第20章 薛定谔方程

微观粒子具有波粒二象性，不能再用经典的坐标、动量、轨道描述

问题：

1、微观粒子的运动如何描述？

2、微观粒子的运动遵循什么规律？

波函数

薛定谔方程

§1 薛定谔方程

一、波函数

1. 波函数

量子：

具有确定能量 E 和动量 p 的粒子，相当于沿动量方向传播的单色平面波

$$\nu = \frac{E}{h}, \lambda = \frac{h}{p}$$

经典： 沿 x 轴方向传播

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

$$y = Ae^{-i2\pi(\nu t - x/\lambda)}$$

自由粒子的波函数 ⟺ 沿x轴方向传播的单色平面波

$$\Psi(x,t) = Ce^{-i2\pi(\nu t - x/\lambda)} = Ce^{-i\frac{2\pi}{h}(Et - px)}$$

§1 薛定谔方程

一、波函数

1. 波函数

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

沿空间某一方向 $\vec{r}$ 传播

$$\Psi(x,y,z,t)=Ce^{-i\frac{2\pi}{h}(Et-p_x x-p_y y-p_z z)}$$

$$\Psi(\vec{r},t)=Ce^{-i(Et-\vec{p}\cdot\vec{r})/\hbar}$$

若不是自由粒子，而是在势场中运动，也可以用不同的波函数 $\Psi(\vec{r},t)$ 来描述它的运动。

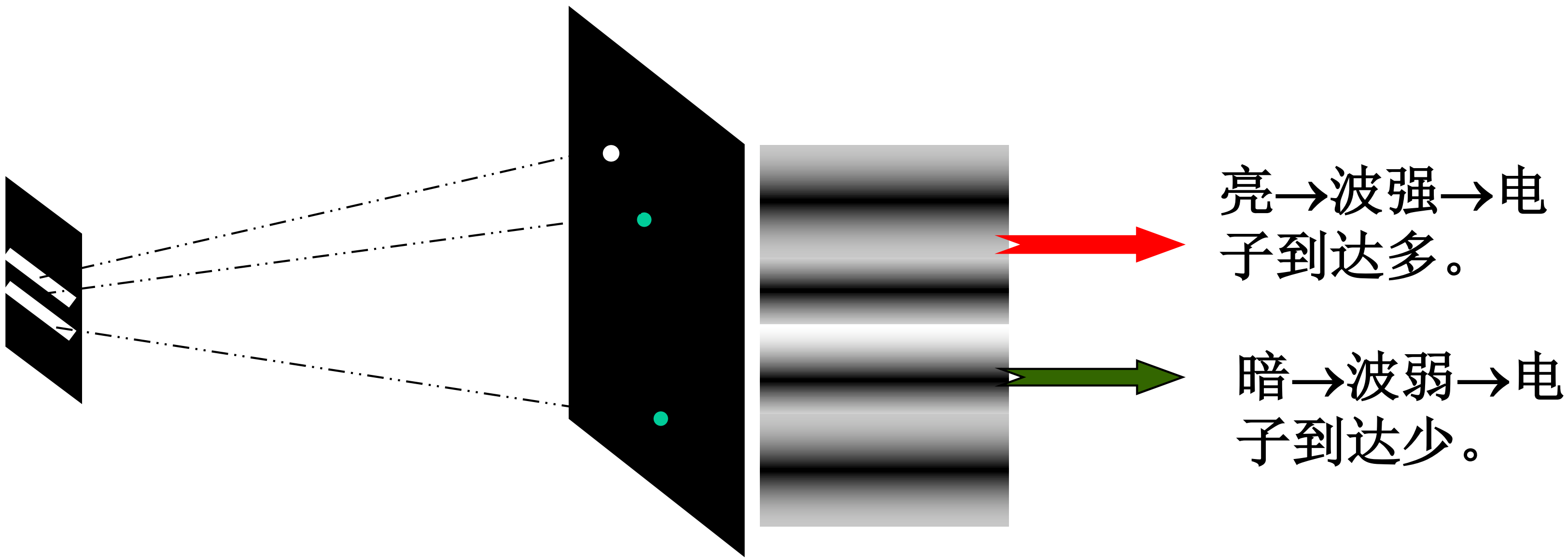
波函数的具体形式与具体问题有关, 波函数满足的一般规律是**薛定谔方程**

§1 薛定谔方程

一、波函数

2. 波函数与概率密度

量子概念下的粒子与确切的轨道无关；$\Psi(\vec{r},t)$ 不代表实在物理量的波动，而是描述粒子在空间概率分布的概率波。



一、波函数

2. 波函数与概率密度

粒子在(x, y, z) 附近，小体积元 $\mathrm{d}V = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 内出现的概率为

