

# 量子力学入门

实物粒子的波动性

波函数及统计解释

不确定性关系

态叠加原理

薛定谔方程

# 实物粒子的波动性

## 一、德布罗意物质波假设

光具有波粒二象性，那么实物粒子是否也应具有波粒二象性？  
或实物粒子具有波动性吗？

德布罗意（L.V. de Broglie 1892-1986，  
法国）从光具有波粒二象性出发，认为  
实物粒子也应具有波动性。



In 1924 at the Faculty of Sciences at Paris University he delivered a thesis *Researches on the quantum theory*, which gained him his doctor's degree. The ideas in his thesis first gave rise to astonishment owing to their novelty, were subsequently fully confirmed by the discovery of electron diffraction by crystals in 1927 by Davisson and Germer.

# 实物粒子的波动性

## 一、德布罗意物质波假设

具有能量 $E$ 和动量 $p$ 的实物粒子所联系的波的频率 $\nu$ 和波长 $\lambda$ 有关系：

$$E = h\nu$$

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

→ 物质波

这种波既不是机械波也不是电磁波，称为物质波(Matter waves)或德布罗意波。

自由粒子的能量和动量都是常量，即频率和波长不变—平面波描写

德布罗意认为可以从电子在晶体上散射这样的实验中检查到这样的波  
后来的实验验证由戴维孙和革末完成了，但当时纯粹是理论推测。

电子衍射实验只验证了德布罗意波长公式(德布罗意关系)

[例] 估算:  $m=1\text{g}$ ,  $v=1\text{ cm/s}$ 的实物粒子的波长

解

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

考虑非相对论情形

$$= \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{10^{-3} \times 10^{-2}} = 6.63 \times 10^{-29} \text{ m}$$

由于 $h$ 极其微小宏观物体对应的波长太小，一般情况波动性无法表现出来！“宏观物体只表现出粒子性”

[ACT]在宏观世界里量子现象常常可以忽略，请在数值上加以说明。考虑质量  $m=0.1\text{kg}$  以速度  $v=0.5\text{m/s}$  运动的钢球被  $1*1.5\text{m}^2$  的窗子所衍射

解

波长  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = 1.3 \times 10^{-30} \text{m}$

$L_h = 1 \quad L_v = 1.5$

衍射角  $\theta_h \approx \frac{\lambda}{L_h} \approx 1.3 \times 10^{-30} \text{rad}$

$\theta_v \approx \frac{\lambda}{L_v} \approx 0.9 \times 10^{-30} \text{rad}$

希望可以吃饭前  
写完物理作业

衍射可以忽略

[例] 估算电子  $m=9.1\times 10^{-31}$  kg, 在加速电压  $U$  加速后对应的物质波波长。

解

假设加速电压不大, 考虑非相对论情形

$$\frac{1}{2}mv^2 = eU$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2emU}}$$

$$\lambda \approx \frac{12.25}{\sqrt{U}} \text{ \AA}$$

$$U = 150\text{V} \Rightarrow \lambda = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

相当于晶格常数量级, 通过类似于晶体对X射线的衍射, 可以实现晶体对电子的衍射。

德布罗意把物质波假设用于氢原子  
成功地解释了玻尔提出的轨道量子化条件。

如图电子在经典的圆轨道上运动，如果它对应于一个环驻波

满足  $2\pi r = n\lambda$ , ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

$p = \frac{h}{\lambda}$

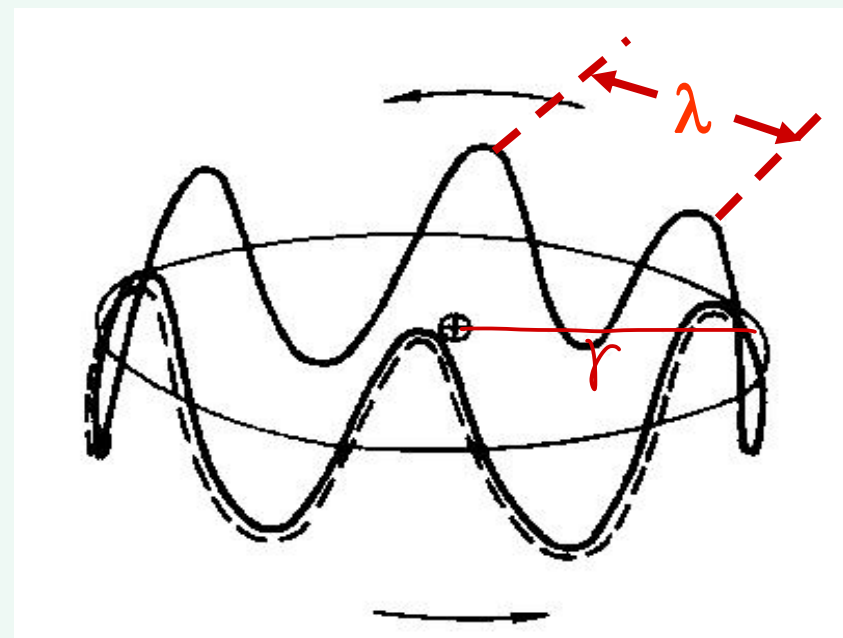
$$r = n \frac{\lambda}{2\pi} = n \frac{h}{2\pi m v}$$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$

角动量

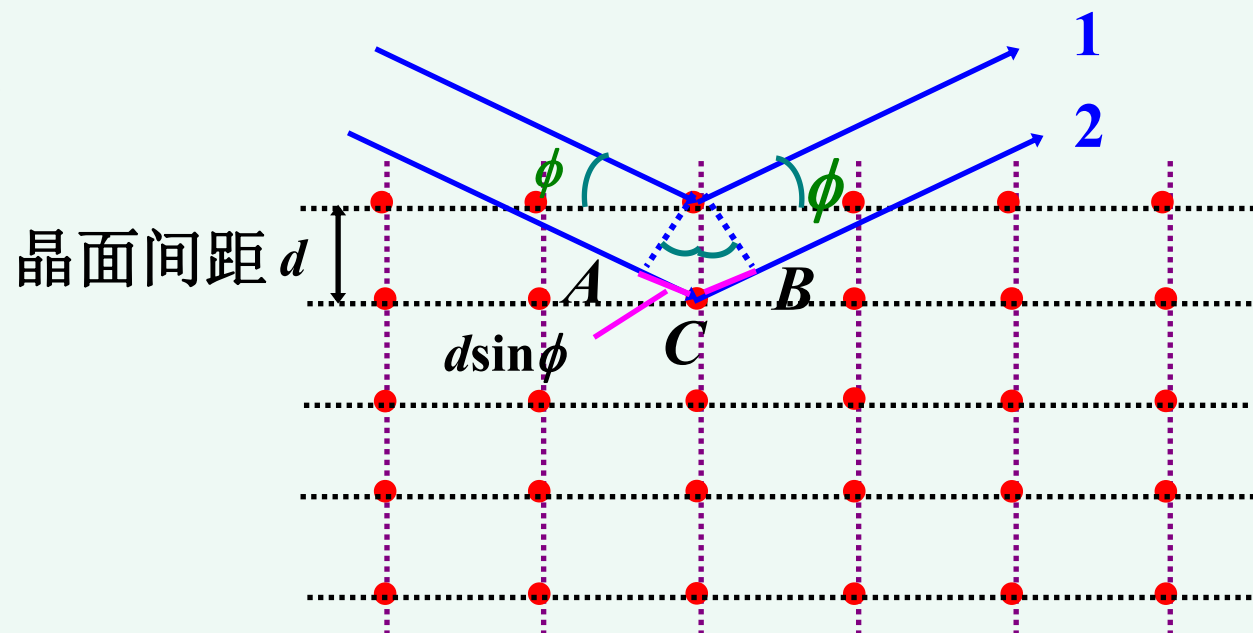
$$L = r m v = n \frac{h}{2\pi} = n \hbar$$

