《原子物理学》

第三章 量子力学初步

5-6节课

上堂课内容回顾

- 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

- 氢原子的薛定谔方程解

薛定谔（Erwin Schrodinger 1887-1961）

- 奥地利人
- 在德布罗意波的概念基础上，1926年建立了以薛定谔方程为基础的波动力学,并建立了量子力学的近似方法.
- **获1933年诺贝尔物理学奖**

✦ **量子力学** **建立于** **1923～1927** **年间，两个等价的理论——矩阵力学和波动力学**

✦ **相对论量子力学（1928 年，狄拉克）：描述高速运动的粒子的波动方程**

- **薛定谔方程是非相对论微观粒子的基本方程-量子力学基本假设**
- **地位同经典物理的牛顿定律**

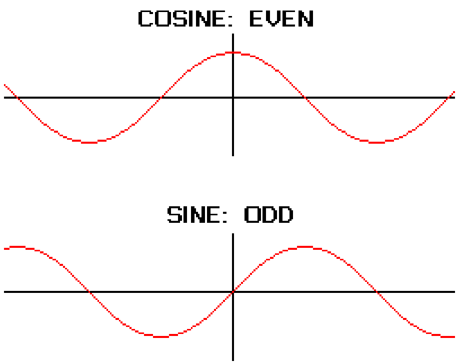
物质波的波动方程

- 按照经典波动理论，波动的物理量满足如下形式的波动方程：

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = V^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad V\text{是波速}$$

- 物质波的波动方程是什么？
- 德布洛意关于电子波动性的假设传到苏黎士后，德拜(P. Debye，The Nobel Prize in Chemistry 1936)说，“一个没有波动方程的波动理论太肤浅了！”。在一周后聚会时薛定谔说：“我找到了一个波动方程！”。
——量子力学中的基本动力学方程。

波函数回顾



EVEN & ODD FUNCTIONS

$$\psi(x,t) = \psi_0 \sin 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T}\right)$$

$$e^{i\pi}+1=0$$

We may select a sine or cosine wave. A more general wave should be a sum of a sine and cosine wave. By taking a certain combination of sine and cosine, we can use Euler identity to express ψ in exponential form.

欧拉(Leonhard Euler, 1707.4.15~1783.9.18)
瑞士数学家及自然科学家

波函数—欧拉等式

Euler's identity is $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$, where i is the imaginary number, which has the properties $i^2 = -1$ and $i^{-1} = -i$

$$\psi(x,t) = \psi_0 e^{i2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T}\right)} = \psi_0 e^{i(k\cdot x - \omega t)}$$

where $k = 2\pi/\lambda$, $\omega = 2\pi/T$

k: 波矢； ω： 角频率

The exponential form is very convenient when derivatives are to be found.

$$E = h\nu = (h/2\pi)(2\pi\nu) = \hbar\omega \qquad \hbar = h/2\pi$$

$$p = h/\lambda = (h/2\pi)(2\pi/\lambda) = \hbar k \qquad \text{(h-bar)}$$

So

$$\psi(x,t) = \psi_0 e^{i(k\cdot x - \omega t)} = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(p\cdot x - Et)}$$

Classical wave function.

$$y(x,t) = \mathrm{Re}[A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\pi(\nu t - \frac{x}{\lambda})}]$$

薛定谔方程的建立

自由粒子波函数（**基本假设**）

$$\Psi(x,t)=\psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x-Et)}$$

对波函数时间微分得

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

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

$$\longrightarrow\quad \hat{E}\equiv i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$ ——能量算符

对波函数空间微分得

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

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

$$\longrightarrow\quad \hat{p}_x\equiv -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$ ——动量算符

一维自由粒子薛定谔方程的推出

由 $E = \dfrac{p_x^2}{2m}$ （非相对论）

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

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

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

——自由粒子的薛定谔方程

相对论波动方程

狄拉克方程

洛伦兹协变

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\mathbf{x},t)}{\partial t}=\left(\frac{\hbar c}{i}\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\nabla}+\beta mc^2\right)\psi(\mathbf{x},t),$$

