《原子物理学》

第三章 量子力学初步

第7-8节课

本章课内容回顾

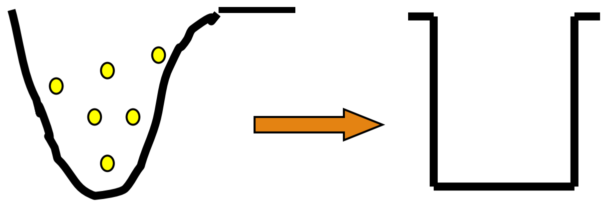
- 康普顿散射
- 物质的波粒二象性
- 海森堡不确定关系
- 波函数及其统计解释
- 薛定谔方程
  - 自由粒子薛定谔方程
  - 含时薛定谔方程（+势能）
  - 定态薛定谔方程（势能不随时间变化）
  - 一维无限深方势井
  - 一维有限深方势井
  - 一维散射
  - 一维谐振子
  - 平均值与算符
- 氢原子的薛定谔方程解

穿墙之术存在吗？

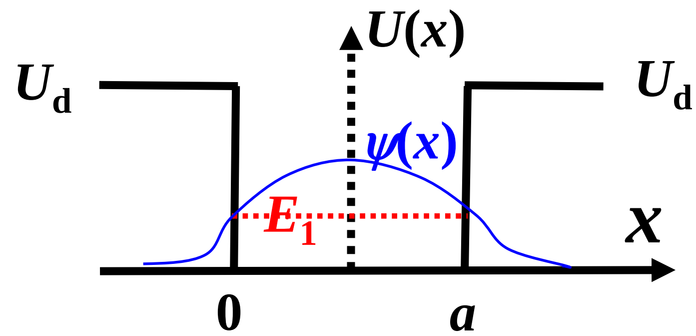
1986年，　大卫. 科波菲尔，中国长城

有限深势阱

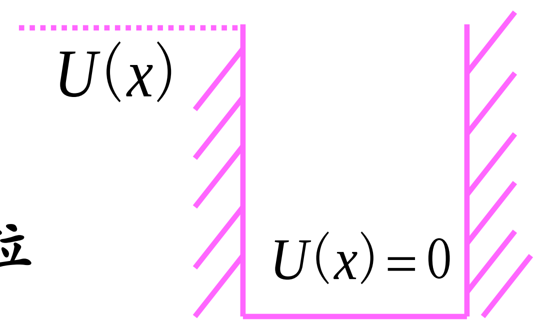
- 一维无限深势阱是实际情况的极端化和简化
- 实际情况的一些势阱：



金属中的电子

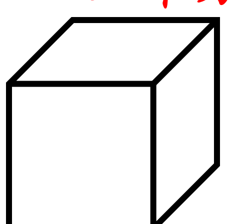


金属中的自由电子在各晶格结点(正离子)形成的“周期场”中运动，它们不会自发地逃出金属。可以粗略地认为粒子被有限高的势能壁束缚在金属之中。



方势阱

三维方势阱



分子束缚在箱子内

氢原子中的电子就是在三维库仑势阱中运动，不过“阱壁”不是直立的，而是按-1/r分布。

一般解题步骤

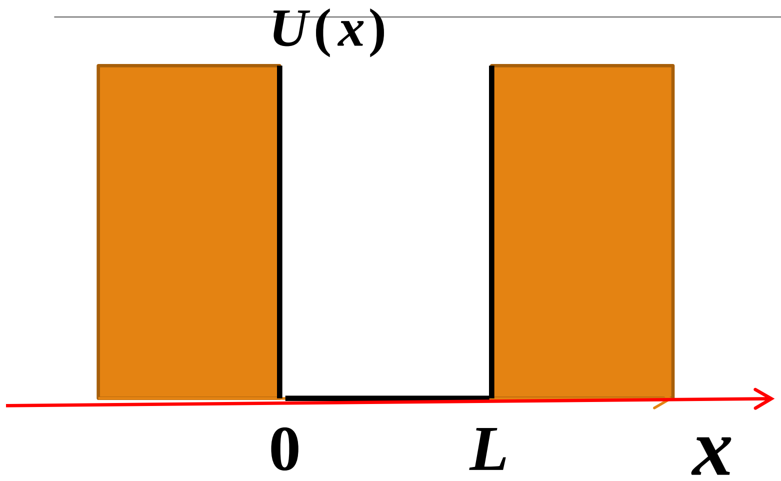
- 应用步骤：
  - 确定粒子的哈密顿量；
  - 在全空间写出粒子的能量本征方程；

$$\hat{H}\phi(r) = E\phi(r)$$

  - 利用波函数的自然条件确定确定能量本征值和波函数。
    - 单值，连续，有限
- 处理的问题：
  - 势阱中的粒子——粒子被束缚在某势场中；
  - 势垒对粒子的散射——自由粒子入射到某势场中。

一维有限深势阱中的粒子

$$\hat{H}\phi(r) = E\phi(r)$$



$$U(x)=\begin{cases} U_0 & x<0 \\ 0 & 0<x<L \\ U_0 & x>L \end{cases}$$

在势阱内 $\dfrac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\dfrac{2m}{\hbar^2}E\psi(x)=0 \quad k^2=\dfrac{2m}{\hbar^2}E$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+k^2\psi(x)=0$$

类似于无限深势阱的简谐运动方程，解为正弦函数：$\psi(x)=A\sin(kx+\varphi_0)$

在势阱外，如果电子的能量小于阱深 U_0，则

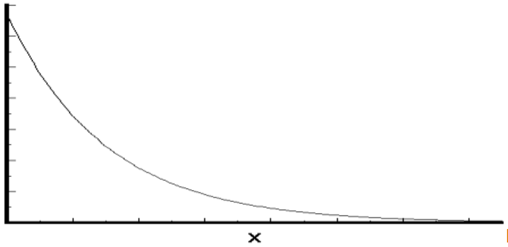
$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}-\frac{8\pi^2 m}{h^2}[U_0-E]\psi(x)=0$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}-k'^2\psi(x)=0 \Rightarrow \psi(x)\sim e^{\pm k'x}$$

由于描述实物粒子的波函数必须有限，因此

$$\psi(x)=\begin{cases}A_+e^{k'x} & x<0\\ A_-e^{-k'x} & x>L\end{cases} \Rightarrow |\psi(x)|^2\neq 常数$$

表明，阱外电子出现的概率成衰减关系。



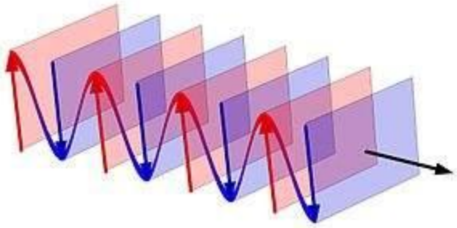
在势阱外，如果电子的能量大于阱深 U_0，则

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}[E-U_0]\psi(x)=0$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+k''^2\psi(x)=0 \quad \Rightarrow \quad \psi(x)\sim e^{\pm ik''x}$$

阱外的情况可类比于弦很长的行波情况

$$\psi(x)=\begin{cases} A_+e^{ik''x} & x<0 \\ A_-e^{-ik''x} & x>L \end{cases} \quad \Rightarrow \quad |\psi(x)|^2=\text{常数}$$



表明阱外的电子类似于自由粒子而不受束缚。

利用波函数在势阱边界连续（值和一阶导数值相等）的条件，并考虑粒子能量小于阱深，从而形成分立的能谱，

$$\frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar}L = n\pi - 2\sin^{-1}\sqrt{\frac{E_n}{U_0}}, \quad n = 1,2,3,\cdots$$

