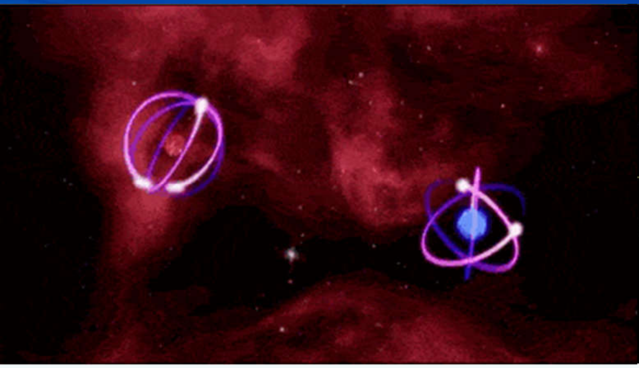
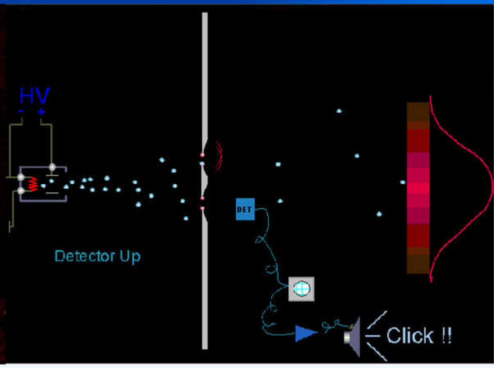
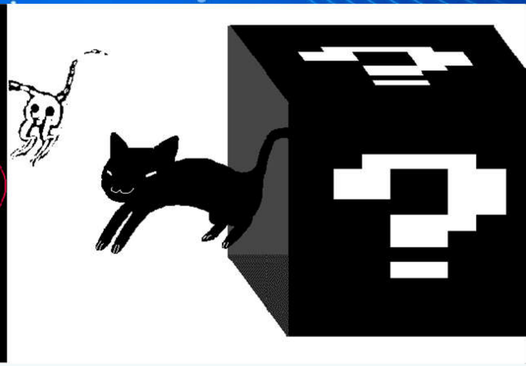
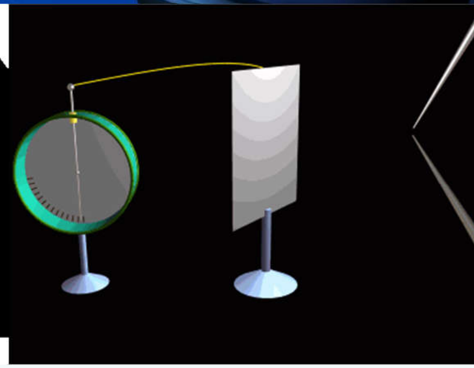
大学物理









第六篇 量子物理

第15章 量子力学基础-2

尹 航

华中科技大学 物理学院

回顾

德布罗意波

德布罗意关系 $E = h\nu = \hbar\omega$ $p = \dfrac{h}{\lambda} = \hbar k$

轨道量子化条件⟷电子驻波条件 $mvr = n\dfrac{h}{2\pi}$

海森堡“不确定关系”

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2$$
$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq \hbar/2$$
$$\Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar/2$$

微观粒子的波粒二象性的必然表现。

波函数

反映微观粒子的粒子性和波动性的描述方法

波函数描述概率分布 ⟶ **概率波** $P(x,t) \propto |\psi(x,t)|^2$

满足归一化：$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{r},t)|^2 \mathrm{d}V = \int_{\infty} \psi\psi^* \cdot \mathrm{d}V = 1$

1 薛定谔方程

2 一维定态薛定谔方程的应用

3 用量子力学处理氢原子问题

薛定谔方程

□ 自由粒子薛定谔方程

微观粒子的运动状态 ⟵ **波函数**

微观粒子运动状态的变化规律又该如何描述?

