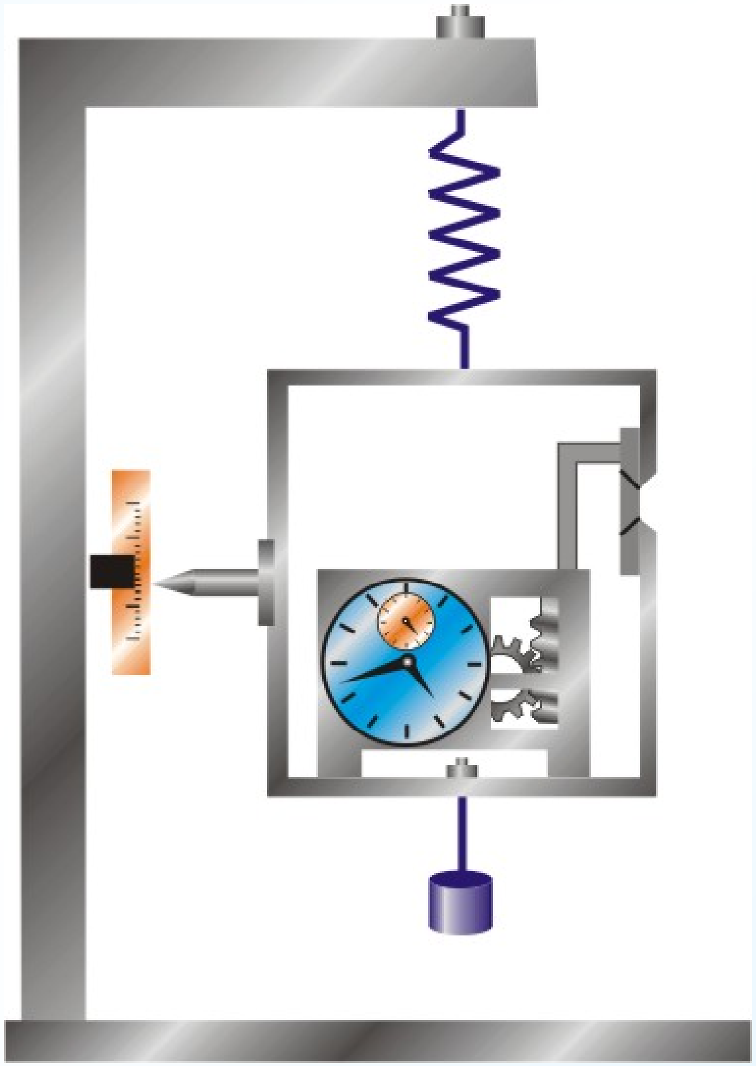
同学们好



波尔氢原子能级理论

由经典力学：
$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n^2} = m\frac{v_n^2}{r_n} \Rightarrow r_n = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m v_n^2}$$

玻尔量子化条件：
$$m r_n v_n = n\hbar \quad (n = 1,2,3,\cdots)$$

$$\boxed{r_n = \frac{n^2\hbar^2}{me^2/4\pi\varepsilon_0} = n^2 r_1} \qquad \boxed{v_n = \frac{e^2/4\pi\varepsilon_0}{n\hbar} = \frac{\alpha c}{n}}$$

玻尔半径：
$$r_1 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} = 5.29\times10^{-9}\ \mathrm{m}$$

精细结构常数：
$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137}$$

$$\boxed{E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{me^4/(4\pi\varepsilon_0)^2}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{1}{2}m(\alpha c)^2\left(\frac{1}{n}\right)^2 = \frac{E_1}{n^2}}$$

基态：$\boxed{E_1 \approx -13.6\ \mathrm{eV}}$

德布罗意波（物质波、概率波）

$$\boxed{E = h\nu \qquad p = \frac{h}{\lambda}}$$

电子：

$$p = \frac{1}{c}\sqrt{E^2 - E_0^2} = \frac{1}{c}\sqrt{(E_0 + E_\mathrm{k})^2 - E_0^2} = \frac{1}{c}\sqrt{2E_0E_\mathrm{k} + E_\mathrm{k}^2}$$

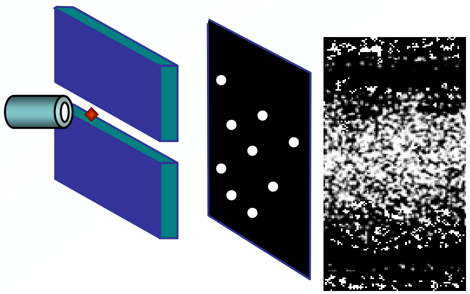
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{hc}{\sqrt{(2m_0c^2 + E_\mathrm{k})E_\mathrm{k}}} \begin{cases} E_\mathrm{k} \ll E_0 & \lambda = \dfrac{h}{\sqrt{2m_0eV}} \approx \dfrac{12.25}{\sqrt{V}}\,\text{Å} \\ E_\mathrm{k} \gg E_0 & \lambda \approx \dfrac{hc}{eV} = \dfrac{1.24\times10^4}{V}\,\text{Å} \end{cases}$$

思考： **物质波的波速是多少？** $V_\varphi = \omega / k; \quad V_g = \dfrac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}.$

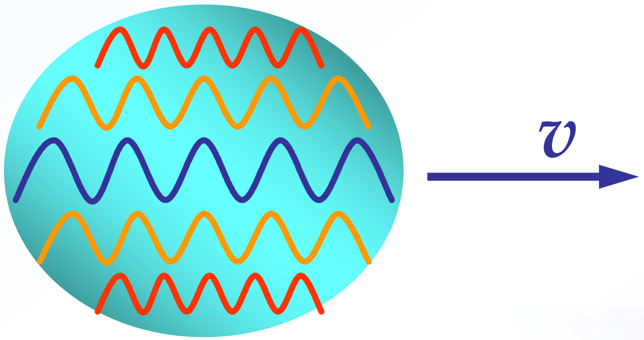
物质波实质上是什么?