——玻尔量子化条件



## 二、物质波实验验证

晶面间散射  
光的干涉



散射光干涉加强条件：

$$2d \cdot \sin \phi = k\lambda \quad (k=1,2,\cdots)$$

—布喇格公式



## 二、物质波实验验证

### 1. 戴维逊—革末实验 Davison-Germer experiment

1927 贝耳电话公司实验室的戴维逊和革末研究电子在镍单晶上的衍射。

实验装置示意图

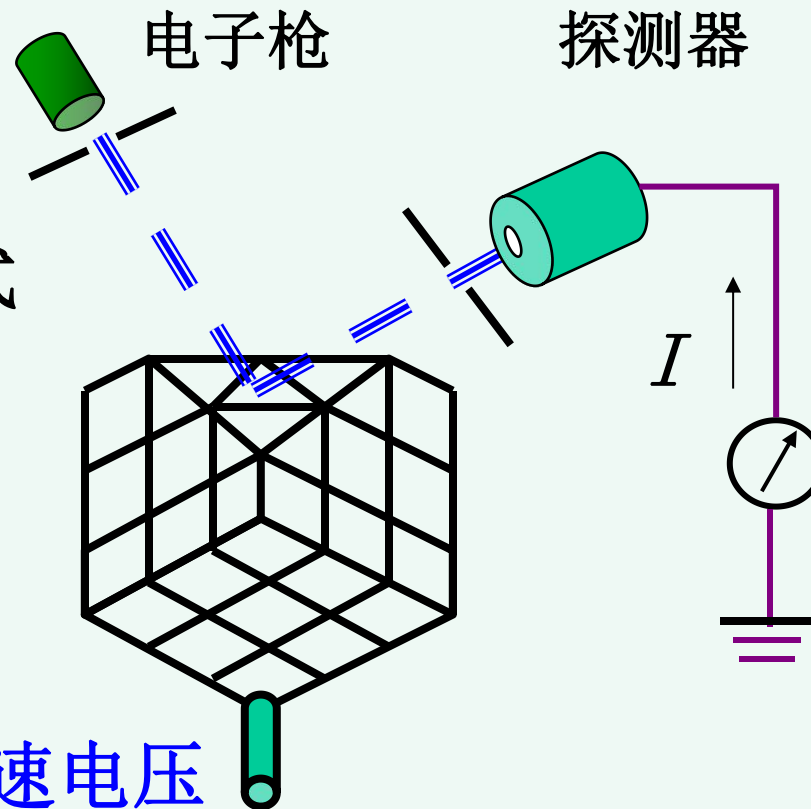
假如电子具有波动性，应满足布喇格公式

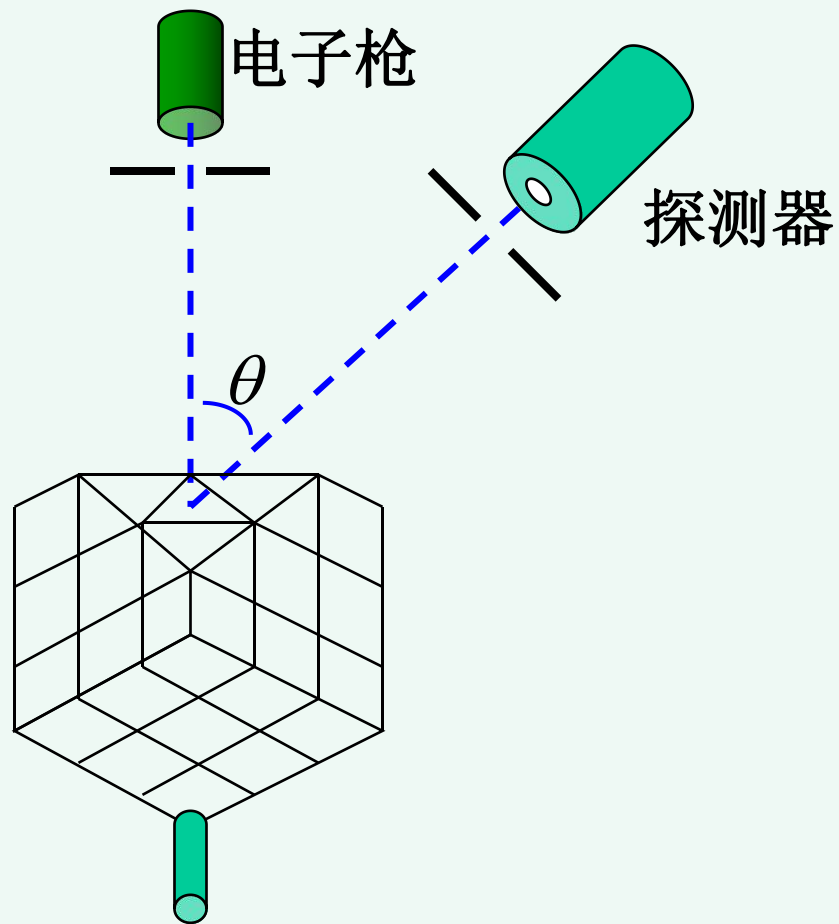
$$2d \sin \phi = k\lambda$$

d 晶面间距     $\phi$  掠射角     $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emU}}$

此时电表应出现最大的电流。

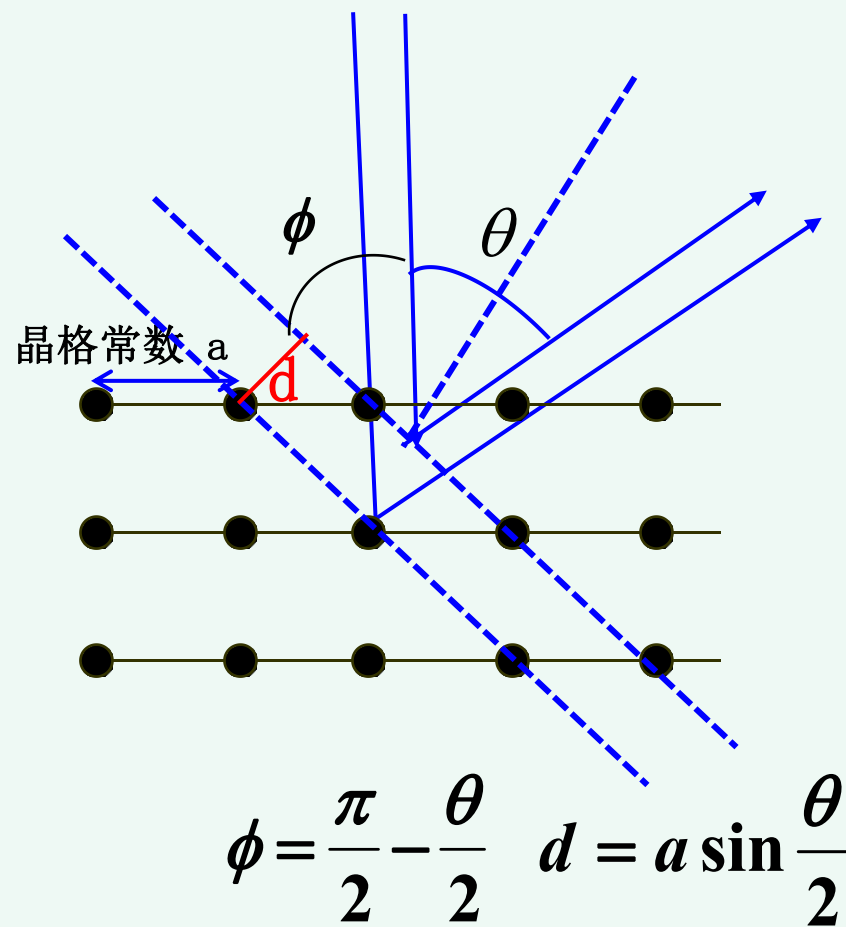
两种实验方案：（1）改变角度 （2）改变加速电压





实验发现当加速电压为54V 衍射角 $\theta=50^\circ$ 探测到电子束极大值

代入Ni晶格常数  $a=2.15\text{\AA}$   $U=54\text{V}$   $\longrightarrow \sin\theta = 0.777k \longrightarrow \theta = 50.9^\circ$

