

第二十一章

量子力学简介

第21章 量子力学基础

- 1913年,玻尔在普朗克和爱因斯坦的量子概念 基础上创造性地将量子概念应用到卢瑟福 的原子模型,成功地解释了氢光谱.玻尔 理论为基础的量子理论称为旧量子理论.
- 1923年, 德布罗意提出"物质的波粒二象性"为薛定谔建立波动力学方程打下基础。
- 1926年,玻恩提出波函数的统计解释.
- 1927年. 海森伯提出了不确定原理... 新量子理论逐渐形成.

本章将对量子力学基本概念做简单介绍.

§ 21-1 实物粒子的波动性

德布罗意假设

1、对光的认识过程

光: 经典物理强调其波动性, 忽略了其粒子性近代物理说明了光具有波粒二象性

实物粒子: 经典物理过分强调其粒子性, 忽略了其波动性

2、德布罗意假设

1924年, 德布罗意在光的波粒二象性的启示下, 提出实物粒子也应具有波动性的假设:

(1) 关于波动频率 v 的假设:

设实物粒子具有能量E、动量p,则它应具有相应的波长 λ 和频率 ν

$$E=mc^2=hv$$

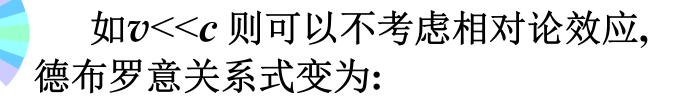
注意不是动能

或:
$$v = \frac{E}{h} = \frac{mc^2}{h} = \frac{m_0 c^2}{h\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

(2) 关于波动波长
$$\lambda$$
的假设: $p = mv = \frac{h}{\lambda}$

或
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m_0 v} \sqrt{1 - v^2/c^2}$$

上述与实物粒子相联系的波称为德布罗意波,或称为物质波,相应的关系式称德布罗意关系式.



$$\lambda = \frac{h}{m_0 v}$$

(3) 波动频率 ν 和波动波长 λ 的关系:

$$\lambda \nu \neq v$$

实际上:
$$\lambda v = \frac{c^2}{7}$$

$$v = \frac{m_0 c^2}{h\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

$$v = \frac{m_0 c^2}{h\sqrt{1 - v^2/c^2}} \qquad \lambda = \frac{h}{m_0 v} \sqrt{1 - v^2/c^2}$$



- 例: (1) 一质量m=0.05 kg的子弹,以速度v=300 m/s运动, 其德布罗意波长是多少?
 - (2) 速率v=5000 km/s的α粒子的德布罗意波长 是多少?

解:

(1)
$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{0.05 \times 300} = 4.4 \times 10^{-26} \text{ nm}$$

远小于仪器的测量范围,不显示其波动性.

(2) α 粒子的波长为: $m = 4 \times 1.67 \times 10^{-27}$ kg

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} = 1.98 \times 10^{-5} \,\text{nm}$$

 α 粒子的波动性已可以测量到.

例:被200 V 电压加速后带电粒子的德布罗意波长为0.00203 nm,若其带电量为一个电子的电量,求带电粒子的静止质量.

解: 带电粒子的动能和动量分别为:

$$E_k = eU$$

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

解法一: 考虑相对论效应

由相对论动能和动量的关系:

$$\begin{bmatrix}
E^{2} = p^{2}c^{2} + E_{0}^{2} \\
E = E_{k} + E_{0}
\end{bmatrix}$$

$$m_{0}c^{2}$$

$$E_{0} = m_{0}c^{2}$$

$$pc$$



$$m_0 = \frac{p^2 c^2 - E_k^2}{2E_k c^2} = \frac{\frac{h^2 c^2}{\lambda^2} - e^2 U^2}{2eUc^2}$$

$$= \frac{\frac{(6.63 \times 10^{-34})^2 \times (3 \times 10^8)^2}{(0.00203 \times 10^{-9})^2} - (1.6 \times 10^{-19})^2 \times 200^2}{2 \times 1.6 \times 10^{-19} \times 200 \times (3 \times 10^8)^2}$$

 $=1.6666905\times10^{-27} \text{ kg}$

解法二:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{0.00203 \times 10^{-9}} = 3.26601 \times 10^{-22} \text{ kg} \cdot \text{m/s}$$

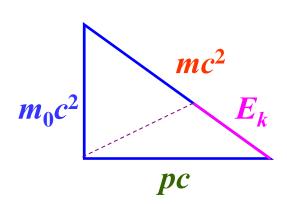
$$E_k = A = eU = 1.6 \times 10^{-19} \times 200 = 3.2 \times 10^{-17} \text{ J}$$

$$pc = 9.79803 \times 10^{-14} >> 3.2 \times 10^{-17} = E_k$$

不考虑相对论效应:
$$E_k = \frac{1}{2}m_0v^2 = \frac{p^2}{2m_0} = eU$$

$$m_0 = \frac{p^2}{2eU} = \frac{(3.26601 \times 10^{-22})^2}{2 \times 1.6 \times 10^{-19} \times 200}$$

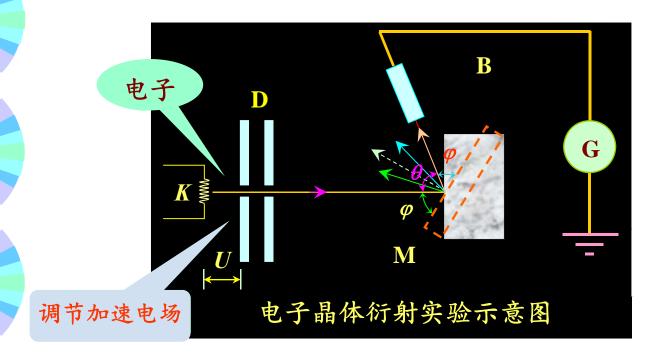
 $=1.6666908\times10^{-27} \text{ kg}$



二、德布罗意波的实验验证

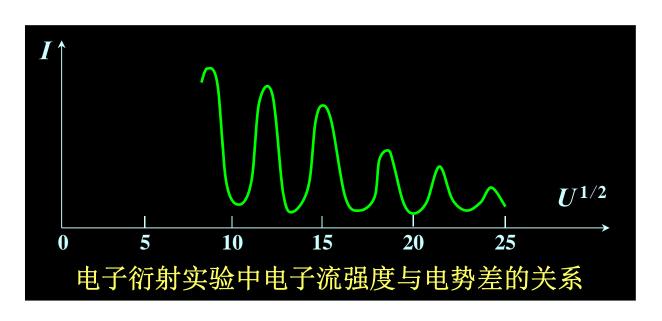
1、电子的晶面衍射

1926年, 戴维孙、革末将电子枪射出的电子束投射到镍单晶体表面, 得到电子衍射的实验现象, 经计算证明德布罗意公式的正确性.





