§ 15.6 波函数 一维定态薛定谔方程

一. 波函数及其统计解释

微观粒子具有波动性 —— 1925年薛定谔 → 用物质波波函数描述微观粒子状态

例如 自由粒子沿 x 轴正方向运动，由于其能量、动量为常量，所以 ν 、 λ 不随时间变化（由 $p=\dfrac{h}{\lambda}$ $E=h\nu$ 可知）其物质波是单色平面波，波函数为

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

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

$$y(x,t)=A\mathrm{e}^{-i2\pi\left(\nu t-\frac{x}{\lambda}\right)}$$

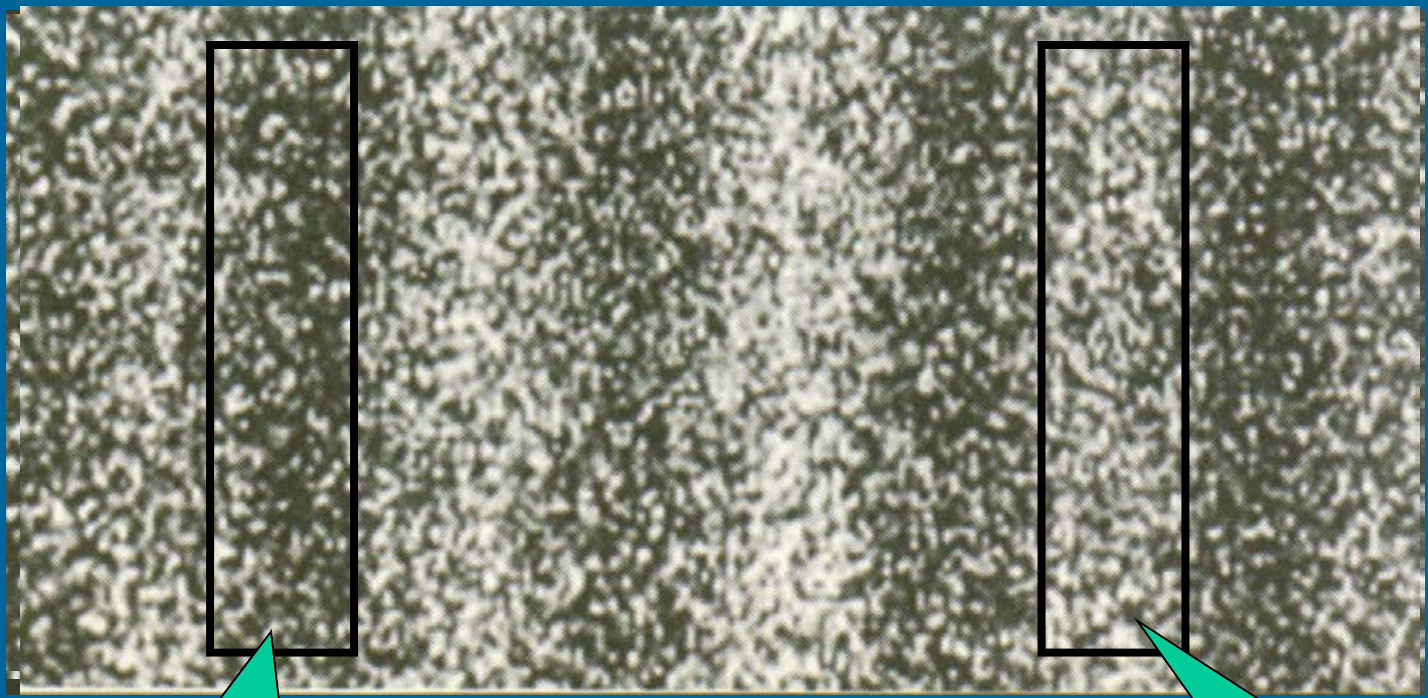
Ψ_0 ——待定常量

$\Psi_0 \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}px}$ ——相当于x处波函数的复振幅

$\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ ——反映波函数随时间的变化

一般三维： $\Psi(\vec{r},t)=\Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-\vec{p}\cdot\vec{r})}$

波函数的物理意义：



电子双缝干涉图样

出现概率小

出现概率大

电子数 N=70000

$|\Psi(\vec{r},t)|^2$—— t 时刻，粒子在空间 $\vec{r}$ 处的单位体积中出现的概率，又称为概率密度

说明:

1. 物质波也称为概率波（由波函数的物理意义决定）

时刻 t， 粒子在空间 $\vec{r}$ 处 $\mathrm{d}V$ 体积内出现的概率

$$\mathrm{d}W = |\Psi(\vec{r},t)|^2\,\mathrm{d}V = \Psi(\vec{r},t)\Psi^*(\vec{r},t)\mathrm{d}V$$

2. 归一化条件（粒子在整个空间出现的概率为1）

$$\iiint |\Psi(\vec{r},t)|^2 \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1$$

3. 波函数必须单值、有限、连续

概率密度在任一处都是唯一、有限的, 并在整个空间内连续

例 德布罗意的波函数与经典波函数的本质区别是什么?