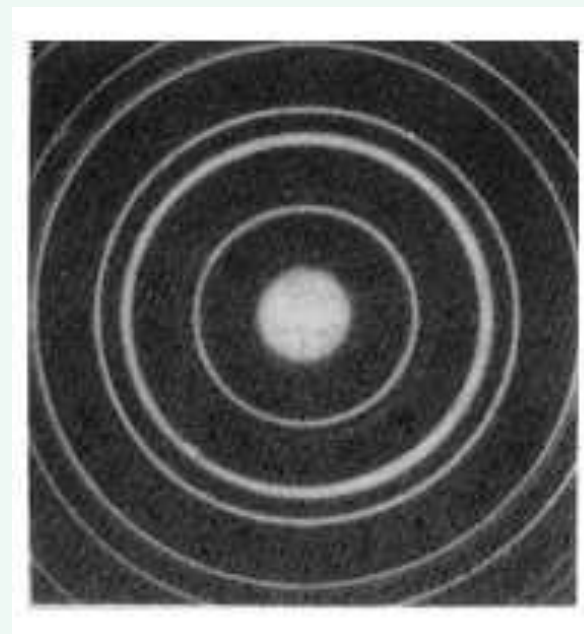
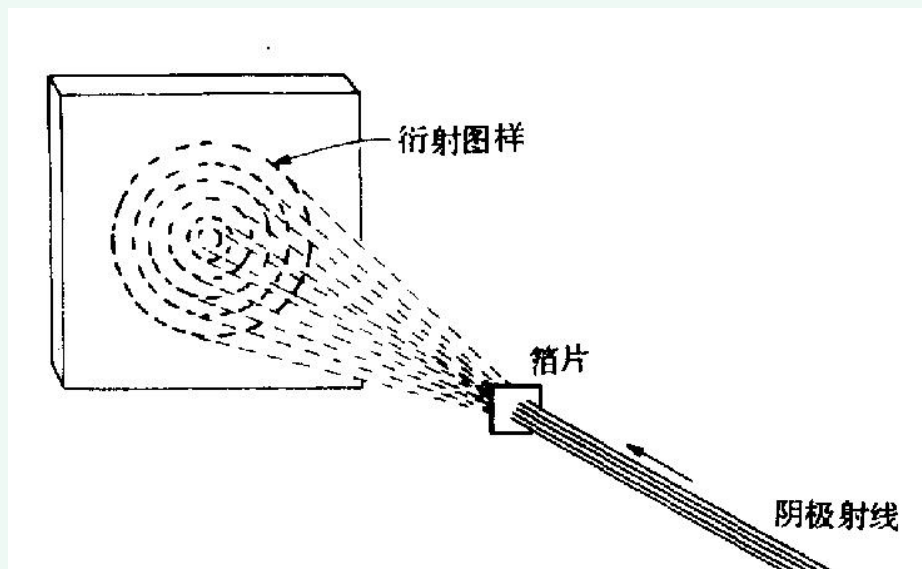


$$\phi = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2} \quad d = a \sin \frac{\theta}{2}$$

$$2d \sin \phi = k\lambda \longrightarrow a \sin \theta = k \frac{h}{\sqrt{2meU}}$$

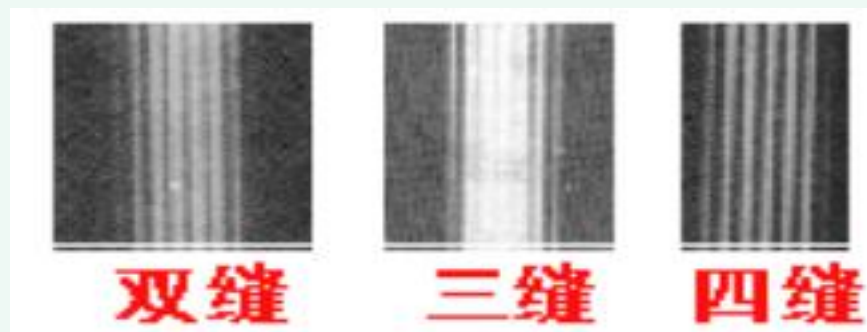
## 2. G.P.汤姆逊实验

1927年英国物理学家G.P.汤姆逊做了电子通过金多晶薄膜的衍射实验



### 3. 约恩逊实验

1961年C. Jönsson运用铜箔中形成的2-5条细缝得到了电子的多缝干涉图样。



### 4. 其它实验

1930年艾斯特曼(Estermann)、斯特恩(Stern)、和他们的同事们证实了普通原子具有波动性。

后来实验又验证了质子、中子等实物粒子都具有波动性。

波动性是所有微观粒子的固有属性。

**Louis de Broglie** was awarded the Nobel Prize in Physics for “his discovery of the wave nature of electrons”**in 1929.**

**Clinton Joseph Davisson and George Paget Thomson** was awarded the Nobel Prize in Physics **1937** “for their experimental discovery of the diffraction of electrons by crystals”

### 三、微观粒子波动性的应用

- 1933年，德国的E.Ruska和Knoll等人研制成功第一台电子显微镜。
- 1982年，IBM的G.Binnig和H.Rohrer研制成功第一台隧道扫描显微镜（STM）。

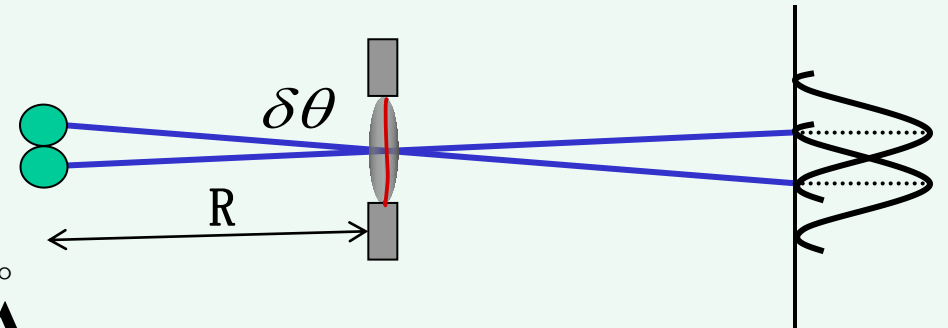
■ **Example** You wish to observe a virus with a diameter of 2 nm, which is much too small to observe with an optical microscope. Calculate the voltage required to produce an electron DeBroglie wavelength suitable for studying this virus .  $R/d \approx 100$

**Solution**

取  $d_{\min} = 2 \text{ nm}$

$$\delta\theta = \frac{d_{\min}}{R} = 1.22 \frac{\lambda}{d} \quad \lambda \approx \frac{12.3}{\sqrt{U}} \text{ \AA}$$

最小分辨率角



$$\rightarrow d_{\min} = 1.22 \frac{R}{d} \frac{12.3}{\sqrt{U}} \text{ \AA} = 1.22 \times 100 \times \frac{12.3}{\sqrt{U}} \quad \rightarrow U = 5.6 \times 10^3 \text{ V}$$

# 波函数及统计解释

## 一、波函数 wave function

既然粒子具有波动性，应该有描述波动性的函数——波函数

奥地利物理学家薛定谔（E. Schrödinger, 1887—1961）

1925年提出用波函数  $\Psi(\vec{r}, t)$  描述粒子运动状态。

按德布罗意假设：能量 $E$ 、动量 $p$ 的“<sup>不受力</sup>自由粒子”沿 $x$ 方向运动对应的物质波应为“单色平面波”：

$$\Psi(x, t) = Ae^{-i(\omega t - kx)}$$

— $A$ 为待定常数



由关系  $E = \hbar\omega$ ,  $p = \hbar k$  其中  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

可将波函数改写为

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

若粒子为三维自由运动，波函数可表示为

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}$$

外加场

如果粒子处于随时间和位置变化的力场中运动，他的动量和能量不再是常量（或不同时为常量）粒子的状态就不能用平面波描写，而必须用较复杂的波描写，一般记为：

$$\Psi(\vec{r}, t)$$

描写粒子状态的波函数，  
它通常是一个复函数。

3个问题？

- (1)  $\psi$  是怎样描述粒子的状态呢？
- (2)  $\psi$  如何体现波粒二象性的？
- (3)  $\psi$  描写的是什么样的波呢？

## 二、波函数的统计解释

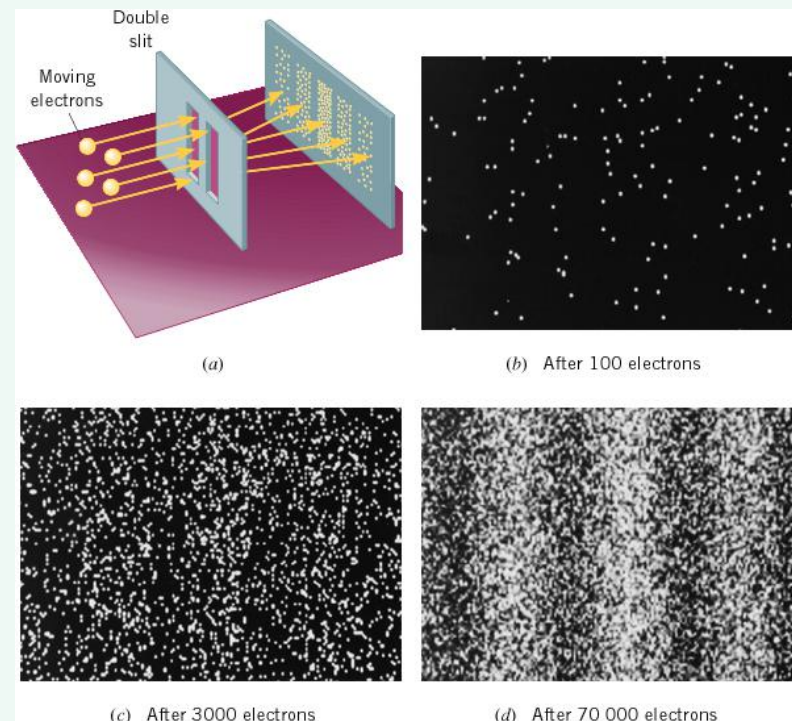
让入射电子几乎一个一个地通过单缝

底片上出现一个一个的点子，开始时  
点子无规则分布

随着电子数增大，逐渐形成衍射图样

**结论：**衍射实验所揭示的电子的波动性是：  
许多电子在同一个实验中的统计结果，  
或者是一个电子在许多次相同实验中的  
统计结果。

波函数正是为了描述粒子的这种行为而引进的



弱电子流双缝衍射

## 二、波函数的统计解释

曾经爱因斯坦为了解释光有粒子和波的二象性，把光波的强度解释为光子出现数目。

$$I \propto E_0^2 \propto N$$

1926年Born 提出了波函数意义的统计解释： $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 \propto N$