$$\underline{w(x, y, z)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

（1）$\propto \mathrm{d}V$

（2）与点 (x, y, z) 位置有关

在 (x, y, z) 附近单位体积内出现的概率 — 概率密度

在 V 中出现的概率

$$\int_V w(x, y, z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

在全空间出现的概率

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(x, y, z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1$$

一、波函数

概率 $\propto$ 波的强度 $\propto$ 振幅的平方

2. 波函数与概率密度

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

$$w(x,y,z,t) = \frac{|\Psi(x,y,z,t)|^2}{c} \qquad c = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x,y,z,t)|^2 \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

粒子在 V 体积内出现的概率 $P = \dfrac{1}{c}\displaystyle\int_V |\Psi(x,y,z,t)|^2 \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$

在全空间出现的概率

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(x,y,z,t)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = \frac{1}{c}\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x,y,z,t)|^2 \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1$$

$\Psi(x,y,z,t)$ 描写粒子 t 时刻在 (x,y,z)点附近的状态。

§1 薛定谔方程

一、波函数

3. 波函数的归一化

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

$c = 1 \rightarrow \Psi$ 已归一化

$c \neq 1 \rightarrow \Psi$ 未归一化

归一化条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x,y,z,t)|^2 \mathrm{d}V = 1$$

如何将波函数归一化？

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi'(\vec{r},t)|^2 \mathrm{d}V = K$$

令 $\Psi(\vec{r},t) = \dfrac{1}{\sqrt{K}}\Psi'(\vec{r},t)$

则 $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(\vec{r},t)|^2 \mathrm{d}V = 1$

$\Psi(\vec{r},t)$ 已归一化的波函数

$$w(\vec{r},t) = |\Psi(\vec{r},t)|^2$$

§ 1 薛定谔方程

一、波函数

3. 波函数的归一化

Ψ, Ψ' 是否代表同一状态？

$$w = \frac{|\Psi(\vec{r},t)|^2}{\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(\vec{r},t)|^2 \mathrm{d}V} \qquad w' = \frac{|B\Psi(\vec{r},t)|^2}{\int_{-\infty}^{+\infty} |B\Psi(\vec{r},t)|^2 \mathrm{d}V} = w$$

量子力学： $\Psi, B\Psi$ 代表同一状态，对应的概率密度相同

经典的波： $y = 2y'$

振幅增大一倍，能量增大四倍，

一、波函数

4. 波函数需满足的条件

1、$\Psi(\vec{r},t)$ 必须是时空的**单值**函数 。

确定的时间、地点，粒子出现的概率是确定的。

2、$\Psi(\vec{r},t)$ 必须是**有限**的。概率≤ 1

3、两个区域的边界处波函数**连续**。

$$\Psi_1 = \Psi_2$$

粒子出现在边界处确定点的概率是定值。

标准条件

4、粒子在全空间出现的概率=1

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(\vec{r},t)|^2 \mathrm{d}V = 1$$

归一化条件

§1 薛定谔方程

一、波函数

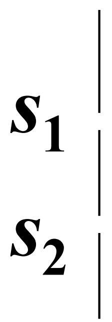
5. 态叠加原理

如果 $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \ldots \Psi_n$ 是粒子或系统的波函数

则 $\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + C_3\Psi_3 + \ldots + C_n\Psi_n$

