第27章 薛定谔方程

27.1 薛定谔得出的波动方程

基本理论公式

- 德布罗意：粒子的运动用波函数$\Psi=\Psi(x,y,z,t)$来描述。粒子在时刻t在各处的概率密度为$|\Psi|^2$。
- 含时薛定谔方程：
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+U(x,t)\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$
-
- 在恒定势场下$U=U(x)$中运动的情形，E是粒子的能量
$$\Psi(x,t)=\psi(x)e^{-iEt/\hbar}$$
- **定态薛定谔方程：**将上式代入，波函数的空间部分**（定态波函数）**$\psi=\psi(x)$应该满足的方程为：
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+U\psi=E\psi$$
或写作
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+U(\vec{r})\psi=E\psi$$
- ψ与Ψ都满足叠加原理。
- 波函数的标准条件：解是单值的，有限的，连续的。——可以推出量子化条件
- 微观粒子的三维运动定态薛定谔方程（直角坐标）：
$$-\frac{\hbar}{2m}(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2})+U\psi=E\psi$$
-
- 球坐标形式：
$$-\frac{\hbar^2}{2m}[\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta})+\frac{1}{r^2\sin\theta^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}]+U\psi=E\psi$$

其中

$$x=r\sin\theta\cos\varphi$$
$$y=r\sin\theta\sin\varphi$$
$$z=r\cos\varphi$$

具体应用：例27.1

- 利用球坐标or直角坐标公式列写微分方程。
- 求解微分方程
- 利用**单值性**解m_l即E（量子化条件）
- 利用**概率归一条件**解参数A
- 得到定态波函数
- 写出粒子波函数

算符

- $\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t)$：波函数对T求导
- $\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x,t)$：波函数对x求导
- $\hat{x}\Psi(x,t)=x\Psi(x,t)$：用x乘波函数
- $\Psi^*(x,t)$：对波函数取复共轭
- $$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}=E$$ $$-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}=p_x^2$$
- $$\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$ $$\hat{p}_y=-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}$$ $$\hat{p}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

$$\hat{\vec{p}}=-i\hbar(\vec{i}\frac{\partial}{\partial x}+\vec{j}\frac{\partial}{\partial y}+\vec{k}\frac{\partial}{\partial z})=-i\hbar\nabla$$

- **轨道角动量**:

$$\vec{L}=\vec{r}\times\vec{p}$$

$$\hat{\vec{h}}=\vec{r}\times\hat{\vec{p}}=\begin{vmatrix}\vec{i}&\vec{j}&\vec{k}\\x&y&z\\\hat{p}_x&\hat{p}_y&\hat{p}_z\end{vmatrix}=\vec{i}\hat{L}_x+\vec{j}\hat{L}_y+\vec{k}\hat{L}_z$$

$$\hat{L}_x=y\hat{p}_z-z\hat{p}_y$$
$$\hat{L}_y=z\hat{p}_x-x\hat{p}_z$$
$$\hat{L}_z=x\hat{p}_y-y\hat{p}_x$$

- **哈密顿(H)算符**:

$$H=\frac{p^2}{2m}+U(\vec{r})$$

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+U(\hat{\vec{r}},t)=\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r},t)$$

27.2无限深方势阱中的粒子

- 无限深方势阱:

$$U=\begin{cases}0, & 0\le x\le a\\ \infty, & x<0,x>a\end{cases}$$

-
- 势阱外：$\psi=0$

- 解微分方程
- 简谐振动
- 利用边界点解出k和φ
- 归一化条件解A

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

$$能量本征值：E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, n = 1, 2, 3...$$

$$能量本征波函数（能量本征态）：\Psi_n = \psi_n e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}}$$

$$能量最低的是基态，其余的是激发态。$$

- 最小能量不等于0.
- 动量p

$$p_n = \pm\sqrt{2mE_n} = \pm\frac{\pi\hbar}{a} = \pm k\hbar$$

-
- 德布罗意波长λ:

$$\lambda_n = \frac{h}{p_n} = \frac{2a}{n} = \frac{2\pi}{k}$$

-
- **无限深方势阱中粒子的每一个能量本征态对应于德布罗意波的一个特定波长的驻波**
- 无限深方势阱的宽度a等于德布罗意半波长的整数倍（n倍，n为能级）
- 能级为n的波函数有$n-1$个零点（不在边界处）
- 例27.2 27.3

27.3 势垒穿透

半无限深方势阱

$$U = \begin{cases} \infty, & x < 0 \\ 0, & 0 \le x \le a \\ U_0, & x > a \end{cases}$$

- 解$U = 0$的部分
- 解$U = U_0$的部分
- $x \to \infty$时，波函数有限
- $x = a$处，波函数连续与一阶导连续。
- 对于束缚在阱内的粒子$(E < U_0)$，其能量也是量子化的，在$x > a$的部分，粒子出现的概率不为零，概率随x增大指数减少。
- 概率密度$|\psi|^2 = C^2 e^{-2k'x}$
- 位置不确定度：$\Delta x = \frac{1}{2k'} = \frac{\hbar}{2\sqrt{2m(U_0-E)}}$
- 动量不确定度：$\Delta p \ge \frac{\hbar}{\Delta x} = \sqrt{2m(U_0 - E)}$
- 速度：$v = \Delta v = \frac{\Delta p}{m} \ge \sqrt{\frac{2(U_0-E)}{m}}$
- 时间不确定度：$\Delta t = \frac{\Delta x}{v} \le \frac{\hbar}{4(U_0-E)}$
- 能量不确定度：$\Delta E \ge \frac{\hbar}{2\Delta t} \ge 2(U_0 - E)$
- 动能不确定度：$\Delta E_k = E + \Delta E - U_0 \ge U_0 - E$
- **势垒穿透（隧穿效应）：** 如果高势能区域是有限的，粒子就有可能穿过。

27.4 谐振子

粒子在较为复杂的势场中做一维运动——谐振子的运动。

- 一维谐振子的势能函数：

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

  固有角频率：$\omega=\sqrt{k/m}$

  质量：m

  等效劲度系数：k

- 一维谐振子的薛定谔方程：

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

- 谐振子的能量：

  $$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega=(n+\frac{1}{2})h\nu,\quad n=0,1,2,\cdots$$

  最低能量：零点能