1. 密度波?

粒子到达屏上无规律!



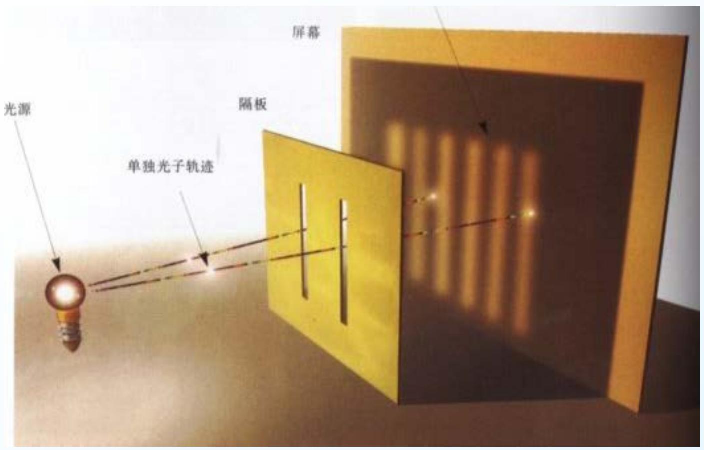
2. 粒子组成的波包?



没有观测到“波发胖”

3. 概率波?

双缝实验证明正确



- 人们还在继续探索物质波的本质, 但无论其物理实质是什么, 物质波的强度代表着微观粒子在空间的概率分布已经是没有疑问的了.

- 微观粒子的运动具有不确定性, 只能用物质波的强度作概率性描述, 不遵从经典力学方程. 借用经典物理量来描述微观客体时, 必须对经典物理量的相互关系和结合方式加以**限制**. 其定量表达 ——海森伯不确定关系**(uncertainty relation)**.

不确定关系

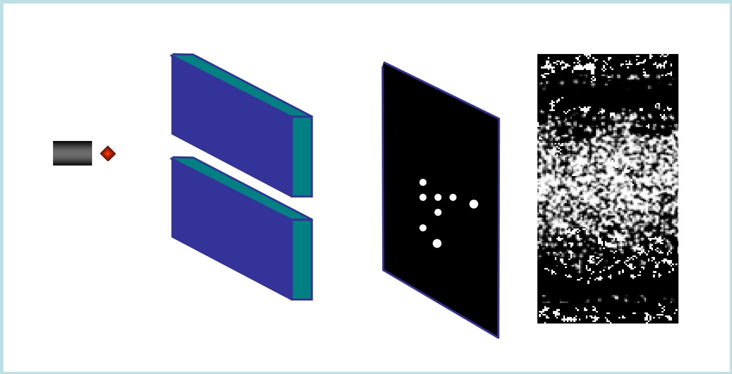
由于微观粒子具有波粒二象性, 用经典概念(坐标、动量、能量、轨道等)描述其状态会受到限制.

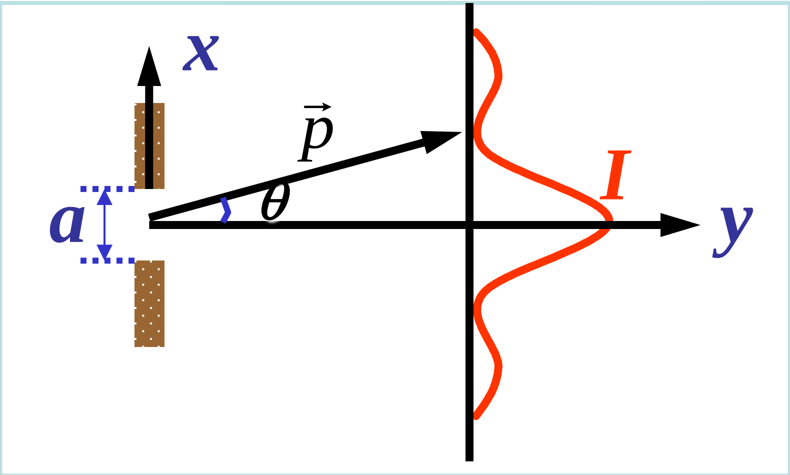
实物粒子 ~ 物质波

波粒二象性:遵从由物质波强度描述的概率性统计规律

不确定关系:定量地描述微观粒子运动中的不确定性

以电子束单缝衍射为例:





只计中央明纹区，角宽度2θ $a\sin\theta=\lambda$

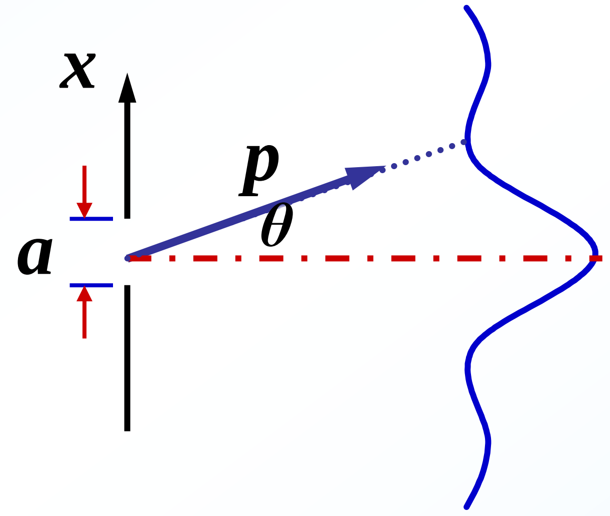
位置的不确定量：

$$\Delta x = a$$

动量 p_x 的不确定量：

中央明纹中心 $p_x = 0$

中央明纹边缘 $p_x = p\sin\theta$



$$\Delta p_x = p\sin\theta = \frac{h}{\lambda}\cdot\frac{\lambda}{a} = \frac{h}{a}$$

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h$$

考虑次级明纹 $\boxed{\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h}$

结论：对于微观粒子，不能同时用确定的位置和动量来描述.