也是粒子或系统的波函数。

电子双缝实验



$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$$

$s_1 s_2$ 同时开

一、波函数

$\Psi(\vec{r},t)$ 描写粒子 t 时刻在点 (x,y,z) 附近的状态。

波函数的模平方与粒子在该处出现的概率密度成正比

$$\left.\begin{array}{r}\Psi(\vec{r})\cdot\Psi(\vec{r})^{*}\\[2em] w(r)=|\Psi(\vec{r})|^{2}\end{array}\right\}$$ 可测量：在该处可观测到粒子的概率密度

量子力学指出，我们只能判断在一定空间范围发现粒子的**概率**，不能确定一个粒子一定在什么地方；只能作某种**可能性的判断**，不能做绝对确定性的断言。

$$\bar{x}=\int_{-\infty}^{+\infty}|\Psi|^{2}x\mathrm{d}x$$

$\Psi \rightarrow w \rightarrow$ 各物理量的概率分布

§1 薛定谔方程

二、薛定谔方程

质量为 m 粒子在势场 $U(\vec{r},t)$ 中运动，初态 $\Psi_0(\vec{r})$。t 时刻的状态由 $\Psi(\vec{r},t)$ 描述，$\Psi(\vec{r},t)$ 一定满足薛定谔方程

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

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

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+U\Psi$$

§1 薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+U\Psi$$

对自由粒子 $U=0$ $\qquad \Psi(x,t)=Ce^{-i(Et-px)/\hbar}$

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

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

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

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

三、定态薛定谔方程 —— 薛定谔方程的特例

粒子在恒定势场 $U(x, y, z)$ 中运动，波函数可写成：

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

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

$$\nabla^2\psi(x,y,z)+\frac{2m}{\hbar^2}[E-U]\psi(x,y,z)=0$$ ➡ **定态薛定谔方程**

$$|\Psi|^2=|\psi(x,y,z)|^2$$ 空间各点的概率密度不随时间变化——**定态**

$\psi(x,y,z)$:**定态波函数**

§1 薛定谔方程

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

一维时： $$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + U(x)]\psi(x) = E\psi(x)$$