在电子衍射实验中，照相底片上



(d) After 70 000 electrons

<sup>某一点</sup>  
 $\vec{r}$  点附近衍射花样的强度  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$   
~ 正比于该点附近感光点的数目，  
~ 正比于该点附近出现的电子数目，  
~ 正比于电子出现在  $\vec{r}$  点附近的几率。

电子衍射图样中衍射极大地方，几率幅波的强度大，每一个粒子出现在这里几率大，因而到达这里粒子数多；

微观粒子“波动性”与“粒子性”的联系——玻恩统计解释。

$\Psi(\vec{r}, t)$  的物理意义:

波函数的模的平方 (波的强度) 代表时刻  $t$ 、在空间  $\vec{r}$  点处, 单位体积元中微观粒子出现的概率。

说明:  $\Psi(\vec{r}, t)$  不同于经典波的波函数, 它无直接的物理意义。

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV$$

$t$  时刻粒子出现在  $dV$  体积内的几率

$$\rho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \Psi(\vec{r}, t)^* \Psi(\vec{r}, t) \quad \text{单位体积内出现的几率 (概率密度)}$$

描写粒子的波可以认为是几率波, 反映微观客体运动的一种统计规律性, 波函数  $\Psi(r)$  有时也称为几率幅。

波函数的几率解释, 它是量子力学的基本原理。

**Max Born 1954 Nobel Laureate in Physics**  
**“for his fundamental research in quantum mechanics, especially for his statistical interpretation of the wavefunction”**



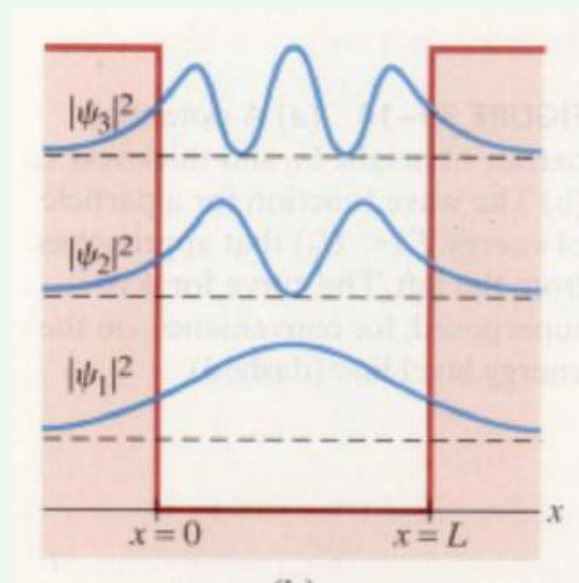
### 三、波函数应满足的条件

统计诠释对波函数提出的要求

自然条件：单值、有限和连续

1) 有限：

根据波函数的统计诠释，要求在空间任何有限体积元中找到粒子的概率为有限值





## 2) 单值

从而保证概率密度—— $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ 在任意时刻  $t$  都是确定的单值

## 3) 连续

波函数满足的微分方程为二阶的（见后），要求波函数的一阶导数连续，波函数本身必须连续。

如果没有归一化,  
则乘  $\frac{1}{\sqrt{A}}$

归一化条件

$$\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = A.$$

粒子出现在  $dV$  体积内的几率为:

$\frac{1}{\sqrt{A}}$  — 归一化因子

$$\rho(\vec{r}, t) dV = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV$$

粒子在空间各点的概率总和应为 1,

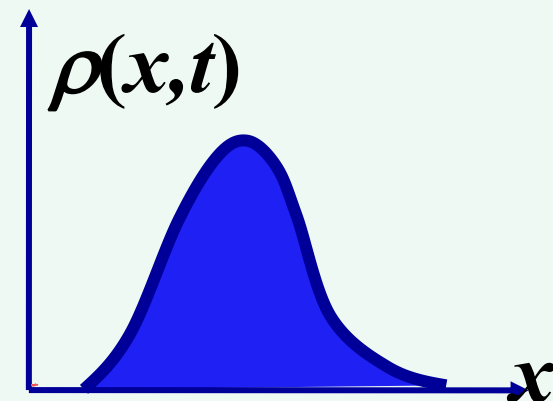
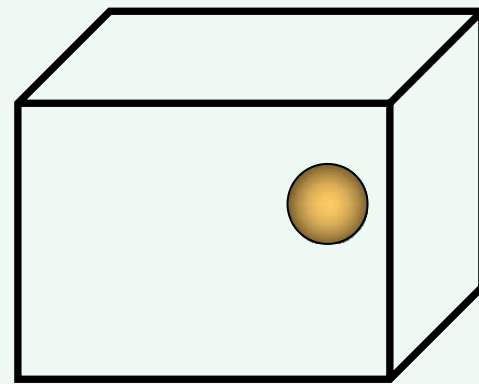
$$\int_{\Omega} \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) dV = 1$$

— ( $\Omega$  — 全空间)

为表述方便, 引入符号

$$(\Psi, \Psi) = \int_{\text{全空间}} \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) dV$$

归一化条件  $(\Psi, \Psi) = 1$



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

$\psi(r, t)$  和  $c\psi(r, t)$  描述同一种状态  
 , 所以波函数有一常数因子不定性.

对概率分布重要的是相对概率分布

## 四、关于量子力学的争论

- 以玻尔为首，包括海森堡、狄拉克、玻恩的哥本哈根学派：宇宙中事物偶然性是根本的，必然性是偶然性的平均表现。
- 以爱因斯坦为首，包括薛定谔、德布罗意学派：自然规律根本上是决定论的。“上帝肯定不是用掷骰子来决定电子应如何运动的！”

**Letter to Max Born (4 December 1926):**

**Einstein once said, “God doesn’t play dice.”**

**--- difficult to accept probability idea.**

**玻恩对波函数的统计解释已为无数实验所确证！**

[例] 假设粒子在一维空间运动, 它的状态可用波函数

$$\psi(x, t) = \begin{cases} 0 & (x \leq 0, x \geq a) \\ Ae^{-(i/\hbar)Et} \sin \frac{\pi}{a} x & (0 \leq x \leq a) \end{cases}$$

无限深势阱:  $\psi(x, t) = \sqrt{2/a} \sin \frac{n\pi}{a} x$  ( $n=1, 2, \dots$ )

求 (1) 归一化波函数; (2) 几率密度, 几率密度最大位置

解:

由归一化条件得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^0 |\psi(x, t)|^2 dx + \int_0^a |\psi(x, t)|^2 dx + \int_a^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1$$

$$\Rightarrow A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{\pi}{a} x dx = 1$$

$$\Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

一般都是  $\sin \frac{n\pi}{a} x$

## 归一化波函数

$$\psi(x, t) = \begin{cases} 0 & (x \leq 0, x \geq a) \\ \sqrt{\frac{2}{a}} e^{-(i/\hbar)Et} \sin \frac{\pi}{a} x & (0 \leq x \leq a) \end{cases}$$

## 几率密度

$$\rho(x) = |\psi(x, t)|^2 = \begin{cases} 0 & (x \leq 0, x \geq a) \\ \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi}{a} x & (0 \leq x \leq a) \end{cases}$$

在 $[0, a]$ 之内找到几率最大位置可由

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{d|\psi(x, t)|^2}{dx} = 0 \quad \text{解得到 } x = \frac{a}{2} \text{ 处几率最大。}$$

[ACT] 假设粒子在一维空间运动, 它的状态可用波函数

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

粒子的位置概率分布如何, 能否归一?