阴极K电子经U加速后,通过光阑D成一很细的平行电子射线,以 φ 角投射到镍单晶体M上,反射后经B收集. 电流强度I由G测出,调节U,可得U~I曲线:



图中当电势差由特定值时,电子流才有极大值.



$$2d\sin\varphi = k\lambda \qquad (k=1,2,...)$$

$$(k=1,2,...)$$

$$\varphi = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}$$

的入射射线才能在一定的角度 φ 观察到反射线

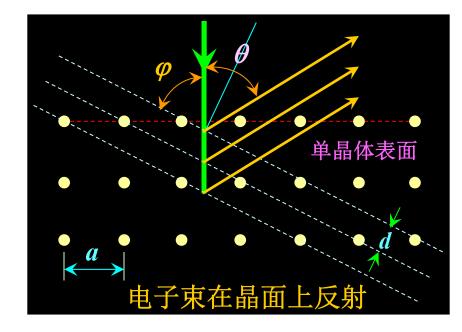
强度的极大值.

按照德布罗意公式

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v}$$

电子经电场加速 后,其速度为:

$$\frac{1}{2}m_0v^2 = eU$$



$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m_0}}$$



将此速度代入德布罗意公式:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0}} \frac{1}{\sqrt{U}}$$

所以:

$$2d\sin\varphi = k\lambda = k\frac{h}{\sqrt{2em_0}}\frac{1}{\sqrt{U}}$$

即电势差U满足上式时,电子流强度I为极大值.

由此计算所得的U与实验结果相符,证明德布罗意假设的正确性。

2、电子的圆孔衍射

1927年,英国物理学家汤姆逊,使用电子束垂直通过金属箔,在投射方向用照相底片接收,获得同心圆衍射图象.



X射线晶体衍射



电子束金属箔衍射

根据电子的波动性,1931年鲁斯卡设计了第一台电子显微镜.

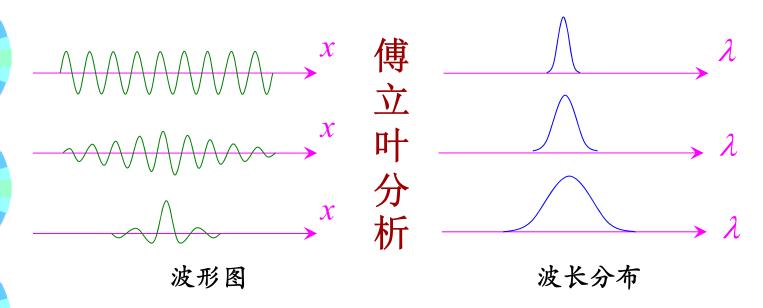
$$R = \frac{1}{\theta_{\min}} = \frac{1}{\theta_1} = \frac{D}{1.22\lambda^2}$$

与λ成反比

§ 21-2 不确定性原理

一、位置和劲量的不确定关系

- 1、位置和动量的不确定性
 - (1) 在经典力学中,运动物体具有完全确定的位置,动量,能量和角动量.
 - (2) 对于微观粒子,由于波动性,在某一位置上仅以一定的概率出现,例如出现在 Δx (一维)或 $\Delta x \Delta y \Delta z$,称 $\Delta x \Delta y \Delta z$ 为位置的不确定量. 粒子的动量也是如此. $\langle \langle \langle \rangle \rangle \rangle \langle \langle \rangle \rangle \langle \rangle \langle \langle \rangle \rangle$
 - (3) 对理想单色的物质波,其动量是可以确定的, 但一般物质波又有一定的波长宽度Δλ,由于 粒子性,相应的动量就有一定的不确定量Δp.



由于微观粒子的动量与波长有关,故波长确定的单色平面波分布在整个空间;而波形分布范围较小时,其波长有较大的分布

2、位置和动量的不确定关系

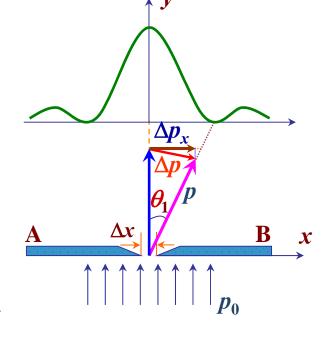
1927年海森伯提出微观粒子位置和动量两者不确定量之间的关系满足:

$$\Delta x \Delta p_x \ge \frac{\hbar}{2}$$

3、位置和动量不确定关系的定性理解

以光的单缝衍射为例

- (1) 粒子性的角度
 - (a) Δx 的不确定量→缝宽a
 - (b) 动量的x分量 p_x 的不确定量 $\Delta p_x = ?$
- (2) 波动性的角度 考虑出现在 中央衍射主极大区域的光子



第一级暗纹的位置

$$a\sin\theta_1 = \lambda \implies \sin\theta_1 = \lambda/a$$

光子通过狭缝时 p_x 的大小在 $0 \sim p\sin\theta_1$ 之间,

即
$$\Delta p_{\rm x} \approx p \sin \theta_1$$

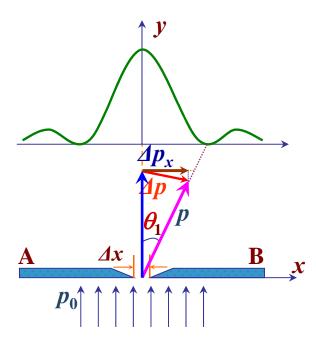
应用德布罗意关系 $\lambda = h/p$,并有 $a = \Delta x$,则得:



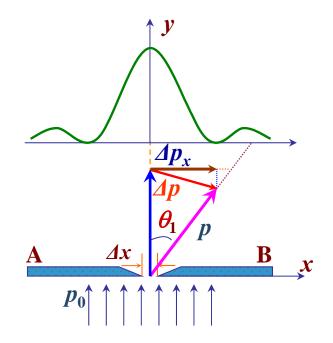
$$\Delta p_x \Delta x = p \sin \theta_1 \Delta x = p \frac{\lambda}{a} \Delta x = \frac{h}{\lambda} \cdot \frac{\lambda}{\Delta x} \cdot \Delta x = h$$

故: $\Delta x \cdot \Delta p_{x} = h$

若考虑次级衍射,则 Δp_x 更大,故得:



$\Delta x \cdot \Delta p_{\mathbf{x}} \geq h$





量子力学的严格推导结果应为:

$$\Delta x \cdot \Delta p_{x} \geq \hbar/2$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta x \cdot \Delta p_{x} \geq h/4\pi$$

不确定关系式表明, 微观粒子的位置和动量不可能+ 同时准确的确定. 对位置的限制越小, Δx 越准确(单缝越窄), 动量的不确定量 Δp_x 就越大(电子衍射现象就越显著).

单独准确确定位置或动量是可能的

二、能量和时间的不确定关系

$$E^{2} = p^{2}c^{2} + E_{0}^{2}$$

$$dE = \frac{pc^{2}dp}{E} = \frac{pdp}{m} = vdp$$

$$\Delta E = v\Delta p$$

得
$$\Delta E \Delta t = \Delta p \cdot v \Delta t = \Delta p \Delta x \ge \frac{\hbar}{2}$$

原子激发态平均寿命为 $\Delta t = 10^{-8}$ s,则激发态能级自然宽度为

$$\Delta E \ge \frac{\hbar}{2\Delta t} \approx 3.3 \times 10^{-8} (\text{eV})$$

和实验结果相符合.原子在激发态的平均寿命越长,能级宽度就越窄,基态是稳定态,原子寿命可无限长,基态能量可准确测定.

三、不确定性关系的物理意义

- (1) 不确定的根源是"波粒二象性",是"自然界的根本属性".
- (2) 微观粒子同一方向上的坐标与动量不可同时 准确测量,它们的精度存在一个终极的不可 逾越的限制,因此也称为测不准关系.
- (3) 对于宏观粒子,因h很小,相对宏观粒子的线度和动量, $\Delta x \Delta p_x \to 0$,可视为位置和动量能同时准确测量.



例: 设子弹的质量为0.01 kg,枪口的直径为0.5 cm, 试求子弹射出枪口时横向速度的不确定量.

解:

子弹位置的不确定量为 Δx ,由于 $\Delta p_x = m \Delta v_x$,由不确定关系可以得到子弹射出枪口时,其横向速度的不确定量:

$$\Delta x \cdot \Delta p_{x} = \Delta x \cdot m \Delta v_{x} \geq \hbar/2$$

$$\Delta v_x \ge \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{2 \times 0.01 \times 0.5 \times 10^{-2}}$$

$$=1.05\times10^{-30}\,\mathrm{m/s}$$

与子弹每秒几百米的速度相比,此横向速度可忽略,即子弹速度是确定的.

例: 试求原子中电子速度的不确定量. 取原子的线度约10-10 m.

解: 原子中电子位置的不确定量 $\Delta r = 10^{-10}$ m

由不确定关系式得: $\Delta x \cdot \Delta p_x = \Delta r \cdot m \Delta v \geq \hbar/2$

$$\Delta v \ge \frac{\hbar}{2m\Delta r} = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 10^{-10}} = 5.8 \times 10^{5} \text{ m/s}$$

由波尔理论可估算出氢原子中电子得轨道运动速度约为: 10⁶ m/s. 速度的不确定量与速度本身大小基本相同, 波动性十分显著, 轨道概念不适用! 代之以电子云概念, 故电子的运动必须用概率分布来描述.

例: 一个光子的波长为 3.0×10^{-7} m, 如果测定此波长的 精确度△1/12为10-6,试求同时测定其位置的不准确度 (即光波列长度).

设光子的最短波长为礼,最长波长为礼

由德布罗意关系
$$p_1 = \frac{h}{\lambda_1}$$
 $p_2 = \frac{h}{\lambda_2}$ $\Delta p \times \frac{h}{\Delta \lambda}$

动量不准确量与波长不准确量的关系为:

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \frac{h}{\lambda_1} - \frac{h}{\lambda_2} = \frac{h(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_1 \lambda_2}$$

$$= \frac{h}{\lambda_1 \lambda_2} (-\Delta \lambda) \qquad \Rightarrow \Delta p = \frac{h}{\lambda^2} \Delta \lambda$$

$$3: p = \frac{h}{\lambda} \implies dp = -\frac{h}{\lambda^2} d\lambda \implies \Delta p = \frac{h}{\lambda^2} \Delta \lambda$$



由测不准关系
$$\Delta x \cdot \Delta p \ge \frac{\hbar}{2}$$

求得同时测定此光子位置的不准确量为:

$$\Delta x \ge \frac{\hbar}{2\Delta p} = \frac{h}{4\pi} \cdot \frac{\lambda^2}{h\Delta\lambda} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}$$

$$= \frac{\lambda}{4\pi\Delta\lambda/\lambda} = \frac{3.0 \times 10^{-7}}{4\pi\times 10^{-6}} = 0.024 \text{ (m)}$$

其中
$$\Delta \lambda/\lambda = 10^{-6}$$

★讨论: 虽然
$$p = \frac{h}{\lambda}$$
 , 但是 $\Delta p \neq \frac{h}{\Delta \lambda}$

$$\Delta p \neq \frac{h}{\Delta \lambda}$$



§ 21-3 波函数及其统计解释

物质波本质:

- 1.不是经典波,否则随着波的传播粒子体积会增大.
- 2.不是经典粒子,一个电子就具有波动性,而传统的 波是大量粒子分布于空间而形成的疏密波

一、波函数的引入

由于物质具有波动性,为描述微观粒子的运动状态,奥地利物理学家薛定谔提出用函数 $\psi(r,t)$ 来描写物质波,称物质波的波函数.

