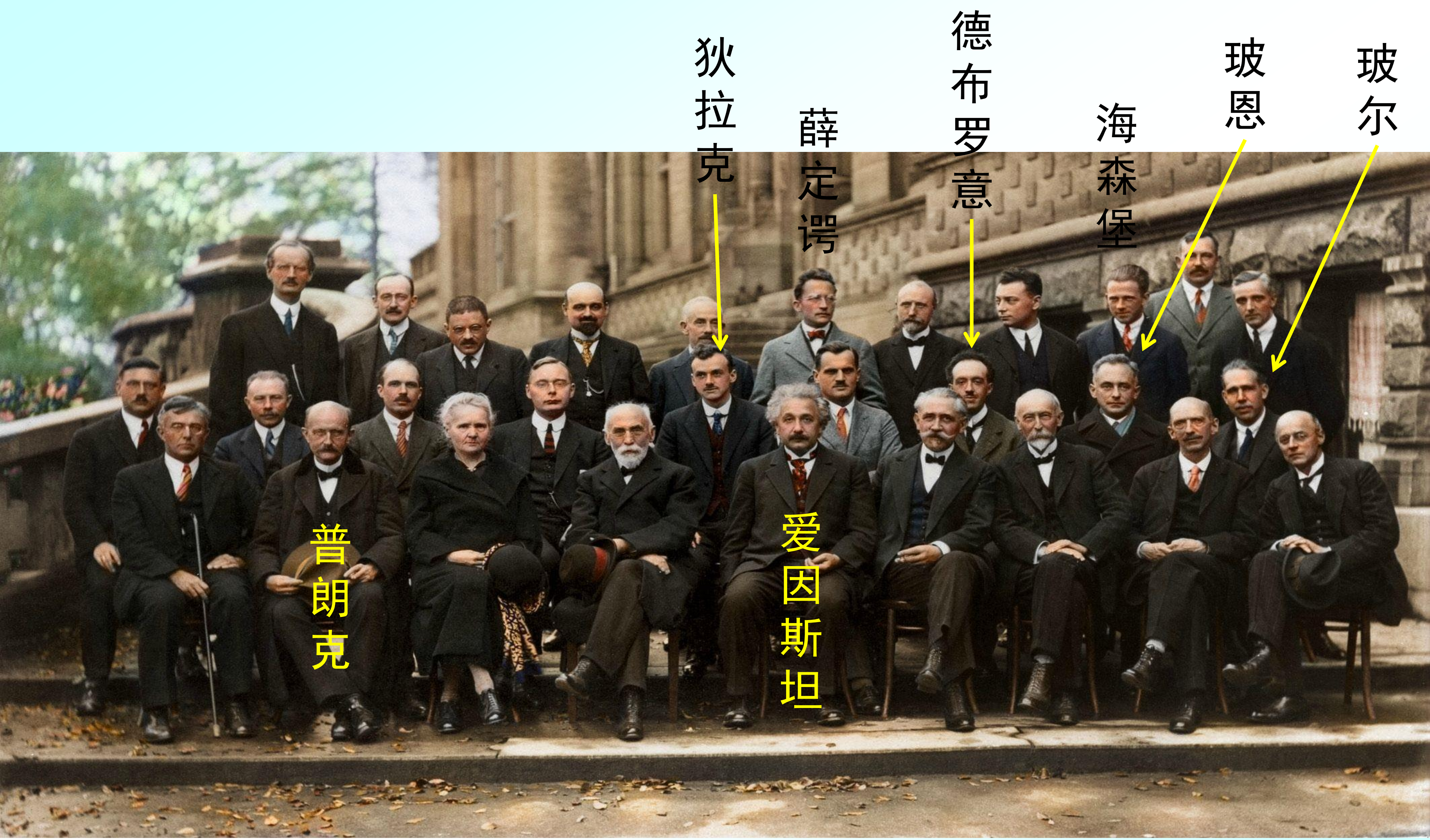
P. Dirac
(1902-1984)

De Broglie (法)、Schrödinger (奥地利)、Heisenberg (德)、Born (德)、Dirac (英)等人建立起反映微观粒子运动的全新理论，称为**量子力学**。

历史回顾——重要事件

- 1900年，Plunk提出了能量的量子化假设，并导出黑体辐射能量的分布公式。
- 1905年，Einstein引进光量子(光子)的概念，成功地解释了光电效应。
- 1913年，Bohr圆满地解释了氢原子的光谱规律。

- 1924年，De Broglie提出实物粒子波粒二象性的假说。
- 1926年，Schrödinger找到了微观体系的运动方程，建立起波动量子力学。
- 1927年，Heisenberg提出微观量子体系的不确定关系。
- Dirac、Heisenberg和Pauli将量子力学和狭义相对论结合起来，建立相对论量子力学——量子电动力学。
- 20世纪30年代以后形成了描述各种粒子场的量子化理论——量子场论，它构成了描述基本粒子现象的理论基础。



1927年第五次索尔维会议（Conseils Solvay ）

第15章 量子力学基础
Fundamentals of Quantum Mechanics

第1节　德布罗意波

第2节　微观粒子的状态描述 波函数

第3节　波函数的概率解释

第4节　不确定关系

第5节　薛定谔方程

第6节　一维定态薛定谔方程的应用

第7节　用量子力学处理氢原子问题

第8节　点子自旋

第9节　原子的电子壳层结构

第1节　德布罗意波

早期量子论：

证实光的波粒二象性

$$\begin{cases} \varepsilon = h\nu \\ p = \dfrac{h}{\lambda} \end{cases}$$

揭开了巨大
帷幕的一角

1924年,德布罗意提出：一切实物粒子（电子、质子、中子、分子、介子…）也具有波动性。

1. 德布罗意（物质）波

质量 m
速度 v
} 实物粒子具有

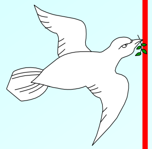
能量 E
动量 p

波长 λ
频率 ν

它们之间的关系是

$$\begin{cases} E = h\nu \\ p = \dfrac{h}{\lambda} \end{cases}$$

----德布罗意关系式



$$\boxed{E = h\nu \quad p = \frac{h}{\lambda}}$$

Louis de Broglie
1929 Nobel Price

一般地

当粒子的速度$\upsilon \approx c$时，则有

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\upsilon} = \frac{h}{m_0 \upsilon}\sqrt{1-\left(\frac{\upsilon}{c}\right)^2}$$

若$\upsilon << c$时，则有

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 \upsilon} = \frac{h}{\sqrt{2 m_0 E_k}}$$

波长与粒子
静止质量成反比

静止质量为m_0的实物粒子，以速度υ运动时，与该粒子缔合在一起的平面单色波的波长为λ，这种波称为德布罗意波或物质波。

实物粒子的波动性是否真的存在呢？

在德布罗意的博士论文答辩会上有人问:

"这种波怎样用实验来证实呢？"

德布罗意答:

"用电子在晶体上的衍射实验可以做到。"

例. 当电子经电场加速, 加速电压分别为U=100V、U=10000V时, 对应电子的德布罗意波长λ=？

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0E_k}} \xrightarrow{\frac{1}{2}m_0v^2 = eU} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}} = \begin{cases} 1.23\text{Å} \\ 0.123\text{Å} \end{cases}$$

可见，电子的德布罗意波长很短! 处于X射线波段。

□ 一个宏观粒子是否也具有波动性？

■ 为什么在实践中看成粒子并没有出现什么错误？

例: m=0.01kg, v=300m/s的一颗子弹其波长λ=?

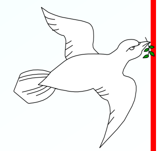
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.63\times 10^{-34}}{0.01\times 300} = 2.21\times 10^{-34}\ \mathrm{m}$$

h极其微小，宏观物体的波长小得实验难以测量。

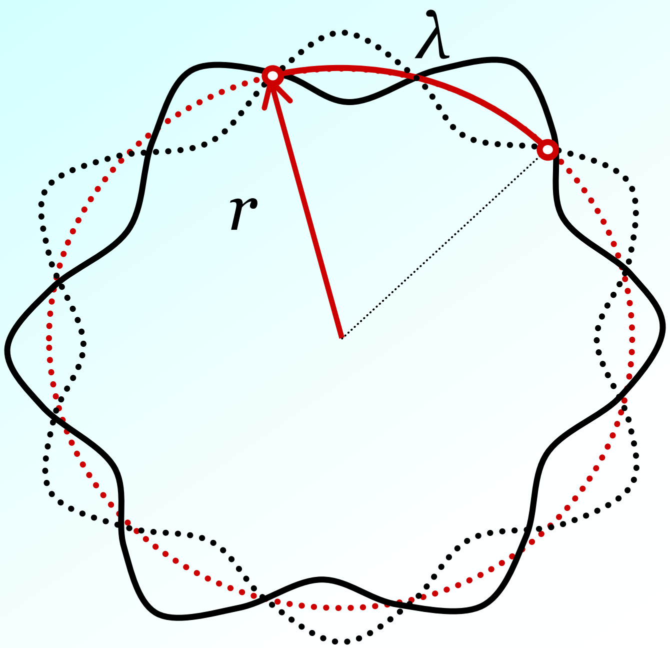
宏观物体仅体现出粒子性!