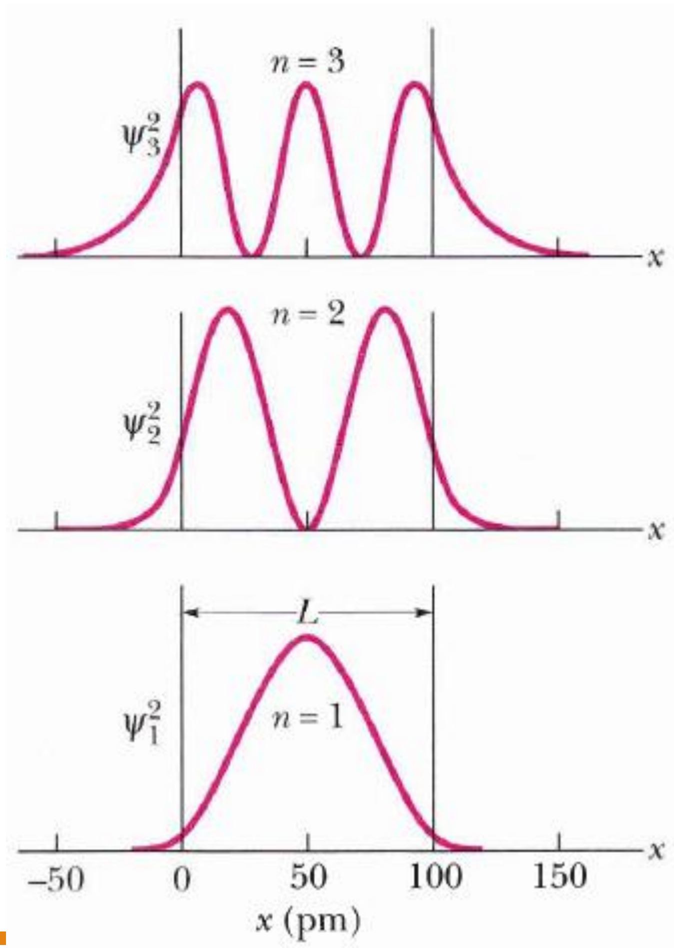
只能采用数值解来给出相应的能级。

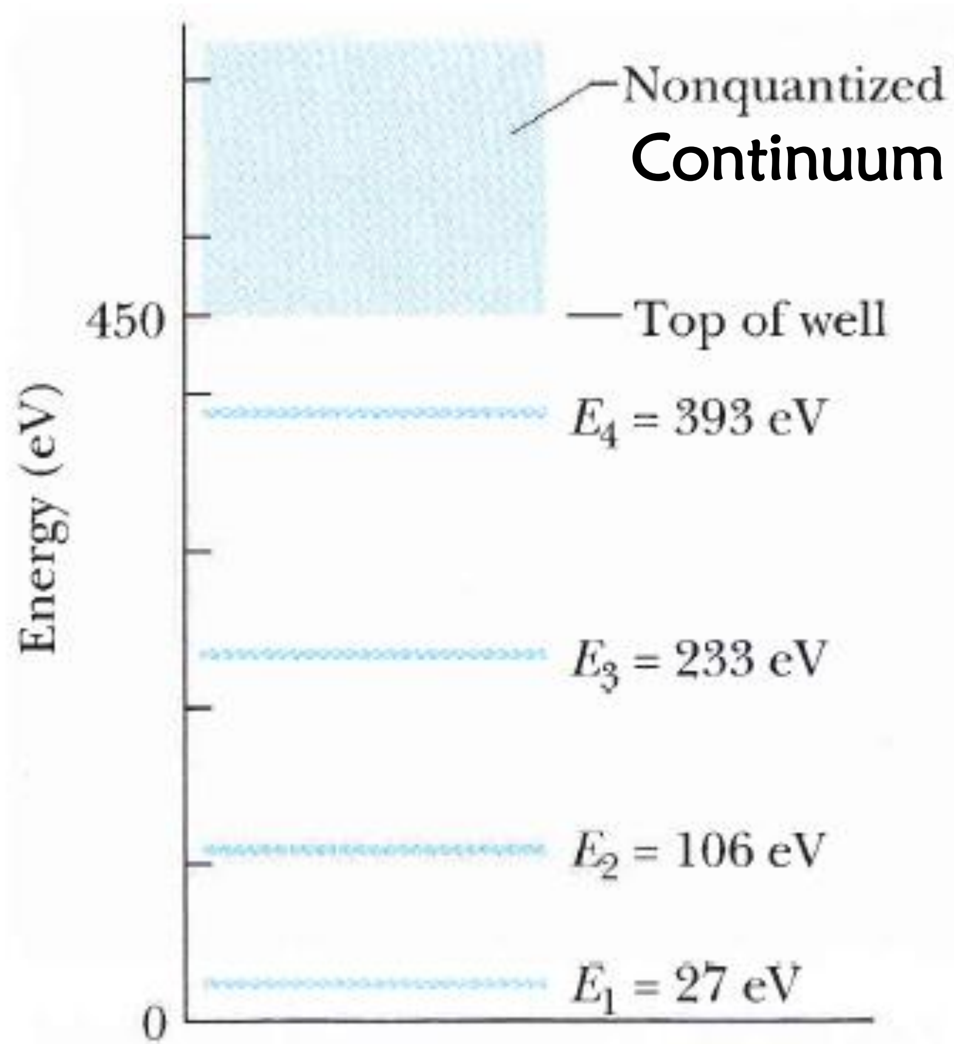
无限深势阱 $\quad U_0 \to \infty$

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

例：在阱高为450eV、阱宽为0.1nm有限势阱中的一个电子的几率分布与能级图。

解：根据数值计算结果，有





有限深和无限深势阱的区别

➢粒子在有限深势阱中，可以穿透（进入）势阱壁垒；

$$T \propto e^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(U_0-E)}}$$

➢有限深势阱中，粒子在任意态时的能量比无限深势阱小；

$$\frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar}L = n\pi - 2\sin^{-1}\sqrt{\frac{E_n}{U_0}}, \quad n = 1,2,3,\cdots$$

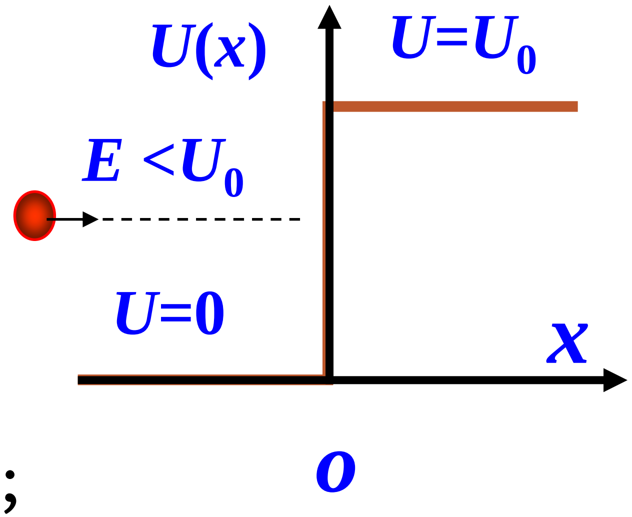
➢能量比势阱深度大的粒子将不受限制，其能量也不量子化。

一维散射问题

$$\hat{H}\phi(r) = E\phi(r)$$

- 粒子以确定能量E从远处入射到某给定势场中，确定粒子的波函数和位置分布。
- 矩形台阶势垒（实际金属中的电子在表面处遇到的势是有限高的）

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ U_0, & x > 0 \end{cases}$$



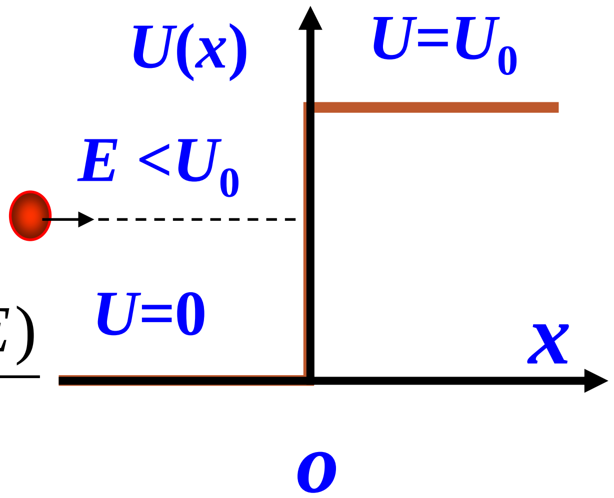
- **按照经典力学：**
  - ✓ **当$E>U_0$时，粒子可以进入$x>0$区；**
  - ✓ **当$E<U_0$时，粒子不可能进入$x>0$区，在垒壁处粒子被反弹回$x<0$区。**
- **量子力学结果如何?**

一维散射问题的量子力学解

- 薛定谔方程

$$x<0:\ \frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}x^2}+k_1^2\Phi=0 \qquad k_1^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$x>0:\ \frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}x^2}-k_2^2\Phi=0 \qquad k_2^2=\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}$$



波函数的通解

$$\Phi_1(x)=Ae^{+ik_1x}+Be^{-ik_1x}$$

$$\Phi_2(x)=Ce^{-k_2x}+De^{+k_2x}$$

当$x\to\infty$，由波函数Φ_2有限 ⟶ $D=0$

一维散射波函数的物理图像

在两个区域的波函数分别为：

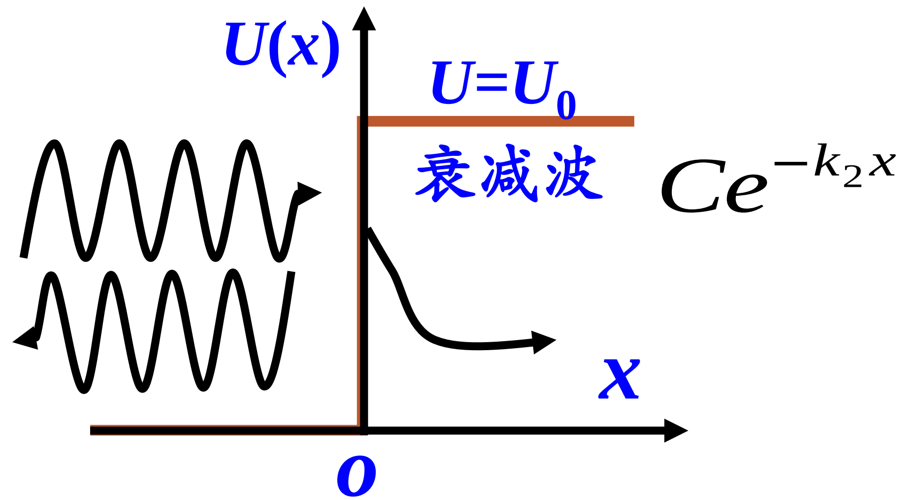
$$\Phi_1(x) = Ae^{+ik_1x} + Be^{-ik_1x}$$

$$\Phi_2(x) = Ce^{-k_2x}$$

波函数各部分的含义：

Ae^{+ik_1x} 入射波

Be^{-ik_1x} 反射波



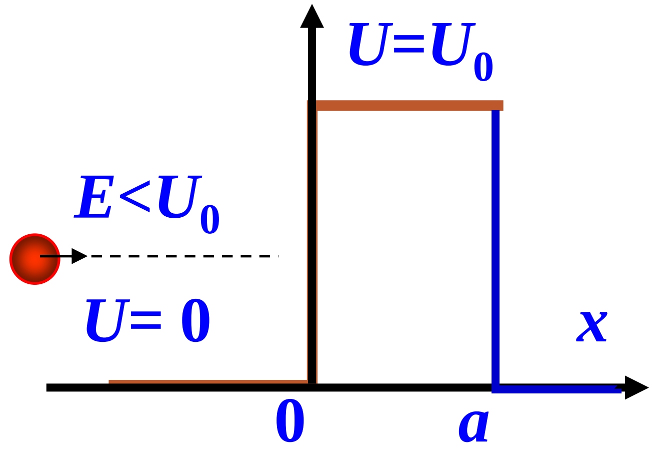
经典理论：因为粒子的动能不可能小于零，所以粒子不能进入$U>E$（总能量）区域。

量子理论：粒子可以透入势垒，进入$U>E$（总能 量）区域。

一维散射（量子隧道效应）

$\hat{H}\phi(r) = E\phi(r)$

- 隧道效应（势垒贯穿）
- 自由粒子处遇到的势是有限高和有限宽的势垒：



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

利用薛定谔方程可以求得波函数：

$$\Phi_1(x)=Ae^{+ikx}+Be^{-ikx}$$ 入射波+反射波

$$\Phi_2(x)=De^{-k'x}+Fe^{+k'x}$$ 指数衰减波

$$\Phi_3(x)=Ce^{+ikx}$$ 透射波（只有向右传播的波）

其中 $k=\sqrt{\dfrac{2mE}{\hbar^2}}$ $k'=\sqrt{\dfrac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}}$