1. 机械波的波函数

在经典物理中,向x轴正向传播的电磁波或机械波的波函数为:

$$Y(x,t) = A\cos 2\pi (vt - \frac{x}{\lambda})$$

假设坐标原 点处振动的 初相位为0

欧拉公式
$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$$
 $e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta$

写成复数形式:

$$Y(x,t) = Ae^{-i2\pi(vt - \frac{x}{\lambda})}$$
 向右传播
$$Y(x,t) = Ae^{-i2\pi(vt - \frac{x}{\lambda})} = Ae^{i2\pi \frac{x}{\lambda}}e^{-i2\pi vt}$$

2. 物质波的波函数

推广到沿x轴方向运动的微观粒子, 其动量p和能量 E 都恒定. (不受外场作用).

微观粒子的波函数为:

$$\Psi(x,t) = \Psi_0 e^{-i2\pi(vt - \frac{x}{\lambda})}$$

由德布罗意关系:

$$\lambda = h/p, \nu = E/h.$$

$$\Psi(x,t) = \Psi_0 e^{-i2\pi(vt - \frac{x}{\lambda})}$$

ν, λ为描述 波动性的量

$$\Psi(x,t) = \Psi_0 e^{-i2\pi(\frac{E}{h}t - \frac{x}{h/p})}$$

E,p为描述 粒子性的量

$$\Psi(x,t) = \Psi_0 e^{-i2\pi(Et-px)/h} = \Psi_0 e^{-i(Et-px)/h}$$

此式即为描述一维自由粒子的物质波的波函数.

三维粒子波函数用 $\Psi(x, y, z, t)$ 表示

- 二、波函数的统计解释
 - 1. 波函数的物理意义
 - a. 波函数的统计意义

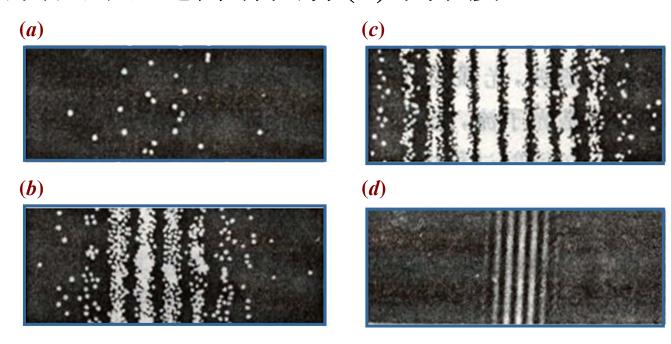
光波与物质波的比较来阐明

- (i) 从波动学的观点: 光衍射图样亮处, 波函数振幅的平方大, 暗处振幅平方小.
- (ii) 从量子性的观点: 光衍射图样亮处, 单位时间内到达该处单位面积的光子数多. 相当于光子到达该处的概率大.
- (iii) 波函数振幅的平方 ∝ 光强度
 - ∞ 单位时间内到达该处单位面积的光子数
 - ∝ 光子到达该处单位面积的概率.
- (iv) 推广到实物粒子的物质波 → 三维空间 电子的衍射图样类似于光的衍射

对电子或其它微观粒子来说:在某一时刻,空间某一地点,单位体积粒子出现的概率(概率密度)正比于该时刻、该地点的波函数振幅的平方。这便是玻恩提出的波函数的统计解释。

$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V} \propto |\Psi(x,y,z,t)|^2 \quad 物质波是概率波$

下图是计算机模拟电子通过双缝后在屏上的分布情况:图(a)(b)(c)分别为N=30、N=1000、N=10000个电子形成的图样.图(c)已与大量电子所形成的双缝衍射图样(d)十分接近.



电子的双缝衍射图样

b. 波函数振幅的平方与概率密度

三维粒子波函数为 $\Psi(x,y,z,t)$,而波函数振幅的平方可用波函数 $\Psi(x,y,z,t)$ 与它的共轭复数 $\Psi^*(x,y,y,t)$ 的乘积或其模的平方 $|\Psi(x,y,z,t)|^2$ 表示:

$$|\Psi(x,y,z,t)|^2 = \Psi(x,y,z,t) \Psi^*(x,y,z,t)$$

同时
$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V} \propto |\Psi(x,y,z,t)|^2$$

适当取某些常数,使上式的比例系数为1,则

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V} = |\Psi(x,y,z,t)|^2$$

这时, $|\Psi(x,y,z,t)|^2$ 为(x,y,z)点附近粒子出现概率的概率密度.

c. 空间某点粒子出现的概率

t 时刻, 在空间某处(x,y,z)附近的无限小体积元 dV内粒子出现的概率为:

$$dP(x,y,z,t) = |\Psi(x,y,z,t)|^2 dV$$

= $\Psi(x,y,z,t) \Psi^*(x,y,z,t) dV$

- 2. Y(x,y,z,t)作为概率波的波函数需满足的要求
 - (1) 单值函数.即空间某点只能有一个概率.
 - (2) 连续函数.波函数在空间的一阶偏导数也连续.
 - (3) 有限函数(不能无穷大).
 - (4) 归一化条件.

$$\iiint_{V} |\Psi(x,y,z,t)|^{2} dV$$

$$= \iiint_{V} \Psi(x,y,z,t) \Psi^{*}(x,y,z,t) dxdydz = 1$$

如何得到概率波的波函数?波函数满足的方程!

§ 21-4 薛定谔方程

1926年薛定谔 (E. Schrödinger) 提出一个描述低速运动 (不必考虑相对论效应) 的微观粒子波函数所遵循的方程称为薛定谔方程.