微观粒子的波动性是否真的存在?

他认为：电子的物质波绕圆轨道传播，当满足驻波条件时，物质波才能在圆轨道上持续存在，这样的轨道才是稳定的。



$$\boxed{L = mvr = n\frac{h}{2\pi}}$$



驻波：

$$\left.\begin{aligned} 2\pi r &= n\lambda \\ \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \end{aligned}\right\} \Rightarrow mvr = n\frac{h}{2\pi}$$

◆ 德布罗意物质波的概念成功解释了波尔氢原子假设中令人困惑的轨道量子化条件。

朗之万把德布罗意的文章寄给爱因斯坦，爱因斯坦说：

“揭开了自然界巨大帷幕的一角”

“瞧瞧吧，看来疯狂，可真是站得住脚呢”

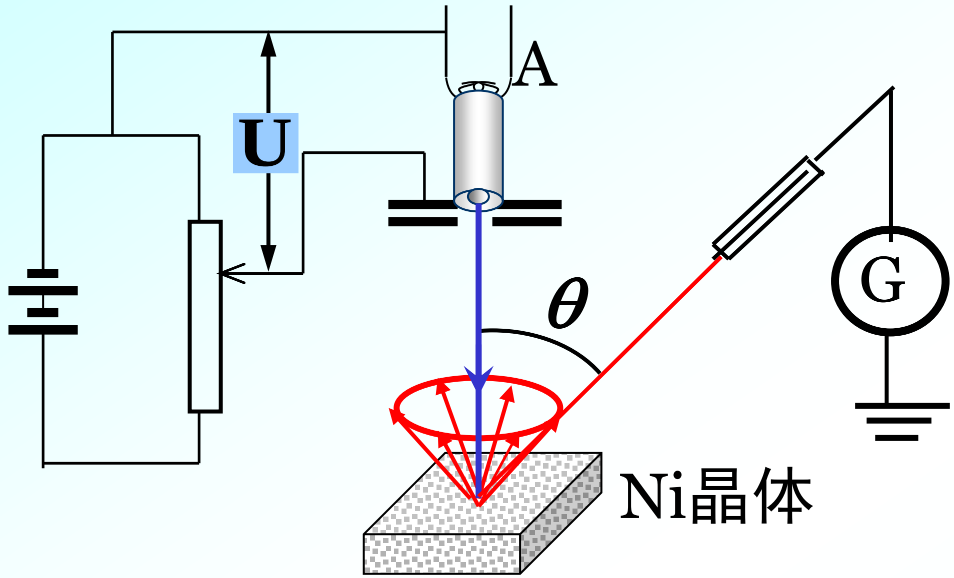
经爱因斯坦的推荐，物质波理论受到了关注。

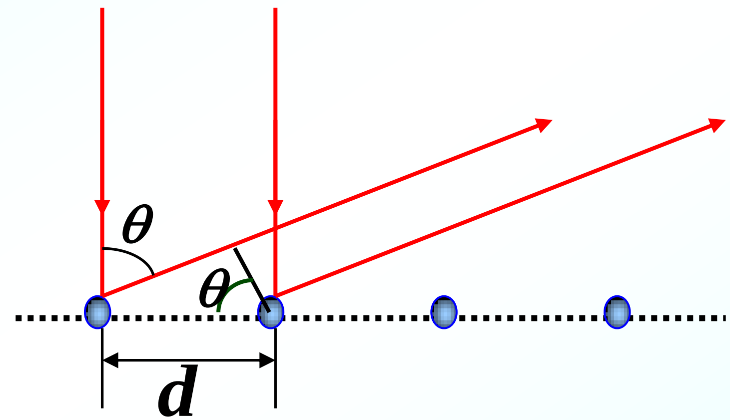
德布罗意：1924年获巴黎大学科学博士学位。 1929年获诺贝尔物理学奖。 1933年被选为法国科学院院士。德布罗意是唯一一个以博士论文获得诺贝尔奖的人。

2.物质波的实验验证

（1927年戴维逊—革末电子衍射实验）

实验原理





$$\delta = d\sin\theta = k\lambda$$

$$k = 1, 2, \ldots\ldots$$

实验结果

当电压U=54V, 在θ=50°处, 射线强度有一极大

Ni的晶格常数　　$d = 2.15\text{Å}$　　取 k =1

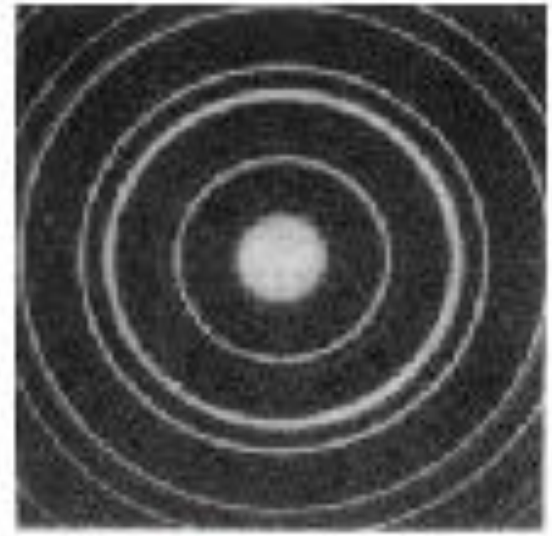
电子的波长

$$\lambda = d\sin\theta = d\sin 50^\circ = 1.65\text{Å}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = 1.67\text{Å}$$

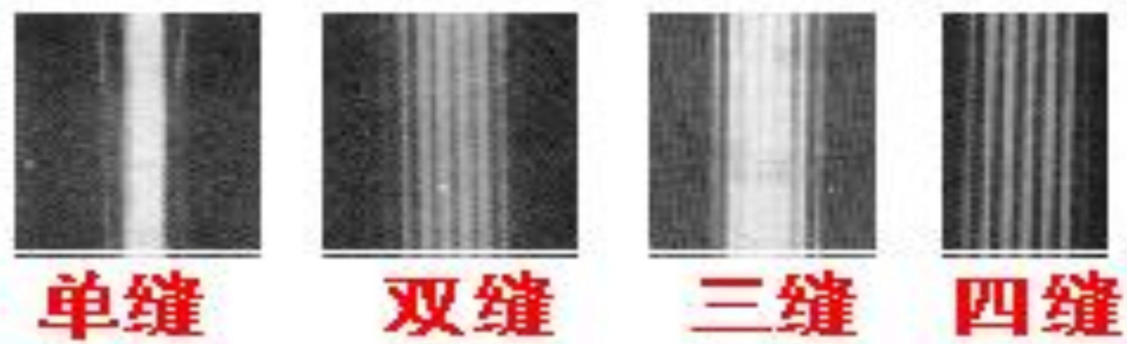
理论值与实验值相符

电子不仅在反射时有衍射现象，1928年，汤姆逊实验证明了电子在穿过金属片后也象X射线一样产生衍射现象。



衍射图象

戴维逊和汤姆逊因验证电子的波动性分享1937年的诺贝尔物理学奖!