答：德布罗意波是概率波（几率波），波函数不表示某实在物理量在空间的波动，其振幅无实在物理意义。

二. 薛定谔方程 (1926年)适用低速情况的，描述微观粒子在外力场中运动的微分方程

1 薛定鄂方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+V\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \qquad (1)$$

对三维情况，引入拉普拉斯算符 $\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t)+V(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \qquad (2)$$

——薛定鄂方程

质量 **m** 的粒子在外力场中运动，势能函数 **V (r , t)**，其物质波波函数 $\Psi(\vec{r},t)$ 所满足的方程。

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

2 定态薛定鄂方程

定态：粒子在稳定力场中运动，势能函数V与时间无关$V=V(\vec{r})$

粒子的能量$E=\frac{p^2}{2m}+V(\vec{r})$ 是一个不随时间变化的恒量。

波函数为：$\Psi(\vec{r},t)=\Psi(\vec{r})e^{-\frac{2\pi i}{h}Et}$ (3)

粒子处于定态时，它在空间各点出现的几率密度

$|\Psi(\vec{r},t)|^2=|\Psi(\vec{r})|^2$ ——与时间无关，即概率密度在空间形成稳定分布。

把(3)代入薛定鄂方程(2)中，得

$$\nabla^2\Psi(\vec{r})+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\Psi(\vec{r})=0 \qquad (4)$$

定态薛定谔方程

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(\vec{r})+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\Psi(\vec{r})=0$$

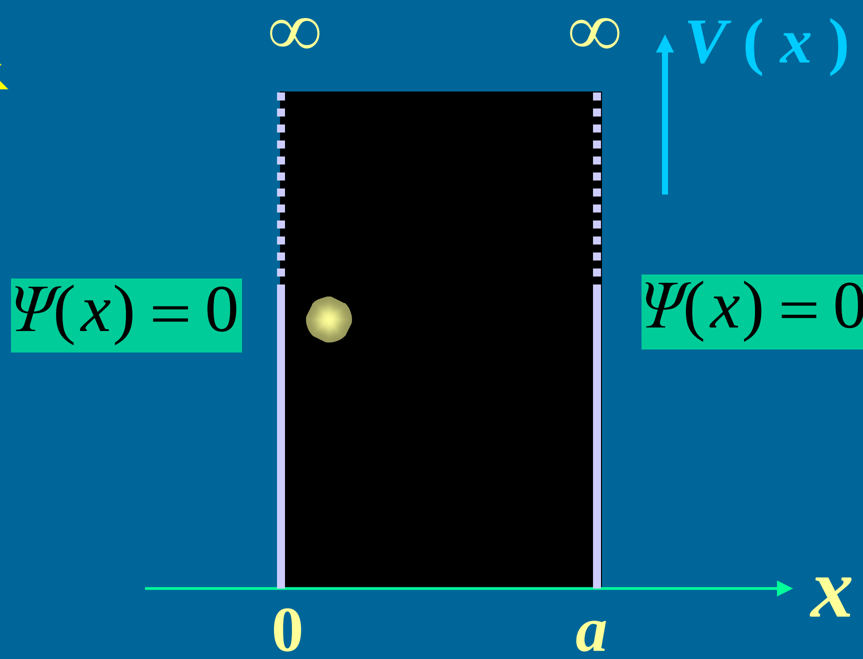
粒子能量

描述外力场的势能函数

一维定态薛定谔方程（粒子在一维空间运动）

$$\frac{\mathrm{d}^2\Psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\Psi(x)=0$$

三. 一维无限深势阱中的粒子



势能函数

$$\begin{cases} V(x) = 0 & 0 < x < a \\ V(x) = \infty & 0 < x \text{ 或 } x > a \end{cases}$$

具有有限能量的粒子不可能在$x<0$ 和 $x>a$ 的区域内出现，故

$$\Psi(x)=0 \qquad x<0 \text{ 和 } x>a$$

$0 < x < a$ 区域，定态薛定谔方程为

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}^2\Psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\Psi(x)=0}$$