一. 含时薛定谔方程

- 1. 自由粒子时→粒子不受外力的作用
 - 一维空间运动的自由粒子的波函数为:

$$\Psi(x,t) = \Psi_0 e^{-i2\pi(Et-px)/h} = \Psi_0 e^{-i(Et-px)/h}$$

上式对时间 t 和 x 做一阶及二阶偏导:

对**t**求偏导
$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi_0 e^{-i(Et-px)/\hbar} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = E\Psi \quad \text{MDLS} \quad E \leftrightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

$$E \leftrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

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

对x求偏导

$$\frac{\Psi(x,t) = \Psi_0 e^{-i(Et-px)/\hbar}}{\forall x x 偏导} \qquad \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{ip}{\hbar} \Psi_0 e^{-i(Et-px)/\hbar} = \frac{ip}{\hbar} \Psi$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi = p \Psi \right] \qquad p \leftrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$p \leftrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

再对
$$x$$
求偏导 $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{ip}{\hbar} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{ip}{\hbar} \cdot \frac{ip}{\hbar} \Psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi$

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi = p^2 \Psi \qquad \qquad p^2 \iff -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$p^2 \leftrightarrow -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

自由粒子的能量和动量的非相对论关系为:

$$E = \frac{p^2}{2m} \implies E\Psi(x,t) = \frac{p^2}{2m}\Psi(x,t)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x,t)$$
 一维运动自由粒子
波函数的微分方程

2. 粒子在势场 $E_p(x, t)$ 中运动

粒子的总能量与动量的关系为: $E = \frac{p^2}{2m} + E_p(x,t)$

$$E = \frac{p^2}{2m} + E_p(x, t)$$

$$E\Psi(x,t) = \left[\frac{p^2}{2m} + E_p(x,t)\right]\Psi(x,t)$$

$$E \leftrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

$$p \leftrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$E \leftrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \qquad p \leftrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \qquad p^2 \leftrightarrow -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

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

微观粒子一维运动的薛定谔方程

(Schrödinger's Equation)



粒子在三维空间运动,上式可推广为:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + E_p(\vec{r},t)\right]\Psi(\vec{r},t)$$

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

拉普拉斯 算符

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

描述微观粒子运动特征的薛定谔方程

方程建立的思路,非数学推导.薛定谔方程是量子力学的基本方程,与牛顿力学方程、麦克斯韦方程组一样,其正确性只能由实验检验.

二、定态薛定谔方程

一般来说,只要知道粒子质量和它在势场中的势能函数 $U=E_p(x,y,z,t)$ 的具体形式,就可写出薛定谔方程. 只有当方程中的总能量 E 有某些特定值时方程才有解. 这些 E 值称为能量的本征值,相应的波函数称为本征解或本征函数.

1. 定态及定态薛定谔方程

当势能 E_p 与时间无关,而只是坐标的函数时, $E_p(x,t)=E_p(x)$,可将波函数分离变量:

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

粒子的总能量与动量的关系为:

$$E = \frac{p^2}{2m} + E_p(x)$$

$$E = \frac{p^2}{2m} + E_p(x)$$

$$E = \frac{p^2}{2m} + E_p(x)$$
 $E\Psi(x,t) = [\frac{p^2}{2m} + E_p(x)]\Psi(x,t)$

$$E[\psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}] = \left[\frac{p^2}{2m} + E_p(x)\right]\psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

$$E \leftrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

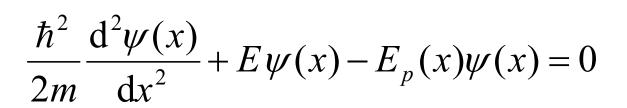
$$p \leftrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + E_p(x)\right]\psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

$$i\hbar(-\frac{i}{\hbar}E)\psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + E_p(x)\right]\psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

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



$$\frac{\mathrm{d}^2 \psi(x)}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - E_p(x)] \psi(x) = 0$$

一维定态薛定谔方程

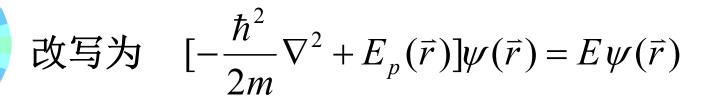
推广到三维为:

与时间无关

$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - E_p(x, y, z)] \psi(x, y, z) = 0$

定态薛定谔方程

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - E_p(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = 0$$



$$\hat{\mathbf{P}} \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E_p(\vec{r})$$

能量算符

(哈密顿算符)

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

能量本征方程

E称为能量本征值, $\psi(r)$ 称为能量本征函数,定态问题归结为求解能量本征方程,得到能量本征值和本征函数.

$$p^2 \leftrightarrow -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \qquad p^2 \leftrightarrow -\hbar^2 \nabla$$

定态有什么独特的性质?

定态的特征

a. 粒子处在定态时的一个重要特征是,它在 各处出现的概率不随时间变化:

$$\left|\Psi(x,y,z,t)\right|^{2} = \left|\psi(x,y,z)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\right|^{2}$$

$$= \left|\psi(x,y,z)\right|^{2} \left|e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\right|^{2} = \left|\psi(x,y,z)\right|^{2}$$

与t无关

粒子在各处出现的概率分布是稳定的:



- (1) $\psi(x,y,z)$ 是单值函数,即空间某点只能有一个概率;
- (2) $\psi(x,y,z)$ 是连续函数. 波函数在空间的一阶偏导数也连续;
- (3) $\psi(x,y,z)$ 是有限函数(不能无穷大);
- (4) 归一化条件.

$$\iiint_{V} |\psi(x,y,z)|^{2} dV = \iiint_{V} \psi(x,y,z) \psi^{*}(x,y,z) dxdydz = 1$$

由定态薛定谔方程求得的波函数也必须满足 单值、有限、连续三个标准条件,并满足归一化 条件,其解才有意义.

如何解定态薛定谔方程而得到定态波函数?

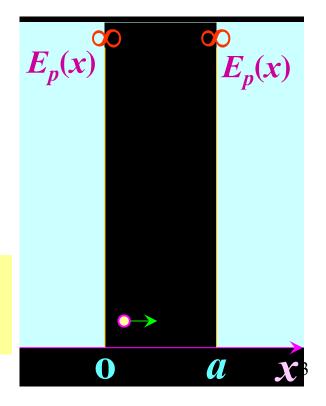
§ 21-5 一维无限深势阱中的粒子

势阱:金属中的电子、原子中的电子,原子核中的 质子和中子等粒子,其运动有一共同特点, 它们都在保守力场的作用下,被限制在一定 的范围内,即处于束缚态.为使计算简化, 提出一理想的势阱模型 → 无限深势阱.