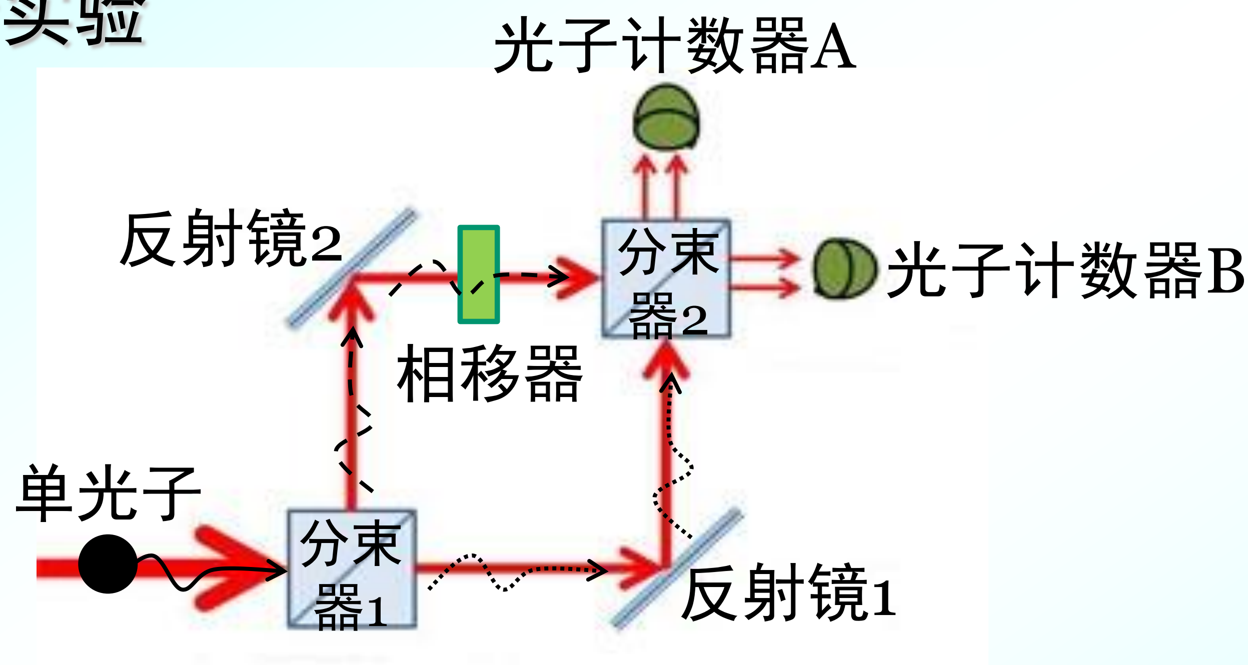
(约恩逊1961)

由于电子波长比可见光波长小10^{-3}～10^{-5}数量级，从而可大大提高电子显微镜的分辨率。

电子显微镜放大倍数～10^{6}

第2节　微观粒子的状态描述 波函数

1. 单光子干涉实验



1° 微观粒子同时通过了两条路径；

2° 量子力学中的粒子的“波性”是与单个粒子相联系的。

Each photon then interferes only with itself. ----狄拉克

2. 波函数

宏观物体

运动状态的描述： $\vec{r},\ m\vec{v}$

运动规律的描述： $\vec{F}=m\vec{a}$

微观物体

一个自由粒子有动能E和动量p，
对应的德布罗意波的频率和波长： $\nu=\dfrac{E}{h}\quad \lambda=\dfrac{h}{p}$

但是：不是经典的波，不代表实在的物理量的波动。

量子力学的**第一个重要假设：**一个系统的状态可以用一个波函数完全描述，它包含了系统处于该状态的所有物理信息。

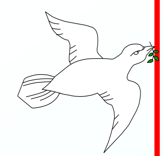
运动状态的描述： 波函数 $\psi(\vec{r},t)$

运动规律的描述： 薛定谔方程

自由粒子波函数（我们可以看到其波函数确实既能体现自由粒子的波动性又能体现其粒子性）

自由粒子：不处在任何外力场中，不受任何外力作用。

$$\left\{\begin{array}{l}\text{能量}E\text{恒定}\\ \text{动量}p\text{恒定}\end{array}\right. \rightarrow \text{频率和波长也为恒量}$$

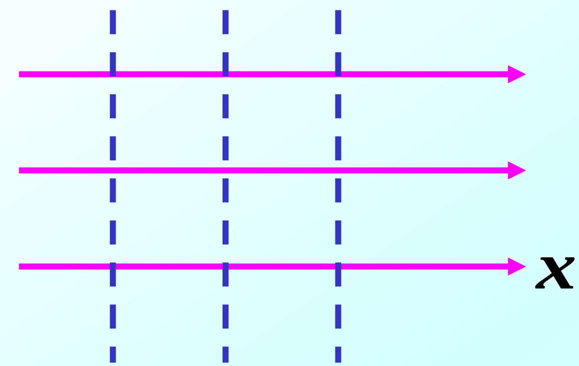


$$\boxed{\begin{array}{c} E = h\nu \\ p = \dfrac{h}{\lambda} \end{array}}$$

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi}\cdot\frac{2\pi}{\lambda} \rightarrow \text{波的传播方向不变}$$

传播常数：方向沿波射线方向的矢量

以上说明描述自由粒子的波应为**单色平面波**。



由经典物理知：频率为ν、波长为λ、沿x方向传播的平面机械波可表示为：

$$y = y_o \cos 2\pi(\nu t - \frac{x}{\lambda})$$

其复数形式为：
$$y = y_o e^{-i2\pi(\nu t - \frac{x}{\lambda})}$$

对于自由粒子对应的平面波，还具有微粒性：

将德布罗意关系式 $\begin{cases} E = h\nu \\ p = \dfrac{h}{\lambda} \end{cases}$ 代入上式

得 $$y = y_o e^{-i\frac{2\pi}{h}(Et - px)} \Rightarrow \Psi(x,t) = \Psi_o e^{-i\frac{2\pi}{h}(Et - px)}$$

区别量子力学中的波动与一般的波动

$$\boxed{\Psi(\vec{r},t) = \Psi_o e^{-i\frac{2\pi}{h}(Et - \vec{p}\cdot\vec{r})}}$$

——自由粒子德布罗意波的波函数

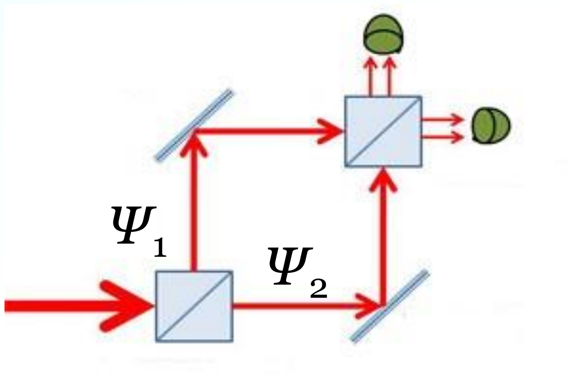
◆ 微观粒子的粒子性体现在“位相”中，波动性体现在函数的形式上。

3. 态叠加原理

量子力学的**第二个重要假设**----态叠加原理：

(1) 如果Ψ_1和Ψ_2是微观粒子的两个可能状态，那么它们线性叠加$\Psi=c_1\Psi_1+c_2\Psi_2$也是粒子的一个可能状态，其中c_1、c_2是任意复数；

(2) 粒子处于叠加态的意义为“粒子既处在Ψ_1态，又处在Ψ_2态”或者“部分处于Ψ_1态，部分处在Ψ_2态”。



$$\Psi=c_1\Psi_1+c_2\Psi_2$$

体系两个可能状态的叠加仍为体系的一个可能态。

----态叠加原理

第3节　波函数的概率解释

$$\boxed{\Psi(\vec{r},t)=\Psi_0 e^{-i\frac{2\pi}{h}(Et-\vec{p}\cdot\vec{r})}}$$

波函数：它既不是位移 y，又不是电矢量E。‘波函数’是什么？

1. 波函数的物理意义(统计解释）

光波
- 波动: 衍射图样最亮处，光振动的振幅最大　$I \propto A^2$
- 微粒: 衍射图样最亮处，到达的光子数最多　$I \propto N$

物质波
- 波动：电子波的强度　$I \propto |\Psi|^2$（波函数模的平方）
- 微粒：$I \propto N \propto W$（单个粒子在该处出现的概率）