克莱恩-戈登方程

$$E=\sqrt{\mathbf{p}^2c^2+m^2c^4}$$

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\psi-\nabla^2\psi+\frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi=0。$$

负能量与狄拉克海

非自由粒子的薛定谔方程

把自由粒子运动算符推广到非自由粒子运动，粒子所处的势场为$U(x,t)$，粒子的能量

$$E=\frac{p_x^2}{2m}+U(x,t)$$

薛定谔方程变为

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

$$=[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+U(x,t)]\,\Psi(x,t)$$

令 $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+U(x,t)$ **称为哈密顿算符，则**

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

——这就是含时薛定谔方程

三维势场中的薛定谔方程

推广到三维势场$U(\vec{r}, t)$中 $E = \dfrac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + U(\vec{r}, t)$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + U(\vec{r}, t)$$

令 $\nabla = \dfrac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \dfrac{\partial}{\partial y}\vec{j} + \dfrac{\partial}{\partial z}\vec{k}$

哈密顿算符变为 $\hat{H} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}, t)$

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

定态薛定谔方程

- 若微观粒子处在稳定的势场中，则势能函数U与时间无关，称这类问题为定态问题

- 例如：自由运动粒子 $U(r)=0$

  氢原子中的电子 $U(r)=-\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{r}$

- 此时，哈密顿算符与时间无关，薛定谔方程可用分离变量法求解：波函数ψ可以分离为空间坐标函数和时间函数的乘积 $\Psi(\vec{r},t)\equiv\Phi(\vec{r})T(t)$

定态薛定谔方程（分离变量法）

由 $\Psi(\vec{r},t) \equiv \Phi(\vec{r}\,)T(t)$

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}\,T(t)}{\mathrm{d}t}\Phi(\vec{r}) = [\hat{H}\Phi(\vec{r})]T(t)$$

$$\Rightarrow\quad i\hbar\frac{\mathrm{d}\,T(t)}{\mathrm{d}t}\frac{1}{T(t)} = \frac{1}{\Phi(\vec{r})}\hat{H}\Phi(\vec{r}) = E$$

***E*为分离常数**

可得只含变量 t 和只含变量 $\vec{r}$ 的两个方程：

$$\Rightarrow\quad \begin{cases} i\hbar\dfrac{\mathrm{d}T(t)}{\mathrm{d}t} = ET(t) & (1) \\ \hat{H}\Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r}) & (2) \end{cases}$$

定态薛定谔方程（分离变量法）

方程（1）是关于变量为*t* 的微分方程，解为：

$$T(t) \propto e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$ **—时间振动因子**

方程（2）是关于变量为*x*、*y*、*z*的微分方程：

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(x,y,z)]\Phi(x,y,z) = E\Phi(x,y,z)$$

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

—称为定态薛定谔方程，又称为能量算符的本征方程

其解 *Φ*(*x*,*y*,*z*) 与粒子所处的外力场*U* 和边界条件有关

定态波函数

波函数是以上两部分的乘积

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

粒子出现在空间的几率：

$$\rho(\vec{r},t)=\left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2=\left|\Phi(\vec{r})\,e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\right|^2$$

$$=\left|\Phi(\vec{r})\right|^2$$

——粒子出现在空间的几率与时间无关—定态

可见，定态问题最后归结为求解定态薛定谔方程。

定态波函数性质

- 能量 E 不随时间变化
- 概率密度$|\psi|^2$不随时间变化
- 波函数的标准条件：单值，有限和连续

1） $\int_{-\infty<x,y,z<\infty} |\psi|^2 \mathrm{dxdydz} = 1$ 可归一化；

2） ψ 和 $\frac{\partial\psi}{\partial x}, \frac{\partial\psi}{\partial y}, \frac{\partial\psi}{\partial z}$ 连续；

3） $\psi(x,y,z)$ 为有限的、单值、连续函数.