更一般地

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2} \qquad (\hbar = 1.05 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s})$$

The Nobel Prize in Physics 1932

W. Heisenberg
(1901-1976)

海森伯不确定关系

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

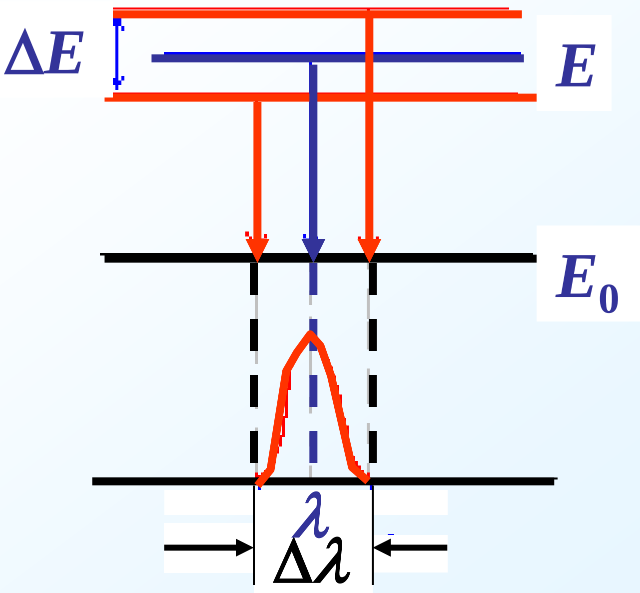
$$\Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar/2 \qquad \Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar/2$$

基态E_0稳定

$$\Delta t \to \infty, \Delta E \to 0, E_0\text{确定}$$

激发态E不稳定　能级宽度ΔE

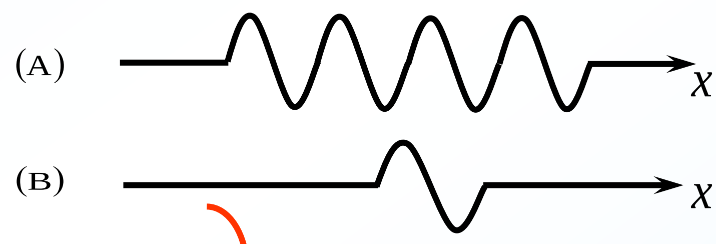
$$\Delta t \neq 0, \Delta E \geq \frac{\hbar}{\Delta t}, E\text{不确定}$$



不确定关系的物理实质

1) 不确定关系是微观粒子波粒二象性的必然结果.

微观粒子运动过程中，其坐标的不确定量与该方向上动量分量的不确定量相互制约.



$\Delta x\downarrow, \Delta p_x\uparrow;$

$\Delta x \to 0$ 位置完全确定

$\Delta p_x \to \infty$ 动量分量完全不确定

粒子如何运动?

$\Delta p_x\downarrow, \Delta x\uparrow;$

$\Delta p_x \to 0$ 动量完全确定

$\Delta x \to \infty$ 位置完全不确定

粒子在何处?

“轨道”概念失去意义

2) 微观粒子永远不可能静止 —— 存在零点能,

否则, x 和p_x均有完全确定的值, 违反不确定关系.

（热运动不可能完全停止, 0K 不能实现）

3) 给出了宏观与微观物理世界的界限, 经典粒子模型可应用的限度

在所研究的问题中, 若$\hbar$是可以忽略的小量, 即可认为 $\hbar \to 0$, 则

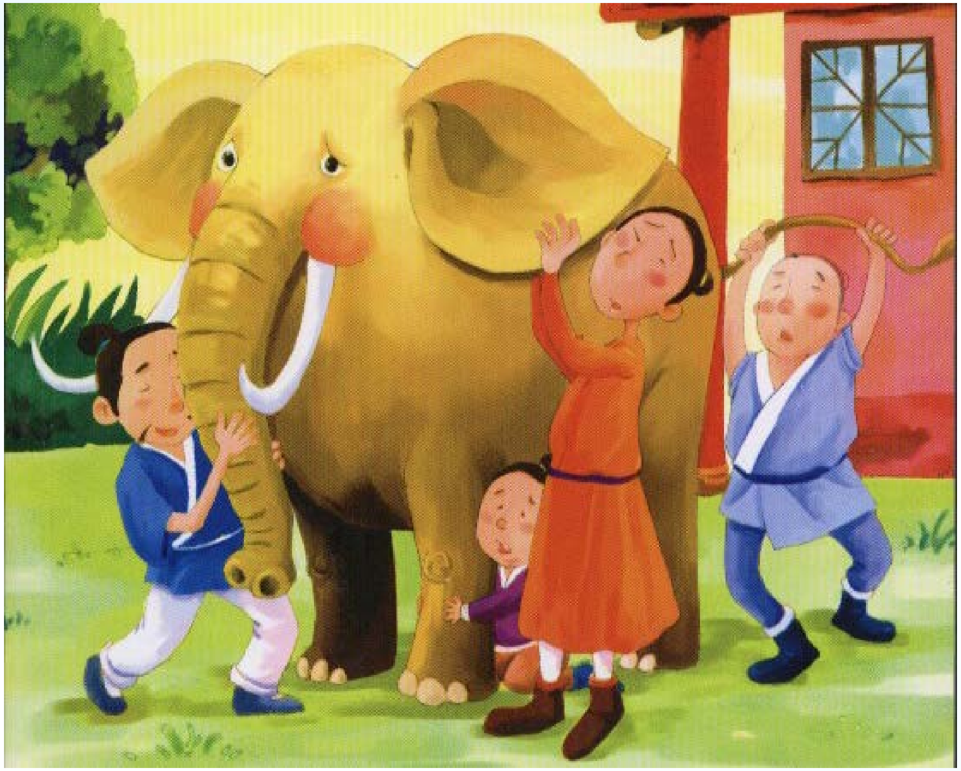
由 $\left.\begin{matrix}\Delta x\text{和}\Delta p_x \\ \Delta E\text{和}\Delta t\end{matrix}\right\}$ 可同时取零 $\Longrightarrow$ $\left.\begin{matrix}x\text{和}p_x \\ E\text{和}t\end{matrix}\right\}$ 可同时确定