满足上述方程的 E**，是一些特定的值：**

能量的本征值⇒本征态、本征方程、本征函数

完整波函数： $\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$

量子力学处理问题的方法

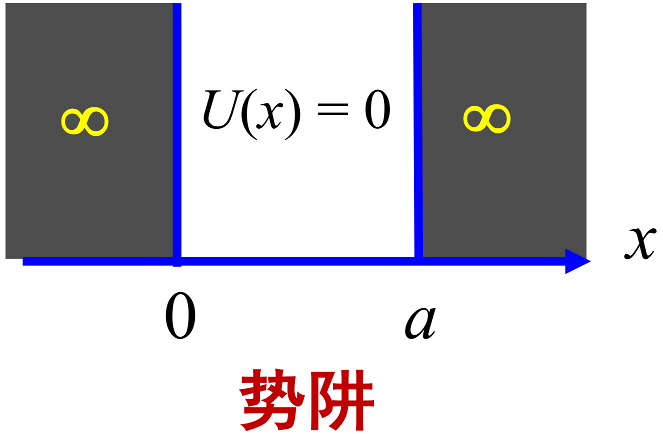
1. 分析、找到粒子在势场中的势能函数U,
写出薛定谔方程。

2. 求解 Ψ ，并根据初始条件、边界条件和
归一化条件确定常数。

3. 由 $|\Psi|^2$ 得出粒子在不同时刻、不同区
域出现的概率或具有不同动量、不同能
量的概率。

§ 2 一维定态问题

一、一维无限深势阱中的粒子



1. 势函数

$$U(x) = 0 \ (0 < x < a)$$
$$U(x) = \infty \ (x \le 0, x \ge a)$$

特点： •**阱内：** $U(x) = 0$ **粒子不受力**

•**边界：** $x = 0,\ x = a$ **处势能突然增大到无限大**

粒子受到无限大的指向阱内的力

所以粒子不能到达 $0 < x < a$ **范围之外**

•**阱外** $\psi = 0, \psi(0) = \psi(a) = 0$

§ 2 一维定态问题

一、一维无限深势阱中的粒子

2. 定态薛定谔方程

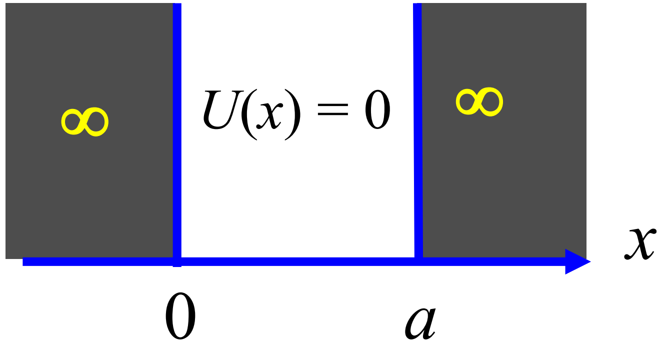
- **阱内：** $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x) = E\psi(x)$

令 $k^2 = \dfrac{2mE}{\hbar^2}$ $\longrightarrow$ $\dfrac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + k^2\psi = 0$

$\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx$　　A **和** B **是待定常数**

3. 波函数

由波函数自然条件和边界条件定特解



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

$$\rightarrow B = 0$$

$$\psi(x) = A\sin kx$$

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

$$A \neq 0, \sin ka = 0$$

$$ka = n\pi \ (k \neq 0)$$

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

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

- **能量取分立值（能级）**

  → 能量量子化

- **当 a 为宏观距离, 量子化→连续**

- **最低能量(零点能)— 波动性**

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

3. 波函数

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

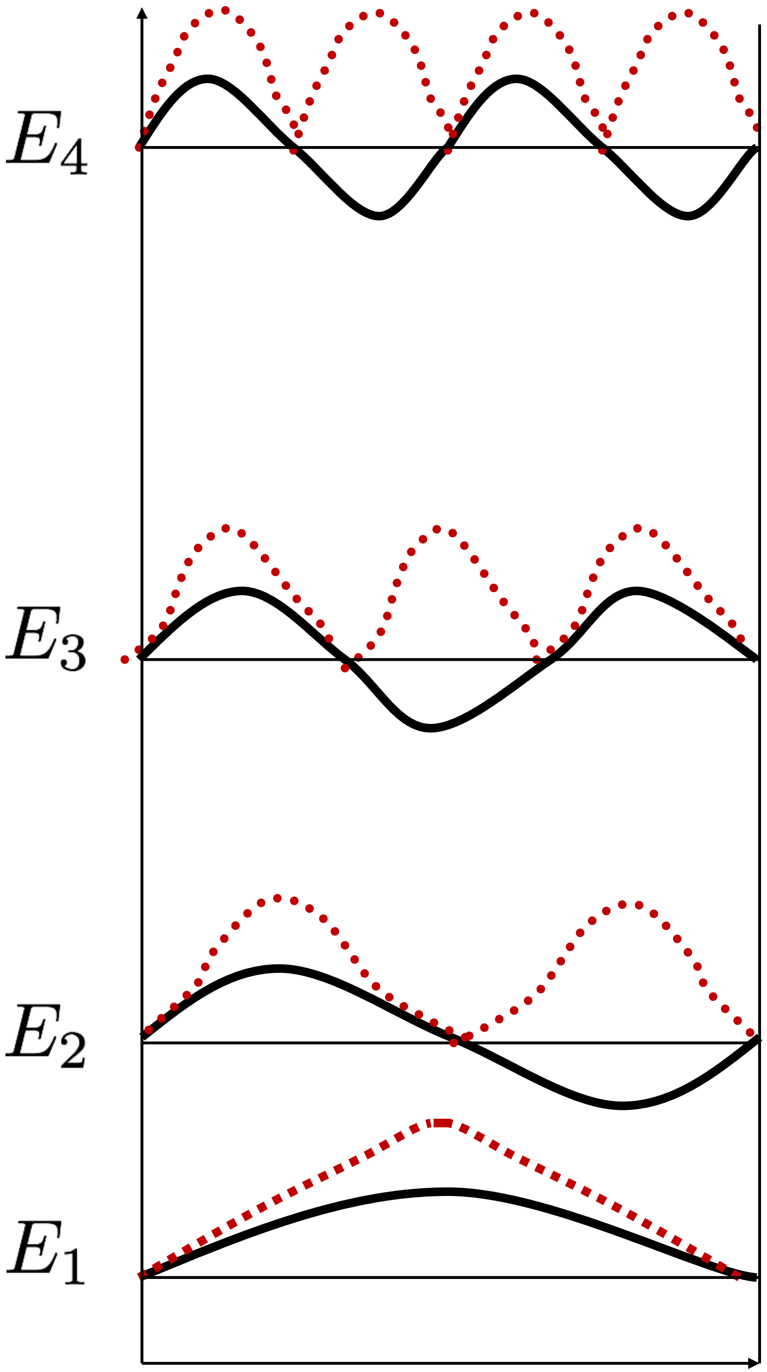
$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x)|^2\mathrm{d}x = 1 \rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