需要描述微观粒子运动的 “动力学方程”

↓

薛定谔方程 1926年由薛定谔提出

薛定谔方程：是量子力学的基本动力学方程，地位和作用堪比经典力学中的牛顿运动方程。

(基本的假设)

同牛顿运动方程一样，薛定谔方程也不能由其它的基本原理推导得到，其正确性也只能靠实验来检验。

薛定谔方程

- **自由粒子波函数（一维）**

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

求偏导，得到方程

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

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

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

→ **算符和力学量的对应关系**

算符 对波函数的运算或变换

$$\frac{\partial}{\partial t} \quad \frac{\partial}{\partial x} \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad \hat{x} \quad \Psi^*(x,t)$$

薛定谔方程

算符 对波函数的运算或变换

$\frac{\partial}{\partial t}$ 代表对波函数关于t求导

$\frac{\partial}{\partial x}$ 代表对波函数关于x求导

$\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ 代表对波函数关于x求二阶导

$\hat{x}$ 代表用x乘波函数 $\hat{x}\Psi(x,t) = x\Psi(x,t)$

$\Psi^*(x,t)$ 对波函数取复共轭

算符是通过对波函数的作用关系来定义的

薛定谔方程

算符和力学量的对应关系

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}=E \qquad -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}=p_x \qquad -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}=p_x^2$$

对于非相对论性自由粒子：$E=\dfrac{p_x^2}{2m}$

算符对应关系：$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\xrightarrow{\text{作用于}}\textbf{波函数}}$

由上可得

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

自由粒子的含时薛定谔方程

薛定谔方程

- **薛定谔方程**

设粒子在势场$V(x,t)$中运动，能量关系为 $E=\dfrac{p^2}{2m}+V(x,t)$

算符对应关系：$i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x,t)$

作用于波函数，得薛定谔方程（一维）

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

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

薛定谔方程

三维： $$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\boxed{\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)}+V(\vec{r},t)\right]\Psi$$

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

薛定谔方程： $$\boxed{i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r},t)\right]\Psi}$$

讨论：

$v << c$

① 薛定谔方程是量子力学的**基本方程**，描述非相对论性粒子波函数随时间演化规律。

薛定谔方程

薛定谔方程： $$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r},t)\right]\Psi$$

讨 论：

① 薛定谔方程是量子力学的**基本方程，**描述非相对论性粒子波函数随时间演化规律。

② 薛定谔方程是线性齐次微分方程，解满足态叠加原理。

若 $\psi_1(\vec{r},t)$ 和 $\psi_2(\vec{r},t)$ 是薛定谔方程的解，

则 $c_1\psi_1(\vec{r},t)+c_2\psi_2(\vec{r},t)$ 也是薛定谔方程的解。

③ 方程中含有虚数i

它的解 Ψ 是复函数，复数不能直接测量。而 Ψ 的模方代表概率密度，可测量。

薛定谔方程

- **力学量算符的引入**

量子力学中力学量用算符表达。　　量子力学的基本假设

① **坐标算符**　$\hat{x}\Psi(x) = x\Psi(x)$　　Ψ 为任意波函数

坐标算符假定为 $\hat{\vec{r}} = \vec{r}$

② **动量算符**

算符和动量的对应关系: $-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x} \to p_x$　（一维）

动量算符假定为: $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$　（三维）

③ **哈密顿量（Hamilton）**　哈密顿算符

总能量 $\longleftarrow$ $\boxed{\hat{H} = \dfrac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\vec{r},t)} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r},t)$

薛定谔方程

用哈密顿量，薛定谔方程可写成

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

讨 论:

① 哈密顿量决定了微观粒子波函数随时间的演化，外界对粒子的作用，包括不能用力表达的微观相互作用，都可用哈密顿量中的势函数 $V(x, t)$ 来概括。 有别于经典力学力改变粒子运动状态