令 $k^2=\dfrac{2mE}{\hbar^2}$

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

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

通解为

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

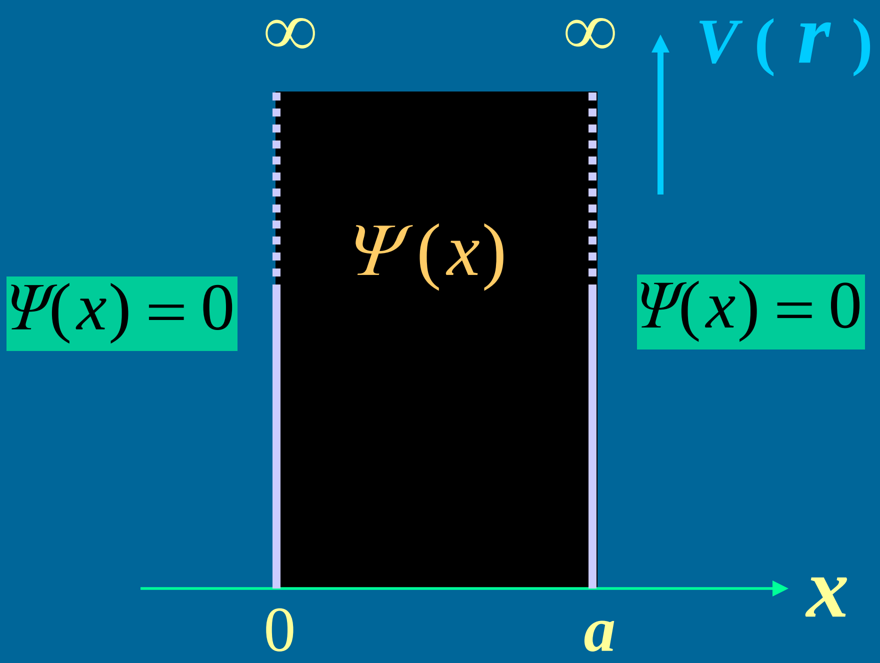
波函数在 $x = 0$ 处连续，有

$$\Psi(0) = A\sin k\cdot 0 + B\cos k\cdot 0 = 0$$

$$\therefore \quad B = 0$$

因此 $\Psi(x) = A\sin kx$

在 $x = a$ 处连续，有



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

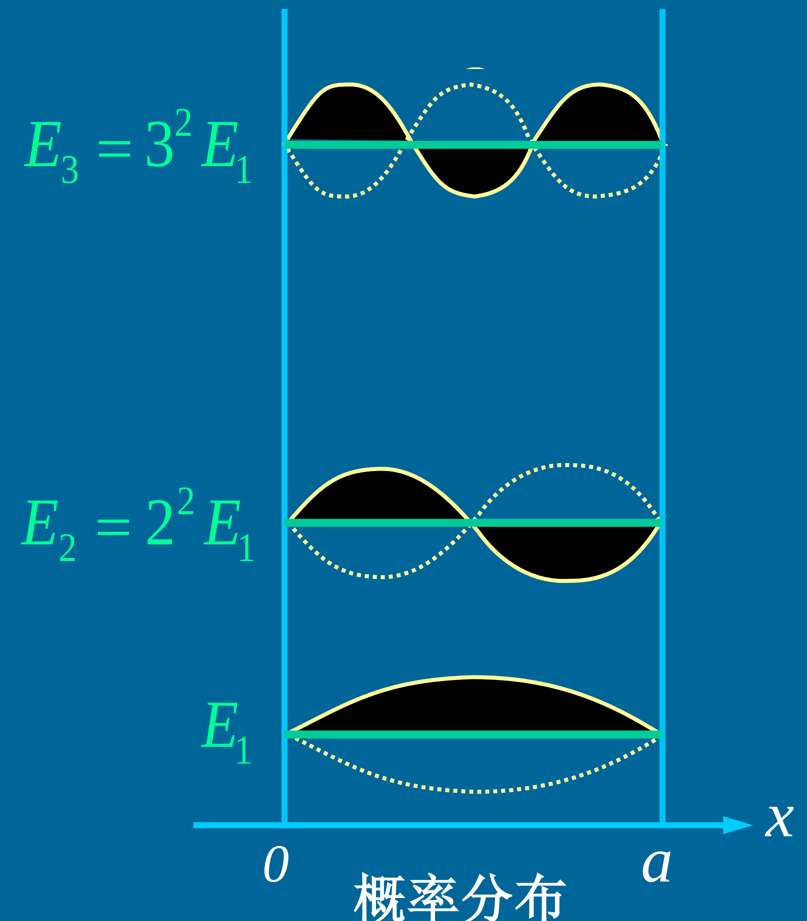
所以 $k = \frac{n\pi}{a} \quad n = 1,2,3\cdots$