本征函数

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x \ (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

$$\Psi(x,t) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}xe^{-iEt/\hbar}$$

概率密度： $w_n(x) = |\psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a}\sin^2(\frac{n\pi}{a}x)$



$$n = 4, E_4 = 16E_1$$

$$n = 3, E_3 = 9E_1$$

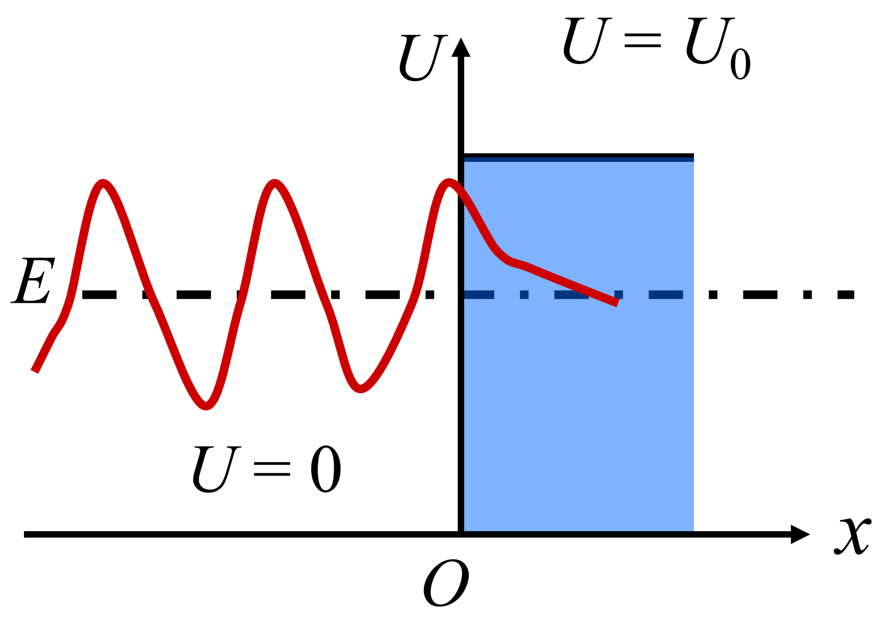
$$n = 2, E_2 = 4E_1$$

$$n = 1, E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

二、势垒贯穿

1. 梯形势

$$U(x) = 0,\ \ x < 0$$
$$U(x) = U_0,\ \ x \geq 0$$



薛定谔方程：

$$x < 0: \quad \frac{\mathrm{d}^2\psi_1(x)}{\mathrm{d}t^2} + k_1^2\psi_1(x) = 0$$

$$x \geq 0: \quad \frac{\mathrm{d}^2\psi_2(x)}{\mathrm{d}t^2} - k_2^2\psi_2(x) = 0$$

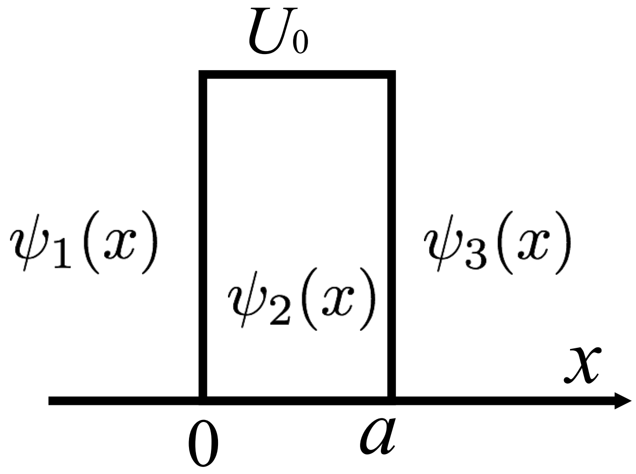
$$k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \qquad k_2^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}$$