待定常数 **B**、**C**、**D**、**F** 由下列边界条件确定：

$$\Phi_1(0)=\Phi_2(0) \quad \Phi_2(a)=\Phi_3(a)$$

$$\Phi_1'(0)=\Phi_2'(0) \quad \Phi_2'(a)=\Phi_3'(a)$$

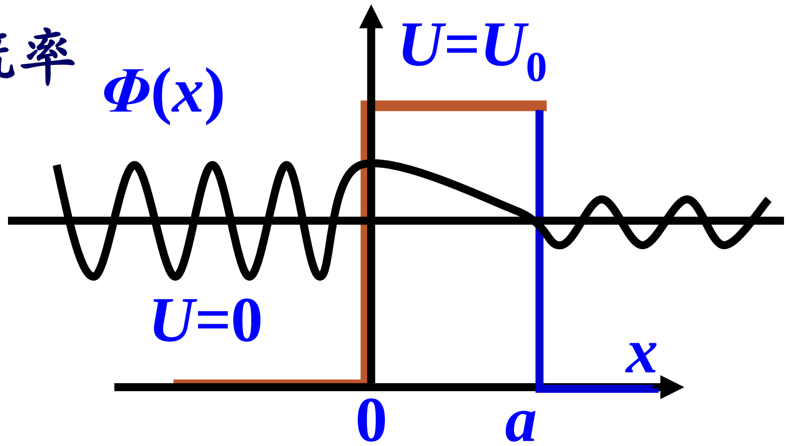
归一化条件 $\Rightarrow A$

粒子穿透势垒的概率（隧道效应）

透射系数$T=\frac{|C|^2}{|A|^2}$：粒子穿透势垒的概率

可以证明：$T\approx e^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(U_0-E)}}$

可见：m、a、(U_0-E)越小，则穿透率 T 越大。

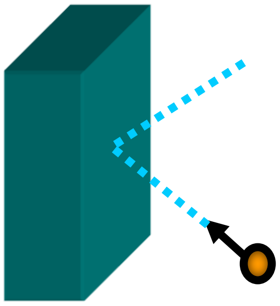


粒子的能量虽不足以超越势垒，但在势垒中似乎有一个隧道，能使少量粒子穿过而进入$x>a$的区域，⇒ 隧道效应

隧道效应的本质：微观粒子的波粒二象性。

例如：电子 $a=2\times10^{-10}$ m, (U_0-E) = 1 eV → $T\approx0.81$

质子: $T\approx10^{-38}$



向墙壁上扔一球，按经典力学该球被墙壁反弹回来；

但按量子力学小球有可能进入墙壁中（当m很大时，T可能很小）

过度到经典：高、宽势垒

穿透概率/透射系数 $T \propto e^{-\frac{2D}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}}$

$$\begin{cases} D\uparrow \rightarrow T\downarrow \\ (V_0-E)\uparrow \rightarrow T\downarrow \end{cases}$$

当 $V_0-E=5\mathrm{eV}$， **势垒宽度 D 约50nm 时,**

电子的穿透系数约为 10^{-430}，此时隧道效应

在实际上已没有意义了，量子概念过渡到了经典。

怎样理解粒子通过势垒区?

经典物理：从能量守恒的角度看是不可能的。

量子物理：粒子有波动性，遵从不确定关系，

粒子穿过势垒区和能量守恒并不矛盾。

只要势垒区宽度$\Delta x = a$不是无限大，

粒子能量就有不确定量ΔE

$$E = \frac{p^2}{2m} \to \Delta E = \frac{2p\Delta p}{2m} = \frac{p\Delta p}{m}$$

$\Delta x = a$很小时，ΔP和ΔE很大， 以致可以有：

$$\Delta E > U_0 - E \quad \to E + \Delta E > U_0$$

【问题】为什么在势垒区的动能可能是负值?

$$|\psi_2(x)|^2 = C^2 e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}\,x} \qquad T \propto e^{-\frac{2D}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}}$$

定义粒子的穿透深度为位置不确定度

$$e^{-1} \quad \Rightarrow \quad \sigma_x = \frac{\hbar}{2\sqrt{2m(V_0-E)}}$$

若在势垒内部距离表面为 d 处，几率衰减为表面处的1/e, 则 d 被定义为粒子在势垒中的穿透深度:

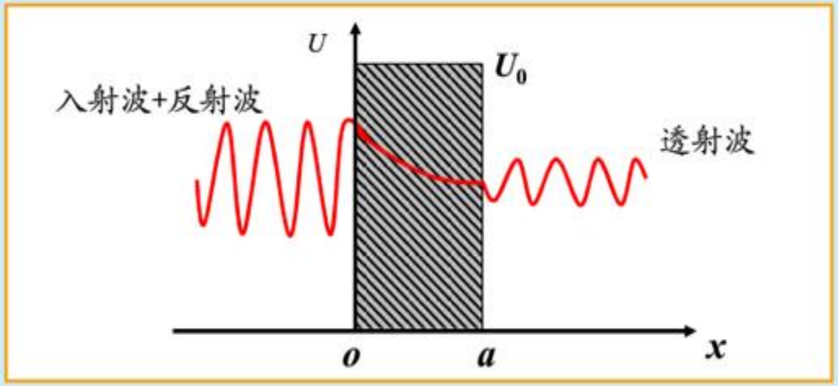
$$d \approx \frac{\hbar}{2\sqrt{2m(V_0-E)}}$$

相应的动量不确定度为

$$\sigma_{p_x} \geq \frac{\hbar}{2\sigma_x} = \sqrt{2m(V_0-E)}$$

粒子进入的速度可以认为

$$v = \sigma_v = \frac{\sigma_p}{m} \geq \sqrt{\frac{2(V_0-E)}{m}}$$



粒子进入的**时间不确定度**为

$$\sigma_t = \frac{\sigma_x}{v} \le \frac{\hbar}{4(V_0 - E)}$$

由能量-时间的不确定关系得到**能量的不确定度**

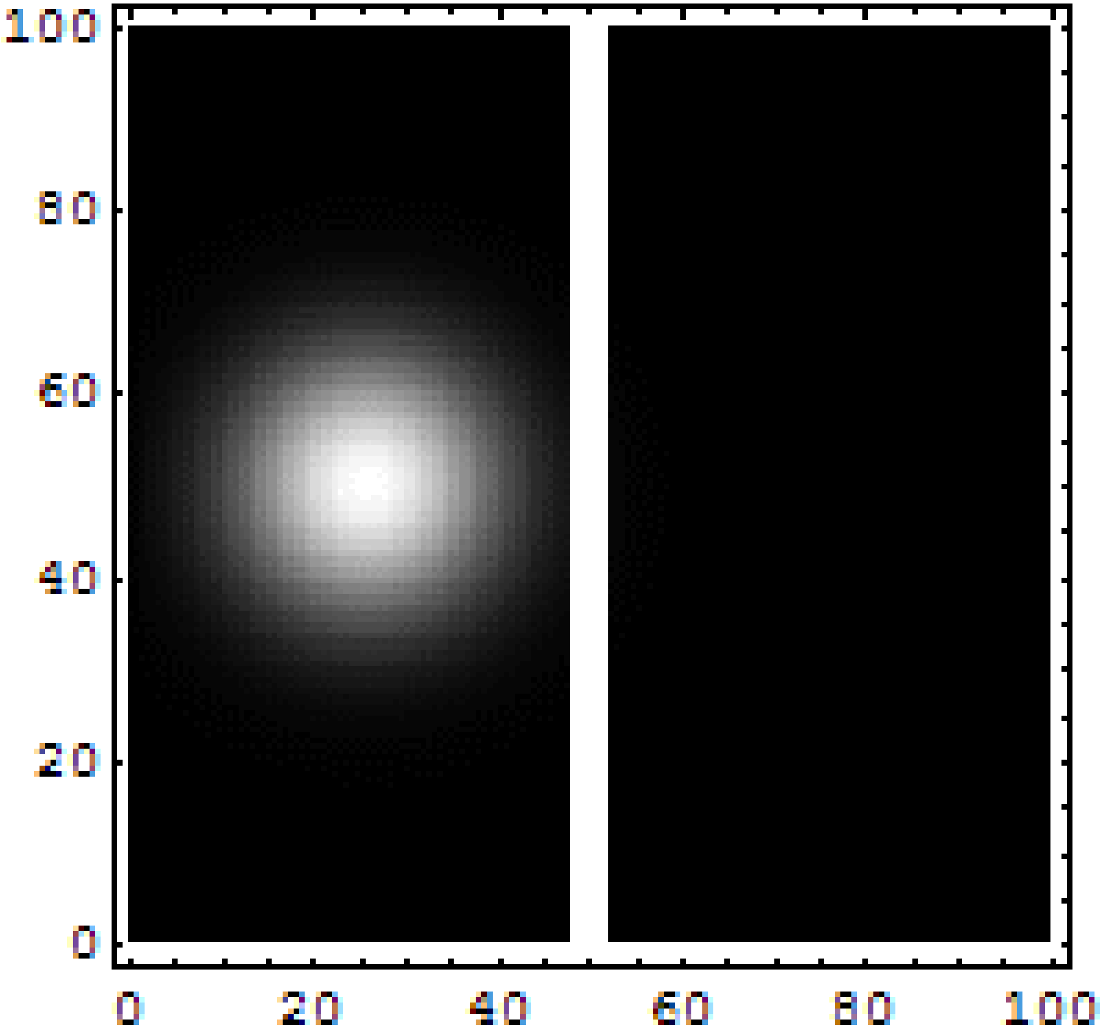
$$\sigma_E \ge \frac{\hbar}{2\sigma_t} \ge 2(V_0 - E)$$

因此，粒子的**动能不确定度**为

$$\sigma_K = E + \sigma_E - V_0 \ge V_0 - E$$

此时，**粒子的动能不确定度大于其名义上的负动能值**。负动能被不确定关系“掩盖”了，是一种观测不到的“虚”动能。

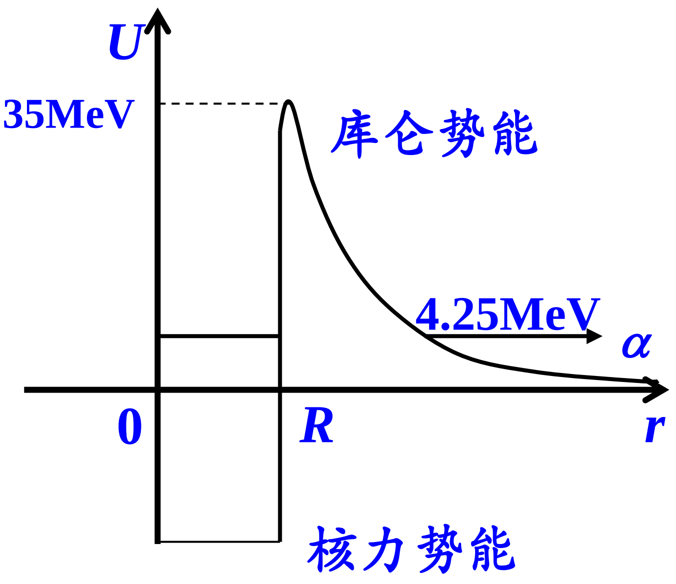
Reflection and tunnelling of an electron wavepacket directed at a potential barrier