结论

某时刻在空间某地点，出现粒子的概率，正比于该时刻、该地点的波函数的模的平方。

$$W \propto |\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$$

物质波是什么呢？？？？？

物质波既不是机械波，也不是电磁波，而是概率波！

概率波是描写微观体系的统计行为，而不是单个粒子的单次过程。

既不是经典的粒子（∵不存在“轨道”的概念）；也不是经典的波（∵不代表实在的物理量的波动）。

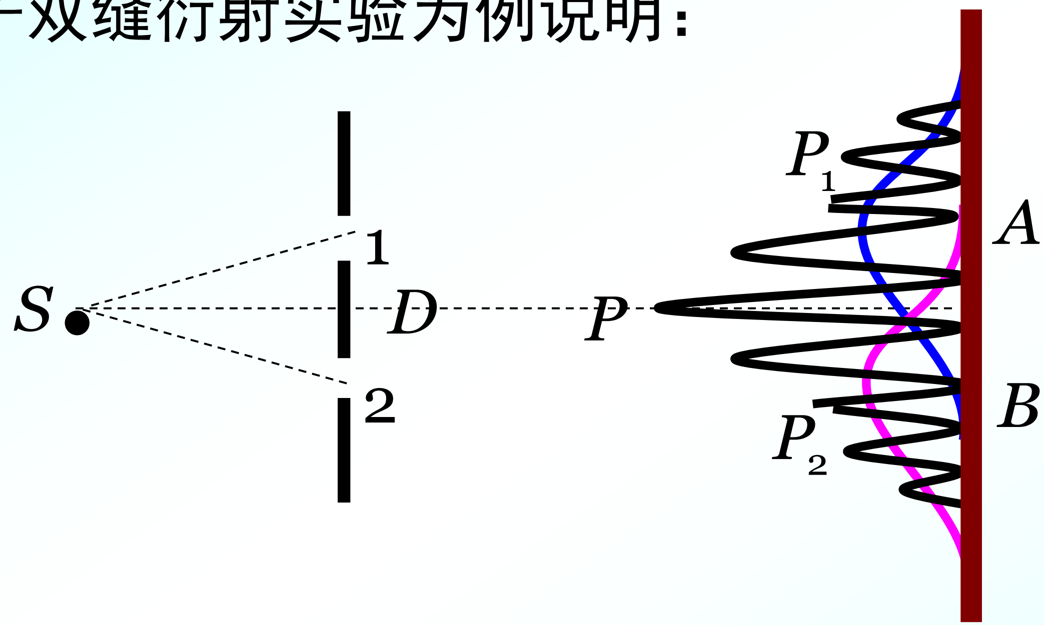
结论

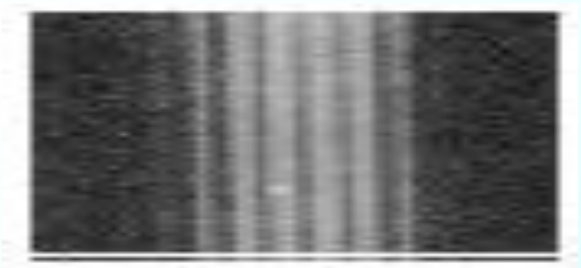
对微观粒子，讨论其运动轨道及速度是没有意义的。波函数所反映的只是微观粒子运动的统计规律。

区别
- 宏观物体：讨论它的位置在哪里
- 微观粒子：研究它在那里出现的概率有多大

1926年玻恩提出了概率波的概念：在数学上，用一函数表示描写粒子的波，这个函数叫波函数。波函数在空间中某一点的强度（波函数模的平方）和在该点找到粒子的几率成正比，这样描写粒子的波叫概率波。描写粒子波动性的几率波是一种统计结果。

电子双缝衍射实验为例说明：

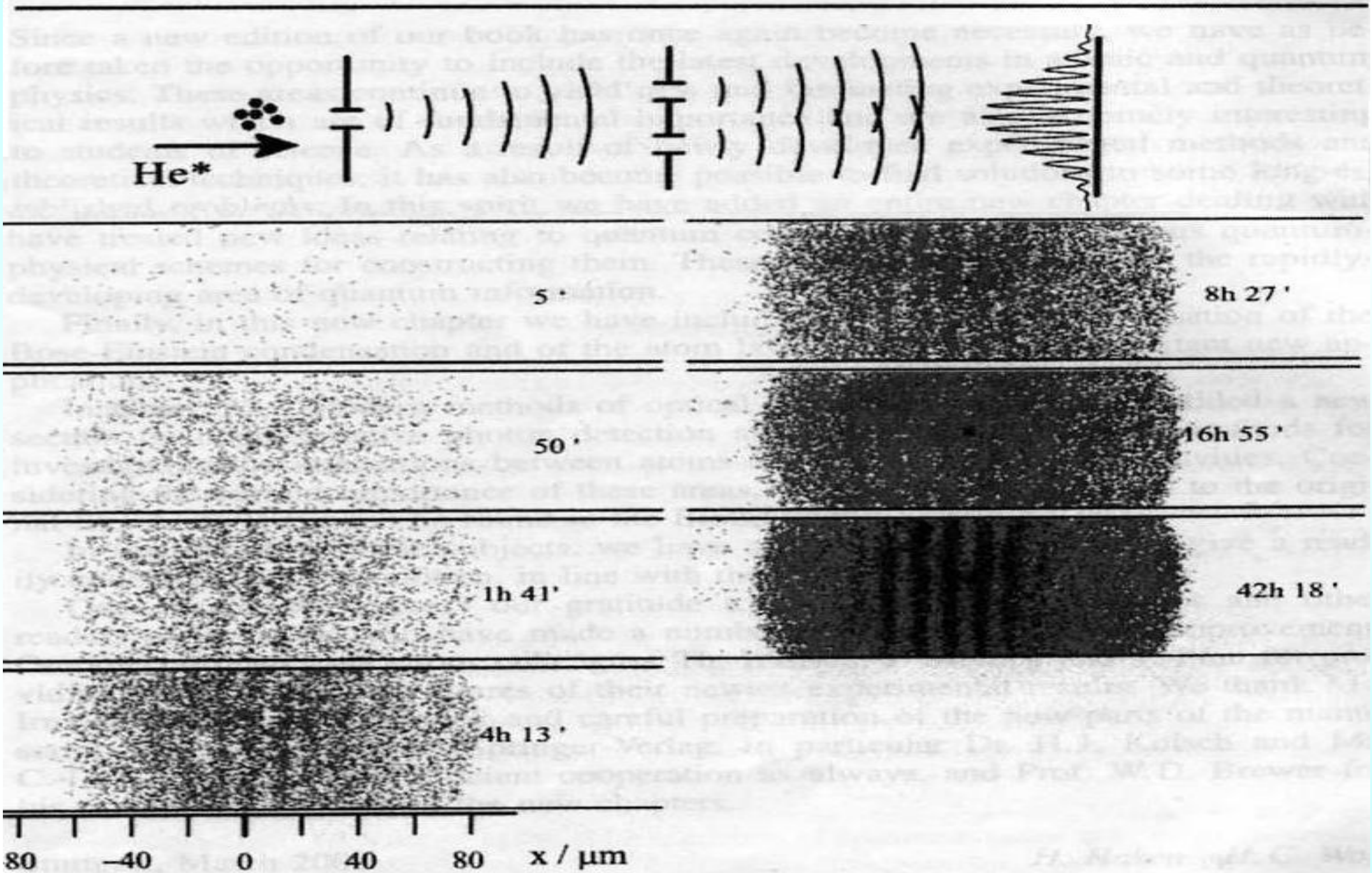




(1)入射强电子流，一次性形成干涉条纹；

(2)入射弱电子流，长时间积累形成干涉条纹。

A Fundamental Experiment in Quantum Physics:
The Wave-Particle Dualism of Matter



●波函数的统计诠释涉及对世界本质的认识，关于它的争论至今余波犹存。

◆ 哥本哈根学派(玻尔、海森伯···)

"上帝是不玩骰子的"

◆ 爱因斯坦（德布罗意、薛定谔...）

2. 波函数的性质

(1) 单值性

一定时刻, 在空间某点附近, 单位体积内，粒子出现的概率只有一个确定的量值。

(2) 连续性

在空间各点都有粒子出现的可能，故波函数在空间各点都应该是有定义的。

(3) 有限性

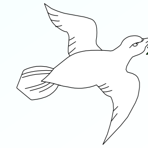
粒子出现的概率是一有限值，保证波函数是平方可积的。

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

$$\left.\begin{array}{l}\text{波函数的单值性}\\ \text{波函数的连续性}\\ \text{波函数的有限性}\end{array}\right\}\ \boxed{\text{波函数的标准化条件}}$$

此外，波函数还具有归一性。

(4)波函数的归一化和归一化系数



$$\boxed{W \propto |\Psi|^2}$$

$|\Psi|^2$ 与粒子(某时刻、在空间某处)出现的概率成正比。

粒子在某区域出现的概率正比于该区域的大小。

某时刻在(x,y,z)附近的体积元dV中，出现粒子的概率为

$$dW = |\Psi|^2 dV$$

粒子在整个空间出现的概率

$$W = \int dW = \int_V |\Psi|^2 dV = 1$$

波函数的归一化条件

$$|\Psi|^2 = \frac{dW}{dV}$$

——概率密度ρ

$$W=\int dW=\int_V |\Psi|^2 dV=1$$

粒子在整个空间出现的概率为100%。

注意:

1^0 波函数的归一化

若 $\int_V |\Psi|^2 dV \neq 1$，寻找一个系数$C$使得 $\int_V |C\Psi|^2 dV=1$，

这一过程称为波函数的归一化。

2^0 波函数的归一化系数

C：归一化系数。

φ，ψ所描述的粒子状态相同

$\varphi=C\Psi$ 称为归一化的波函数

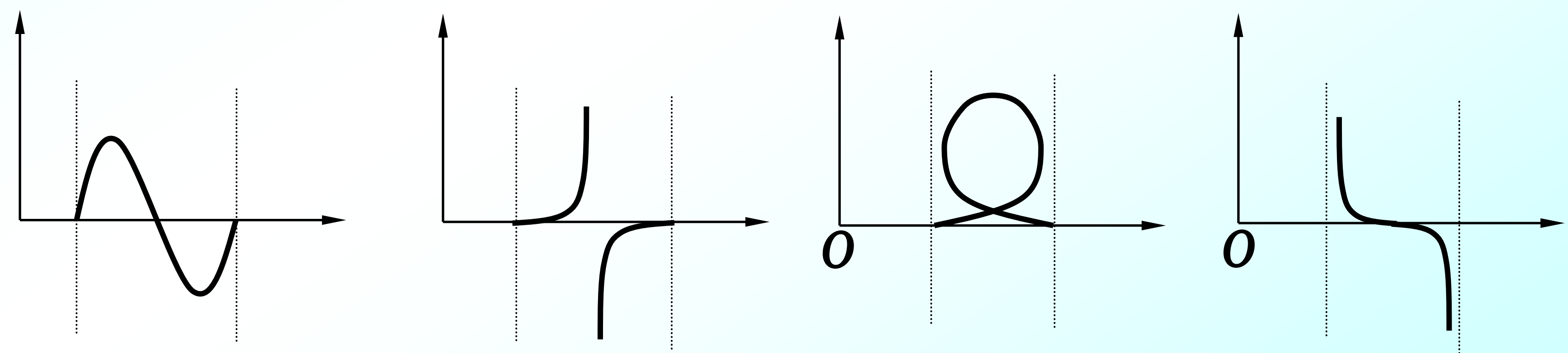
德布罗意波（概率波）不同于 经典波（如机械波、电磁波）

经 典 波	德布罗意波
是振动状态的传播	不代表任何物理量的传播
波强（振幅的平方）代表通过某点的能流密度	波强（振幅的平方）代表粒子在某处出现的概率密度
能流密度分布取决于空间各点的波强的绝对值。 因此，将波函数在空间各点的振幅同时增大C倍，则个处的能流密度增大C^2倍，变为另一种能流密度分布状态。	概率密度分布取决于空间各点波强的比例，并非取决于波强的绝对值。 因此，将波函数在空间各点的振幅同时增大C倍，不影响粒子的概率密度分布，即φ和$C\Psi$所描述德布罗意波的状态相同。
波动方程无归一化问题。	波函数存在归一化问题。

波函数的标准条件：

- 连续 —— 因概率不会在某处发生突变，故波函数必须处处连续；
- 单值 —— 因任一体积元内出现的概率只有一种，故波函数一定是单值的；
- 有限 —— 因概率不可能为无限大，故波函数必须是有限的；

以一维波函数为例，在下述四种函数曲线中，只有一种符合标准条件



符合　　不符合　　不符合　　不符合

例. 将下列波函数归一化： $f(x)=e^{-\alpha^2x^2/2}$

解： 设归一化系数为C，则归一化的波函数为:

$$\varphi(x)=Ce^{-\alpha^2x^2/2}$$

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty}|C\Psi|^2 dV=1}$$

可得: $$|C|^2=\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}$$

$$\Rightarrow C=\sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}e^{i\delta}$$

取 $\delta=0$，则归一化的波函数为

$$\Psi(x)=\sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}e^{-\alpha^2x^2/2}$$

例. 设粒子在一维空间运动，其状态可用下列波函数描述：

$$\Psi(x,t)=\begin{cases} Ae^{-i\frac{2\pi}{h}Et}\cos\left(\dfrac{\pi x}{b}\right) & \left(\dfrac{-b}{2}<x<\dfrac{b}{2}\right) \\ 0 & \text{其他} \end{cases}$$

其中，A为常数，E为该状态下粒子能量确定值，b为确定常数。求归一化的波函数和粒子的位置概率密度。

解：根据波函数归一化条件，有

$$\int_{-b/2}^{b/2}\left|Ae^{-i\frac{2\pi}{h}Et}\cos\left(\frac{\pi x}{b}\right)\right|^2 dx=1 \Rightarrow A^2\int_{-b/2}^{b/2}\cos^2\left(\frac{\pi x}{b}\right)dx=1$$

$$\Rightarrow A^2\frac{b}{2}=1 \quad \Rightarrow A=\sqrt{\frac{2}{b}}$$

$$\rho=|\Psi|^2=\Psi\Psi^*=\begin{cases} \dfrac{2}{b}\cos^2\left(\dfrac{\pi x}{b}\right) & \left(\dfrac{-b}{2}<x<\dfrac{b}{2}\right) \\ 0 & \text{其他} \end{cases}$$

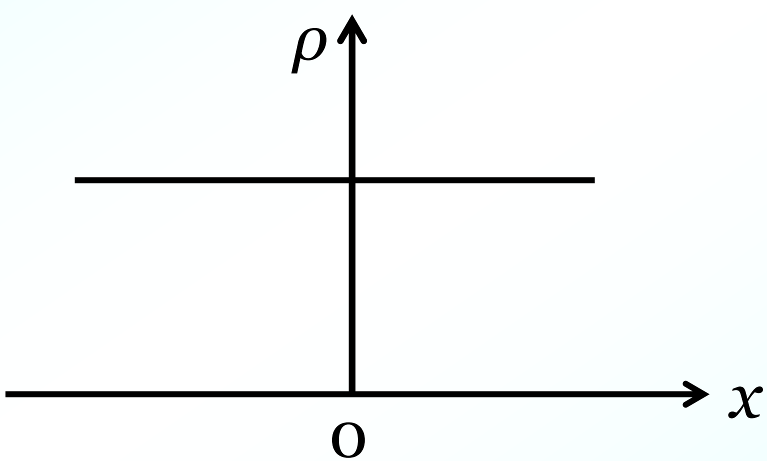
例. 讨论自由粒子在空间各点出现的概率。

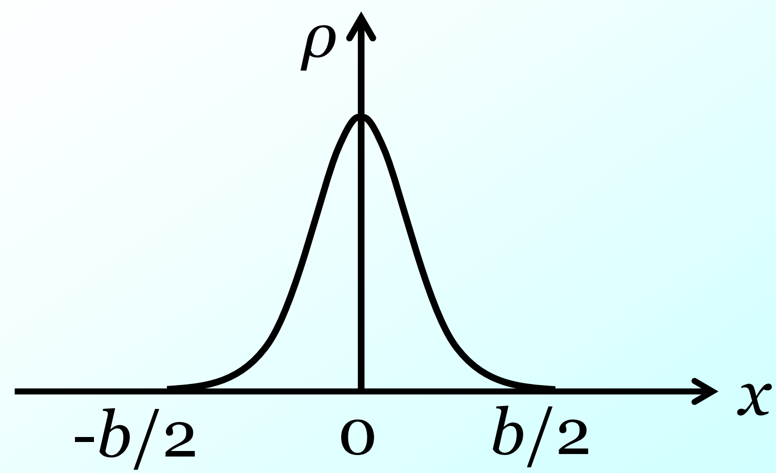
$$\Psi(x,t)=\Psi_0 e^{-i\frac{2\pi}{h}(Et-px)}$$