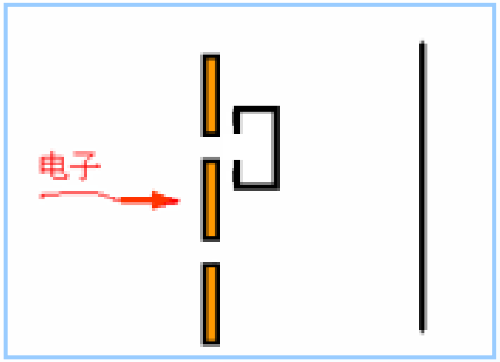
该问题可用经典力学处理, 否则要用量子力学处理.

注意: 不确定关系不是实验误差, 不是由于理论不完善或仪器不准确引起的.

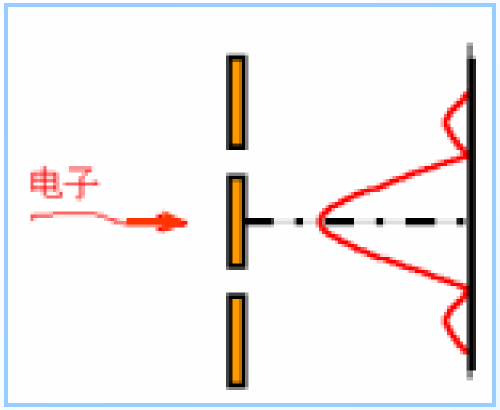
互补原理 — 量子力学哥本哈根解释

微观客体的本来面目究竟如何？我们是无法直接观测到的, 对其探索如同“盲人摸象”一样.

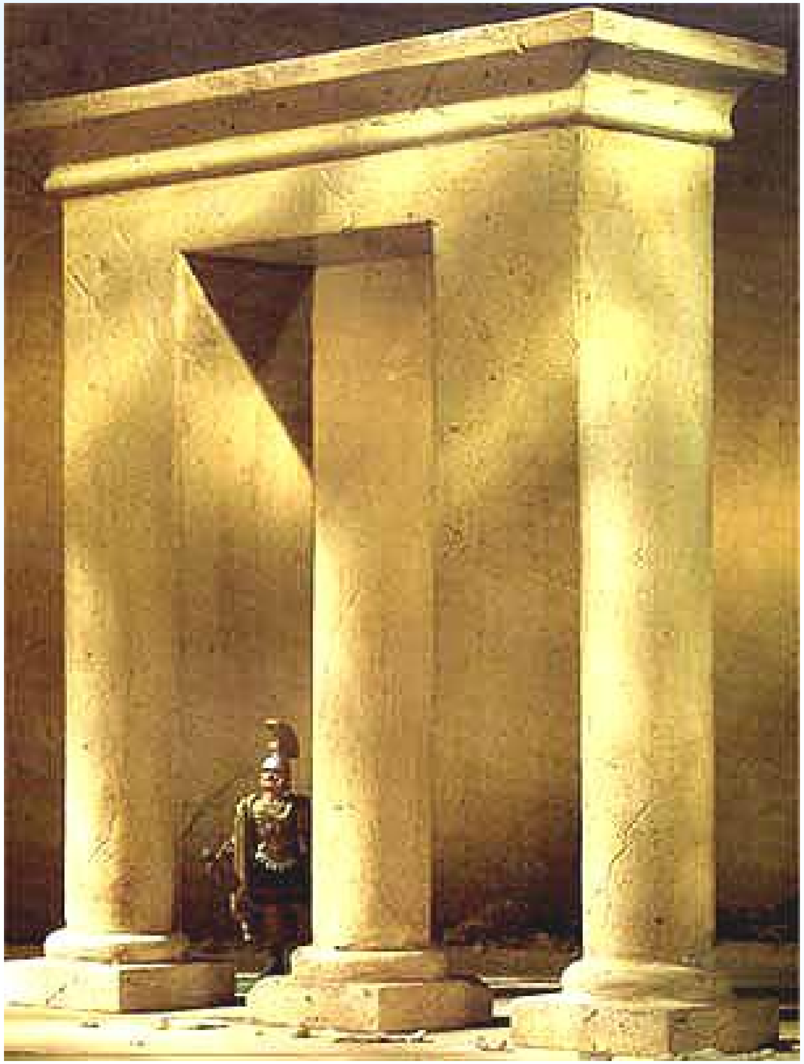




粒子性



波动性



一个从未见过的物体

如何来描述呢？

与观察者的经验有关，借用观察者已有的知识来描述.

圆柱？　方柱？

方圆二重体??!!

1927年玻尔在《量子公设和原子理论的新进展》的演讲中首次提出互补原理.