设一维无限深势阱的势能分布:

$$E_p(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a \\ \infty, & x \le 0 \text{ or } x \ge a \end{cases}$$

一维无限深势阱中粒子运动的 定态薛定谔方程及其解



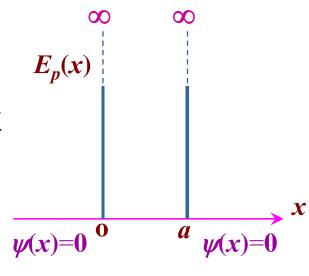
1. 在阱外 $(x \le 0$ 和 $x \ge a)$, $E_p(x) \to \infty$, 定态薛定谔方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - \infty] \psi(x) = 0 \quad \sum_{E_p(x)}^{\infty}$$

对于E为有限值的粒子,要使方程成立,唯有 $\psi(x)=0$.

定态薛定谔方程的解为

$$\psi(x)=0$$



2. 在阱内 $(0 < x < a), E_p(x) = 0$, 定态薛定谔方程为

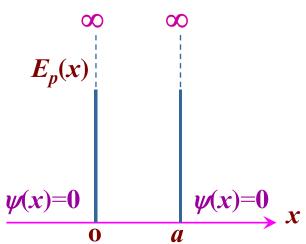
$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - \mathbf{0}]\psi(x) = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 \psi(x)}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0 \qquad \Rightarrow : \qquad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$



$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} + k^2\psi(x) = 0$$

此方程的通解为:



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

由于粒子只能在势阱中,且波函数必须满足连续条件,则在势阱两个壁上的边界条件有:

$$\psi(0)=0$$
; $\psi(a)=0$

$$\pm \psi(0) = 0$$
 $\psi(0) = 0 = A \sin 0 + B \cos 0 = B$

得:
$$B=0$$
 $\psi(x)=A\sin(kx)$

$$\pm \psi(a) = 0$$

$$\psi(a)=0=A\sin(ka)$$

得: $\sin(ka) = 0$, 即:

k是量子化的

 $ka = n\pi$, or $k = n\pi/a$; n = 1, 2, 3, ...

注意: (1) k是量子化的

(2) n能为0吗?

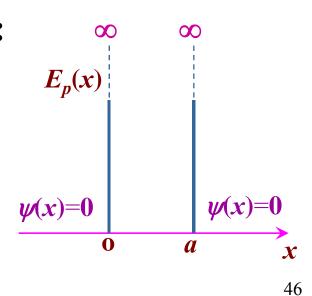
$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$
 即能量是
量子化的

代入通解,得薛定谔方程的解为:

$$\psi(x) = A\sin(\frac{n\pi}{a}x)$$

A由归一化条件决定:

归一化条件
$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$



$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{0} |\psi(x)|^2 dx + \int_{0}^{a} |\psi(x)|^2 dx + \int_{a}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx$$

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

由此得:
$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

-维无限深势阱中 粒子的定态波函数

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

$$\psi(x)=0 \qquad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\frac{n\pi}{a}x) \qquad \psi(x)=0$$

二、一维无限深势阱中粒子的运动特征

1. 能量的量子化→能量的本征值

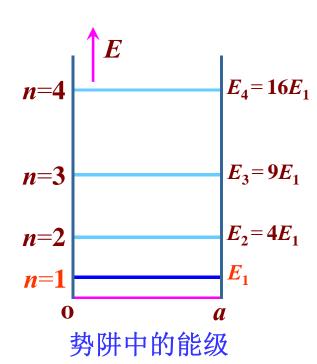
由于
$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$
 又: $k = n\pi/a$

可解得:

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

$$n=1,2,3,...$$
 n称为量子数

势阱中粒子的能量只能 取一系列分立的值。在量子 力学中,能量的量子化是解 薛定谔方程的必然结果。

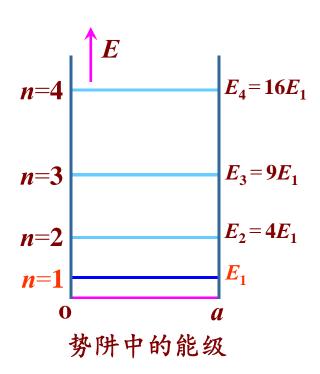


2. 粒子的最小能量

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

此能量称为零点能.

零点能是一切量子系统 特有的现象,即使绝对零度, 运动也依然存在



定性分析零点能产生的原因

- (1) 若一维势阱中的能量为零,则动量也为零,由不确定关系,位置的不确定量将为无限大,这与势阱宽度为a的前提矛盾.
- (2) 若一维势阱中的能量为零(则 k=0), 故三个区域的波函数都为0, 从而违反波函数归一化条件.

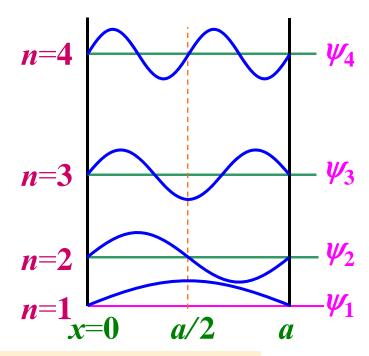
3. 粒子运动的波函数

定态波函数

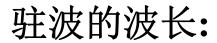
$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\frac{n\pi}{a}x) \quad (0 \le x \le a) \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

- y(x)的曲线不同;
- (2) *ψ*(*x*) 的分布与驻波的 情形很相似;

对于无限深势阱, 薛定谔方程的解(波函数) 有驻波形式.