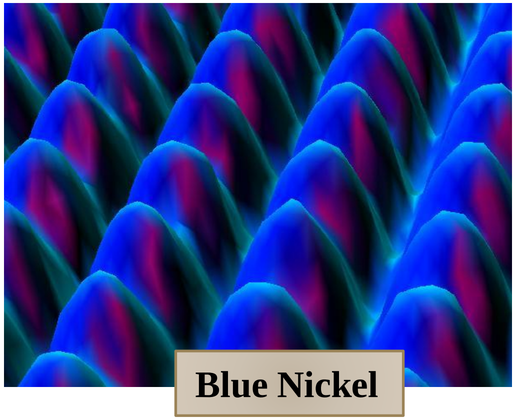


- **The bright spot moving to the left is the reflected part of the wavepacket.**
- **A very dim spot can be seen moving to the right of the barrier. This is the small fraction of the wavepacket that tunnels through the classically forbidden barrier.**
- **Also notice the interference fringes between the incoming and reflected waves.**

量子隧道效应的应用

- 放射性原子核的α粒子衰变现象。
- 热核反应所释放的核能是两个带正电的核，如^{2}H和^{3}H，聚合时产生的。
- 隧道二极管就是通过控制势垒高度，利用电子的隧道效应制成的微电子器件，它具有极快(5ps以内)的开关速度，被广泛地用于需要快速响应过程。
- 利用电子的隧道效应 ⇒ 扫描隧穿显微镜（STM），可观测固体表面原子排列的状况 。



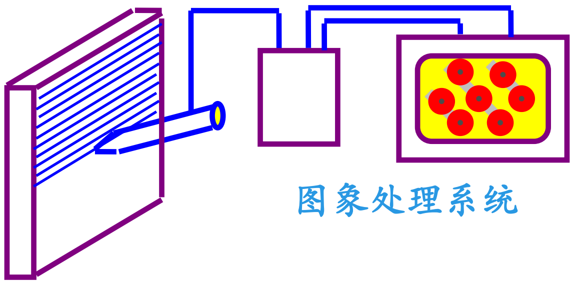


扫描隧穿显微镜（STM）

- 扫描隧穿显微镜(Scanning Tunneling Microscope)是可以观测原子的超高倍显微镜。
- STM原理
  - 利用探针在样品表面扫描时，样品表面和针尖之间间距有间隙，形成了电子的势垒，间隙越小势垒宽度越窄，隧道电流I 越大。
  - 隧道电流*I*样品和针尖间距离S的关系

$$I \propto Ue^{-A\sqrt{\Phi}S}$$

$$T \approx e^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(U_0-E)}}$$

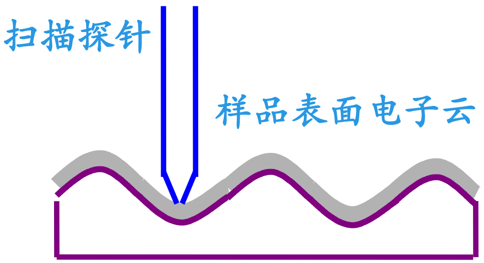


S — 样品和针尖间的距离

U — 加在样品和针尖间的微小电压

A — 常数

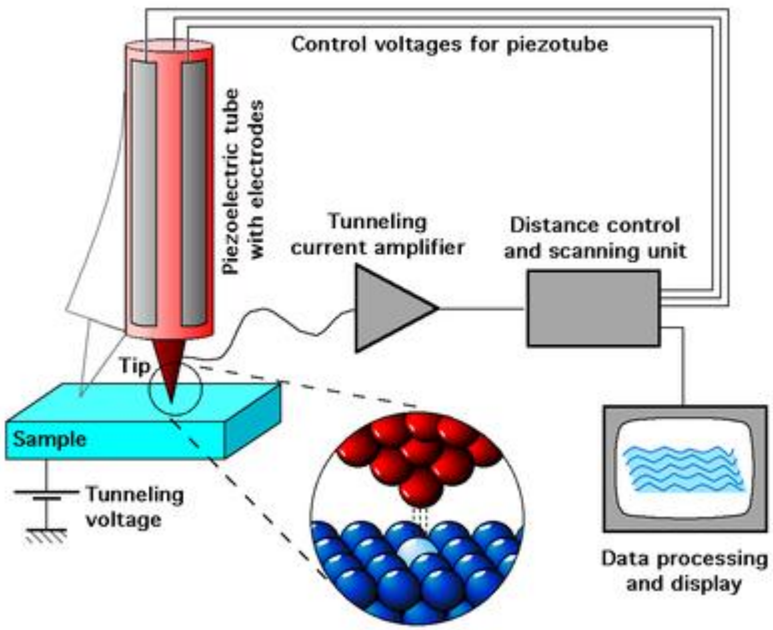
Φ — 平均势垒高度



通过测量电路中的电流，反推出距离 *S*，绘出样品表面形貌图（立体图）

扫描隧穿显微镜讨论

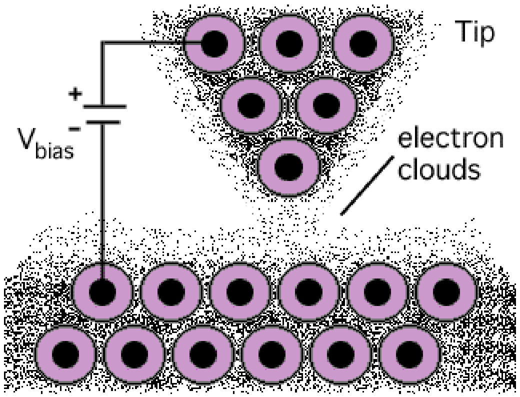
- 实验表明：*S*只要改变0.1nm（原子直径线度），就会引起*I*变化1000倍左右。
- 利用隧道效应的这种灵敏特性，将一金属做成极细的探针（针尖细到一个原子大小），在另一金属样品表面附近扫描，它能够以原子级的空间分辨率去观察物质表面的原子结构。
- 具有原子尺度的高位置分辨率
  - *xy*方向～0.1nm；*z*方向～0.01nm
- 在大气压下或真空中均可以工作
- 无损探测 ⇒ 物质表面的3D图像
- 电流反馈系统避免针尖损伤
- 表面结构研究，表面纳米级加工

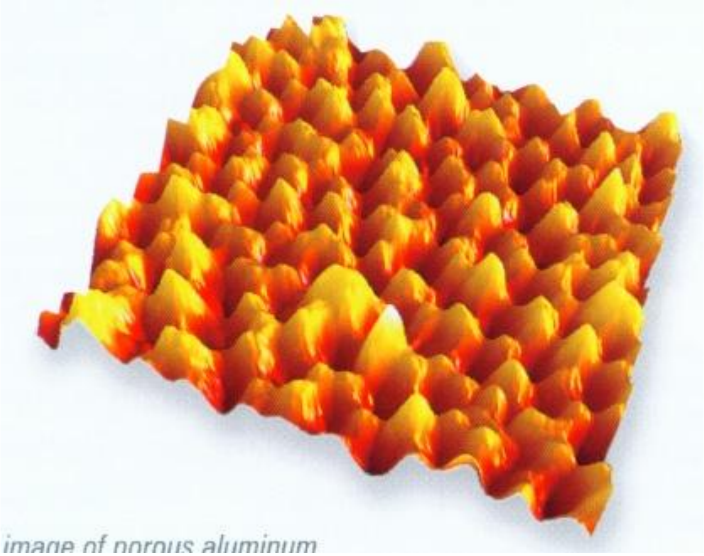


扫描探针显微分析技术

STM是利用量子力学中的隧道效应对样品表面进行分析观察的。

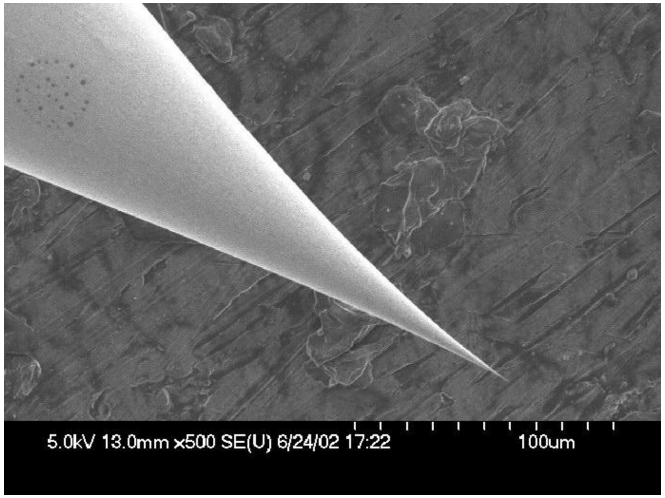
☛ 当探针靠近待观察材料的表面时，双方原子外层的电子云略有重迭。此时在针尖和材料之间施加一小电压，便会引起隧道效应：电子在针尖和材料之间流动。

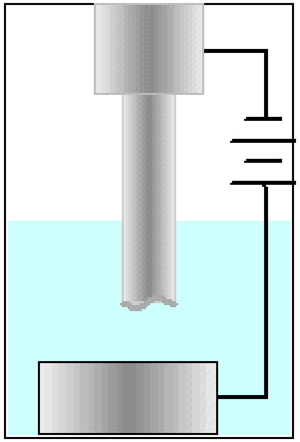


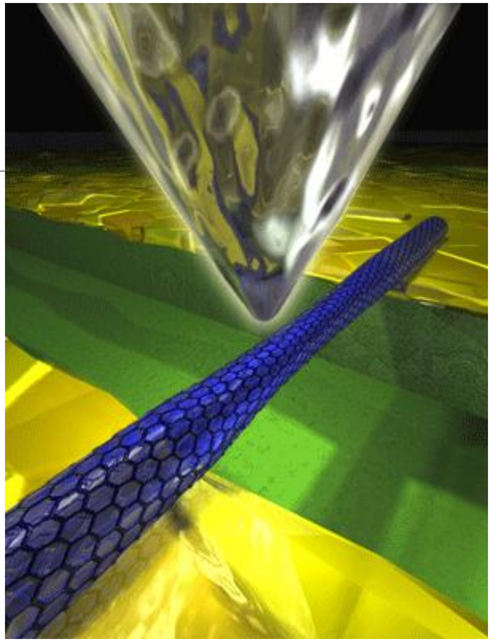


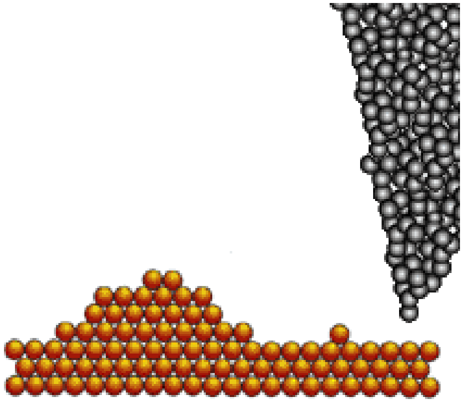
STM探针针尖的形状、大小和化学纯度直接影响样品与针尖间的隧道电流，从而影响STM图像的质量和分辨率。