② 势函数V不显含时间的情况很重要。这时薛定谔方程可分离变量。只讨论势函数V与时间无关的情况。

若V不显含时间，则 $\hat{H}$ 称为**能量算符。**

薛定谔方程

- **力学量算符的本征方程**

算符只是抽象的数学记号，其本身并不象经典力学中力学量那样代表物理量的取值。

算符和相应力学量的取值之间，通过**本征方程**联系。

力学量算符 $\hat{F}$ 的本征方程，指下述类型方程

$$\hat{F}\Phi_\lambda = \boxed{\lambda}\boxed{\Phi_\lambda}$$

Φ_λ → 本征波函数（态）

λ → 本征值

如果粒子处于本征态 Φ_λ，则粒子与 $\hat{F}$ 对应的力学量的取值，一定等于本征值 λ。

→ 本征值谱：本征值的集合 $\{\lambda\}$

本征函数系：本征函数的集合 $\{\Phi_\lambda\}$

薛定谔方程

- **定态薛定谔方程**（能量本征方程）

$V(\vec{r})$

若作用在粒子上的势场不显含时间 t 时，粒子的能量将保持为确定值，粒子的这种状态称为**定态**。

波函数可分离变量：$\Psi(\vec{r},t)=\varphi(\vec{r})f(t)$

根据薛定谔方程：$i\hbar\dfrac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi$　　$\hat{H}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r},t)$

可得，$i\hbar\dfrac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}\varphi(\vec{r})=[\hat{H}\varphi(\vec{r})]f(t)$

两边除以 $\varphi(\vec{r})f(t)$ 可得：$\dfrac{1}{f(t)}i\hbar\dfrac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}=\dfrac{1}{\varphi(\vec{r})}\hat{H}\varphi(\vec{r})$

薛定谔方程

两边除以$\varphi(\vec{r})f(t)$可得：$\dfrac{1}{f(t)}i\hbar\dfrac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}=\dfrac{1}{\varphi(\vec{r})}\hat{H}\varphi(\vec{r})=E$

由于空间变量与时间变量相互独立，所以等式两边必须等于同一个常数，设为E，

定态薛定谔方程

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}=Ef(t) \\ \hat{H}\varphi(\vec{r})=E\varphi(\vec{r}) \end{cases}$$

$$f(t)=A\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

E具有能量的量纲，所以上式也叫能量本征方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})\right)\varphi(\vec{r})=E\varphi(\vec{r})$$

薛定谔方程

能量本征方程 $$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec r)\right)\varphi(\vec r)=E\varphi(\vec r)$$

单值、有限、连续

物理上：E 只有取一些特定值，方程的解才能满足波函数条件。

满足方程的特定的E值，称为能量本征值。

φ_E称为与E对应的本征波函数

物理意义： 若粒子处于φ_E态，则粒子的能量为E。

薛定谔方程的特解为：$\psi(\vec r,t)=\varphi_E(\vec r)\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ 定态波函数

薛定谔方程

$$\psi(\vec{r},t)=\varphi_E(\vec{r})\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$ 定态波函数

讨 论：

① 定态的概率密度与时间无关。

$$\left|\psi(\vec{r},t)\right|^2=\psi(\vec{r},t)\psi^*(\vec{r},t)=\varphi(\vec{r})\varphi^*(\vec{r})=\left|\varphi(\vec{r})\right|^2$$

② 处于定态下的粒子具有确定的能量E。 与玻尔理论对应

力学量的几率分布和平均值（测量值）都不随时间变化。

③ 我们目前求解两类问题：

一类是本征值问题，给定势能函数$V(x)$，求粒子的能量E和相应的本征波函数$\varphi_n(x)$；

薛定谔方程

讨 论:

① 定态的概率密度与时间无关。

$$|\psi(\vec{r},t)|^2 = \psi(\vec{r},t)\psi^*(\vec{r},t) = \varphi(\vec{r})\varphi^*(\vec{r}) = |\varphi(\vec{r})|^2$$

② 处于定态下的粒子具有确定的能量E。 与玻尔理论对应

力学量的几率分布和平均值（测量值）都不随时间变化。

③ 我们目前求解两类问题:

一类是本征值问题，给定势能函数$V(x)$，求粒子的能量E和相应的本征波函数$\varphi_n(x)$；

另一类是散射问题，假设粒子以能量E射向势垒$V(x)$，计算粒子穿透势垒的概率。

薛定谔方程

小结

波函数随时间的变化遵循薛定谔方程。

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

势场不显含时间t ⟶ 定态薛定谔方程:

$$\underbrace{\hat{H}\varphi(\vec{r})=E\varphi(\vec{r}) \qquad \hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})}$$

定态波函数

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(x)]\varphi(x)=0 \xrightarrow{\text{特解}} \psi(\vec{r},t)=\varphi_E(\vec{r})\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