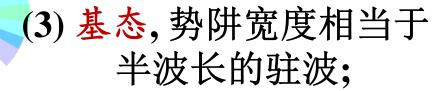


$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et} = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi}{a}x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$



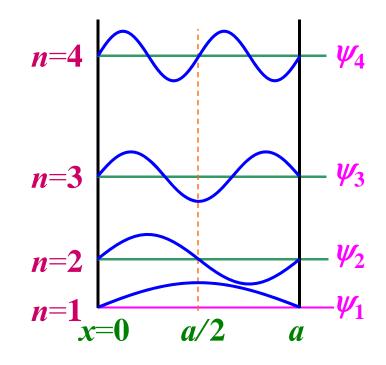
$$\lambda_n = \frac{2\pi}{n\pi/a} = \frac{2a}{n}$$

与两端固定的弦线 上的驻波相似



第一激发态,出现一个 节点,相当于一个波长 的驻波;

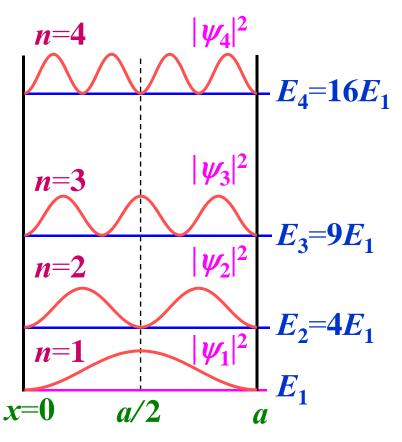
随着量子数n的增加,波长缩短, 频率增加,能量增加.



4. 概率分布

既率分布
概率密度
$$f_P(x) = |\psi(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2(\frac{n\pi}{a}x) \quad (0 \le x \le a)$$

- (1) 分布不均匀;
- 2) 与n有关;
- 3) 基态时在势阱的中部 为最大;
- (4) n增加, 曲线起伏变化的 振荡频率越来越大;
- (5) n很大时,实验中无法 分辨概率密度的振荡 变化,这时量子力学的 概率分布过渡到经典 力学的概率分布.



以上讨论的能量及定态波函数、概率等

只适用于一维无限深势阱!!!



例: 试求一维无限深势阱中粒子概率密度的最大值的位置.

解: 一维无限深势阱中粒子概率密度为:

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

将上式对x求一次导数,并令其为零:

$$\frac{\mathrm{d}|\psi_n(x)|^2}{\mathrm{d}x}\Big|_{x=x_0} = \frac{4n\pi}{a^2}\sin(\frac{n\pi}{a}x)\cos(\frac{n\pi}{a}x) = \mathbf{0}$$

因为在势阱内 $(0 \le x \le a)$, 极大值 $\sin(\frac{n\pi}{a}x) \ne 0$

故只有 $\cos(\frac{n\pi}{a}x) = 0$ 时,才可能极大值

于是:
$$\frac{n\pi}{a}x = (2N+1)\frac{\pi}{2}$$
, $N=0,1,2,...,n-1$



$$x = (2N+1)\frac{a}{2n}$$
 $N=0,1,2,3,...,n-1$

$$N=0,1,2,3,...,n-1$$

例如:

$$n=1, N=0$$

最大值位置:
$$x = \frac{1}{2}a$$

$$n=2, N=0,1$$

最大值位置:
$$x = \frac{1}{4}a, \frac{3}{4}a$$

$$n=3, N=0,1,2$$

最大值位置:
$$x = \frac{1}{6}a, \frac{3}{6}a, \frac{5}{6}a$$

例:一粒子沿X方向运动,其波函数为, $\psi(x) = \frac{A}{1+ix}$,试求:

- (1)波函数的归一化形式
- (2)粒子按坐标分布的概率密度;
- (3)何处找到粒子的概率密度最大?并求其最大概率密度.
- (4) X正半轴粒子出现的概率:

解: (1) 波函数的归一化形式

由波函数,显然粒子不是在一维 无限深势阱中运动,由归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$

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

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A}{1+ix} \cdot \frac{A}{1-ix} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A^2}{1+x^2} dx = A^2 \arctan x \Big|_{-\infty}^{\infty}$$

$$1 = A^{2} \left[\frac{\pi}{2} - \left(-\frac{\pi}{2} \right) \right] = A^{2} \pi \qquad A = \sqrt{\frac{1}{\pi}}$$



(2) 粒子按坐标分布的概率密度

$$|\psi(x)|^2 = \psi(x) \cdot \psi * (x) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{1+x^2}$$

(3) 何处找到粒子的概率最大?并求其最大概率

$$0 = \frac{\partial |\psi(x)|^2}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{1+x^2} \right) = -\frac{1}{\pi} \cdot \frac{2x}{(1+x^2)^2}$$

得 x=0 相应的最大概率密度为

$$|\psi(x)|^2|_{x=0} = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{1+x^2}|_{x=0} = \frac{1}{\pi}$$

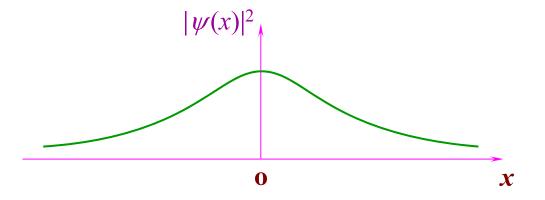
(4) X正半轴粒子出现的概率

$$P = \int_0^\infty |\psi(x)|^2 dx = \int_0^\infty \frac{1}{\pi} \frac{1}{1+x^2} dx$$

$$= \frac{1}{\pi} \arctan x \Big|_{0}^{\infty}$$

$$=\frac{1}{\pi}(\frac{\pi}{2}-0)$$

$$=\frac{1}{2}$$





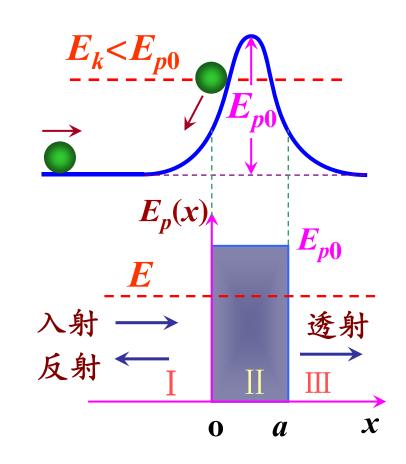
§ 21.6 势垒 隧道效应

一、势垒和隧道效应

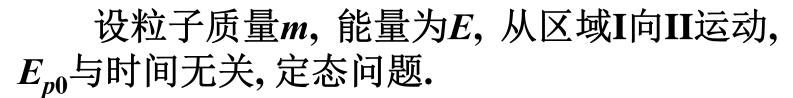
小球爬坡问题:

经典力学中,当小球的动能 E_k 小于高坡的势能 E_{p0} 时,小球不能越过高坡.