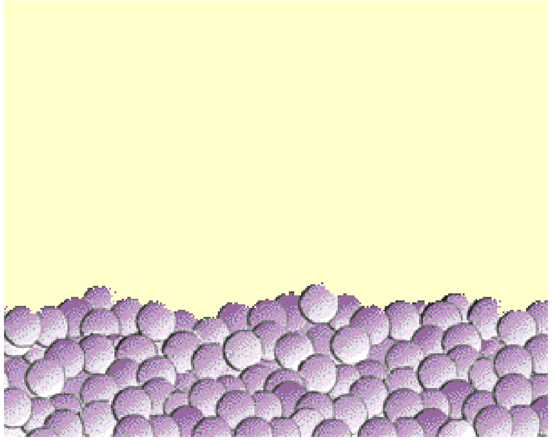
扫描探针显微分析技术

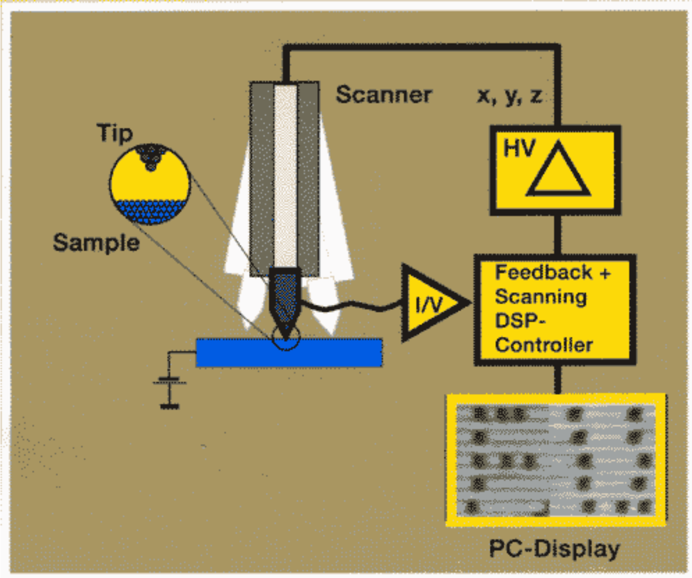

5.0kV 13.0mm x500 SE(U) 6/24/02 17:22
100um










Scanner
x, y, z
Tip
HV
Sample
Feedback +
Scanning
DSP-
Controller
I/V
PC-Display

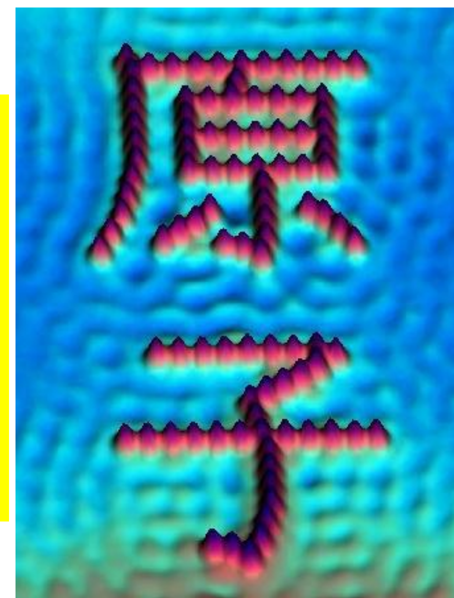
扫描探针显微分析技术

🏆 由于隧道电流(nA级)随距离而剧烈变化，让针尖与样品表面保持恒定距离而移动(扫描)，记录每点上的电流值。表面那些“凹凸不平”的原子造成的电流变化，通过计算机处理，便能在显示屏上绘出材料表面三维的原子结构图，并达到空前的高分辨率(横向可达0.1nm，纵向可达0.01nm)。➔ 放大倍数可达上亿倍（1×10^{-10}m × 10^{8} = 1×10^{-2}m）

☺ 探针“拾起”、“移动”、“排布”表面原子。

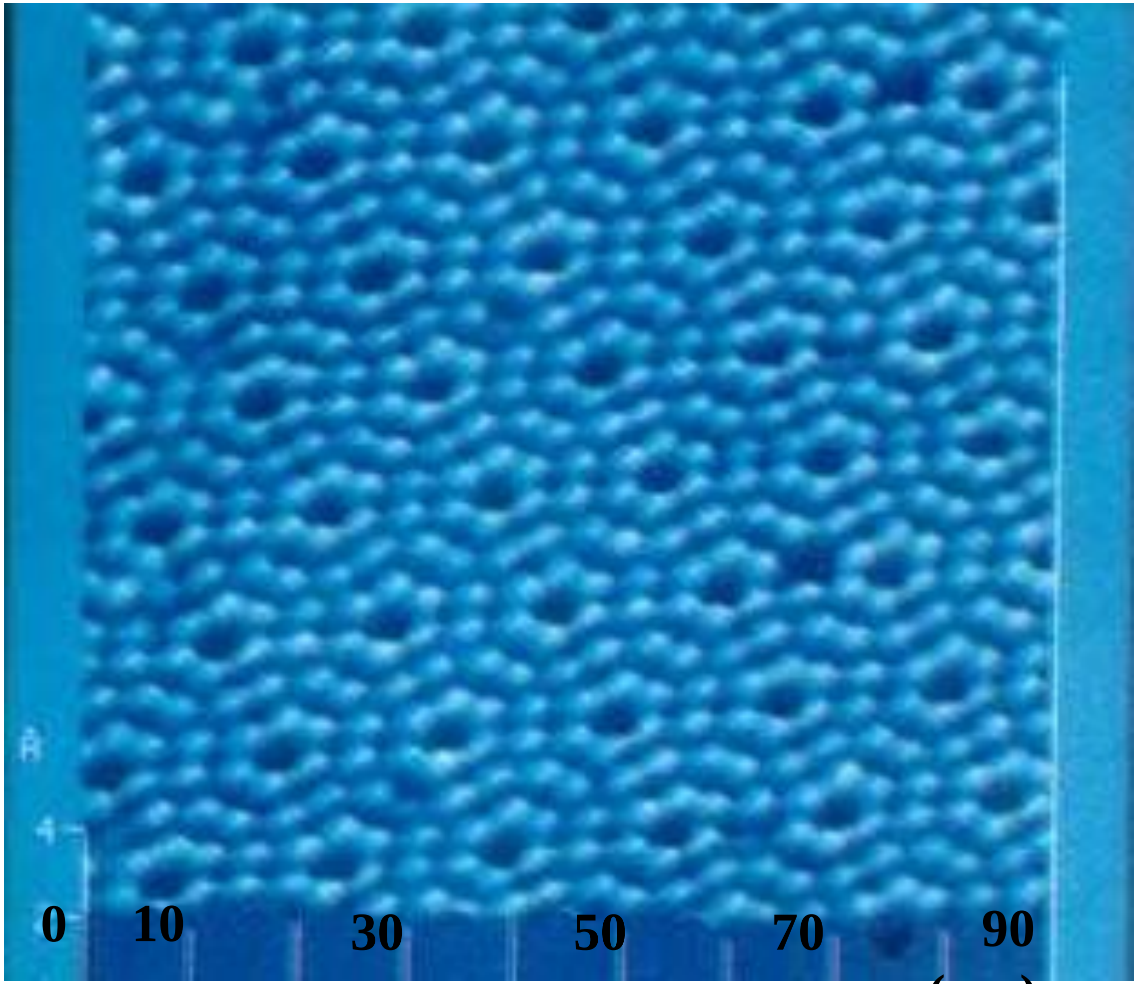
1989年，IBM公司的科学家利用扫描隧道显微镜上的探针，成功地在Ni基板上移动36个氙原子、使其按自己的意志组合成“IBM”三个字母。STM作为一种工具，在表面加工和集成电路等领域中有广阔的应用前景。

1993年Eigler等在Cu(111)表面上成功地移动了101个吸附的铁原子，写成中文的“原子”两个字。

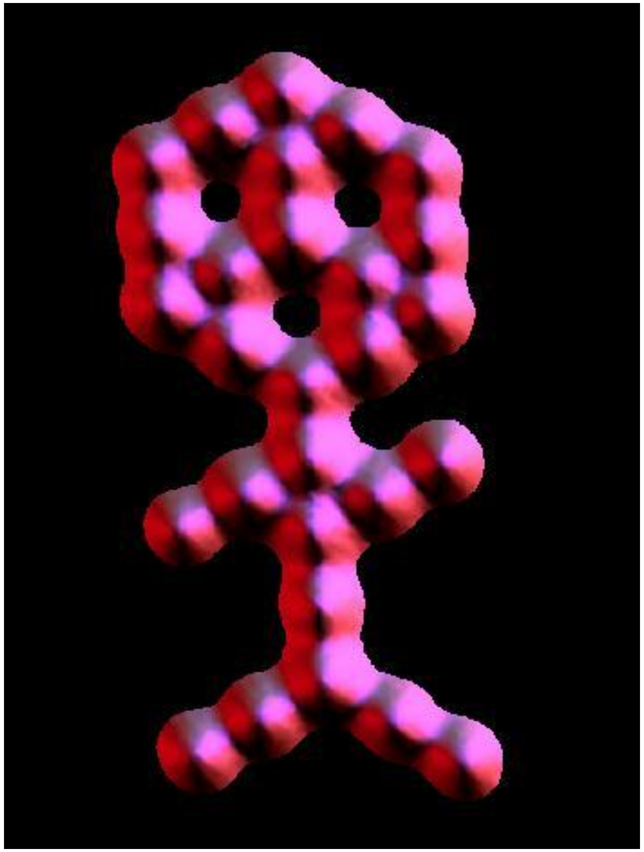


STM扫描图象

硅晶体表面的STM扫描图象



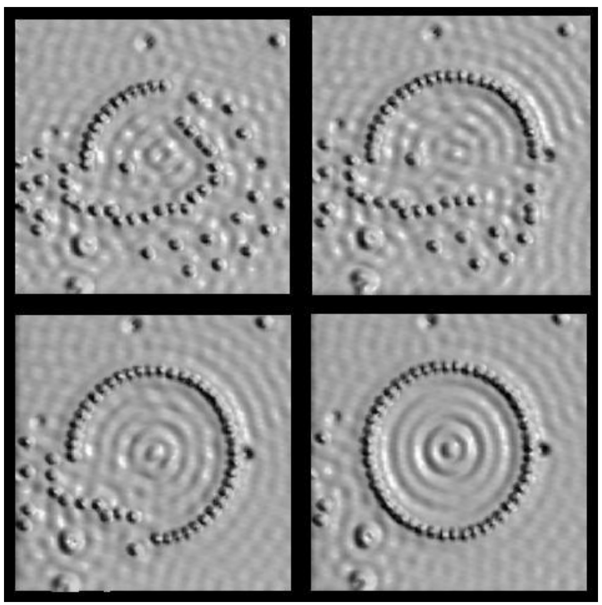
(nm)