特解： $\psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$ **($E > U = 0$, 振动解)**

$\psi_2(x) = Ce^{-k_2x}$ **($E < U = U_0$, 衰减解)**

§ 2 一维定态问题

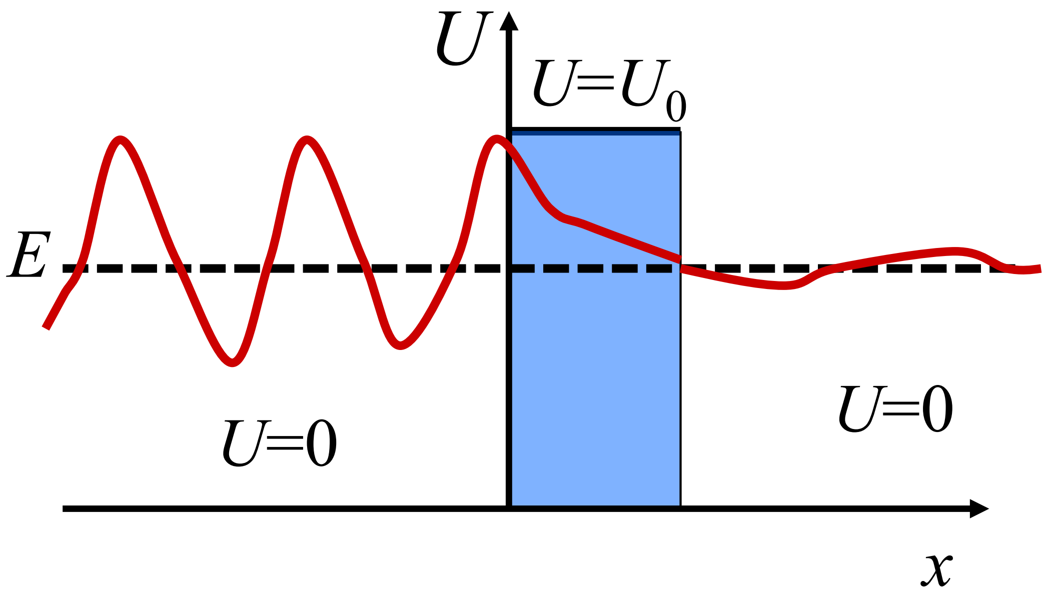
2. 隧道效应（势垒贯穿）



$$U(x) = U_0 \ (0 < x < a)$$

$$U(x) = 0 \ (x \le 0, x \ge a)$$

$$\psi_3(x) \neq 0$$



穿透概率：

$$T \approx e^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(U_0 - E)}}$$

经典理论

量子理论

$$T \approx e^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(U_0-E)}}$$

由于 h 很小，对微观粒子 m、a 很小；

对宏观粒子 m、a 很大，$T \Rightarrow 0$

经典力学

不同的力 $\rightarrow$ 不同的运动函数

在各种不同力条件下解牛顿运动方程

$$\vec{a} \longrightarrow \vec{v} \longrightarrow \vec{r}$$

量子力学

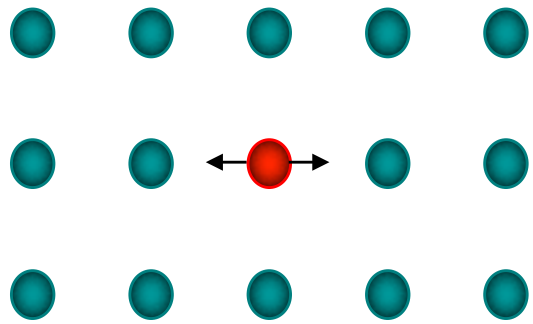
不同的势场 $\rightarrow$ 不同的波函数

在各种不同势场条件下解薛定谔方程

$$\Psi(\vec{r}, t) \rightarrow w(\vec{r}, t)$$

§2 一维定态问题

三、一维谐振子（抛物线势阱）



晶体中原子围绕平衡位置作小振动时可近似认为是谐振动，势函数为：

$$U(x)=\frac{1}{2}kx^2=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

m: 振子质量　　x: 位移

$\omega=\sqrt{k/m}$：固有频率（k 为振子的等效劲度系数）