解题思路：写出哈密顿量，求解微分方程。

根据本征波函数条件，确定本征值。

1 薛定谔方程

2 一维定态薛定谔方程的应用

3 用量子力学处理氢原子问题

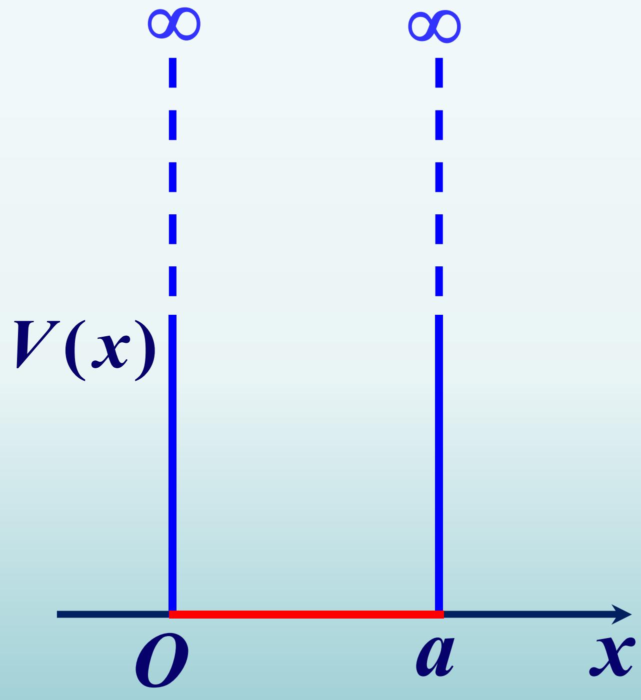
一维定态薛定谔方程的应用

□ 一维无限深方势阱

粒子所处的势场满足条件 $\begin{cases} V(x)=0 & 0<x<a \\ V(x)=\infty & x\le 0, x\ge a \end{cases}$

不变

粒子在势阱内势能恒为零，受力为零。在阱外势能为无穷大，在阱壁上受极大的斥力。



其定态薛定谔方程：

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

考察势阱内外情况

一维定态薛定谔方程的应用

势阱外→粒子势能为无穷大

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-\infty]\varphi(x)=0 \qquad x\le 0, x\ge a$$

方程的解必保证微分方程处处为零 ⟶ $\varphi(x)=0 \quad x\le 0, x\ge a$

根据波函数的标准化条件，在边界上⟶ $\varphi(0)=0 \quad \varphi(a)=0$

粒子在阱外的态为零⟶粒子被束缚在阱内运动　　**束缚态**

势阱内 ⟶粒子势能为零⟶ $\dfrac{\mathrm{d}^2\varphi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\dfrac{2m}{\hbar^2}E\varphi(x)=0 \quad 0<x<a$

令 $k^2=\dfrac{2mE}{\hbar^2}$　可得 $\dfrac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2}+k^2\varphi=0$　类似于简谐振动方程。

其通解：$\varphi(x)=A\sin(kx+B)$

一维定态薛定谔方程的应用

$$\varphi(x) = A\sin(kx + B)$$

式中A、B、k 可用边界条件、归一化条件确定。

边界条件：$\left.\begin{array}{r}\varphi(0) = A\sin B = 0 \\ A \neq 0\end{array}\right\} B = 0 \longrightarrow \varphi(x) = A\sin(kx)$

$$\varphi(a) = A\sin(ka) = 0 \longrightarrow ka = n\pi,\ n = 1, 2, 3, \cdots$$

$k = \dfrac{n\pi}{a},\ n = 1, 2, 3, \cdots$　　**注：**n不能取零，否则无意义

$\because\ k^2 = \dfrac{2mE}{\hbar^2}$　　$\therefore\ E_n = \dfrac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}n^2$　　$n = 1, 2, 3, \cdots$

粒子被束缚在势阱中运动时，能量只能取一系列分立值，即其**能量是量子化的。**

一维定态薛定谔方程的应用

$$\varphi(x) = A\sin(kx + B) \quad B = 0 \quad k = \frac{n\pi}{a},\ n = 1, 2, 3, \cdots$$