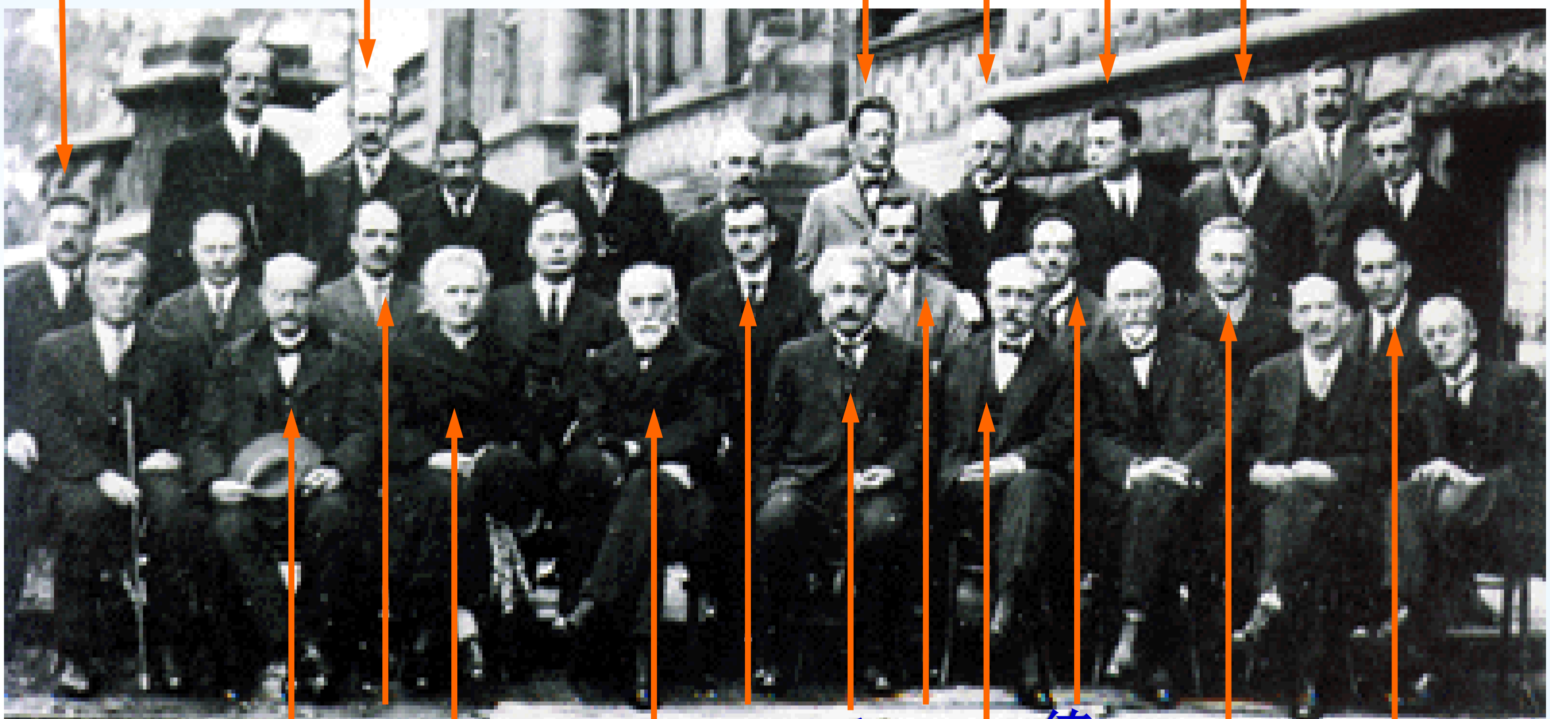
我们所了解的每个微观现象, 都只是微观客体的一个侧面, 而不是它的全貌. 我们得出的各种结论不是互相排斥、对立的, 而是互相补充协调的, 共同揭示客体的属性.

因为对原子体系的任何观测, 都将涉及所观测的对象在观测过程中已经有所改变, 因此不可能有单一的定义, 平常所谓的因果性不复存在. 对经典理论来说是互相排斥的不同性质, 在量子理论中却成了互相补充的一些侧面. 波粒二象性正是互补性的一个重要表现. 测不准原理和其它量子力学结论也可从这里得到解释.

微观客体的本来面貌—天机不可泄露!!

▲ 爱因斯坦与玻尔的学术争论

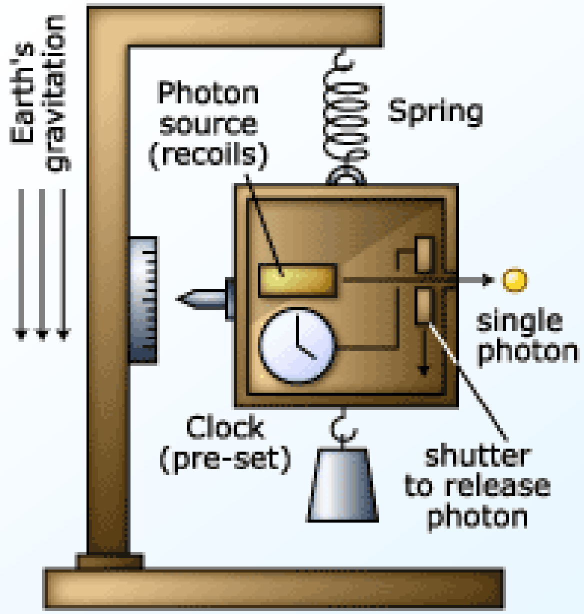
1927年10月在布鲁塞尔召开了第五次索尔维会议



爱因斯坦(充分表达内心信念)名言：“我不相信掷骰子的上帝, 我相信客观存在的世界中的完备定律和秩序.”

玻尔：在量子力学中, 人们必须放弃力学意义上的因果律和决定论, 而把几率性看成是本质的. 人们观察到的并不是微观客体本身的行为, 而是从宏观仪器上呈现出来的实验观测结果推断出来的结论.