$$|e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}|^2 = 1$$

解: 位置的相对概率密度

$$\rho(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 = \Psi(x, t)^* \Psi(x, t) = |A|^2$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx = \int_{-\infty}^{\infty} |A|^2 dx$$

波函数不满足平方可积, 波函数不能有限归一。

## 五、微观粒子的波粒二象性的理解

微观粒子与光一样具有波粒二象性。如何理解？

### 1、经典粒子与经典波的概念

经典概念中 { 1. 有一定质量、电荷等“颗粒性”的属性；  
粒子意味着 { 2. 有确定的运动轨道，每一时刻有一定位置和速度。

经典概念中 { 1. 实在的物理量的空间分布作周期性的变化；  
波意味着 { 2. 干涉、衍射现象，即相干叠加性。



## 2、两种错误的看法

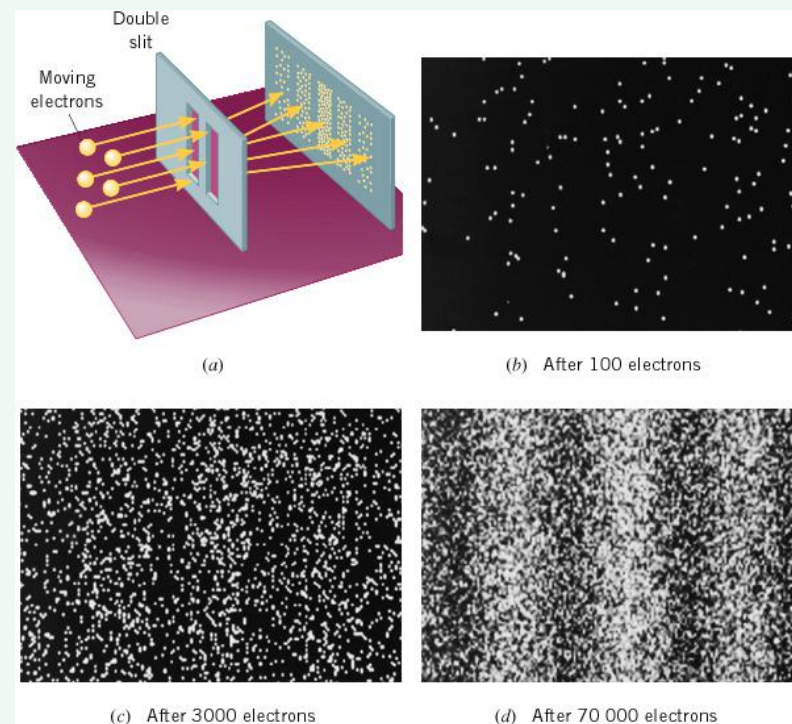
### (1) 波由粒子组成

如水波，声波，由分子密度疏密变化而形成的一种分布。

这种看法是与实验矛盾的，它不能解释长时间单个电子衍射实验。

实验说明电子的波动性并不是许多电子在空间聚集在一起时才有的现象，单个电子就具有波动性。

波由粒子组成的看法夸大了粒子性的一面，而抹杀了粒子的波动性的一面，具有片面性。



弱电子流双缝衍射

## 2、两种错误的看法

### (2) 粒子由波组成

把电子波看成是电子的某种实际结构，是三维空间中连续分布的某种物质波包。

平面波描写自由粒子，其特点是充满整个空间，这是因为平面波振幅与位置无关。如果粒子由波组成，那么自由粒子将充满整个空间，这是没有意义的，与实验事实相矛盾。实验上观测到的电子，总是处于一个小区域内。例如在一个原子内，其广延不会超过原子大小 $\approx 1 \text{ \AA}$

电子究竟是什么东西呢？是粒子？还是波？

既不是经典的粒子也不是经典的波。

### 3、如何理解微观粒子的波粒二象性

我们再看一下电子的衍射实验

只有一些分散的小点

- (1) 入射电子流强度小，开始显示电子的微粒性，长时间亦显示衍射图样；
- (2) 入射电子流强度大，很快显示衍射图样。

### 3、如何理解微观粒子的波粒二象性

#### (1) 粒子性

指实验中探测到微观粒子总是有一定的能量，相应于完整粒子的电荷和静止质量，是指粒子的整体性和不可分割性。但相同性质的微观粒子不可区分、没有确定的轨道。所以它不是经典的粒子。

戴维森-格莫实验

#### (2) 波动性

指描述微观粒子的波函数可叠加性、象经典波一样会出现“干涉”、“衍射”现象。但它不是经典的波，并不对应某真实物理量的波动。

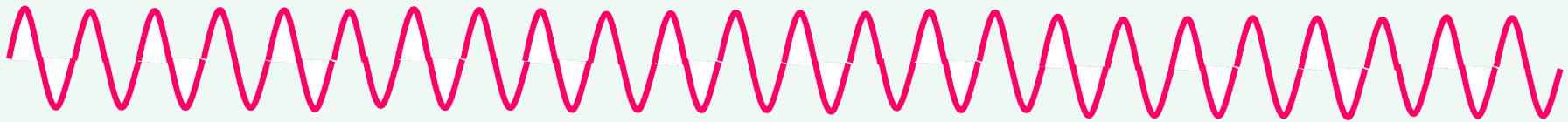
电场 ↔ 磁场  
↓  
电磁波

电子“波动性”与“粒子性”通过波函数的玻恩统计解释联系起来。

# 海森伯不确定性关系

## The Heisenberg uncertainty relations

一列理想的单色平面电磁波空间分布是周期的，无限长的。



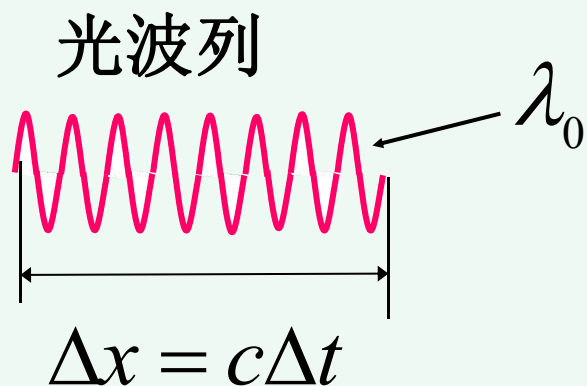
$$p = mv = \frac{h}{\lambda}, \lambda = \frac{h}{p}$$

波在空间位置完全不确定，但波长（动量）完全确定。

波通过空间某点的时间完全不确定，但频率（能量）完全确定。

# 海森伯不确定性关系

## The Heisenberg uncertainty relations



$$f(x) = \begin{cases} Ae^{ik_0x} & |x| \leq a/2 \\ 0 & |x| > a/2 \end{cases}$$

利用傅里叶变换

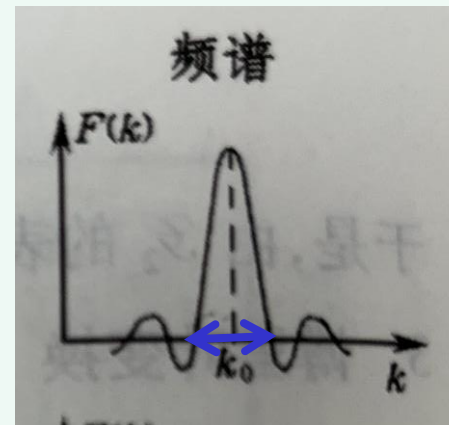
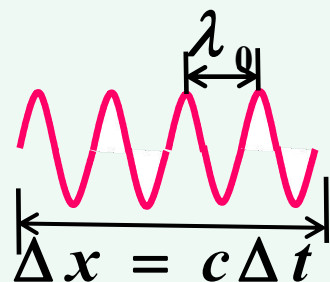
$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk$$

$$F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx$$

# 海森伯不确定性关系

## The Heisenberg uncertainty relations

一列有限长的光波列（准单色光）



$$\Delta x \quad \Delta \lambda = \frac{h}{\Delta p}$$

由以 $\lambda_0$ 为中心许多波长（频率）的单色波叠加而成  $\Delta x$ 越长， $\Delta \lambda$ 越小

即波的空间位置越不确定，但波长（动量）越确定

或光波列通过空间某点的时间越不确定，但频率（能量）越确定

$$E = h\nu$$

$$\Delta \nu = \frac{c}{\Delta \lambda}$$

# 不确定性关系


## The Heisenberg uncertainty relations

这一结论对物质波同样正确：被束缚在某区域的粒子不可能具有确定的动量，即粒子的坐标和动量不能同时取确定值，存在一个不确定关系。



## 一、位置—动量不确定关系

海森堡（W. Heisenberg）在1927年发表了著名的位置—动量不确定关系：粒子的坐标和动量不能同时取确定值，存在一个不确定关系

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$$


$$\Delta x = \sqrt{(x - \bar{x})^2}$$

微观粒子坐标x分量不确定范围

$$\Delta p_x = \sqrt{(p_x - \bar{p}_x)^2}$$

微观粒子动量x分量不确定范围

## 一、位置—动量不确定关系

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$$

由此可知：对坐标  $x$  测量得越精确（ $\Delta x$  越小），动量不确定性  $\Delta p_x$  就越大。

或电子的坐标和动量不能同时确定。

或不限制电子坐标时，动量可以取确定值(自由电子)。

## 一、位置—动量不确定关系

严格的不确定性关系应该是：

$$\begin{cases} \Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2 \\ \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \hbar/2 \\ \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar/2 \end{cases}$$

## Heisenberg uncertainty principle

The **position** and **momentum** for a moving particle cannot **simultaneously** be measured both to **arbitrary precision**.