方程的解为：

$$\varphi(x) = A\sin(\frac{n\pi x}{a}) \quad n = 1, 2, 3, \cdots$$

式中的A可由归一化条件确定：$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x)|^2 \,\mathrm{d}x = 1$

$$\int_0^a A^2 \sin^2(\frac{n\pi x}{a})\mathrm{d}x = 1 \longrightarrow A^2 \cdot \frac{a}{2} = 1 \longrightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

综上，一维无限深方势阱中粒子的波函数：

$$\begin{cases} \varphi_n(x) = 0 & x \le 0, x \ge a \\ \varphi_n(x) = \sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin(\dfrac{n\pi x}{a}) \quad n = 1, 2, 3, \cdots & 0 < x < a \end{cases}$$

一维定态薛定谔方程的应用

- **一维无限深方势阱中运动的粒子的特点**

① 能量是量子化的

$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}n^2, \quad \boxed{n = 1, 2, 3, \cdots} \rightarrow \text{主量子数}$$

每一能量值对应一个能级

这是解薛定谔方程的结果，不是玻尔理论中的人为假设。

相邻两能级的间隔：$\Delta E = (2n+1)\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ $\begin{cases} n\uparrow \longrightarrow \Delta E\uparrow \\ a\uparrow \longrightarrow \Delta E\downarrow \end{cases}$

$\begin{cases} \text{当势阱宽度}a\text{小到\textbf{原子尺度}，能级差很大，能量的量子化显著。} \\ \text{当势阱宽度}a\text{大到\textbf{宏观尺度}，能级差很小，能量量子化不显著。} \end{cases}$

可把能量看成连续，回到了经典理论

一维定态薛定谔方程的应用

② 势阱中粒子最低能量不为零

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

$$E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \neq 0 \longleftarrow \textbf{动 能}$$ 因为V=0

(零点能)

经典理论中粒子的能量可以为零，量子理论认为势阱中的粒子能量不可能为零。即粒子不可能在阱内静止。

(由不确定关系决定)

③ 势阱中粒子的德布罗意波

$$p_n = \sqrt{2mE_n} = \frac{n\pi\hbar}{a} = \frac{h}{\lambda_n} \longrightarrow \lambda_n = \frac{2a}{n}$$

能量E_n的定态φ_n，对应波长为λ_n的德布罗意波的驻波。

一维定态薛定谔方程的应用

④ 对不同的 n 可得粒子的能级图

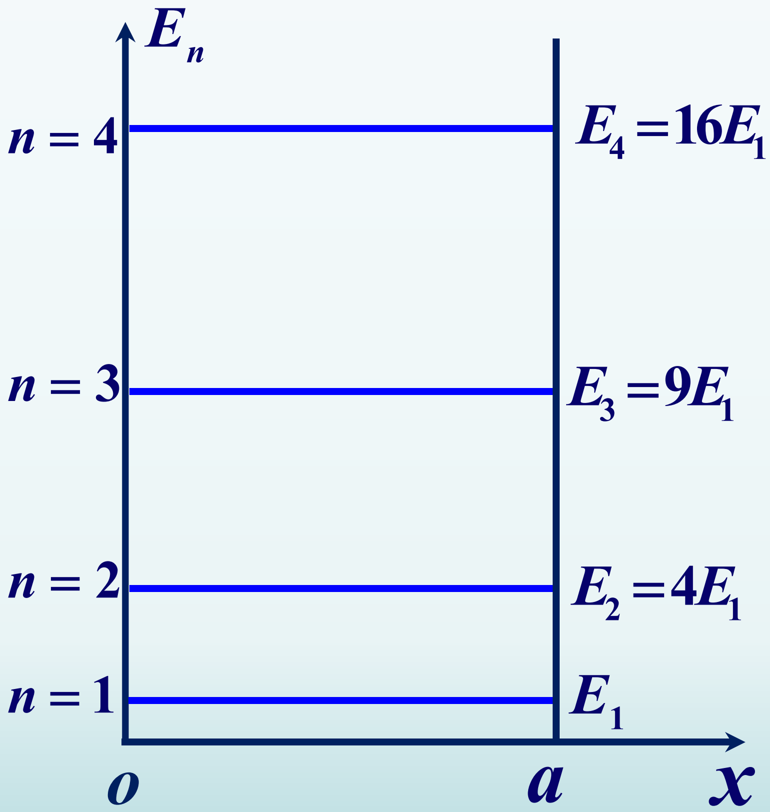
$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}n^2,\ n = 1, 2, 3, \cdots$$

$$\Delta E\uparrow = (2n\uparrow + 1)\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