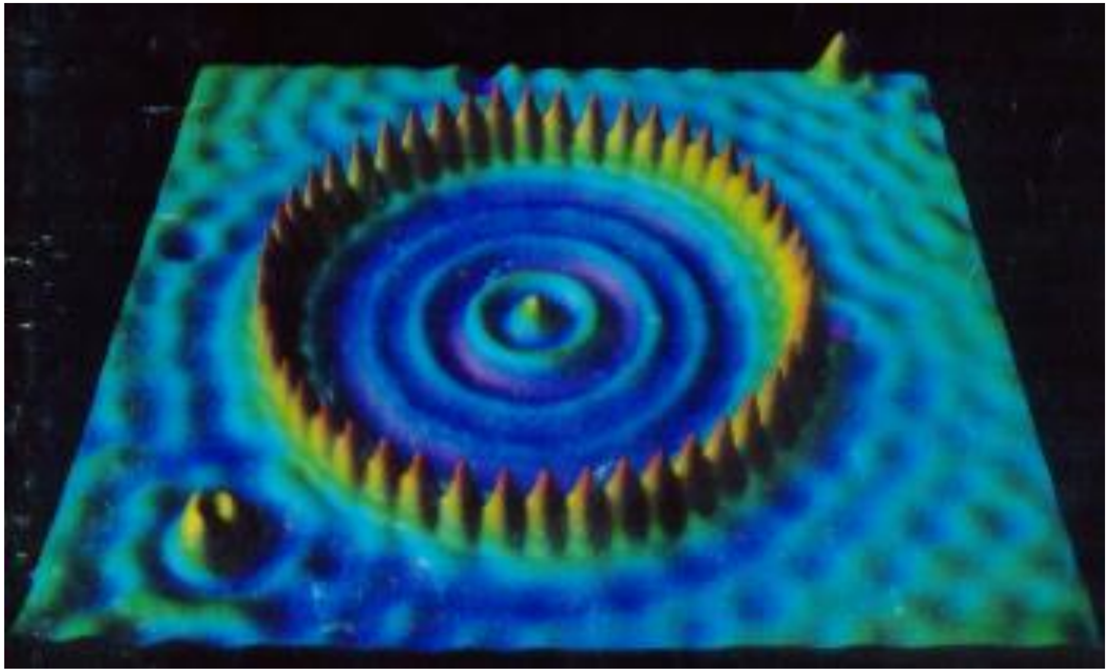


Carbon Monoxide on Platinum (111)

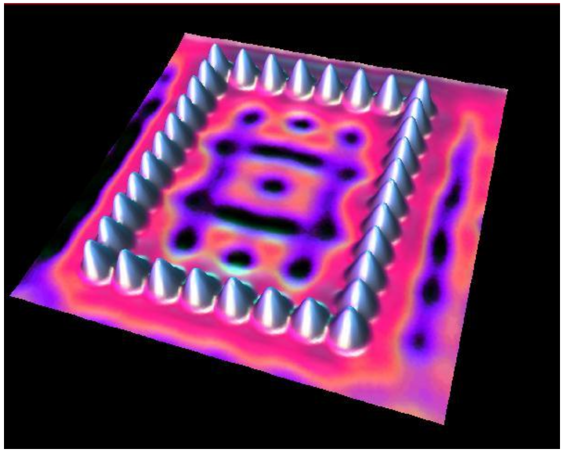
STM扫描图象

- 镶嵌了48个Fe原子的Cu表面的扫描隧道显微镜照片。48 个 Fe原子形成电子围栏”，围栏中的电子形成驻波：

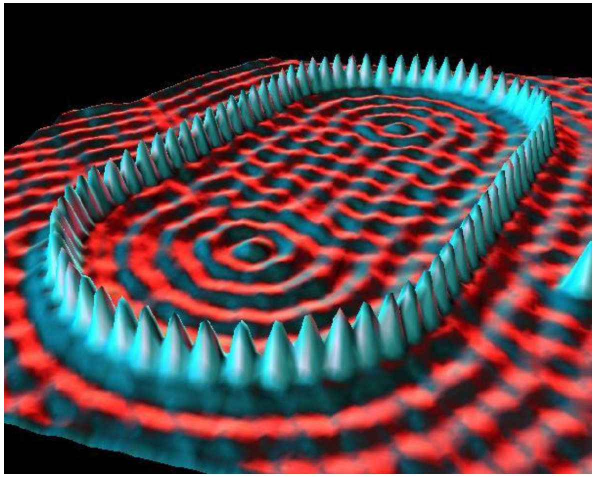




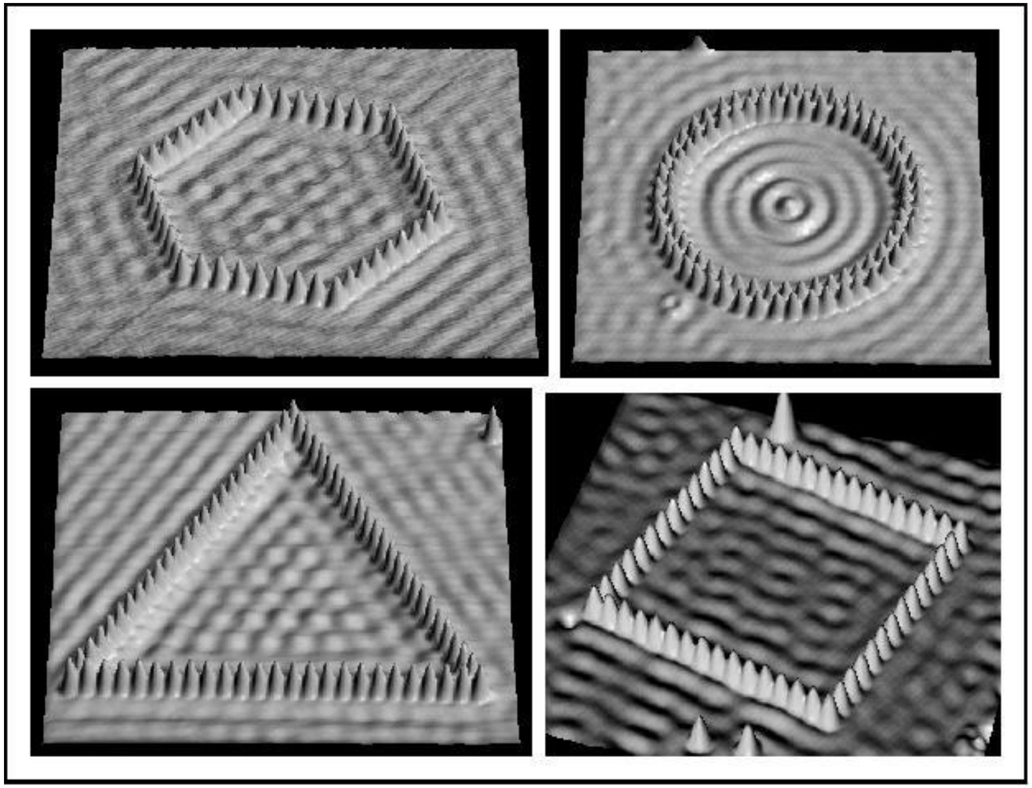
STM扫描图象



Iron on Copper -rectangular



Stadium Corral

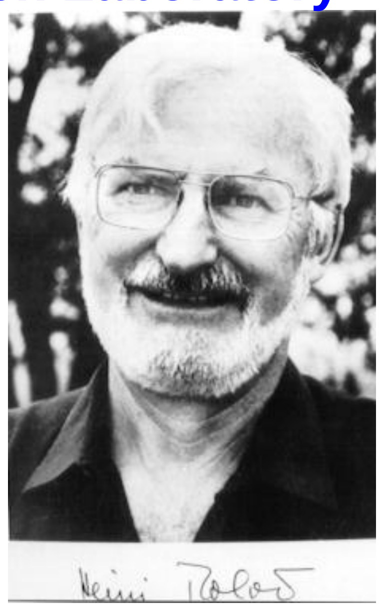


1986年度的诺贝尔物理奖

- 前两人是扫描隧穿显微镜的直接发明者，第三人是1932年电子显微镜的发明者

IBM Zurich Research Laboratory

宾尼
(Germany, 1947-)



罗赫尔
(Switzerland , 1933- 2013)

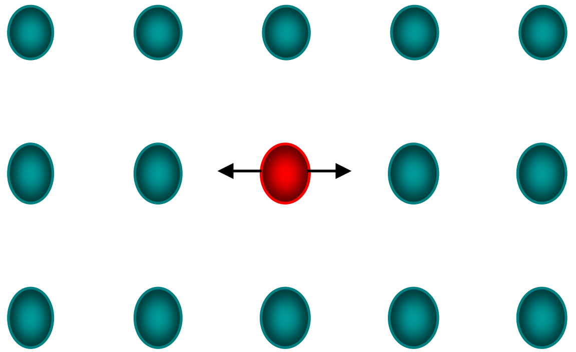
鲁斯卡
(Germany 1906-1988)

一维谐振子（抛物线势阱）

$$\hat{H}\phi(r) = E\phi(r)$$

- 晶体中原子围绕平衡位置作小振动时可近似认为是谐振动：

$$U(x) = \frac{1}{2}kx^2$$



- 哈密顿量 $$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

- 定态薛定谔方程 $$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}kx^2\right)\Phi(x) = E\Phi(x)$$

简谐振动：$\boldsymbol{k = m\omega^2}$，则：

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)\Phi = 0$$

一维谐振子（抛物线势阱）

利用级数展开法解该微分方程。波函数满足的自然条件进一步限制了能量E的取值。主要结论如下：

- **能量E是量子化的**

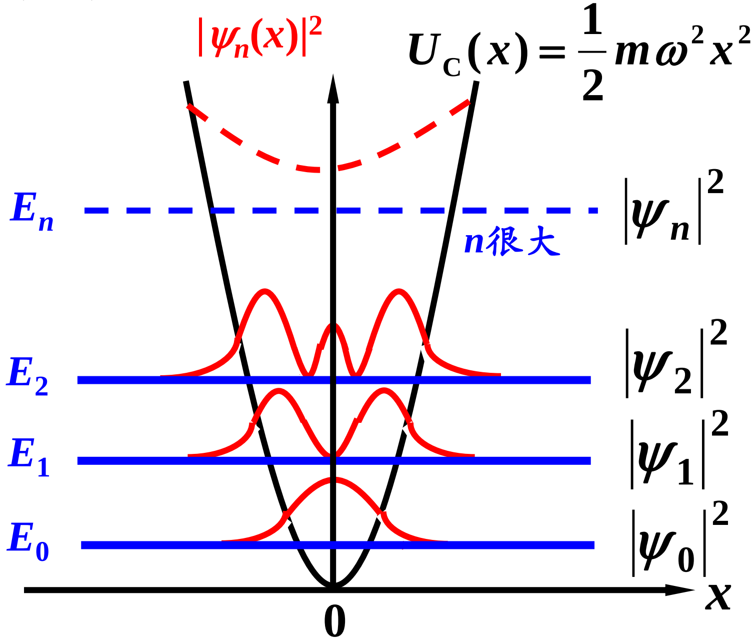
$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad n = 0,1,2,\cdots$$