Einstein's Light Box
(after a drawing by Bohr)



例1．试比较电子和质量为10g的子弹位置的不确定量，假设它们在x方向都以速度200m/s运动，速度的不确定度在0.01%内.

解： $\Delta x\cdot\Delta p_x\geq\frac{\hbar}{2}$ $\Delta x=\frac{\hbar}{2\Delta p_x}=\frac{h}{4\pi\Delta p_x}$

电子： $\Delta p_x=0.01\%mv_x=10^{-4}\times9.1\times10^{-31}\times200$

$$=1.8\times10^{-32}\ \mathrm{kg\cdot m\cdot s^{-1}}$$

$$\Delta x=\frac{6.63\times10^{-34}}{4\pi\times1.8\times10^{-32}}=2.93\times10^{-3}\ \mathrm{m}>>10^{-10}\ \mathrm{m}$$

子弹： $\Delta x=2.6\times10^{-31}\ \mathrm{m}$ **无法测量到**

电子——微观粒子，　子弹——经典粒子

微观粒子的基本属性不能用经典语言确切表达,

“波粒二象性”——借用经典语言进行互补性描述.

对微观客体的数学描述可以脱离日常生活经验, 避免借用经典语言引起的表观矛盾.

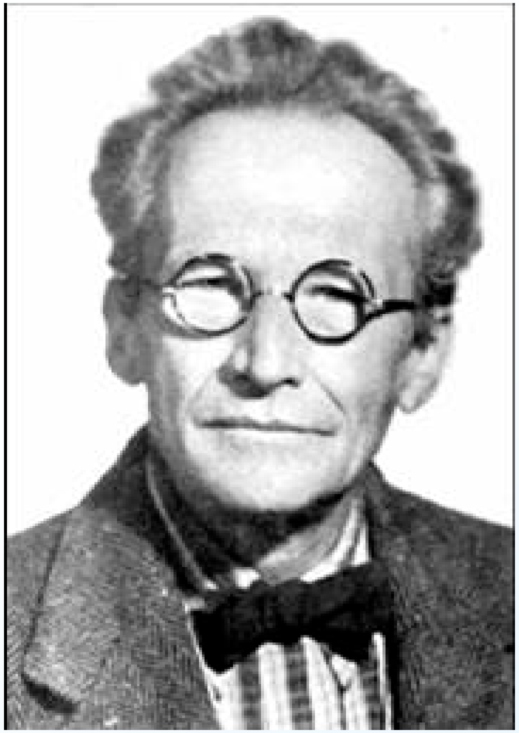
量子力学包含一套计算规则及对数学程式的物理解释, 是建立在基本假设之上的构造性理论, 其正确性由实践检验.

量子力学用波函数描述微观粒子的运动状态, 波函数所遵从的方程——薛定谔方程是量子力学的基本方程.

波函数和薛定谔方程是量子力学的基本假设之一.

薛定谔方程

Erwin Schrödinger, 奥地利理论物理学家. 在德布罗意物质波思想的基础上, 引入波函数来描述微观客体, 提出了薛定谔方程(Schrödinger equation) 作为量子力学的又一个基本假设来描述微观粒子的运动规律, 并建立了微扰的量子理论——量子力学的近似方法. 他是量子力学的创始人之一.



Erwin Schrödinger
1887—1961

The Nobel Prize in Physics 1933

一、物质波的波函数

1. **波函数**：描述微观客体的运动状态, 是概率波(德布罗意波)的数学表达形式。

$\Psi(\vec{r},t)=\Psi(x,y,z,t)$ 一般表示为复指数函数形式

例：一维自由粒子的波函数

经典描述：沿 x 轴匀速直线运动

量子描述：$E, \vec{p}$ 恒定； ν， λ 确定

类比：单色平面波

ν， λ 一定 　　沿直线传播

结论：与一维自由粒子相联系的物质波是单色平面波.

以坐标原点为参考点，设$\varphi_0 = 0$，波以速率u沿$+x$方向传播.

$$\Psi = \Psi_0 \cos 2\pi(\nu t - \frac{x}{\lambda}) = \Psi_0 \cos \frac{1}{\hbar}(Et - p_x \cdot x)$$

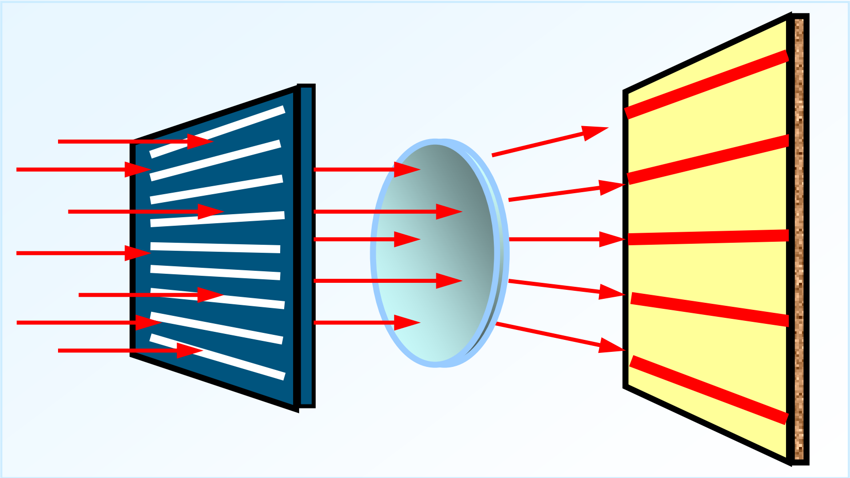
$$\boxed{\Psi(x,t) = \Psi_0 \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(Et - p_x \cdot x)}}$$ （自由粒子波函数）

推广： 三维自由粒子波函数 $$\boxed{\Psi(\vec{r},t) = \Psi_0 \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(Et - \vec{p}\cdot\vec{r})}}$$