当$n\to\infty$时

$$\frac{\Delta E}{E_n} = \frac{2n+1}{n^2} = \frac{2}{n} + \frac{1}{n^2} \longrightarrow 0$$

在高能级上可看成能级连续分布



量子 ⟷ 等价 ⟷ 经典

一维定态薛定谔方程的应用

⑤ 粒子在势阱中各处出现的概率

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

驻波条件 $\lambda_n=2a/n$

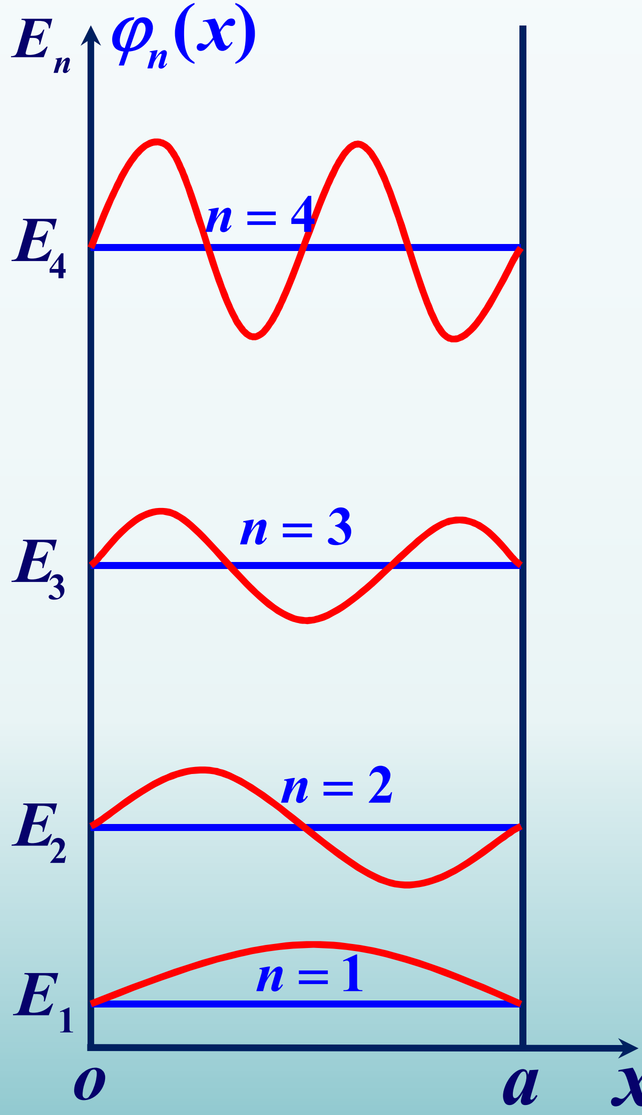
束缚定态对应驻波。波长越短，能级越高。

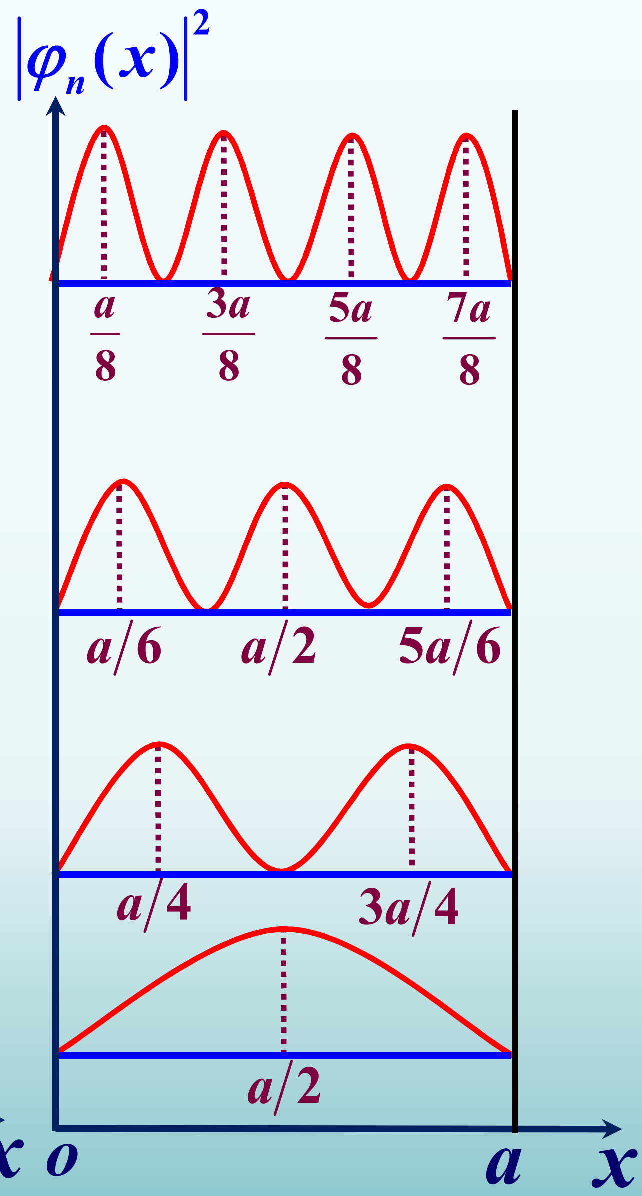
概率 $|\varphi_n(x)|^2$

波腹处概率最大，

波节处概率为零。

$n\to\infty$ 粒子在各处出现的概率相同 $\longrightarrow$ 经典





一维定态薛定谔方程的应用

例. 粒子在阱宽为a的无限深势阱中运动，其波函数为：

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

求：(1)发现粒子概率最大的位置；

(2)在0 ～(1/4)a区间发现该粒子概率。

解：(1) 粒子的位置概率密度为：

$$|\varphi(x)|^2=\frac{2}{a}\sin^2\frac{\pi x}{a}$$

粒子概率最大的位置：$x=\dfrac{a}{2}$

一维定态薛定谔方程的应用

解：(2) 在dx内发现粒子的概率为

$$\mathrm{d}P = |\varphi(x)|^2\,\mathrm{d}x = \frac{2}{a}\sin^2\frac{\pi x}{a}\,\mathrm{d}x$$

故在0～(1/4)a区间发现粒子概率：

$$P = \int_0^{a/4}\mathrm{d}P$$

$$= \int_0^{a/4}\frac{2}{a}\sin^2\frac{\pi x}{a}\,\mathrm{d}x$$

$$= \frac{2}{\pi}\left|\frac{1}{2}\frac{\pi x}{a} - \frac{1}{4}\sin\frac{2\pi x}{a}\right|_0^{a/4} = \frac{1}{4} - \frac{1}{2\pi}$$