一维自由粒子的定态波函数讨论

- 自由粒子：

  能动量守恒 $\Rightarrow$ 确定的动量$\boldsymbol{p_x}$和能量E

- 波函数：$\boldsymbol{\Psi(x,t) = \Phi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et} = \Phi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-p_x x)}}$
- 粒子出现在空间中的几率：

  $$|\boldsymbol{\Psi(x,t)}|^2 = |\boldsymbol{\Phi(x)}|^2 = |\boldsymbol{\Phi_0}|^2 \Rightarrow p\text{为常数}$$

  空间各处几率相同！归一化？

- 满足海森堡不确定原理
  - 动量确定 $\Rightarrow \boldsymbol{\Delta p_x = 0}$
  - 空间各处几率相同 $\Rightarrow \boldsymbol{\Delta x} \to \infty$

薛定谔方程的讨论

- 描述了微观粒子的运动状态$\boldsymbol{\psi}(\vec{\boldsymbol{r}},\boldsymbol{t})$在势场$\boldsymbol{U}(\vec{\boldsymbol{r}},\boldsymbol{t})$中随时间变化$\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t}$的规律
- 是量子力学的基本方程，它不能从更基本的假设中推导出来。而是依据实验事实和基本假定“建立”的，是否正确则由实验结果检验
- 具体的势场$\boldsymbol{U}(\vec{\boldsymbol{r}},\boldsymbol{t})$决定粒子状态变化的情况，如果给出势能函数的具体形式，只要我们知道了微观粒子初始时刻的状态$\boldsymbol{\psi}(\vec{\boldsymbol{r}}_0,\boldsymbol{t}_0)$。原则上说，只要通过薛定谔方程，就可以求出任意时刻的状态$\boldsymbol{\psi}(\vec{\boldsymbol{r}},\boldsymbol{t})$
- $\boldsymbol{\psi}(\vec{\boldsymbol{r}},\boldsymbol{t})$一般是复数形式。$\boldsymbol{\psi}(\vec{\boldsymbol{r}},\boldsymbol{t})$表示概率波，$|\boldsymbol{\psi}(\vec{\boldsymbol{r}},\boldsymbol{t})|^2$是表示粒子在时刻$t$、在空间某处出现的概率。因而薛定谔方程所描述的状态随时间变化的规律，是一种统计规律
- 在薛定谔方程的建立中，应用了$\boldsymbol{E}=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\boldsymbol{m}}+\boldsymbol{U}(\vec{\boldsymbol{r}},\boldsymbol{t})\Rightarrow$ 非相对论的结果；同时方程不适合一切$m=\mathbf{0}$的粒子$\Rightarrow$方程的局限性

态迭加原理回顾

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right]\psi=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi$$

- 薛定谔方程为线性微分方程；
- 如果$\boldsymbol{\psi_1}$、$\boldsymbol{\psi_2}$、…、$\boldsymbol{\psi_n}$是方程的解，那么它们的的线性组合$\boldsymbol{\psi}=\boldsymbol{C_1\psi_1}+\boldsymbol{C_2\psi_2}+\cdots+\boldsymbol{C_n\psi_n}=\sum_i \boldsymbol{C_i\psi_i}$也是方程的解，$\boldsymbol{C_i}$为任意常数。
- 如果$\boldsymbol{\psi_1}$、$\boldsymbol{\psi_2}$、…、$\boldsymbol{\psi_n}$是体系可能的状态，那么它们的的线性组合$\boldsymbol{\psi}=\sum_i \boldsymbol{C_i\psi_i}$也是体系一个可能的状态

应用举例

- 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；

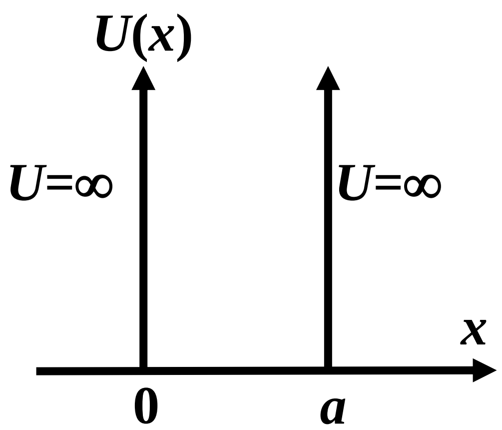
$$\hat{H}\phi(r) = E\phi(r)$$

  - 利用波函数的自然条件确定确定能量本征值和波函数。
- 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。

