

量子力学与统计物理

Quantum mechanics and statistical physics

光电科学与工程学院 王智勇

第二章,波函数与Schrödinger方程

第四讲, Schrödinger方程

德布罗意物质波假说(1923年)被玻恩进行了统计解释,并 发展出量子测量理论后,量子力学的发展分成二大支:

第一支: 玻恩的学生海森堡进一步发展老师玻恩的统计观和量子测量理论,用矩阵描述微观体系的量子态,于1925年建立量子力学之矩阵力学

第二支:**薛定谔**横空出世,他不认同统计解释,直接从德布罗意物质波假说出发,于1926年提出波动方程,建立波动力学

会师: 1926年,薛定谔证明矩阵力学和波动力学的等价性; (非相对论)量子力学正式建立!

引入

瑞士<u>苏黎世</u>大学每两周会举办一场物理学术研讨会。有一次,老讲师薛定 谔正在讲他的研究工作气体动力学问题,<u>彼得·德拜</u>看大家都不感兴趣, 就说要不你向大家介绍一下德布罗意有关物质波的博士论文吧。

微观粒子具有波粒二象性,其状态用波函数完全描述.....

既然粒子有波动性 那 总 得 有 个 波 动 方程 吧?

--德拜.1925年

两周后……

Dear Debye, I find one...

--薛定谔

但是, 我不明白, 为什么要用"i"去操作才行

薛定谔方程的建立:

对于质量为 μ 的自由粒子单色平面波 $\psi(\mathbf{r},t) = A \exp[\mathrm{i}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)/\hbar]$

将上式对时间求偏微分:

$$\psi(\mathbf{r},t) = \operatorname{Aexp}[\mathrm{i}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)/\hbar] \Rightarrow$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{\mathrm{i}E}{\hbar}\operatorname{Aexp}[\mathrm{i}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)/\hbar] = -\frac{\mathrm{i}E}{\hbar}\psi \Rightarrow$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = E\psi, \ E = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu}, \ (1)$$

同理,将上式对空间坐标求偏微分:

同理, $p^2 = p \cdot p = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$

比较以上(1)和(2)两式,可得:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = E\psi \\ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2\mu} \psi = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} \psi = E\psi \end{cases} \Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi, (3)$$

根据态叠加原理,一般波函数可以由平面波叠加而成

$$\psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int c(\mathbf{p}) \exp[i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar] d^3\mathbf{p}$$

对它分别求关于时间和空间坐标的偏导数,一样可以得到:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int c(\boldsymbol{p}) E \exp[i(\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{r} - Et)/\hbar] d^3 \boldsymbol{p}$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int c(\boldsymbol{p}) (-\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}) \exp[i(\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{r} - Et)/\hbar] d^3 \boldsymbol{p}$$

因此

$$(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2) \psi = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int c(\mathbf{p}) (E - \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu}) \exp[i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar] d^3 \mathbf{p} = 0$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi$$

即方程(3)对于一般的位置空间波函数也是成立的

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t)$$

由于
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi = E\psi$$
,称 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$ 为能量算符

 \hat{H} 可以推广到系统的总哈密顿算符(不显含时间时,即是总能量算符)。

例如对于处于势场 $U(\mathbf{r})$ 中的粒子,总能量 $E = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + U(\mathbf{r})$,

总哈密顿算符
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U$$
,

此时(3)式推广为: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H}\psi$, (4)

方程(4)即是薛定谔方程,它是(非相对论)量子力学的基本方程,可称为薛定谔方程或者薛定谔波动方程,

该量子力学方程的矩阵形式,即是后面将会讲到的海森堡矩阵力学方程.

通常情况下,单个粒子的薛定谔方程可以写成:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t)$$
 (4)

课外参考: 薛定谔方程(4)详细"推导":

$$\psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int c(\mathbf{p}) \exp\left[\frac{\mathbf{i}}{\hbar} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)\right] d^3\mathbf{p}, \quad \mathbf{r} = (x, y, z), \quad \mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z), \quad d^3\mathbf{p} = dp_x dp_y dp_z,$$

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + U(\mathbf{r}), \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\mathbf{r}), \quad \nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}), \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad \mathbf{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2,$$

$$-\mathbf{i}\hbar\nabla\psi = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int c(\boldsymbol{p})\boldsymbol{p}\exp[\frac{\mathbf{i}}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r} - Et)]\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{p}, -\hbar^{2}\nabla^{2}\psi = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int c(\boldsymbol{p})\boldsymbol{p}^{2}\exp[\frac{\mathbf{i}}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r} - Et)]\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{p},$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int c(\boldsymbol{p}) \boldsymbol{E} \exp\left[\frac{i}{\hbar} (\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{r} - Et)\right] d^3 \boldsymbol{p}, \ \hat{\boldsymbol{H}} \psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \boldsymbol{U}(\boldsymbol{r})\right] \psi,$$

$$\hat{\boldsymbol{H}}\psi = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int c(\boldsymbol{p}) \left[\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu} + \boldsymbol{U}(\boldsymbol{r})\right] \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar} (\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{r} - Et)\right] d^3 \boldsymbol{p} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int c(\boldsymbol{p}) \boldsymbol{E} \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar} (\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{r} - Et)\right] d^3 \boldsymbol{p},$$

⇒薛定谔方程:
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi$$
, or, $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = [-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\mathbf{r})] \psi$, (4)

这是常见的非相对论量子力学方程

有关薛定谔方程的讨论:

第三章要具体学习算符!