其中 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$

粒子能量

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8ma^2} = n^2 E_1 \qquad n = 1,2,3\cdots$$

- 能量是量子化的



量子数为 n 的定态波函数为

$$\Psi_n(x) = A_n \sin\frac{n\pi}{a}x$$

由归一化条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi_n(x)|^2 \mathrm{d}x = 1$$

可得 $A_n = \pm\sqrt{2/a}$

波函数

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

一维无限深势阱中粒子的定态波函数具有驻波形式，且波长满足条件

$$a = n\frac{\lambda_n}{2} \qquad n = 1、2、3\cdots$$

波节在边界x=0和x=a处。

由这一条件可导出能量量子化

$$\lambda_n = \frac{2a}{n} \qquad n = 1、2、3\cdots$$

$$又 \because \ \lambda_n = \frac{h}{p}$$

$$\Rightarrow p = \frac{h}{\lambda_n} = \frac{hn}{2a}$$

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \qquad n = 1、2、3\cdots$$

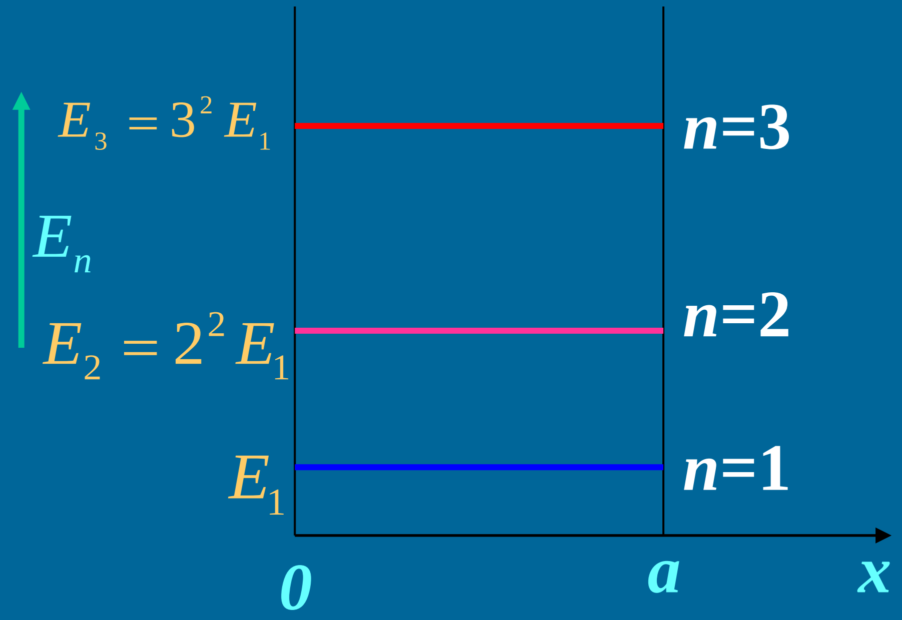
相邻能级的能级差

其它能级 $(n \neq 1)$，$E_n = n^2 E_1$

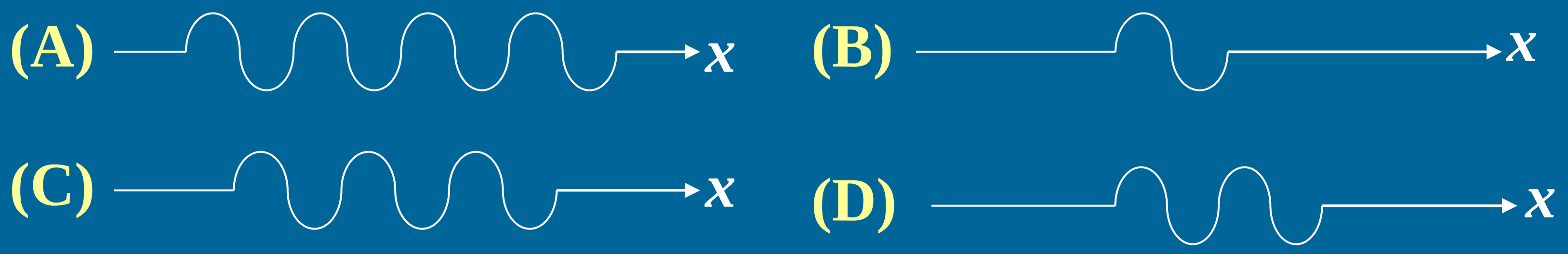
$$\therefore \Delta E = E_{n+1} - E_n = (n+1)^2 E_1 - n^2 E_1$$

