大学物理•量子力学基础

主讲教师：郭袁俊

第 17 章　量子力学基础

17.1 物质的波粒二象性

17.2 不确定关系

17.3 薛定谔方程

17.4 一维无限深势阱

17.5 势垒贯穿

17.6 氢原子的量子力学处理

17.7 多电子原子

17.3 薛定谔方程

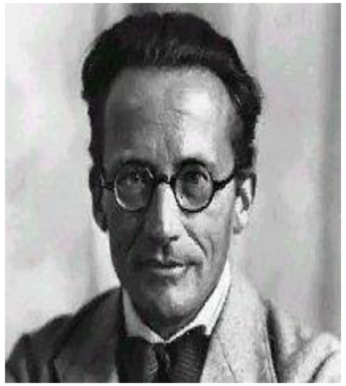
本节的研究内容

- 波函数及其物理意义和性质
- 薛定谔方程的建立

17.3.1 波函数

如何描述这种具有波粒二象性的微观粒子的运动?

在量子力学中用波函数 $\Psi(x,y,z,t)$描述微观粒子状态，波函数采用复数形式



薛定谔
ERWIN SCHRODINGER
(1887-1961)
1933年获诺贝尔奖

17.3.2 波函数的物理意义和性质

根据玻恩的统计解释，波函数的物理意义在于波函数的强度

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

1) 波函数的物理意义

- $|\Psi(x,y,z,t)|^2$表示粒子在t时刻在(x,y,z)处的单位体积中出现的概率，称为概率密度
- $|\Psi(x,y,z,t)|^2\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$表示粒子在$t$时刻在$(x,y,z)$处的体积元$dxdydz$中出现的概率

2) 波函数的性质

➢ **波函数的归一化条件**

因为在整个空间内粒子出现的概率是1，所以有

$$\int_V |\Psi|^2 \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1$$

上式一般称为波函数 Ψ的**归一化**条件

若波函数不满足归一化条件，则令：

$$\int_V |C\Psi|^2 \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1$$

定出C，$C\Psi(x,y,z,t)$为归一化波函数。

- 波函数的标准条件(自然条件)

单值、有限、连续

- Ψ遵从态叠加原理

如果$\Psi_1, \Psi_2,\cdots$是粒子存在的可能状态，那么，它们的线性叠加$C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + \cdots$也是粒子的一个可能状态

17.3.3 自由粒子的波函数

由波动理论可知, 频率为v、波长为λ、沿x方向传播的单色平面波的波函数(波方程)为

$$y = A\cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi x}{\lambda}\right) \qquad (1)$$

根据德布罗意假设，能量为E、动量为p的自由粒子与一单色平面波相联系，其波函数表示为

$$\Psi(x,t) = \Psi_0 e^{-i2\pi(\nu t - x/\lambda)} = \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-px)} \qquad (2)$$

这就是一维自由粒子的波函数，其中Ψ_0表示振幅

如果微观粒子受到随时间或位置变化的势场作用，其E、p不再确定，相应的德布罗意波就不在是平面波，其波函数也要变化。

17.3.4 薛定谔方程的建立

薛定谔方程是波函数所遵从的方程----量子力学的基本方程，是描述微观粒子运动规律的动力学微分方程，它的地位如同经典力学中的牛顿方程一样。

1) 一维粒子的薛定谔方程

自由粒子的波函数

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

对时间求一次导数

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t)=-\frac{i}{\hbar}E\Psi \qquad (3)$$

对坐标求二次导数

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x,t)=-\frac{1}{\hbar^2}p^2\Psi \qquad (4)$$

在**非相对论**情况下，自由粒子的能量E和动量p的关系为

$$E=E_k+U=\frac{1}{2}mv^2=\frac{p^2}{2m} \qquad \therefore \quad p^2=2mE$$

代入(3)、(4)式可得：

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} \tag{5}$$

这就是一维**自由**粒子的薛定谔方程

如果粒子在某势场中运动，则 $E=E_k+E_p=\dfrac{p^2}{2m}+U$

$$\therefore \quad p^2=2m(E-U)$$

代入(3)、(4)式可得：

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+U\Psi \tag{6}$$

这就是一维粒子的薛定谔方程

2) 一般形式薛定谔方程

将一维薛定谔方程推广到**三维**，就得到**一般形式**薛定谔方程

一维
$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+U\Psi$$

三维
$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)+U\Psi \qquad (7)$$

引入算符
$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$
(拉普拉斯算符)

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U$$
(哈密顿算符)

则薛定谔方程可以写为
$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi \qquad (8)$$

3) 定态薛定谔方程

设微观体系的势能函数U不随时间变化，则用分离变量的方法求解薛定谔方程。

设波函数 $$\Psi(x,y,z,t)=\psi(x,y,z)f(t) \tag{9}$$

代入薛定谔方程(8)中

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x,y,z)f(t)}{\partial t}=\hat{H}\psi(x,y,z)f(t) \tag{10}$$

将上式两边同除以 $\psi(x,y,z)f(t)$ 得

$$i\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\nabla^2\psi}{\psi}+U \tag{11}$$

由于时间和坐标都是独立变量，所以（11）式两边只能同时等于一个与时间和坐标都无关的常数，可将这个常数表示为E，于是（11）式就分离成两个方程：

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = fE & (12) \\ -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi & (13) \end{cases}$$

方程(12)的解 $$f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \qquad (14)$$

方程(13)必须在知道势能函数*U(x,y,z)*以后，才能解出$\psi(x,y,z)$

$$\therefore \Psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,z)e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \qquad (15)$$

当粒子处于该波函数所描述的状态时，粒子的总能量E是常数，是不随时间变化的。所以这种波函数所描述的状态是**稳定状态**，简称**定态**。

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

其中$\psi(x,y,z)$称为定态波函数，其满足的方程(13)为定态薛定谔方程

$$\boxed{\nabla^2\psi(x,y,z)+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi(x,y,z)=0} \tag{16}$$

概率密度为

$$|\Psi(x,y,z,t)|^2=\Psi\cdot\Psi^*=|\psi(x,y,z)|^2 \tag{17}$$

可见，概率密度不随时间而改变

薛定谔方程是薛定谔1926年提出的, 它是量子力学的一条基本假设，其正确性是由从它推演出的大量理论结果与实验结果的一致性来证明的。

本课程只要求定态问题：

一维 $$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi(x)=0$$

三维 $$\nabla^2\psi(x,y,z)+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi(x,y,z)=0$$

定态薛定谔方程是质量为m的微观粒子在恒定势场中运动的非相对论方程，它的每一个解表示一个稳定状态，与这个解相应的常数E，就是该粒子在这个稳定状态下的能量。

谢谢大家！