例一：一维无限深势阱

一个粒子在如图所示的势场中运动，它的势能为

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



这种势场称为一维无限深势阱。在一维无限深势阱中粒子如何运动？它的波函数如何？能量如何？

解：由于粒子做一维运动，所以有 $\nabla^2 \to \dfrac{d^2}{dx^2}$

由于势能 $U(x)$ 中不显含时间，故用定态薛定谔方程求解。

因此一维定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2}+U(x)\varphi(x)=E\varphi(x)$$

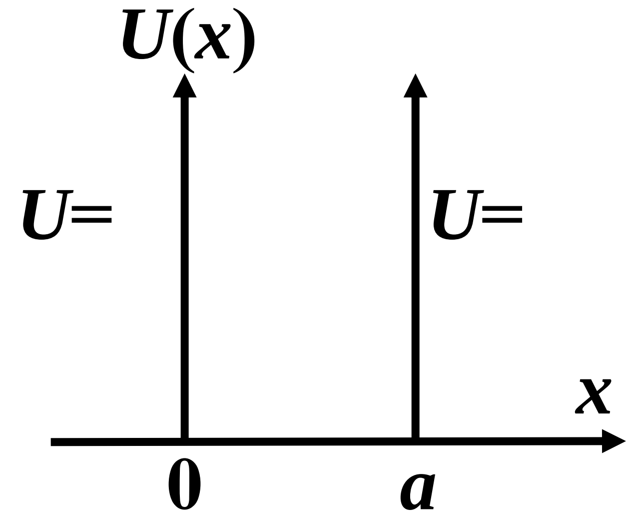
方程的解为定态解 $\psi(x,t)=\varphi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$

一维无限深势阱讨论

$\because U \to \infty \quad , x \leq 0 \quad , x \geq a$ $\quad \therefore \psi = 0, \quad (x \leq 0, x \geq a)$

$\because U(x) = 0 \quad , 0 < x < a$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0$$



$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \qquad \frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$$

$$\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx$$

◆ 波函数的标准条件：单值、有限和连续。用来确定常数及得到能量量子化。（边界条件！）

$\because x = 0, \psi = 0, \quad \therefore B = 0 \qquad \psi(x) = A\sin kx$

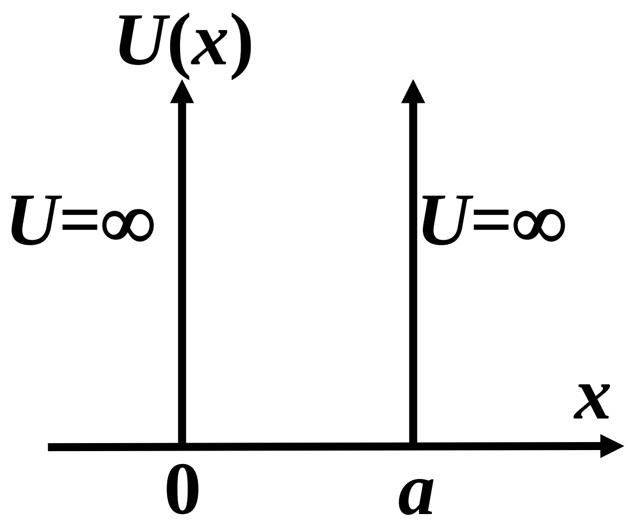
一维无限深势阱讨论

$$\because x=a, \psi = A\sin ka = 0 \qquad \therefore \sin ka = 0$$

$$\because \sin ka = 0, \quad \therefore ka = n\pi$$

$$k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1,2,3,\cdots$$ 量子数

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 mE}{h^2}} \qquad E = n^2 \frac{h^2}{8ma^2}$$



- 基态能量 $E_1 = \dfrac{h^2}{8ma^2}, \quad (n=1)$
- 激发态能量 $E_n = n^2 \dfrac{h^2}{8ma^2}, \quad (n=2,3,\cdots)$