(1) 算符: 算符作用于波函数, 得到相应的物理量

$$-i\hbar(\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z})\psi = (p_x,p_y,p_z)\psi, \quad \Box : -i\hbar\nabla\psi = p\psi \Rightarrow p \rightarrow \hat{p} = -i\hbar\nabla$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = E\psi \Rightarrow E \rightarrow \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}; \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi = \frac{p^2}{2\mu} \psi \Rightarrow T = \frac{p^2}{2\mu} \rightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi$$

$$(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U)\psi = (\frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + U)\psi \Rightarrow H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + U \rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U$$

$$E = H \rightarrow \hat{E}\psi = \hat{H}\psi, \ \exists \mathcal{V}: \ i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi = \hat{H}\psi = (-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U)\psi$$

经典力学方程 $E = H \rightarrow$ 量子力学方程 $\hat{E}\psi = \hat{H}\psi$

→ 将力学量换成对应的力学量算符,并在作用于波函数的意义上相等

(2) 薛定谔方程含有守恒定律

粒子的空间几率密度及其变化率

$$w(\mathbf{r},t) = \left| \psi(\mathbf{r},t) \right|^2 = \psi^* \psi \Longrightarrow \frac{\partial w}{\partial t} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi$$

考虑到

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = (-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U)\psi \Longrightarrow$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\nabla^2\psi + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}U\psi, \quad \frac{\partial}{\partial t}\psi^* = -\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\nabla^2\psi^* - \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}U\psi^*$$

于是有

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \psi^* \left(\frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} U \psi\right) + \left(-\frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi^* - \frac{1}{i\hbar} U \psi^*\right) \psi$$

$$= \frac{i\hbar}{2\mu} \psi^* \nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} U \psi^* \psi - \left(\frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi^*\right) \psi - \frac{1}{i\hbar} U \psi^* \psi$$

$$= \frac{i\hbar}{2\mu} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) = \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

这是某个去量的散度

定义这个矢量为j,则有

$$\mathbf{j} = \frac{\mathbf{i}\hbar}{2\mu} (\boldsymbol{\psi} \nabla \boldsymbol{\psi}^* - \boldsymbol{\psi}^* \nabla \boldsymbol{\psi}) = \frac{1}{2\mu} [-\boldsymbol{\psi} (-\mathbf{i}\hbar \nabla) \boldsymbol{\psi}^* + \boldsymbol{\psi}^* (-\mathbf{i}\hbar \nabla) \boldsymbol{\psi}] = \frac{1}{2\mu} (\boldsymbol{\psi}^* \hat{\boldsymbol{p}} \boldsymbol{\psi} - \boldsymbol{\psi} \hat{\boldsymbol{p}} \boldsymbol{\psi}^*), \quad (1)$$

代回原方程, 可得概率变化率的微分表达式

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (2)$$

上式具有连续性方程形式,如在任意空间区域V内积分,由 Gauss 定理,可得它的积分表达式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{V} w \, \mathrm{d}\tau = -\oint_{S} \mathbf{j} \cdot \mathrm{d}S, \quad (3)$$

说明:单位时间内体积V中概率的增量等于穿过V的边界面S进入V内的概率。所以j是概率流密度,(2)(3)式分别是概率守恒定律的微分和积分形式。

在上式中,让 $V \rightarrow \infty$ (全空间),得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{(\hat{\pm})} w \, \mathrm{d}\tau = 0 \Longrightarrow \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{(\hat{\pm})} \left| \psi(\mathbf{r}, t) \right|^2 \mathrm{d}^3 \mathbf{r} = 0$$

即:整个空间找到粒子的概率不随时间发生变化,也就是说归一化是不随时间变化的.

物理意义: 粒子既未产生也未湮没. 概率守恒定律就是粒子数守恒定律

在守恒方程中

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \ w = \left| \psi \right|^2, \ \mathbf{j} = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$$

若定义如下质量密度和质量流密度

$$w_{\mu} = \mu w = \mu |\psi|^2, \, \boldsymbol{j}_{\mu} = \mu \boldsymbol{j} = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$$

可得质量守恒定律:

$$\frac{\partial w_{\mu}}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{j}_{\mu} = 0, \quad (5)$$

类似地, 若定义如下电荷密度和电流密度

$$w_e = ew = e |\psi|^2$$
, $\mathbf{j}_e = e\mathbf{j} = \frac{i\hbar e}{2\mu} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$

可得电荷守恒定律:

$$\frac{\partial w_e}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{j}_e = 0, \quad (6)$$

(4) 定态问题

若势函数U不显含时间t,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

时间和坐标可变量分离,设方程的特解为:

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r})f(t), \quad (2)$$

代入式(1),得

$$\frac{\mathrm{i}\hbar}{f(t)}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\psi(\mathbf{r})}\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E, \quad (3)$$

左边只与时间变量有关,右边只与空间变量有关,说明它们只能等于一个常数,将这个常数记为E.

$$i\hbar \frac{df}{dt} = Ef(t)$$
 $f(t) \sim \exp(-iEt/\hbar)$

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r})f(t) = \psi_E(\mathbf{r})\exp(-iEt/\hbar)$$
 (2)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right]\psi_E(\mathbf{r}) = E\psi_E(\mathbf{r}) \tag{4}$$

波函数 (2) 描述的态具有确定的能量E, 称为定态,此波函数 称为定态波函数,对应方程 (4) 称为定态薛定谔方程。

而波函数 $\Psi(\mathbf{r},t) = \sum_{E} C_{E} \psi_{E}(\mathbf{r}) e^{-\mathrm{i}Et/\hbar}$ 描述的态具多个能量,是非定态

(5) 本征值问题

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right]\psi_E(\mathbf{r}) = E\psi_E(\mathbf{r})$$

在上方程中, 定义哈密顿算符:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\mathbf{r})$$

得定态薛定谔方程的哈密顿形式:

$$\hat{H}\psi_E = E\psi_E \tag{5}$$

象 (5) 这样, 具有:

算符作用于波函数 = 常数乘以这波函数

形式的方程称为该算符的本征方程,常数称为该算符的本征值,被函数称为该算符的属于该本征值的本征函数。本征函数描述的态称为本征态

能量具有确定值的态,也称为能量本征态

定态问题就是要求出体系可能有的定态波函数及其对应的本征能量E; 因此,求解能量本征方程(5)以求定态波函数的问题可归结为求解"定态方程(4)+定解条件"构成的能量本征值问题:

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\mathbf{r})]\psi_E(\mathbf{r}) = E\psi_E(\mathbf{r})$$

+定解条件

本征函数系:
$$\Psi_{E_1}(r)$$
, $\Psi_{E_2}(r)$, ..., $\Psi_{E_n}(r)$, ...
能量本征值(其集合称为谱): E_1 , E_2 , ..., E_n , ...
本征函数: $\Psi_{E_n}(r,t) = \Psi_{E_n}(r) \exp(-\mathrm{i} E_n t/\hbar)$

如果能量本征值问题得解:

根据态叠加原理,能量本征态是体系的一整套"完备基函数",比如 $\{\psi_{E_n}\}$. 那么这个体系处于任一状态的波函数都可以在这个完备集上展开:

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \sum_{n} c_{n} \Psi_{E_{n}}(\mathbf{r},t) = \sum_{n} c_{n} \Psi_{E_{n}}(\mathbf{r}) \exp(-\frac{1}{\hbar} E_{n} t)$$

对以上体系进行能量的量子测量,测得的能量只能是本征能量谱: $\{E_1,E_2,...,E_n,...\}$ 中的一个;测得能量为 E_n 的概率为 $|c_n|^2$;并且测量后,波函数塌缩到本征态 Ψ_{E_n} 并处于这个态上。

作业:

1、证明如果 ψ_1 和 ψ_2 都是薛定谔方程的解,则它们的线性组合 $a\psi_1+b\psi_2$ 也是薛定谔方程的解

2. 求下列两波函数的概率流密度

$$\psi_1 = \frac{1}{r} \exp(ikr), \psi_2 = \frac{1}{r} \exp(-ikr)$$

- 3. 试述什么是定态,写出定态波函数的基本形式
- 4. 设 $\Psi(x)$ 是定态薛定谔方程的解,对应的能量本征值为E,证明: $\Psi^*(x)$ 也是方程(3)的解,对应的本征能量也是E。

1.
$$\psi = A \exp[i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar]$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{\mathrm{i}E}{\hbar}A\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r} - Et)/\hbar] = -\frac{\mathrm{i}E}{\hbar}\psi$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = E\psi$$

2.
$$\psi = A \exp[i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar]$$

$$\nabla \psi = \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} A \exp[i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar] = \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \psi$$

$$\nabla^2 \psi = \nabla \cdot \nabla \psi = (\frac{\mathbf{i}}{\hbar} \, \mathbf{p}) \cdot (\frac{\mathbf{i}}{\hbar} \, \mathbf{p}) \psi$$

$$-\hbar^2 \nabla^2 \psi = \mathbf{p}^2 \psi \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi = \frac{p^2}{2\mu} \psi = E\psi$$

3.
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi = \left[\frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 + \frac{1}{i\hbar} U(\mathbf{r}) \right] \psi$$

4.
$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi$$

$$\left(i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^* = \left\{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right]\psi\right\}^*$$

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi^*$$

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\left[\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\nabla^2 + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}U(\mathbf{r})\right]\psi^*$$

5.
$$\nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

$$= \nabla \psi^* \nabla \psi + \psi^* \nabla^2 \psi$$
$$-(\nabla \psi \nabla \psi^* + \psi \nabla^2 \psi^*)$$

$$= \psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*$$