- **能量间隔均匀：**

$$\hbar\omega = h\nu$$

- **最低能量(零点能)不为零**

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \neq 0$$



一维谐振子波函数

波函数：$\psi_n(x)=\left(\dfrac{\alpha}{2n\sqrt{\pi}n!}\right)^{1/2}H_n(\alpha x)e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$，　　$\alpha=\sqrt{\dfrac{m\omega}{\hbar}}$

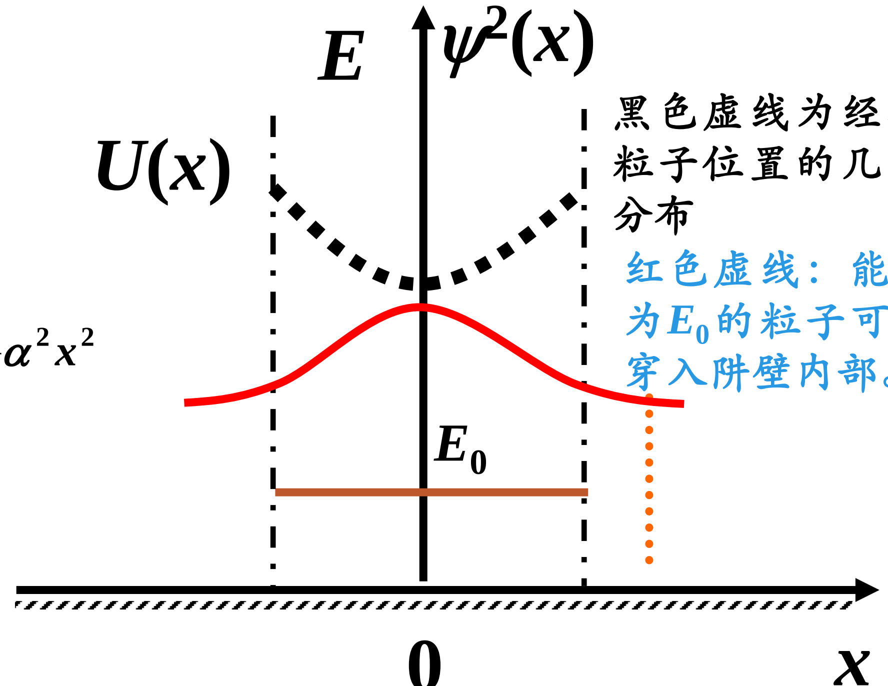
H_n是厄密（Hermite）多项式，最高阶是$(\alpha x)^n$，

$$\psi_0(x)=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$$

$$\psi_1(x)=\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\cdot 2(\alpha x)e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$$

$$\psi_2(x)=\left(\frac{\alpha}{8\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}[2-4(\alpha x)^2]e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$$

$\vdots$　　　　$\vdots$

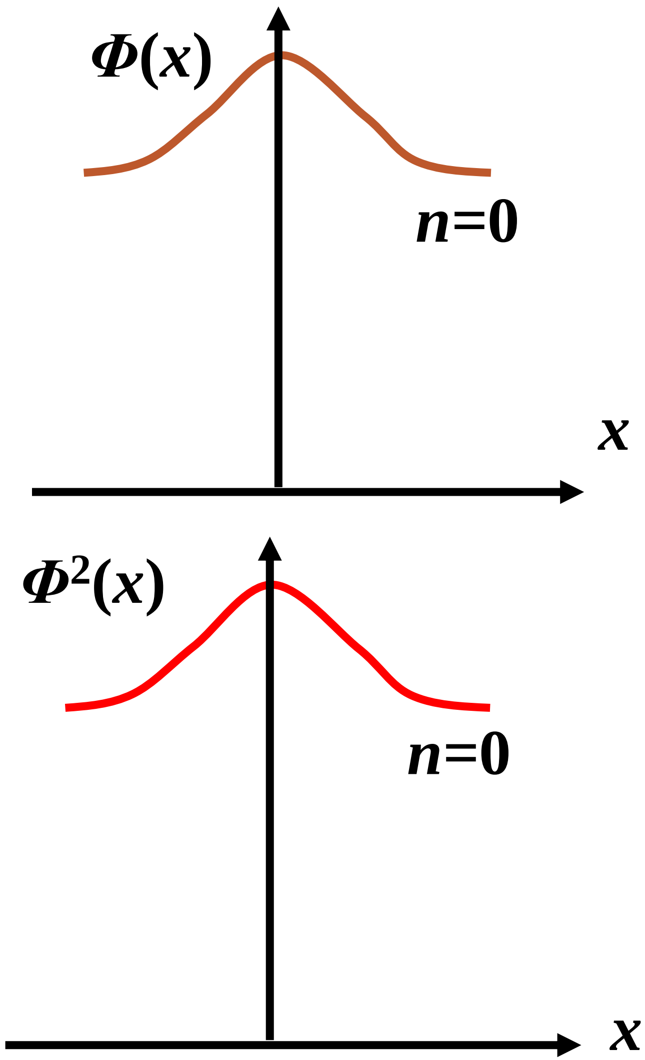


黑色虚线为经典粒子位置的几率分布

红色虚线：能量为E_0的粒子可以穿入阱壁内部。

量子粒子位置几率分布与经典粒子分布有明显的区别

谐振子几个波函数和位置几率密度



一维谐振子的对应原理

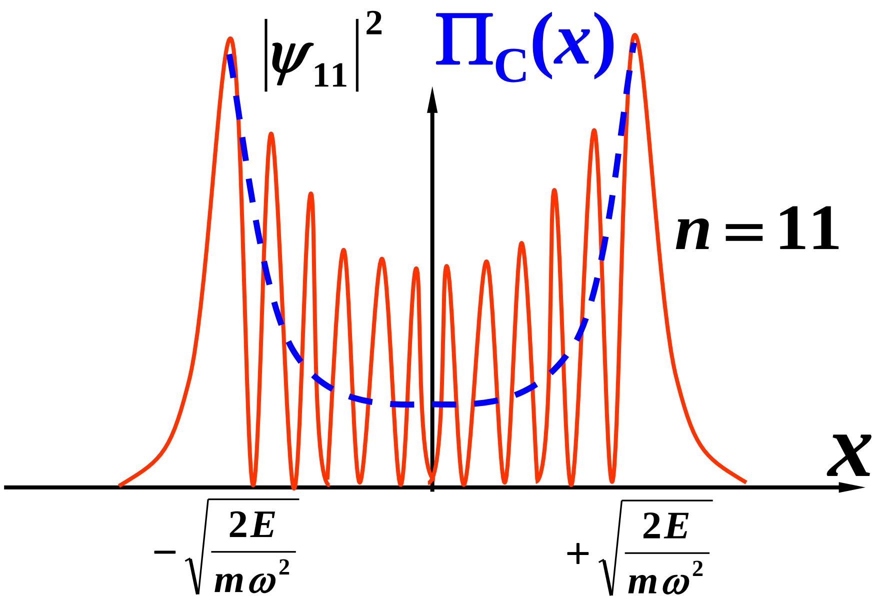
经典谐振子的机械能与速度

$$E=\frac{1}{2}mv^2+\frac{1}{2}m\omega^2x^2 \Rightarrow v=\sqrt{\frac{2E}{m}-x^2\omega^2}$$

经典谐振子概率密度

$$\Pi_C(x)=\frac{1}{\pi\sqrt{\frac{2E}{m}-\omega^2x^2}}$$

线性谐振子 $n=11$ 时的概率密度分布：



- 玻尔于1923年提出对应原理：即在量子数很大而改变很小的情况下，量子理论所得的结果应趋近于经典物理学的结果，反之亦然。经典物理学可以认为是量子物理学的一个近似。

平均值与算符

经典求重心的问题（平均值）

- 长为L的直线：平均值 $\bar{x}=\frac{\int_0^L x dx}{\int_0^L dx}=\frac{L}{2}$
- 如果不均匀的质心：$\bar{x}=\frac{\int_0^L x\rho(x)dx}{\int_0^L \rho(x)dx}$
- $\overline{f(x)}=\frac{\int_0^L f(x)P(x)dx}{\int_0^L P(x)dx}$ $\quad (\int_0^L P(x)dx=1)$
- $P(x)$是$f(x)$在x定义域范围内的几率分布
  - ❖ P在量子力学中即为$|\Psi|^2=\Psi^*\Psi$，因此有$\int\Psi^*\Psi dx=1$
- 则$\bar{f}=\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x)f(x)\Psi(x)dx$

问题：测不准原理=>动量和位置的关系不确定；无法求动量的平均

- **运动学变量空间**
  - * 四维时空: $P = (ct, \vec{r})$
  - * 四维动量: $p = (E, \vec{p})$
- **波函数在时空和动量表象中的表示**
  - * 时空坐标空间：$\Psi(\vec{r}, t)$
  - * 动量坐标空间：$\Phi(\vec{p}, E)$
- **坐标表象和动量表象中波函数的变换**

*已知$\Psi(\vec{r})$ $\rightarrow$ $$\Phi(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int\int\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(\vec{r}) \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r}) d^3\vec{r}$$

*已知$\Phi(\vec{k})$ $\rightarrow$ $$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int\int\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\vec{k}) \exp(+i\vec{k}\cdot\vec{r}) d^3\vec{k}$$

* **坐标表象与动量表象称之为一对共轭表象，它们是相互等价的。**
* 把时空坐标$P = (ct, \vec{r})$与能动量$p = (E, \vec{p})$称之为一对共轭运动学量。

动量的平均值

- 量子力学中如何得到一些经典力学量的平均值呢？

- 在动量表象中，动量的平均值为

$\overline{\boldsymbol{p}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{\Phi}^*(\boldsymbol{k})\boldsymbol{p}\boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{k})\boldsymbol{dk}$　　　　其中：$\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$，

$\boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{k})$：在$\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{k} + \boldsymbol{dk}$动量范围内的粒子几率幅，

$$\boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{x})\boldsymbol{e}^{-\boldsymbol{ikx}}\boldsymbol{dx}$$

$$\boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{k})\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{ikx}}\boldsymbol{dk}$$

则$\overline{\boldsymbol{p}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{\Psi}^*(\boldsymbol{x})\left(-\boldsymbol{i}\hbar\frac{\boldsymbol{\partial}}{\boldsymbol{\partial x}}\right)\boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{x})\boldsymbol{dx}$