- 一维无限深方势阱中粒子的能量是量子化的！

一维无限深势阱讨论

$$\psi(x) = A\sin\frac{n\pi}{a}x$$ 归一化条件 $$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi|^2 \mathrm{d}x = \int_0^a \psi\psi^* \mathrm{d}x = 1$$

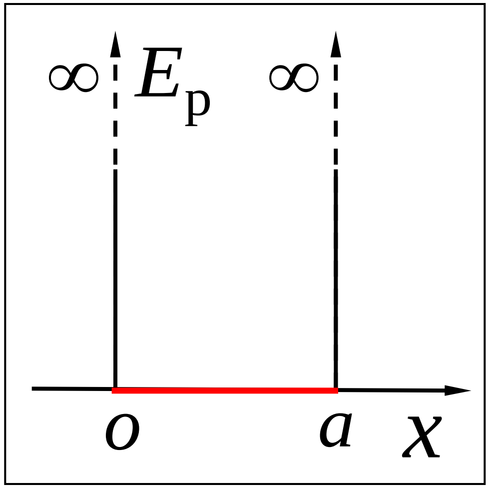
$$A^2\int_0^a \sin^2\frac{n\pi}{a}x\mathrm{d}x = 1 \qquad A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

- 波函数 $$\psi(x) = \begin{cases} 0, & (x \le 0, x \ge a) \\ \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x, & (0 < x < a) \end{cases}$$

- 概率密度 $$|\psi(x)|^2 = \frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi}{a}x$$

- 能量 $E_n = n^2\dfrac{h^2}{8ma^2}$
- 量子数 $n = 1, 2, 3, \cdots$

表示阱内不可能有静止的粒子，这与经典理论所得结果是不同的。因为根据经典理论，粒子的最低能量可以为零。E_1又称为零点能。



这是微观粒子波粒二象性的表现，“静止的波是没有意义的”。

零点能不为零也是不确定关系的必然结果!

$$\Delta x \approx a, \quad \Delta p \geq \frac{\hbar}{2\Delta x} = \frac{\hbar}{2a}$$

即粒子不能被束缚在动能为零的状态中。

经典力学：系统处于绝对零度时，一切运动都静止。

量子力学：粒子存在零点能，没有绝对静止。

定态为束缚态

反例为平面波

通常把在无限远处为0的波函数所描写的状态，称为**束缚态**。

处于**束缚态**的粒子，因为其波函数在无限远处为0，所以粒子不能运动到无穷远，即粒子局限于某区域内运动——**定域运动**。

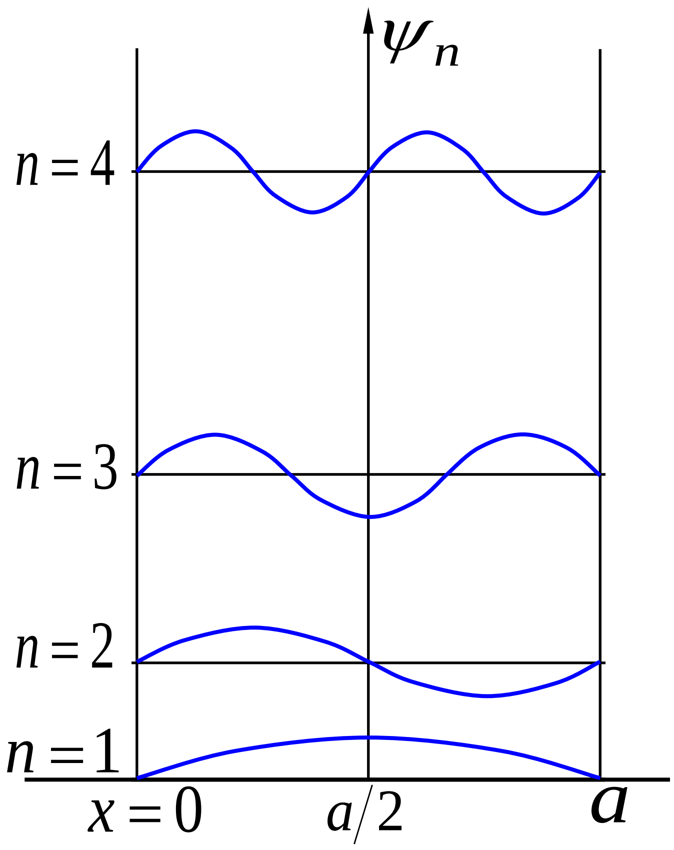
处于束缚态的粒子，因其运动受限制（定域运动），所以能量的取值一般要满足特定条件，即**能量为分立值**。也就是说，束缚态一般形成分立谱。