量子力学中,将 高坡简化为方势垒, 势能函数为:



$$E_{p}(x) = \begin{cases} E_{p0}, & 0 \le x \le a \\ 0, & x < 0; x > a \end{cases}$$



一维定态薛定谔方程

通解 $\psi_1(x) = A_1 e^{i\alpha x} + A_2 e^{-i\alpha x}$

用指数形式便于分析物理含意, $A_1e^{i\alpha x}$ 表示入射波,是粒子向x正向运动的概率波, $A_2e^{-i\alpha x}$ 表示沿x负向运动的反射概率波.

2. 区域

 $0 \le x \le a, E_{p}(x) = E_{p0}$ $\frac{d^{2}\psi(x)}{dx^{2}} + \frac{2m}{\hbar^{2}} [E - E_{p0}] \psi(x) = 0$ $\Rightarrow \beta^{2} = \frac{2m(E - E_{p0})}{\hbar^{2}}$ $\frac{d^{2}\psi(x)}{dx^{2}} + \beta^{2}\psi(x) = 0$ $\frac{d^{2}\psi(x)}{dx^{2}} + \beta^{2}\psi(x) = 0$



方程通解
$$\psi_2(x) = B_1 e^{i\beta x} + B_2 e^{-i\beta x}$$

 $B_1e^{i\beta x}$ → 透射波, $B_2e^{-i\beta x}$ → 反射波

其中
$$\beta^2 = \frac{2m(E-E_{p0})}{\hbar^2}$$

特别讨论 $E < E_{p0}$ 的情形, β 是复数, 将 β 写成

$$oldsymbol{eta^2} = oldsymbol{i^2} rac{2m(E_{p0} - E)}{\hbar^2}$$

$$\beta^2 = i^2 \frac{2m(E_{p0} - E)}{\hbar^2} \qquad \beta = i \frac{\sqrt{2m(E_{p0} - E)}}{\hbar}$$

并令
$$\beta = ik$$
, 其中 k 为实数
$$k = \frac{\sqrt{2m(E_{p0} - E)}}{\hbar}$$

通解变为
$$\psi_2(x) = B_1 e^{-kx} + B_2 e^{kx}$$

3. 区域Ⅲ

方程同区域 I
$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \alpha^2\psi(x) = 0$$

$$\psi_3(x) = C_1 e^{i\alpha x} + C_2 e^{-i\alpha x}$$

粒子在III区不会有反射,故 $C_2=0$

所得通解中的 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 及 C_1 均为积分常数,可由波函数所需满足的条件来确定.

4. 定态薛定谔方程解的特点

(1) 波函数及其一阶导数连续条件

$$\begin{aligned} \psi_1(0) &= \psi_2(0) \\ \psi_2(a) &= \psi_3(a) \end{aligned} \qquad \begin{aligned} \frac{\mathrm{d} \psi_1(x)}{\mathrm{d} x} \Big|_{x=0} &= \frac{\mathrm{d} \psi_2(x)}{\mathrm{d} x} \Big|_{x=0} \\ \frac{\mathrm{d} \psi_2(x)}{\mathrm{d} x} \Big|_{x=a} &= \frac{\mathrm{d} \psi_3(x)}{\mathrm{d} x} \Big|_{x=a} \end{aligned}$$

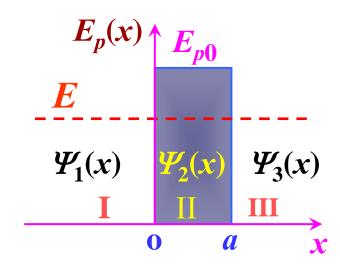
(2) 波函数的归一化条件

$$\psi_{1}(x) = A_{1}e^{i\alpha x} + A_{2}e^{-i\alpha x}$$

$$\psi_{2}(x) = B_{1}e^{-kx} + B_{2}e^{kx}$$

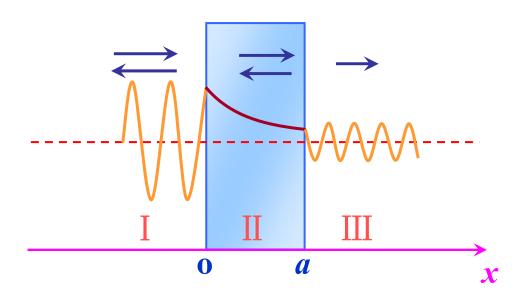
$$\psi_{3}(x) = C_{1}e^{i\alpha x}$$

除 C_2 为0外,其它都不为零,



这表明在区域II和区域III中都有粒子出现, 微观粒子可以进入并穿过势垒. 这一现象称为 隧道效应或势垒穿透.

粒子穿透势垒的波函数分布曲线



隧道效应的波函数

透射率T:通常用透射率(透射系数、贯穿系数) 来表示粒子穿透势垒的概率,定义为透射波 的"强度"与入射波"强度"之比

$$T = \frac{|C_1|^2}{|A_1|^2} \approx \frac{16E(E_{p0} - E)}{E_{p0}^2} \cdot e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(E_{p0} - E)} \cdot a}$$

隧道效应首先成功地解释了原子中 α 衰变现象, α 衰变时, α 粒子从母核射出时要克服库仑势垒约20 MeV,实验中测得放射出的 α 粒子动能约7 MeV,按经典理论 α 粒子应不可能逃出原子核,而按量子理论计算出的衰变概率与实验值相符合.

§ 21.7 谐振子

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \qquad E_p = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

$$\frac{\mathrm{d}^{2}\psi(x)}{\mathrm{d}x^{2}} + \frac{2m}{\hbar^{2}} [E - \frac{1}{2}m\omega^{2}x^{2}]\psi(x) = 0$$

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega = (n + \frac{1}{2})h\nu$$
 $(n = 0,1,2,...)$

与普朗克假设不同

零点能:
$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu$$



第二十一章