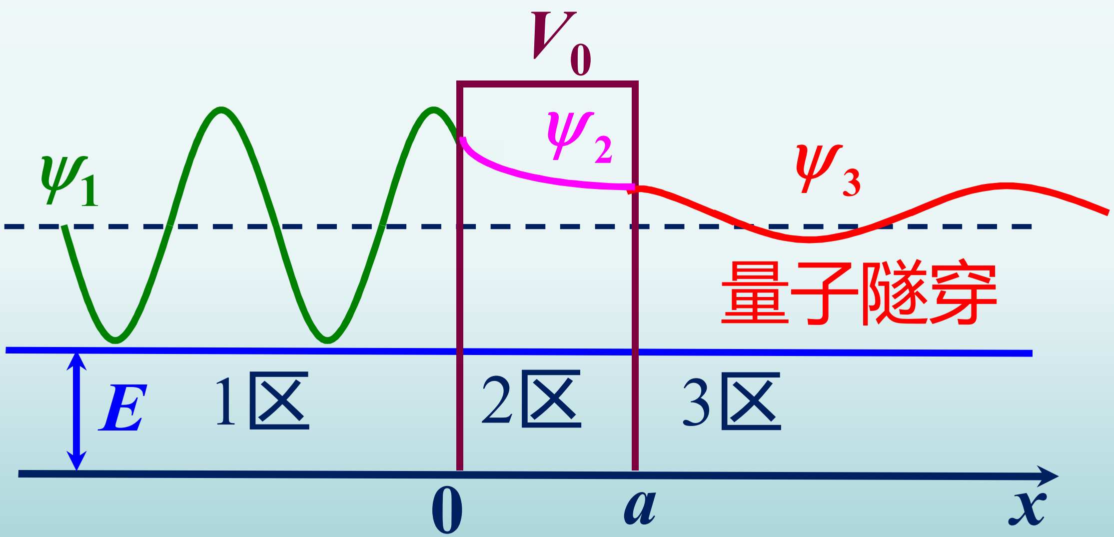
一维定态薛定谔方程的应用

一维定态薛定谔方程的应用

- **一维势垒 量子隧穿效应**

设一质量为m的粒子以能量E从左边沿x轴射向势垒。我们只讨论$E<V_0$的情况，假设势垒无吸收，粒子能量保持不变。

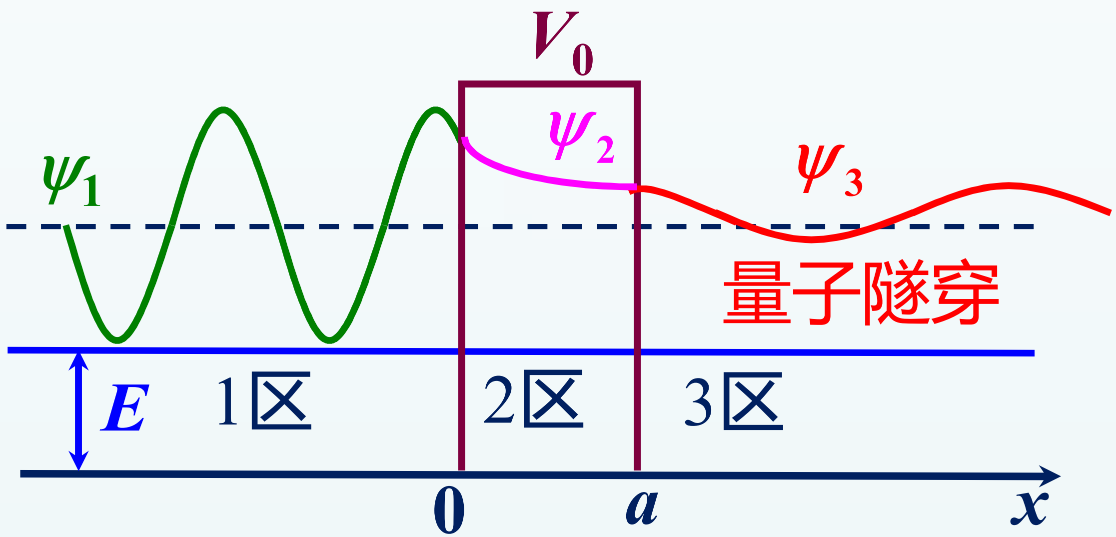
由于粒子具有波动性，所以入射粒子可以有一定的概率穿透势垒，这称为量子隧穿效应。



$$\text{势垒}\begin{cases} V(x)=V_0 & 0<x<a \\ V(x)=0 & x\le 0, x\ge a \end{cases}$$

量子隧穿是一种量子效应，经典物理中不存在类似效应

一维定态薛定谔方程的应用



势垒 $\begin{cases} V(x) = V_0 & 0 < x < a \\ V(x) = 0 & x \le 0, x \ge a \end{cases}$

量子效应 $\begin{cases} E > V_0 \text{的粒子，也存在被弹回1区的概率。} & \text{反射波} \\ E < V_0 \text{的粒子，也可能穿过势垒到达3区。} & \text{隧穿效应} \end{cases}$

透射系数 $w = \dfrac{|A_{\text{透射}}|^2}{|A_{\text{入射}}|^2} \propto e^{-\frac{a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)}}$ 　穿透概率