解：概率密度ρ为:

$$\rho=\left|\Psi\right|^2=\Psi\Psi^*=\Psi_0 e^{-i\frac{2\pi}{h}(Et-px)}\cdot\Psi_0 e^{i\frac{2\pi}{h}(Et-px)}$$

$$=\Psi^2$$





第4节　不确定关系

经典粒子(质点)：　质点在运动时，其坐标和动量是可以同时被测定的。

微观粒子(如电子)：　坐标和动量不能同时被测定。（微观粒子的波粒二象性）

1. 位置和动量的不确定关系式

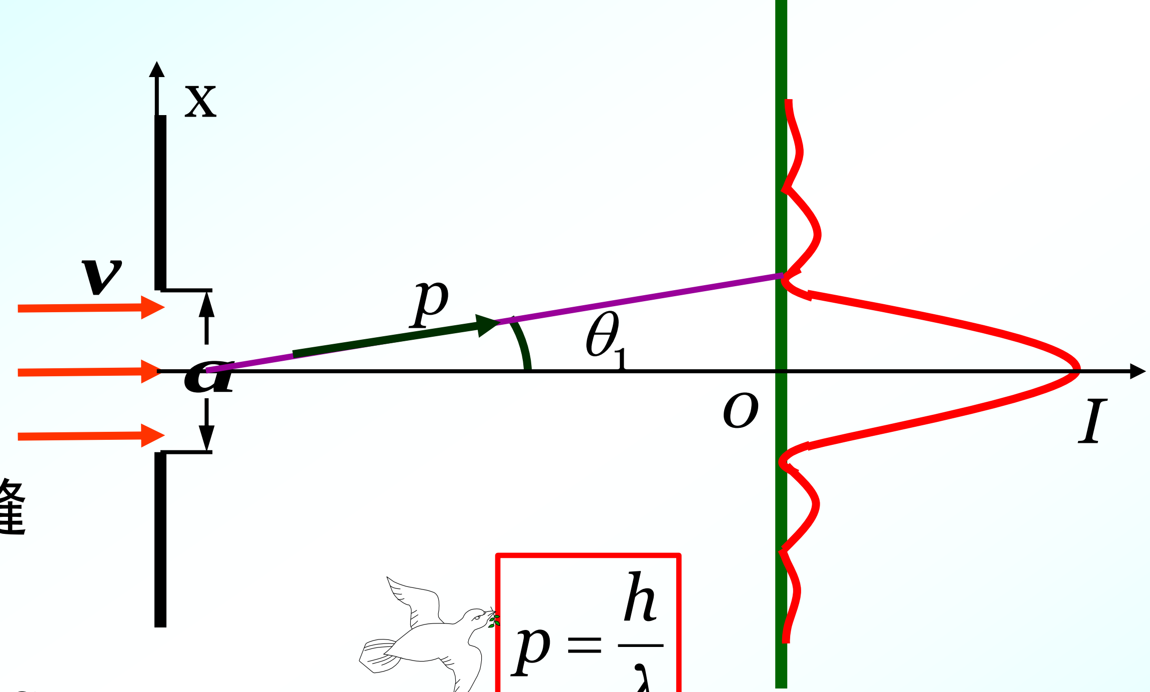
量子力学理论证明：

在某确定方向上(如x方向)粒子的位置有不确定量Δx，对应动量的不确定量Δp_x,两者有一关系：

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \qquad \hbar = \frac{h}{2\pi}(\text{约化普朗克常量})$$

注意：这里的Δx 和Δp_x必须是同一粒子在同一时刻的。

以电子单缝衍射为特例进行说明



设一束动量为p的电子通过宽为$a=\Delta x$的单缝, 产生衍射:

$$p=\frac{h}{\lambda}$$

考虑其中一个电子从宽为Δx的缝中通过

电子的坐标不确定范围 $\Delta x = a$

电子动量在x方向的分量p_x=? 显然过缝之后$p_x \neq 0$

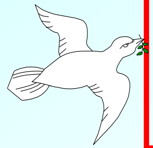
若考虑电子落在中央极大内, 则 $0 \le p_x \le p\sin\theta_1 \Rightarrow \Delta p_x = p\sin\theta_1$

若只考虑电子未落在中央极大内, 则 $\Delta p_x > p\sin\theta_1$

由单缝衍射极小 $a\sin\theta_1 = \lambda$ 可得 $\sin\theta_1 = \frac{\lambda}{a} = \frac{h}{\Delta x \cdot p}$

$$\therefore \Delta p_x \ge p\sin\theta_1 = \frac{h}{\Delta x} \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta p_x \ge h \ge \frac{\hbar}{2}$$

粗略估算所得



$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}}$$

不确定关系是微观粒子的固有属性，是自然界的客观规律，是波粒二象性及其统计规律的必然结果。并非测量仪器对粒子的干扰，也不是误差的问题。是量子理论中的一个重要概念。

意义： 我们在确定粒子坐标越准确的同时（Δx小）确定粒子在这坐标方向上动量分量的准确度就越差（Δp越大），反之亦然。

上式具有普遍意义。在三维运动中应有：

海森堡
“不确定关系”
的数学表达式

$$\left\{\begin{array}{l} \Delta x \cdot \Delta p_x \geq \dfrac{\hbar}{2} \\ \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \dfrac{\hbar}{2} \\ \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \dfrac{\hbar}{2} \end{array}\right.$$

1932 Nobel Price

例. 对速度为v=10^5m/s的电子射线束（β射线），若测量速度的精确度为0.1%。求电子位置的不确定量。

解： 根据题意 $$\frac{\Delta v}{v}=\frac{0.1}{100}$$

则 $$\Delta v = 100 \ \text{m/s}$$

根据不确定关系 $$\Delta x \cdot m \Delta v \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta x \geq \frac{6.6\times 10^{-34}}{4\times 3.14\times 9\times 10^{-31}\times 100}=5.8\times 10^{-7} \ \text{m}$$

例. 设子弹的质量为0.01kg，枪口的直径为0.5cm试用不确定关系计算子弹射出枪口的横向速度。

解： 据不确定关系 $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$

$\Delta x =$ 枪口的直径$= 0.5\text{cm}$

而 $\Delta p_x = p_x = m v_x$

取 $\Delta x \Delta p_x = \frac{\hbar}{2}$ 即 $\Delta x \cdot m v_x = \frac{\hbar}{2}$

得 $v_x = \frac{\hbar}{2m\Delta x}$

$= 1.06 \times 10^{-30}\ \text{m/s}$

即:微观粒子的波粒二象性规律不会影响宏观粒子！

例. 电子显像管中，电子的加速电压为9kV，电子枪口直径为0.1mm。求电子射出枪口的横向速度

解：　分析同上

$$
\left.\begin{array}{l}
v_x = \dfrac{\hbar}{2m\Delta x} = 0.92\ \mathrm{m/s} \\
\text{电子经9kv电压加速的速度为} \\
qU = \dfrac{1}{2}mv^2 \\
\Rightarrow v = 5.6\times 10^7\ \mathrm{m/s}
\end{array}\right\} \Rightarrow v_x << v
$$

即：微观粒子在宏观尺度范围没有波动效应！

例. 原子的线度是10^{-10}m, 用不确定关系讨论原子中电子的速度的不确定量。

解：原子中确定电子位置的不准确量为

$$\Delta x \approx 10^{-10}\ \mathrm{m}$$

动量的不准确量为

$$\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{\Delta x}$$

电子的速度的不确定量为

$$\Delta v_x = \frac{\Delta p_x}{m} \geq \frac{\hbar}{m\Delta x} = 5.6\times 10^{5}\ \mathrm{m/s}$$

第三宇宙速度：v_3=16700 m/s

结论:

不能用经典理论计算原子核外电子的速度。

例. 试比较电子和质量为10g的子弹的位置的不确定量。假定都在x方向以v=200m/s的速度运动，若测量速度的精确度为0.01%以内。

解：根据不确定关系：$\Delta x \Delta p_x \geq \dfrac{\hbar}{2} \Rightarrow \Delta x \geq \dfrac{\hbar}{2\Delta p_x}$

令：$\Delta p = 0.01\% \cdot p = 10^{-4} mv$

对电子有：$\Delta p = 10^{-4} \times 9.1 \times 10^{-31} \times 2 \times 10^{2}$

$$= 1.8 \times 10^{-32}\ \text{kg} \cdot \text{m/s}$$

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{2\Delta p_x} \approx 3 \times 10^{-3}\ \text{m}$$

电子直径～10^{-15}m

无法确定

对子弹：$\Delta p = 10^{-4} \times 10 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^{2}$

$$= 2 \times 10^{-4}\ \text{kg} \cdot \text{m/s}$$

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{2\Delta p_x} \approx 2.6 \times 10^{-31}\ \text{m}$$

子弹的波动性可忽略

例. 电子能否处在原子核中？

解: 由卢瑟福的α粒子散射实验,知

$$\text{原子核半径} < 10^{-14}\text{m}$$

根据不确定关系 $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$

若电子处在原子核中，电子位置的不确定范围

$$\Delta x < 10^{-14}$$

则 $\Delta p_x \geq \dfrac{h}{\Delta x} \sim 10^{-20}$

电子的动能 $E_k = \dfrac{p^2}{2m} = \dfrac{\Delta p^2}{2m} \sim 10^3\text{MeV}$

电子的势能 $E_V = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \sim -0.14\text{MeV}$

$\therefore$ 原子核无法束缚电子

2. 能量和时间的不确定关系

若微观粒子出在某一状态的时间为Δt，则其能量必然有一个不确定量ΔE，有量子力学可推出：

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

证明：一个粒子在一段时间Δt内的动量为p，能量为E，则由

$$p^2c^2 = E^2 - m_0^2c^4 \qquad \text{可得} \qquad \Delta p = \frac{E}{pc^2}\Delta E \qquad (1)$$