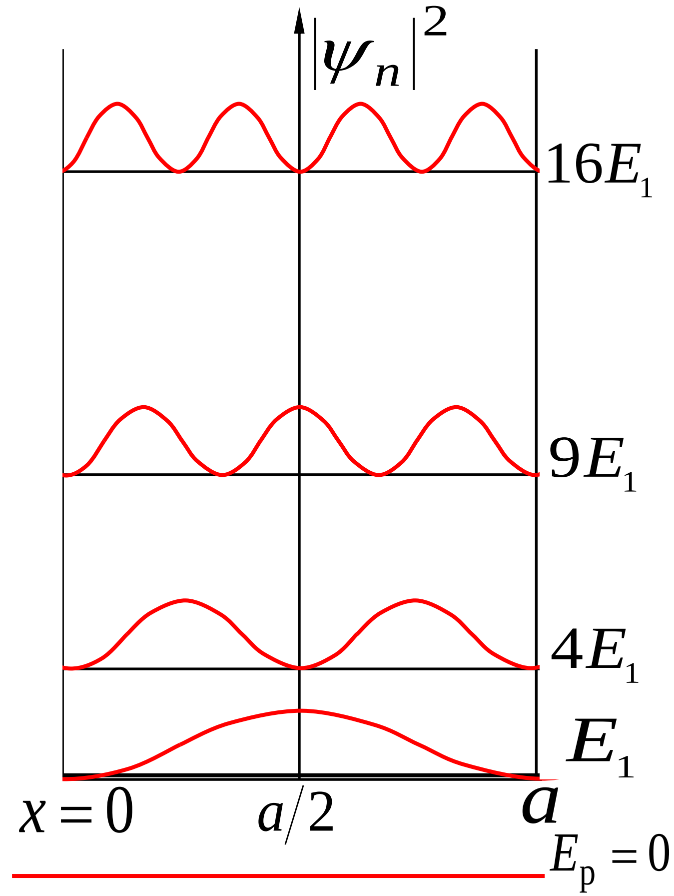
由波函数的形式可知，对于一维无限深势阱，粒子定态为束缚态。粒子局限于阱内运动，不能运动到阱外。能量取值为分立能级，组成分立谱。

概率幅和概率密度分布

$$\psi(x) = A\sin\frac{n\pi}{a}x$$

$$\left|\psi(x)\right|^2 = \frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi}{a}x$$