The more precise the measurement of position, the more imprecise the measurement of momentum, and vice versa. In the most extreme case, absolute precision of one variable would entail absolute imprecision regarding the other.

The uncertainty are **intrinsic** to the nature of matter – no advances in measurement techniques can improve them.

## 位置—动量不确定关系举例

1) 以光波的单缝衍射为例说明。

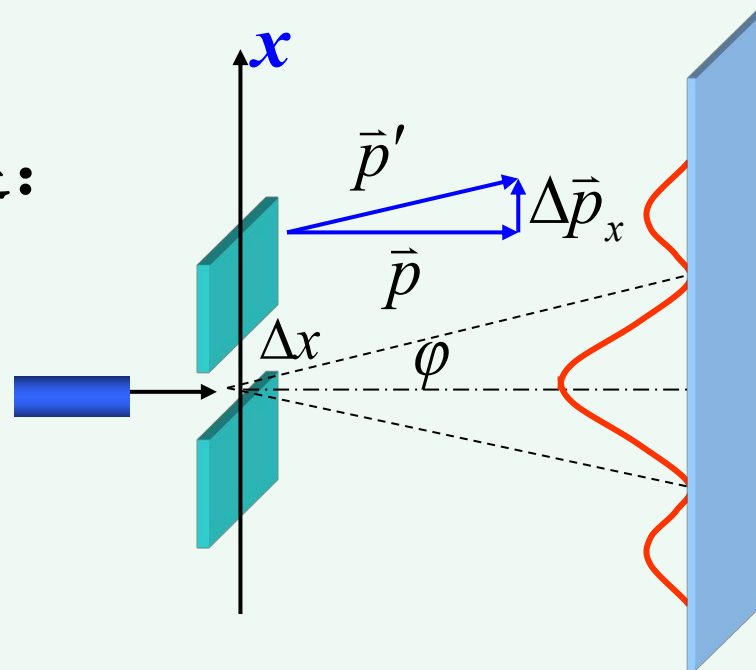
单缝衍射“中央亮纹”半角宽度满足：

$$\Delta x \sin \varphi = \pm \lambda \quad ?$$

$$\Delta x \rightarrow \Delta p_x = \frac{h}{\Delta x}$$

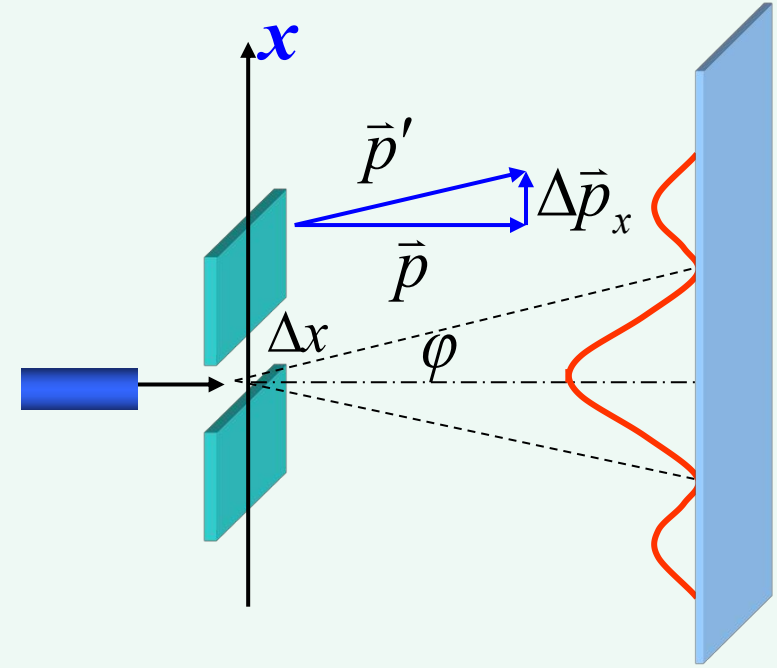
$$\sin \varphi \approx \frac{|\Delta \vec{p}_x|}{p} = \frac{\lambda}{\Delta x}$$

$$\therefore p = \frac{h}{\lambda}$$



如果把单缝看成对光子坐标的测量仪器， $\Delta x$ —相当于对光子坐标测量的不确定度。

单缝存在使光子在 $x$ 方向的动量分量出现不确定性 $\Delta p_x$



## 2) 光波的谱线宽度与相干长度的关系

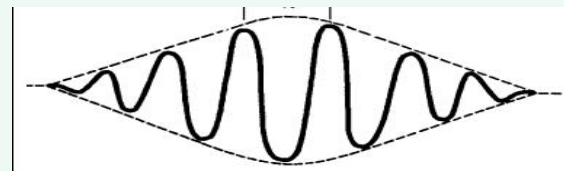
光波的谱线宽度  $\Delta\lambda$

相干长度  $\frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}$  ?  
两边微分

$$\because p = \frac{h}{\lambda}$$

$$\Delta p = \frac{h}{\lambda^2} \Delta\lambda$$

坐标的不确定度  $\Delta x = \frac{h}{\Delta p} = \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}$



$$dp = d\left(\frac{h}{\lambda}\right) \\ \downarrow \\ \Delta p = \frac{h}{\lambda^2} \Delta\lambda$$

当这种光子沿  $x$  方向传播时，它的  $x$  坐标的不确定就是光波列长度，也就是相干长度。

[例]一颗质量为10g的子弹，具有200m/s的速度，动量的不确定量为0.01%，问在确定该子弹的位置时，有多大的不确定范围？

解： 子弹的动量为 ①算动量

$$p = mv = 0.01 \times 200 = 2 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

子弹的动量的不确定量为 ②计算 $\Delta p$

$$\Delta p = p \cdot 0.01\% = 2 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

③利用  $\Delta x \cdot \Delta p \geq h$

由不确定关系，可以得到子弹位置的不确定范围为

$$\Delta x = \frac{h}{\Delta p} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{2 \times 10^{-4}} = 3.32 \times 10^{-30} \text{ m} \ll x$$

可见不确定关系对宏观物体（经典粒子）实际上不起作用。

对宏观物体的观察精度远达不到不确定关系所给出的限度。

经典粒子具有确定的轨道



[例] 氢原子中的电子的轨道运动速度为 $10^6\text{m/s}$ ，估算速度的不确定度：

解

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m} \geq \frac{\hbar}{2m \Delta x} \approx 10^6 \text{ m/s}$$

$$\Delta x \approx 10^{-10} \text{ m},$$

$$\Delta v \sim v$$

$$\Delta x \sim x$$

可见波动性十分明显，不能用经典方法描述！  
原子中的电子无轨道可言

---

比较电子显像管中的电子  $v = 10^5 \text{ m/s}$

假设  $\Delta v = 10 \text{ m/s}$

$$p \gg \Delta p$$

$$\Delta x \geq \frac{h}{\Delta p} = 6 \times 10^{-3} \text{ m} \quad x \gg \Delta x$$

可当作经典粒子，用牛顿力学处理

## 二、能量和时间的不确定关系

将光子位置-动量不确定性关系

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2$$

改写

$$c\Delta t \cdot \Delta \left( \frac{h\nu}{c} \right) \geq \hbar/2$$

可得粒子处于某状态的能量和时间的不确定性关系

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$$



$\Delta E$  激发态能级宽度

$\Delta t$  激发态能级寿命

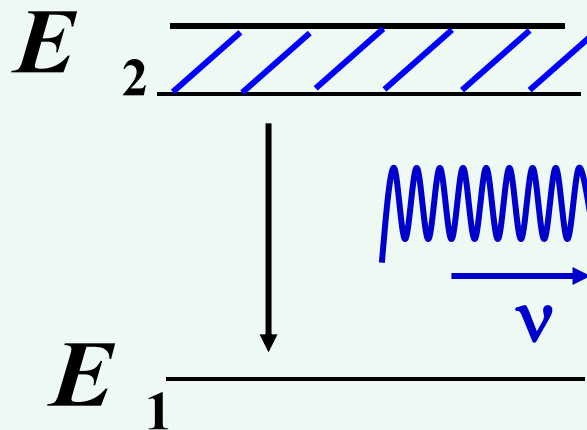
[例] 设氢原子在第一激发态的寿命为 $10^{-8}$  s，由不确定关系求能级宽度和原子谱线自然宽度。