在Δt时间内，粒子可能发生的位移为Δx，

$$\text{且} \qquad \Delta x = v\Delta t = \frac{p}{m}\Delta t \qquad (2)$$

$$\text{(1)(2)相乘得：} \quad \Delta p \cdot \Delta x = \frac{E}{mc^2}\Delta E \Delta t = \Delta E \Delta t$$

$$\text{代入} \quad \Delta x \cdot \Delta p_x \geq h \qquad \text{可得} \quad \Delta t \Delta E \geq h \ \Rightarrow \Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\boxed{\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}}$$

(1) 若一体系处于某状态的时间不确定量为Δt，那么这个状态的能量也有不确定范围ΔE 。

(2) 原子在某激发状态的时间越长，该态的能级宽度就越小。

$$\Delta t \uparrow, \ \Delta E \downarrow$$

(3) ΔE小的能级比较稳定

对基态$\Delta t \to \infty$，$\Delta E \to 0$，基态最稳定。

即：基态的能量是可以准确被测定的。

不确定关系的应用：

在原子尺度内，$\Delta x \Delta p \approx \hbar \quad \Delta t \Delta E \approx \hbar$ 是个良好的近似。

例. 估算氢原子可能具有的最低能量。

解：电子束缚在半径为r 的球内，所以 $\Delta x = r$

按不确定关系 $\Delta p_x \approx \dfrac{\hbar}{r} \quad \Rightarrow p \approx \Delta p_x \approx \dfrac{\hbar}{r}$

当不计核的运动，氢原子的能量就是电子的能量：

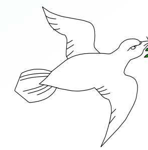
$$E = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

将上式代入得：

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

基态能应满足： $\dfrac{dE}{dr}=0$

$$-\frac{\hbar^2}{m_e r^3}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}=0$$



$$\boxed{r_1=0.529\times10^{-10}\,\mathrm{m}}$$

由此得出基态氢原子半径： $r_0=\dfrac{\varepsilon_0 h^2}{\pi e^2 m_e}=0.53\times10^{-10}\ \mathrm{m}$

基态氢原子的能量： $E=\dfrac{\hbar^2}{2m_e r^2}-\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}=-13.6\ \mathrm{eV}$

与波尔理论结果一致。

本例还说明：量子体系有所谓的零点能。

因为若束缚态动能为零，即速度的不确定范围为零，则粒子在空间范围趋于无穷大，即不被束缚。这与事实相左。

关于h的几句话：

非常小 $h = 6.63\times10^{-34}$

令 $h \to 0$ $\quad \Delta x\cdot\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \Rightarrow \Delta x\cdot\Delta p_x \geq 0$

那么, 在任何情况下都可有Δx=0、Δp_x=0

$$\boxed{\text{波}} \xleftrightarrow{\text{无关}} \boxed{\text{粒子}}$$

波粒二象性就将从自然界中消失！

让h大一点： $h = 6.63\times10^{-3}$

子弹射出枪口的横向速度 $\quad \Delta x \geq \frac{\hbar}{2\Delta p_x} \approx 2.6\ \mathrm{m}$

波粒二象性就将统治到宏观世界中！

所以 $\boldsymbol{h=6.63\times10^{-34}}$ 不大不小 正好！

第5节　薛定谔方程

1. 薛定谔波动方程

——低速微观粒子的波函数所遵循的方程。

1933 Nobel Price

对自由粒子波函数为：

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

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=-\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi,\quad \frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{i}{\hbar}E\Psi$$

$$p^2=2mE$$

代入上式可得：

一维运动自由粒子的波函数满足的方程

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

一维运动自由粒子含时的薛定谔方程

粒子在势场V中运动，则粒子能量：

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

波函数满足的方程为：

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

上式扩展到三维空间即为薛定谔波动方程：

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r},t)\right]\Psi(\vec{r},t)}$$

式中符号为
拉普拉斯算符

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

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r},t)\right]\Psi(\vec{r},t)}$$

动能项

势能项

1) 此方程是量子力学的基本假设之一，不能从理论上证明，其正确性只能由实验检验。

2) 方程适用范围：粒子的$v<<c$成立，粒子不生不灭，且不考虑粒子的自旋。

薛定谔在他的第一篇论文中，提到了德布罗意的博士论文对他的启示。他写道：“我要特别感谢路易斯·德布罗意先生的精湛论文，是它激起了我的这些思考和对‘相波’在空间中的分布加以思索。”

2. 定态薛定谔方程

当粒子所在的力场不随时间变化时，$V(r)$与时间无关。

薛定谔方程可用分离变量法进行一些简化，设波函数为：

$$\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})f(t)$$

代入方程：

$$i\hbar\psi(\vec{r})\frac{\partial f(t)}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r})f(t)$$

$$\Rightarrow\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{\partial f(t)}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+V(\vec{r})\psi(\vec{r})\right]\frac{1}{\psi(\vec{r})}$$

记为：

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial f(t)}{\partial t}\frac{1}{f(t)}=E}$$

得：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+V(\vec{r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+V(\vec{r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})}$$ ——定态薛定谔方程

满足上式方程组的解：
$$\begin{cases} f(t)=Ce^{-\frac{i}{\hbar}Et} \\ \Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \end{cases}$$
$$\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})f(t)$$

定态薛定谔方程可写成： $H\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$

式中H为哈密顿算符： $H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})$ 定态波函数

粒子的位置概率密度为： $\left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2=\left|\psi(\vec{r})\right|^2$

一维定态薛定谔方程：
$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x)+V(x)\psi(x)=E\psi(x)}$$

1^o 处于定态时，粒子的几率分布不随时间改变。

注意：

由定态波函数 $\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$

得，概率密度 $\left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2=\left|\psi(\vec{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\right|^2=\left|\psi(\vec{r})\right|^2$ ---与时间无关

实际上，只有E为某些特定的值时，方程才有解，这些E值叫做**本征值**，与这些 E值对应的波函数$\psi(\vec{r})$叫**本征函数**。

2^o 常数E就是粒子的**定态能级**对应的能量值（$E=E_k+V_p$）

由 $\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ 知， $\boxed{E=\hbar\omega=h\nu}$

波函数与时间的关系是**余弦式**的，它的角频率$\omega=E/\hbar$。由德布罗意关系知，E就是体系处于这个波函数所描写的状态时的能量。

定态是指
- 能量有确定值的状态 ----与玻尔理论一致
- 几率分布是确定的

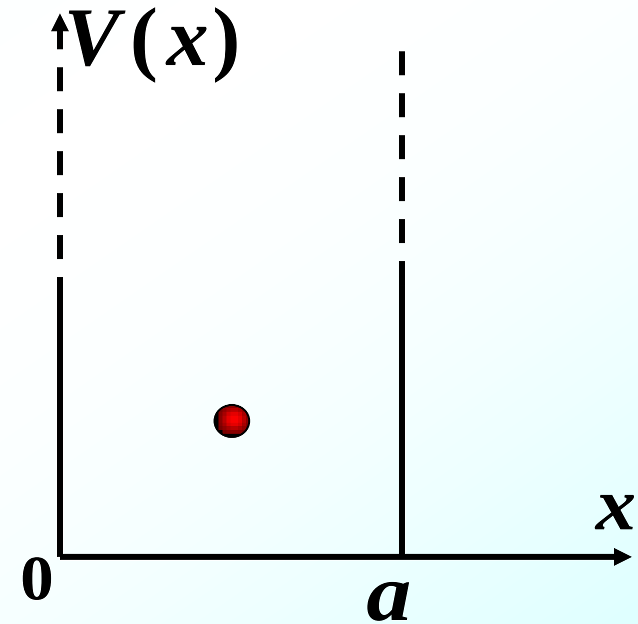
第6节　一维定态薛定谔方程的应用

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+V(\vec{r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$$

1. 一维无限深势阱

设电子处在势阱$V(x)$中

$$V(x)=\begin{cases}0 & 0<x<a\\ \infty & 其他\end{cases}$$ (定态问题)



一维无限深势阱（势能曲线）

显然，在势阱外的区域中：

$$\psi(x)=0 \qquad \psi(0)=0 \qquad \psi(a)=0$$

在阱内,粒子的定态薛定谔方程为：

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

令 $k^2=\frac{2mE}{\hbar^2} \Rightarrow \frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+k^2\psi(x)=0$

其通解为： $\psi(x)=A\sin kx+B\cos kx$

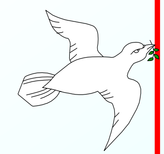
$$\boxed{\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx}$$