概率密度讨论

一维无限深势阱中，发现粒子的概率密度 $|\psi_n(x)|^2$

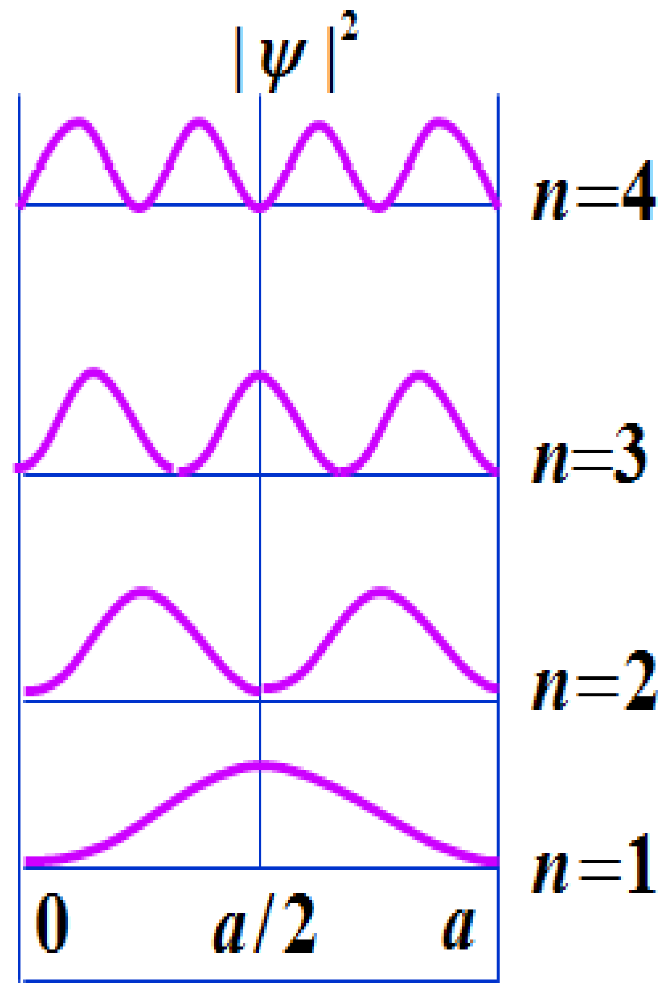
粒子在势阱中各处出现的几率有很大不同，甚至有的地方根本不出现（节点处）

- $|\psi_n(x)|^2$ 极大的位置----概然位置，

n↑，节点数↑，最概然位置间隔↓.

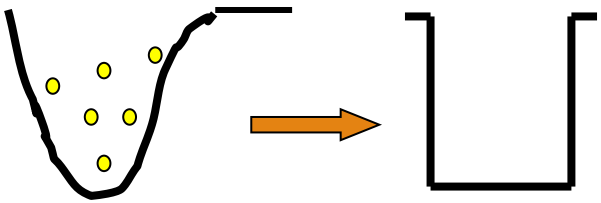
n→∞ 时，粒子在势阱内各处出现的概率相等，概率密度分布趋近于经典均匀分布.

经典理论中，处于无限深势阱中粒子的能量为连续值，粒子在阱内运动不受限制，各处概率相等。



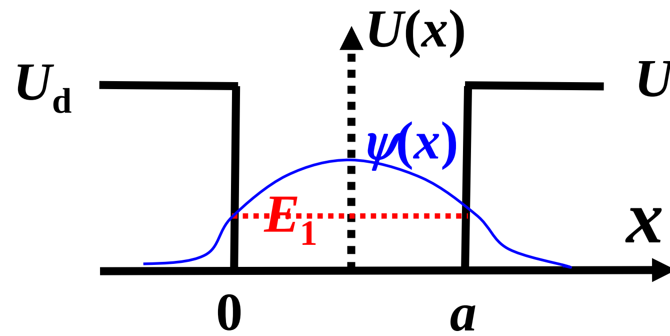
有限深势阱

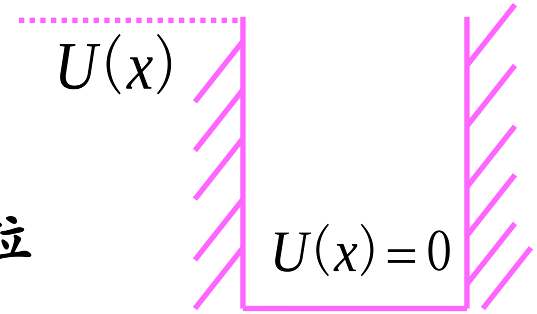
- 一维无限深势阱是实际情况的极端化和简化
- 实际情况的一些势阱：



金属中的电子

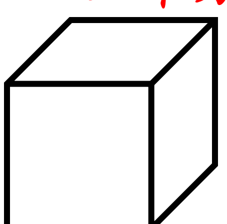
金属中的自由电子在各晶格结点(正离子)形成的“周期场”中运动，它们不会自发地逃出金属。可以粗略地认为粒子被无限高的势能壁束缚在金属之中。





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。