解  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar / 2$

$$\Delta E \geq \hbar / (2 \Delta t) \approx 1 \times 10^{-7} \text{ eV}$$

谱线宽度:  $\Delta \nu = \frac{\Delta E}{h} \approx 1 \times 10^8 \text{ Hz}$

与实验测量结果吻合！



原子基态寿命无穷长，基态有确定的能量值。

## 不确定关系说明：

- 不确定性是微观粒子波粒二象性的体现，与测量没有关系。
- 不确定性的物理根源是粒子的波动性。
- 在量子力学中摒弃了轨道的概念  
因为经典粒子的轨道前提是任意时刻可以同时确定粒子的位置与动量
- 在量子力学中也没有“静止微观粒子”的概念  
因为若粒子静止即动量完全确定（为零）则位置完全不确定。  
粒子静止于何处？
- 不确定关系对测量或观测的精度提出了限制。  
无论如何改善测量仪器和测量方法都不能超越不确定关系给出的限度

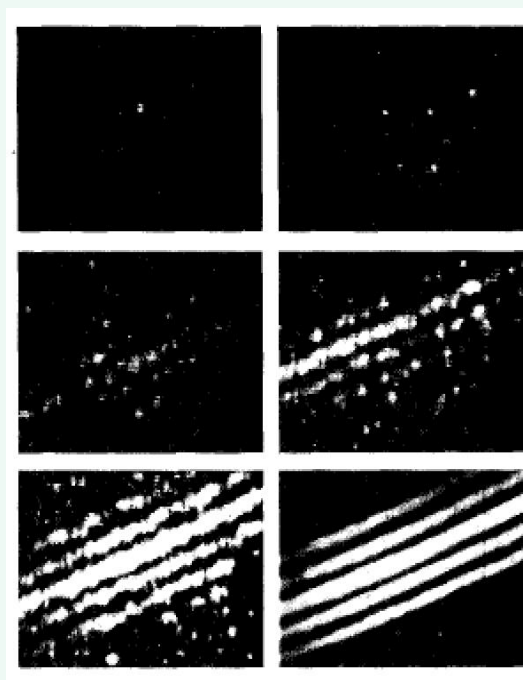
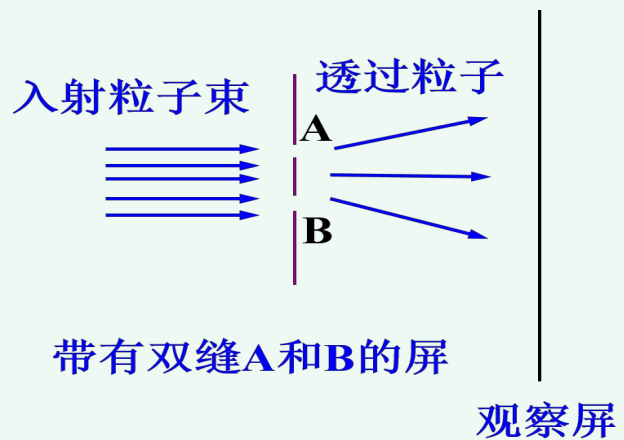
## 态叠加原理

微观粒子具有波动性，会产生衍射图样。而干涉和衍射的本质在于**波的叠加性**，即可相加性，两个相加波的干涉的结果产生衍射。

因此，同光学中波的叠加原理一样，量子力学中也存在波叠加原理。因为量子力学中的波，即波函数决定体系的状态，称波函数为状态波函数，所以量子力学的波叠加原理称为**态叠加原理**。

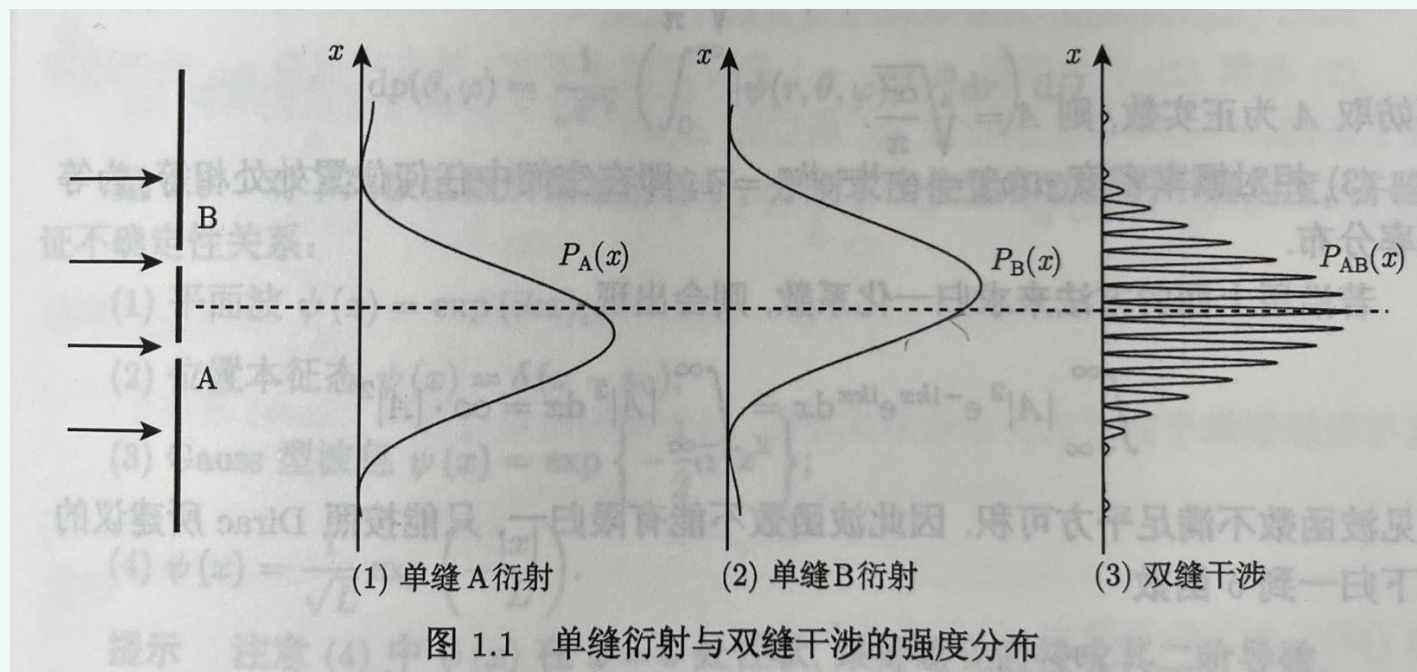


## 考虑电子双缝衍射实验



入射电子以整体颗粒的形式通过狭缝A和B到达观察屏，在屏上得到类似光双缝干涉条纹分布。

## 考虑电子双缝衍射实验



双缝同时打开屏幕上电子强度分布并非两缝单独打开时的电子强度分布之和

## 考虑电子双缝衍射实验

- 单独打开一条缝

用  $\Psi_1$  表示电子通过上面狭缝到达屏的状态。屏上找到电子的几率密度  $\rho_A = |\Psi_1|^2$

用  $\Psi_2$  表示电子通过下面狭缝到达屏的状态。屏上找到电子的几率密度  $\rho_B = |\Psi_2|^2$

- 两条缝同时打开

屏上一点P找到电子的几率密度

$$|\Psi|^2 = |\Psi_1 + \Psi_2|^2 = (\Psi_1^* + \Psi_2^*)(\Psi_1 + \Psi_2) = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 + [\Psi_1^* \Psi_2 + \Psi_1 \Psi_2^*]$$

电子穿过狭缝A出现在P点的几率密度

电子穿过狭缝B出现在P点的几率密度

相干项正是由于相干项的出现，才产生了衍射花纹。



## 态叠加原理

一般情况下，如果 $\Psi_1$ 和 $\Psi_2$ 是体系的可能状态，那末它们的线性叠加 $\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$ 也是该体系的一个可能状态。