式中A、B、k可用边界条件、归一化条件确定

边界条件:

$$\begin{cases} \psi(0) = 0 \Rightarrow A\sin(0) + B\cos(0) = 0 & (1) \\ \psi(a) = 0 \Rightarrow A\sin(ka) + B\cos(ka) = 0 & (2) \end{cases}$$

由(1)可得： $B = 0 \quad \therefore \psi(x) = A\sin kx$



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

由(2)可得： $A\sin(ka) = 0 \Rightarrow \sin(ka) = 0$

$$ka = n\pi \quad 则： \quad k = n\frac{\pi}{a} \quad (n = 1, 2, 3, \ldots\ldots)$$

$$E_n = \frac{k^2\hbar^2}{2m} = n^2\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots\ldots)$$

方程的解为： $\psi_n(x) = A\sin\frac{n\pi}{a}x \quad (n = 1, 2, 3, \ldots\ldots)$

$$\psi_n(x) = A\sin\frac{n\pi}{a}x \quad (n = 1, 2, 3, ...)$$

式中的A 可由归一化条件确定：

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

即：

$$\int_0^a A^2 \sin^2(\frac{n\pi}{a}x)dx = 1$$

$$\therefore A^2 \cdot \frac{a}{2} = 1 \quad \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

势阱中电子的波函数：

$$\boxed{\psi_{\mathrm{n}}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi}{a}x)} \qquad 0 < x < a$$

$$\psi_{\mathrm{n}}(x,t) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi}{a}x)e^{-\frac{E_n}{\hbar}t}$$

一维无限深方势阱中粒子的特点：

(*a*) 能量是量子化的

量子数

这是解薛定谔方程得到的必然结果，不是玻尔理论中的人为的假设。

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \qquad (n = 1, 2, \ldots\ldots)$$

每一能量值对应一个能级。

相邻两能级的间隔：
$$\Delta E = (2n+1)\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \begin{cases} n\uparrow,\ \Delta E\uparrow \\ a\uparrow,\ \Delta E\downarrow \end{cases}$$

当势阱宽度a小到原子的尺度，ΔE 很大，能量的量子化显著；

当势阱宽度a大到宏观的尺度，ΔE很小，能量量子化不显著，此时可把能量看成是连续的，回到了经典理论的结论。

例. 将原子中的电子看成是处在a=10^{-10}m的无限深势阱中。

则其能量为： $E_n \approx 28n^2(\mathrm{eV})$ $\quad \Delta E_n \approx 76n(\mathrm{eV})$ ----量子化显著

若电子在a=10^{-2}m的宏观势阱中

$\Delta E_n \approx 0.76n \times 10^{-14}(\mathrm{eV})$ ----不可分辨，量子化消失

$$\boxed{E_n=\frac{k^2\hbar^2}{2m}=n^2\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\qquad (n=1,2,3,\ldots\ldots)}$$

n称为量子数，能量由n决定，只能取一系列分立的值——能级。

(b) 对不同的n可得粒子的能级图:

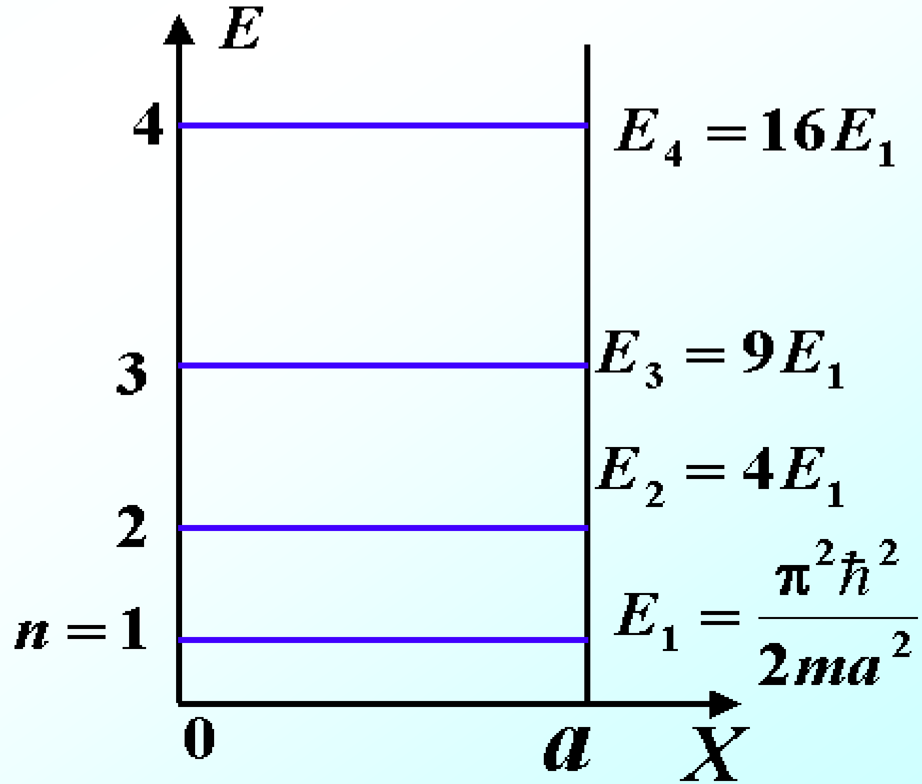
n=1时，能量最小称为零点能:

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

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

当n→∞时，

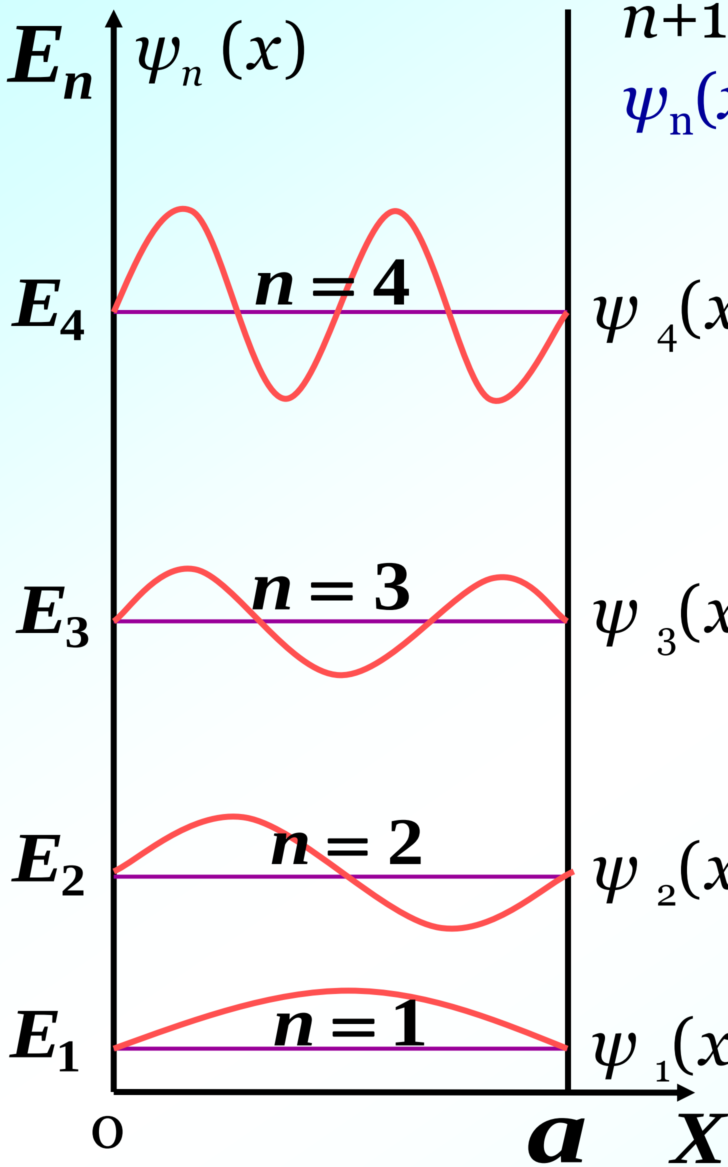
$$\frac{\Delta E}{E_n}=\frac{(2n+1)}{n^2}\Rightarrow 0$$



在高能级上可看成能级连续分布，
即此时量子力学与经典力学等价！ ——对应原理

电子势阱中各处出现的几率

$$\boxed{\psi_{\mathrm{n}}(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)}$$



n+1个节点

$\psi_{\mathrm{n}}(x)$--稳定的驻波

$$a=n\lambda/2$$

$$\psi_4(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{4\pi}{a}x\right)$$

$$\psi_3(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{3\pi}{a}x\right)$$

$$\psi_2(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right)$$

$$\psi_1(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$