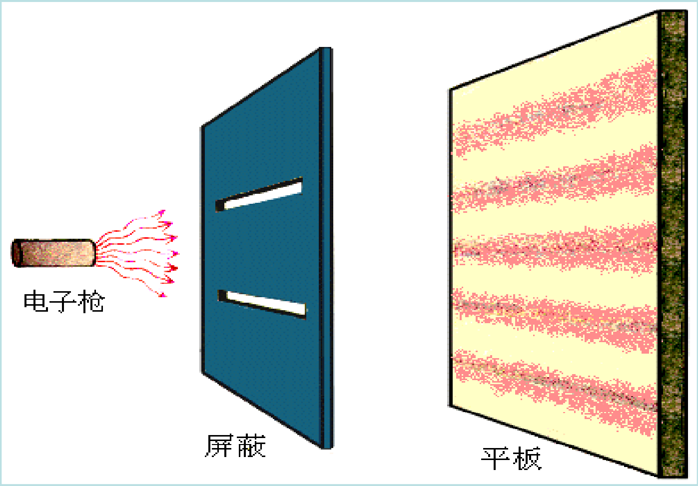
意义： 波函数确定了微观粒子运动的**全部**力学性质.

2. 波函数的强度——模的平方

$|\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^*$　波函数与其共轭复数的乘积



光栅衍射



电子衍射

$I \propto E_0^2 \qquad I = Nh\nu \propto N$

- I 大处　到达光子数多
- I 小处　到达光子数少
- $I = 0$　无光子到达

$I \propto |\Psi|^2 \qquad I \propto N$

- 电子到达该处概率大
- 电子到达该处概率小
- 电子到达该处概率为零

各光子、电子起点、终点、路径均不确定

用 I 对屏上光子数分布作概率性描述

用 $|\Psi|^2$ 对屏上电子数分布作概率性描述

结论：

波函数在某一点的强度$|\Psi|^2$和该点找到电子的概率成正比, 它是大量粒子形成总分布的一种统计规律. 该波称为**概率波**.

玻恩对波函数的统计解释：

波函数模的平方$|\Psi(\vec{r},t)|^2$代表时刻t、在$\vec{r}$处**粒子出现的概率密度**(probability density)。

时刻t粒子出现在$\vec{r}$附近dV体积内的概率为：

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

注意

① 物质波的波函数不描述介质中运动状态(相位)传播的过程

② 有意义的不是Ψ本身，而是$|\Psi|^2$，

$|\Psi|^2$: 概率密度，描述粒子在空间的统计分布

Ψ: 概率幅

③ 重要的不是$|\Psi|^2$的绝对大小，而是$|\Psi|^2$在空间各点的相对大小(比值)，$C\Psi$和Ψ描述同一概率波

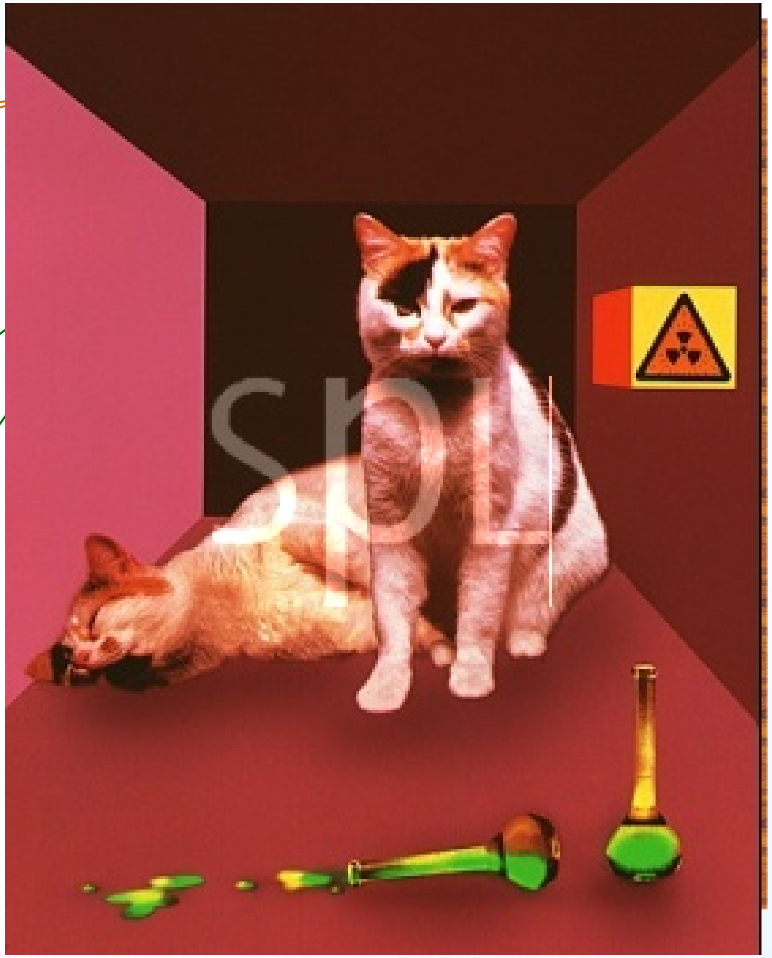
④ Ψ遵从叠加原理

若 Ψ_1和Ψ_2 是体系的两个可能状态，则它们的线性叠加 $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$，也是体系的可能状态。

关于薛定谔猫（1935年）

与一个地狱般的奇妙装置连在一起的钢制室

盖革计数器里装有微量放射性物质, 其量很少----一小时内可能只有一个原子衰变, 或一个也不衰变. 如果有一个衰变, 计数器就会起动并通过一继电器开动一小锤打破一个氰化物容器.