定态薛定谔方程：$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2)\psi=E\psi$$

三、一维谐振子（抛物线势阱）

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

波函数满足的自然条件进一步限制了能量 E 的取值。

1. 谐振子能量

- **能量 E 是量子化的** $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega\ (n=0,1,2,...)$
- **能量间隔均匀** $\hbar\omega=h\nu$
- **最低能量(零点能)不为零** $E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega\neq 0$

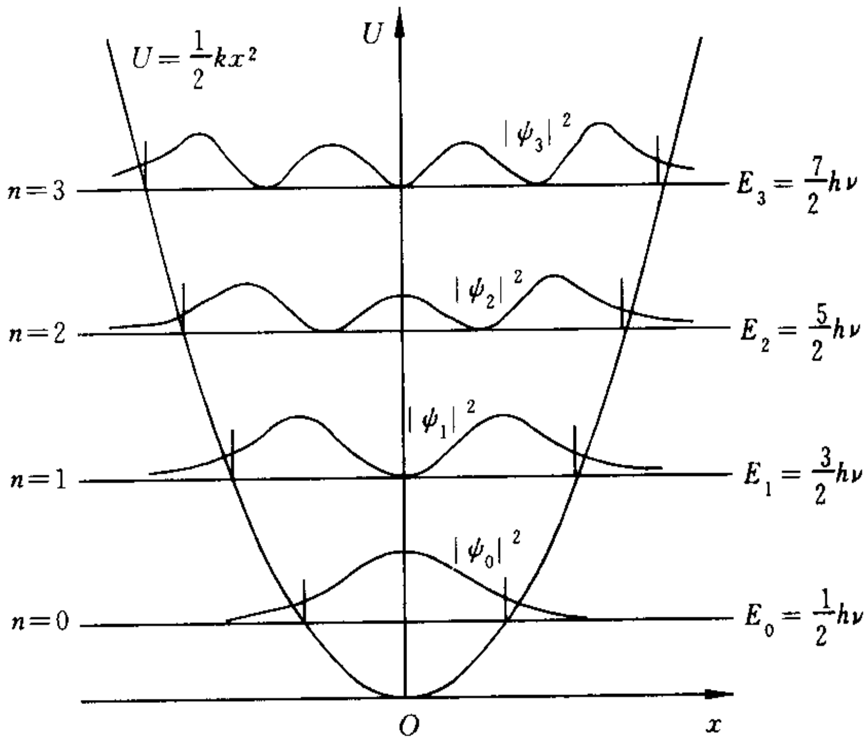
微观粒子不可能完全静止！

三、一维谐振子（抛物线势阱）

2. 本征函数和概率密度

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}\,2^n\cdot n!}}\exp(-\alpha^2x^2)H_n(\alpha x)$$

$H_n(\alpha x)$ 称为厄米多项式



例：设想一质量为 m=1g 的小球 悬挂在一个小轻弹簧下面做振幅为 A=1mm 的谐振动。弹簧的劲度系数为 k=0.1N/m。按量子理论计算，此弹簧振子的能级间隔多大？和振子现有能量对应的量子数 n 是多少？

解：弹簧振子圆频率为 $\omega = \sqrt{k/m}$

能级间隔 $\Delta E = \hbar\omega = 1.05 \times 10^{-33}$ J

粒子现在能量 $E = \dfrac{1}{2}kA^2 = 5 \times 10^{-8}$ J

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

相应的量子数为 $n = 4.7 \times 10^{25}$

用量子概念，宏观谐振子是处在能量非常高的状态；相对于这种状态的能量，两个相邻能级的间隔可以完全忽略