算符的引入

- 引入算符的概念：$\hat{\boldsymbol{p}}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

  使得：$\overline{\boldsymbol{p}} = \int_{-\infty}^{+\infty}\boldsymbol{\Psi}^*(x)\hat{\boldsymbol{p}}_x\boldsymbol{\Psi}(x)dx$

- 同理推广到不同力学量*A*的平均值：

  $\overline{\boldsymbol{A}} = \int_{-\infty}^{+\infty}\boldsymbol{\Psi}^*(\vec{r})\hat{\boldsymbol{A}}\boldsymbol{\Psi}(\vec{r})d\vec{r}$

- 量子力学的又一基本假设：系统的任何力学量均对应一个算符，力学量所能取的值是其相应算符的本征值。

位置空间的一些算符

- 坐标算符： $\vec{r} \rightarrow \hat{\vec{r}} = \vec{r}$ （就是它自己！） $\hat{x} = x$
  - 在位置空间里，任何能写成位置函数的可观测物理量，其算符就是其本身
- 动能算符： $\hat{\vec{p}}^2 \rightarrow \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{p}} = \left(-i\hbar\nabla\right) \cdot \left(-i\hbar\nabla\right) = -\hbar^2\nabla^2$

$$T = \frac{p^2}{2m} \quad \Longleftrightarrow \quad \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

- 能量算符（哈密顿算符）：

在势场中，一个粒子的动能与势能函数之和叫哈密顿量，记为H，H=T+V由此式可知哈密顿算符为

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

- 薛定谔方程：

$$\hat{H}\psi\left(\vec{r}\right) = E\psi\left(\vec{r}\right) \longrightarrow$$

定态薛定谔方程就是求解哈密度算符的本征方程

能量→本征值→实验测量值只能是本征值之一

波函数→本征函数

角动量算符

- 原子物理中一个重要的力学量：

$$\vec{L}=\vec{r}\times\vec{p}=\begin{vmatrix}\vec{i} & \vec{j} & \vec{k}\\ x & y & z\\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z\end{vmatrix} \Rightarrow \begin{cases}\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)\\ \hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)\\ \hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)\end{cases}$$

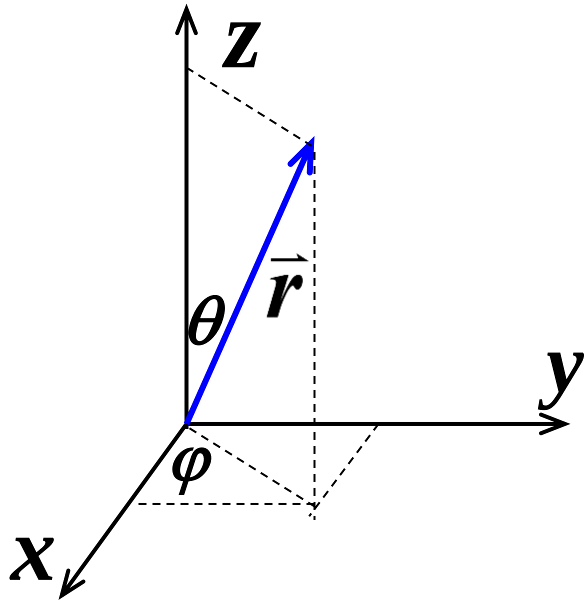
$$\hat{L}=\hat{r}\times\hat{p}=-i\hbar\hat{r}\times\nabla, \qquad \hat{L}^2=\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{L}}=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2$$

在$\hat{L}_x,\hat{L}_y,\hat{L}_z,\hat{L}^2$四个算符中，并不能同时测到确定值。只有$\hat{L}_z,\hat{L}^2$可以同时有确定值和共同本征态函数，而这时$\hat{L}_x$，$\hat{L}_y$就没有确定值。

对易关系

在球极坐标中：

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$



$$\begin{cases} \hat{L}_x = i\hbar\left(\sin\phi\dfrac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{ctg}\theta\cos\phi\dfrac{\partial}{\partial\phi}\right) \\ \hat{L}_y = i\hbar\left(-\cos\phi\dfrac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{ctg}\theta\sin\phi\dfrac{\partial}{\partial\phi}\right) \\ \hat{L}_z = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial\phi} \end{cases}$$

角动量算符的模方为：

$$\hat{L}^2 = \hat{L}\times\hat{L} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$ **(直角坐标)**

$$= -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$ **(球极坐标)**

算符的对易关系

$$\left[\hat{A},\hat{B}\right]=\hat{A}\cdot\hat{B}-\hat{B}\cdot\hat{A}$$

- 两个算符对易则有：

$$\left[\hat{A},\hat{B}\right]=\hat{A}\cdot\hat{B}-\hat{B}\cdot\hat{A}=0$$

  - 这两个力学量可以同时确定。例如哈密顿算符和角动量平方算符对易，所以能量和角动量可以同时确定。
  - $[\widehat{\boldsymbol{A}},\widehat{\boldsymbol{H}}]=\mathbf{0}$, 令$\widehat{\boldsymbol{H}}\boldsymbol{\varphi}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{\varphi}$ 则$\widehat{\boldsymbol{H}}\left(\widehat{\boldsymbol{A}}\boldsymbol{\varphi}\right)=\widehat{\boldsymbol{A}}\left(\widehat{\boldsymbol{H}}\boldsymbol{\varphi}\right)=\widehat{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{E}\boldsymbol{\varphi})=\boldsymbol{E}\left(\widehat{\boldsymbol{A}}\boldsymbol{\varphi}\right)\Rightarrow\widehat{\boldsymbol{A}}\boldsymbol{\varphi}$也是$\widehat{\boldsymbol{H}}$的本征函数！且允许$\widehat{\boldsymbol{A}}\boldsymbol{\varphi}=\boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\varphi}$

- 两个算符不对易则有：

$$\left[\hat{A},\hat{B}\right]=\hat{A}\cdot\hat{B}-\hat{B}\cdot\hat{A}\neq 0$$

  - 这两个力学量不能同时确定。如$[\widehat{\boldsymbol{x}},\widehat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{x}}]=\boldsymbol{i}\hbar$

算符的本征值问题

- 算符$\hat{A}$的本征方程：$\hat{A}\psi_A = A\psi_A$
  - 算符$\hat{A}$作用于自己的本征函数ψ_A，等于一个数值A乘以ψ_A。解这个方程，就可得到算符$\hat{A}$的一套本征函数ψ_A和相应的一套本征值A。
  - 一粒子可以有多个可测的物理量。若某粒子处于力学量A的本征态，则测量A时将得到确定值。若在A的本征态下测量另一个力学量B时，是否能得到确定的值，就不一定了。如果A，B能同时具有确定值，那么它们就具有共同的本征态。
- 例如：定态薛定谔方程求解能量和定态波函数

$$\hat{H}\varphi = E\varphi$$

束缚态：$E_1, E_2, \cdots E_n$（能量本征值）

$\varphi_1, \varphi_2, \cdots \varphi_n$（能量算符的本征函数或本征态）

任一力学量 $A(\vec{r},\vec{p}) \rightarrow \hat{A}(\vec{r},-i\hbar\nabla)$

(经典) **(量子)**

力学量算符的本征值和本征函数

当算符 $\hat{A}$ 作用在波函数 ψ_n 上，若其结果是 $\boxed{\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n}$

$$（例如 \frac{\partial}{\partial x} e^{ax} = a \cdot e^{ax}）$$

称上式为算符 $\hat{A}$ 的**本征方程**（eigenequation）

A_n 称为力学量 A的一个**本征值**（eigenvalue）

ψ_n 描述力学量 A 取确定值 A_n 时的**本征态**。

ψ_n 称为相应于A_n的**本征函数**（eigenfunction）

由本征方程解出的全部本征值就是相应力学量的可能取值

- $\{A_1, A_2 \ldots\}$ 构成力学量 A的本征值谱 （spectrum）

$\{y_1, y_2 \ldots\}$ 构成力学量A的本征函数系

$\hat{A}$ 的本函数 ψ_n 是 A 取定值A_n的本征态。

在态ψ_n上测量力学量 A ，只能测得A_n 。

如定态薛定谔方程： $\hat{H}F(x) = EF(x)$

就是能量的本征方程， $\hat{H}$ 就是能量算符，

Φ_n就是能量取本征值E_n时的本征函数。

若一个本征值对应于n个本征函数，则称这一本征函数是n度简并的。

例：动量算符 $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 的本征方程是

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Phi_{p_x} = p_x\Phi_{p_x}$$

在直角坐标系下，该动量本征方程的解为：

$$\Phi_{p_x}(x) = \frac{1}{\hbar}e^{\frac{i}{\hbar}p_x\cdot x}$$

这正是一维自由粒子波函数的空间部分，

它给定了自由粒子的动量 p_x 。

要使得两个力学量同时都有确定的本征值的条件是，它们有共同的本征函数，**数学上要求它们的算符对易。**

两个不对易的力学量没有共同本征函数，不能同时具有确定值，**满足不确定关系**。

本征函数的性质（以一维为例）

1. $\hat{A}$ 的本函数 $\psi_n(x)$ 是 A 取定值A_n的态

在态$\psi_n(x)$上测量力学量 A，只能测得A_n 。

2. $\hat{A}$ 的本函数系 $\{\psi_n(x)\}$ 构成正交、归一的完备函数系：

（1）本征函数总可以归一化：

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n^*(x)\psi_n(x)\,\mathrm{d}x=1$$

（2）本征函数有正交性（可严格证明）：

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_m^*(x)\psi_n(x)\,\mathrm{d}x=\delta_{mn}=\begin{cases}1, & m=n\\ 0, & m\neq n\end{cases}$$

（3）本征函数具有完备性：

任一物理上合理的归一化波函数，都可由力学量 A 的本征函数系展开：

$$\Psi(x)=\sum_{n=1}^{\infty} C_n \psi_n(x)\,, \qquad \sum_{n=1}^{\infty} |C_n|^2=1$$

$|C_n|^2$为$\Psi(x)$中包含$\psi_n(x)$状态的百分比。

3.力学量 A 的平均值

在状态 $\Psi(x)$上对力学量A作多次（大数）测量，

则 $$\overline{A}=\sum_{n=1}^{\infty}\left|C_n\right|^2 A_n \quad \xrightarrow{\text{可证}} \quad \boxed{\overline{A}=\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x)\hat{A}\Psi(x)\,\mathrm{d}x}$$

本堂课内容回顾

- 薛定谔方程
  - 自由粒子薛定谔方程
  - 含时薛定谔方程（+势能）
  - 定态薛定谔方程（势能不随时间变化）
  - 一维无限深方势井
  - 一维有限深方势井
  - 一维散射
  - 一维谐振子
  - 平均值与算符
- 平均值与算符