显然整个系统的**波函数包含活和死相等的两部分**

微观的量子叠加态到物体的宏观状态

微观：50%的可能性发生衰变

宏观：半死半活的猫

《生命是什么》

3. 波函数的归一化条件和标准条件

① 归一化条件

粒子在整个空间出现的概率为1

$$\int_V |\Psi|^2 \mathrm{d}V = \int_V \frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}V} \cdot \mathrm{d}V = \frac{\int \mathrm{d}N}{N} = \frac{N}{N} = 1$$

② 标准条件

Ψ**是单值、有限、连续的.**

对微观客体的量子力学描述——波函数, 不仅把粒子与波统一起来, 同时以概率波(概率密度波)的形式描述粒子的运动状态. (避免借用经典语言引起的表观矛盾)

二、薛定谔方程的引入

1. 自由粒子的薛定谔方程

自由粒子的波函数：$\Psi(\vec{r},t)=\Psi_0 \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)}$

$$\frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t}=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E\Psi_0 \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)}=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E\Psi(\vec{r},t)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)=E\Psi(\vec{r},t)$$

$$\Psi(\vec{r},t)=\Psi_0 \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)}=\Psi_0 \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p_x x+p_y y+p_z z-Et)}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\Psi(\vec{r},t)=\frac{i}{\hbar}p_x\Psi_0 \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)}=\frac{\mathrm{i}p_x}{\hbar}\Psi(\vec{r},t)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(\vec{r},t)=-\frac{p_x^2\Psi_0}{\hbar^2}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)}=-\frac{p_x^2}{\hbar^2}\Psi(\vec{r},t)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2}\Psi(\vec{r},t)=-\frac{p_y^2}{\hbar^2}\Psi(\vec{r},t)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi(\vec{r},t)=-\frac{p_z^2}{\hbar^2}\Psi(\vec{r},t)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(\vec{r},t)=-\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi(\vec{r},t)$$

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

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r},t) = -\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi(\vec{r},t)$$

自由粒子 $E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad \rightarrow \quad p^2 = 2mE$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) = E\Psi(\vec{r},t)$$

比较： $\boxed{\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = E\Psi(\vec{r},t)}$

自由粒子的薛定谔方程：

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

2. 算符(operator) 引入

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)=E\,\Psi(\vec{r},t)$$

能量算符: $$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rightarrow\hat{E}}$$

$$\nabla^2\,\Psi(\vec{r},t)=-\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi(\vec{r},t)$$

动量算符: $$-\hbar^2\nabla^2\rightarrow\hat{\vec{p}}^{\,2}$$

$$(-i\hbar\nabla)\cdot(-i\hbar\nabla)=-\hbar^2\nabla^2$$

$$\boxed{-i\hbar\nabla\rightarrow\hat{\vec{p}}}$$

例2：写出自由粒子的薛定谔方程

$$E=\frac{p^2}{2m} \qquad E\Psi(\vec{r},t)=\frac{p^2}{2m}\Psi(\vec{r},t)$$

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

处于势场$V(\vec{r})$中的非自由粒子的薛定谔方程：

$$E=\frac{p^2}{2m}+V(\vec{r})$$

$$E\Psi(\vec{r},t)=[\frac{p^2}{2m}+V(\vec{r})]\Psi(\vec{r},t)$$

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

令：$\hat{H}=-\frac{h^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})$ **哈密顿算符**

薛定谔方程： $$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)=\hat{H}\Psi(\vec{r},t)}$$

3. 多粒子体系的薛定谔方程

$$E=\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m_i}+V(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)=(-\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2+V)\Psi(\vec{r},t)$$

三、定态 不含时间的薛定谔方程

自由粒子的波函数：$\Psi(\vec{r},t)=Ae^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)}=Ae^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$

$$\Psi(\vec{r},t)=\underline{\psi(\vec{r})}e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

与驻波类比

$$\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})f(t)$$

式中：$\psi(\vec{r})=\psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}}$ 为振幅函数，$\Psi(\vec{r},t)$为驻波解.

$$|\Psi(\vec{r},t)|^2=\Psi\cdot\Psi^*=\psi(\vec{r})e^{-\frac{iE}{\hbar}t}\cdot\psi^*(\vec{r})e^{\frac{iE}{\hbar}t}=|\psi(\vec{r})|^2$$

要求波函数$\Psi(\vec{r},t)$的模方,只需求振幅函数$\psi(\vec{r})$的模方.

定态薛定谔方程即粒子的振幅方程.

$$\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}E}{\hbar}t}$$

定态(stationary state)：能量不随时间变化的状态

定态波函数(stationary wave function)描述的粒子具有的性质：

1) 空间各处的概率密度不随时间变化.

2) 一切力学量(不含时间*t*)的平均值不变.

定态薛定谔方程(stationary Schrödinger equation)：

$$\boxed{[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})}$$

定态Schrödinger方程的讨论：

1) Schrödinger方程是描述微观粒子运动的基本方程，若 $\psi(\vec{r})$是方程的一个解，则$\psi(\vec{r})$就对应一个粒子运动的稳定态；

2) 方程的每一个解必有一个相应的能量E;

3) 波函数的单值、有限、连续的要求，能量E只能取某些分立值——能级或能带;

4) Schrödinger方程的局限性：

未反映电子自旋；

未满足相对论要求(相对论量子力学)；

未考虑粒子的产生和湮灭(量子场论)。

一、海森伯：不确定关系

1. 位置、动量不确定关系
2. 能量、时间不确定关系
3. 实质：给出经典理论与量子理论的界限

二、波恩：波函数及其统计意义

1. 波函数模的平方表征粒子在某处出现的概率密度
2. 波函数的性质

三、薛定谔方程

1. 定态薛定谔方程
2. 一维定态薛定谔方程