$$= (2n+1)E_1 = (2n+1)\frac{h^2}{8ma^2}$$

n增加，间隔增大



例　设粒子运动的波函数图线分别如图(A)、(B)、(C)、(D)所示，那么其中确定粒子动量的精确度最高的波函数是哪个图？(A)



$$\Delta x\,\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

(A)　Δx 最大　Δp_x最小

例 设想一电子在无限深势阱中运动，如果势阱宽度分别为 1.0×10^{-2}m 和10^{-10}m。

求 两种情况下相邻能级的能量差。

解 由势阱中能量公式：

$$E_n = n^2\frac{h^2}{8ma^2} = n^2 E_1 \qquad n = 1,2,3\cdots$$

$$\Rightarrow \Delta E_n = E_{n+1} - E_n = (2n+1)\frac{h^2}{8ma^2}$$

可以看出：相邻能级间隔随 n↑而↑，且与 m 和 a 有关。

当 $a=1.0\times10^{-2}$m 时

$$\Rightarrow \Delta E_n = (2n+1)\frac{h^2}{8ma^2} = (2n+1)\frac{6.63\times10^{-34}}{8\times9.11\times10^{-31}\times10^{-2}}$$

$$= (2n+1)\times3.77\times10^{-15}\,\text{eV}$$

这种情况下，相邻能级间隔非常小，电子能量可看作连续的。

当$a=10^{-10}$m 时 $\Rightarrow \Delta E_n = (2n+1)\times 37.7\text{eV}$

这种情况下，相邻能级间隔非常大，能量量子化明显表现出来。

从上面的分析可见，电子在小到原子尺度范围内运动时，能量量子化显著，而在普通尺度范围内能量量子化不显著，可以将其能量看作连续的。

$n>>1$ 能级相对间隔：

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} = \frac{2n\dfrac{h^2}{8ma^2}}{n^2\dfrac{h^2}{8ma^2}} = \frac{2}{n}$$

$$n\to\infty\text{时}, \frac{\Delta E_n}{E_n}\to 0$$

即这时能量量子化不显著，可认为是连续的。

所以，经典物理可看作量子物理中量子数$n\to\infty$时的极限情况。

例 试求在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

$$|\Psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi}{a}x \qquad n=1,2,3\cdots$$

$$\xRightarrow{\text{求导}} \frac{\mathrm{d}|\Psi_n(x)|^2}{\mathrm{d}x} = \frac{4n\pi}{a^2}\sin\frac{n\pi}{a}x\cos\frac{n\pi}{a}x \qquad n=1,2,3\cdots$$

$\because$ 势阱内 $0<x<a$ $\quad \sin\frac{n\pi}{a}x \neq 0$

$\therefore$ 只有 $\cos\frac{n\pi}{a}x = 0 \quad \Rightarrow \frac{n\pi}{a}x = (2k+1)\frac{\pi}{2} \quad k=0,1,2\cdots$

最大值位置为： $x=(2k+1)\frac{a}{2n} \quad k=0,1,2\cdots n-1$

最大值位置为： $x=(2k+1)\dfrac{a}{2n}\quad k=0,1,2\cdots n-1$

$n=1\quad k=0\qquad\qquad x=\dfrac{a}{2}$

$n=2\quad k=0,1\qquad\qquad x=\dfrac{a}{4},\dfrac{3a}{4}$

$n=3\quad k=0,1,2\qquad\qquad x=\dfrac{a}{6},\dfrac{3a}{6},\dfrac{5a}{6}$

相邻最大值之间的间距： $\Delta x=\dfrac{a}{n}$

若阱宽***a***不变，则***n***→∞时，Δ***x***→0，此时最大值连成一片，峰状结构消失，概率分布成为均匀的，与经典结论趋于一致。

总结

1. 一维定态薛定谔方程（粒子在一维空间运动）

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

2. 一维无限深势阱中的粒子

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

$$E_n=n^2\frac{h^2}{8ma^2}=n^2E_1 \qquad n=1,2,3\cdots$$