其中 $C_1$ 和 $C_2$ 是复常数，这就是量子力学的态叠加原理。

### 态叠加原理一般表述：

若 $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n, \dots$ 是体系的一系列可能的状态，则这些态的线性叠加 $\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + \dots + C_n\Psi_n + \dots$ （其中 $C_1, C_2, \dots, C_n, \dots$ 为复常数）。

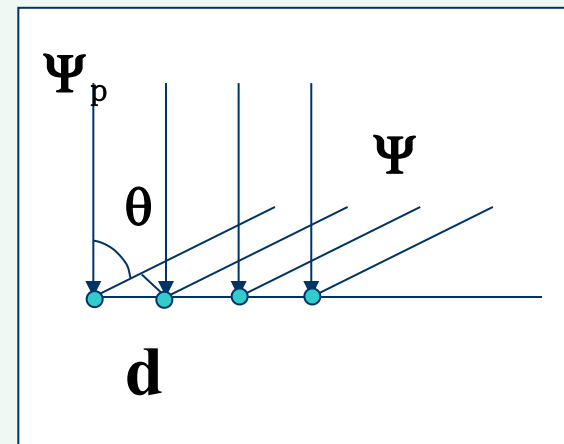
也是体系的一个可能状态。

处于 $\Psi$ 态的体系，部分的处于 $\Psi_1$ 态，部分的处于 $\Psi_2$ 态...，部分的处于 $\Psi_n, \dots$

## 考虑平面波的叠加

电子在晶体表面反射后，电子可能以各种不同的动量  $\vec{p}$  运动。

具有确定动量的运动状态用deBroglie平面波表示



$$\Psi_{\vec{p}} = A \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (\vec{p} \cdot \vec{r} - Et) \right]$$

根据叠加原理，在晶体表面反射后，电子的状态  $\Psi$  可表示成  $\vec{p}$  取各种可能值的平面波的线性叠加，即

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} c(\vec{p}) \Psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) dp_x dp_y dp_z$$

而衍射图样正是这些平面波叠加干涉的结果。

可以证明：

波函数  $\Psi(\vec{r}, t)$  可用各种不同动量的平面波表示。

令  $\Phi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right]$  则  $\Psi(\vec{r}, t)$  可按  $\Phi_{\vec{p}}(\vec{r})$  展开

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} c(\vec{p}, t) \Phi_{\vec{p}}(\vec{r}) d\vec{p} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} c(\vec{p}, t) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right] dp_x dp_y dp_z$$

展开系数

$$c(\vec{p}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\vec{r}, t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right] dx dy dz$$

$\Psi(\vec{r}, t)$   $c(\vec{p}, t)$  都是描述电子状态的函数

$|c(\vec{p}, t)|^2$  是描述  $\Psi(\vec{r}, t)$  态的电子在  $t$  时刻动量为  $\vec{p}$  的几率密度

## 薛定谔方程

波函数满足的方程？

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 (wave equation):

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \quad u \text{ 为波速}$$

物质波的波动方程？

薛定谔方程——量子力学中的基本动力学方程。

## 一、薛定谔方程的建立 The Schrödinger Equation (SEQ)

自由粒子波函数

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

对波函数微分得

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

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

$$E = \frac{p_x^2}{2m}$$

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

——自由粒子的薛定谔方程

- 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

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

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

令  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x, t)$

称为哈密顿算符，则

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

—— (含时) 薛定谔方程  
time-dependent SEQ

当  $U(x,t)$  只与  $x$  有关时，变为定态...

也常称为波动方程。

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

哈密顿算符变为

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}, t) \quad \nabla = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$$

薛定谔方程

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

说明：

薛定谔方程**不是推导出来的**，而是依据实验事实和**基本假定**“建立”的，其正确性则由具体条件从方程得出的结论和实验结果比较来验证。

**薛定谔方程**——描述**非相对论**实物粒子在势场中的状态随时间的变化，反映了**微观粒子的运动规律**。

薛定谔（Schrödinger 1887-1961）

奥地利物理学家，提出量子力学最基本的方程。

1933年薛定谔获诺贝尔物理奖。



*E. Schrödinger*



## 二、粒子流密度和粒子数守恒定律

讨论粒子在一定空间区域内出现的几率将怎样随时间变化。

### 1. 几率流密度矢量

粒子在  $t$  时刻  $r$  点周围单位体积内粒子出现的几率即几率密度是：

$$\rho(\vec{r}, t) = \Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$$

考虑低能非相对论实物粒子情况，因没有粒子的产生和湮灭问题，**粒子数保持不变**。对一个粒子而言，在全空间找到它的几率总和应不随时间改变，即

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\vec{r}, t) d\tau = 0$$

## 二、粒子流密度和粒子数守恒定律

### 1. 几率流密度矢量

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

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

两式相减

$$i\hbar \Psi^* \frac{\partial}{\partial t} \Psi + i\hbar \Psi \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* = -\frac{\hbar^2}{2\mu} [\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*]$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Psi) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla \cdot [\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi]$$

在空间闭区域  $\tau$  中将上式积分，则有：

$$i\hbar \frac{d}{dt} \int_{\tau} (\Psi^* \Psi) d\tau = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int_{\tau} \nabla \cdot [\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi] d\tau$$

## 二、粒子流密度和粒子数守恒定律

### 1. 几率流密度矢量

$$\frac{d}{dt} \int_{\tau} (\Psi^* \Psi) d\tau = - \frac{i\hbar}{2\mu} \int_{\tau} \nabla \cdot [\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi] d\tau$$

几率流密度矢量

$$\vec{J} = \frac{i\hbar}{2\mu} [\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi]$$

$$\frac{d}{dt} \int_{\tau} \rho(\vec{r}, t) d\tau = - \int_{\tau} \nabla \cdot \vec{J} d\tau$$

使用 Gauss 定理  $\frac{d}{dt} \int_{\tau} \rho(\vec{r}, t) d\tau = - \oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S}$

闭区域  $\tau$  上找到粒子的总几率在单位时间内的增量等于单位时间内通过  $\tau$  的封闭表面  $S$  流入（面积分前面的负号） $\tau$  内的几率

微分形式  $\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot \vec{J} = 0$

## 二、粒子流密度和粒子数守恒定律

### 2. 粒子数守恒定律

$$\vec{J} = \frac{i\hbar}{2\mu} [\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi]$$

$$\frac{d}{dt} \int_{\tau} \rho(\vec{r}, t) d\tau = - \oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S}$$

$\tau$  趋于  $\infty$ ，即让积分对全空间进行，考虑到任何真实的波函数应该是平方可积的，波函数在无穷远处为零，则式右面积分趋于零，

$$\frac{d}{dt} \int_{\infty} \rho(\vec{r}, t) d\tau = 0$$

波函数归一化不随时间改变，其物理意义是粒子既未产生也未消灭

## 二、粒子流密度和粒子数守恒定律

### 2. 粒子数守恒定律

微分形式 
$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot \vec{J} = 0$$

以粒子质量  $\mu$  乘连续性方程两边,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\mu} + \nabla \cdot \vec{J}_{\mu} = 0 \quad \left\{ \begin{array}{ll} \rho_{\mu} \equiv \mu \rho = \mu |\Psi(\vec{r}, t)|^2 & \text{质量密度} \\ \vec{J}_{\mu} \equiv \mu \vec{J} = \frac{i\hbar}{2} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) & \text{质量流密度矢量} \end{array} \right.$$

量子力学的**质量守恒定律**

同理可得量子力学的**电荷守恒定律**

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_e + \nabla \cdot \vec{J}_e = 0 \quad \left\{ \begin{array}{ll} \omega_e \equiv e \omega = e |\Psi(\vec{r}, t)|^2 & \text{电荷密度} \\ \vec{J}_e \equiv e \vec{J} = e \frac{i\hbar}{2\mu} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) & \text{电荷流密度矢量} \end{array} \right.$$

### 三、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  $U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$

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 $\Psi$ 可以分离为空间坐标函数和时间函数的乘积。

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

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

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

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

可得只含变量  $t$  和只含变量  $\vec{r}$  的两个方程:

$$\left\{ \begin{array}{l} i\hbar \frac{dT(t)}{dt} = ET(t) \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{H} \Phi(\vec{r}) = E \Phi(\vec{r}) \end{array} \right. \quad (2)$$

$$i\hbar \frac{dT(t)}{dt} = ET(t) \quad (1)$$

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r}) \quad (2)$$

1) 方程 (1) 是关于变量为  $t$  的微分方程，解为：

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

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

2) 方程 (2) 是关于变量为  $x$ 、 $y$ 、 $z$  的微分方程：

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

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r})$$

能量

time-independent SEQ

—称为定态薛定谔方程，又称为能量算符的本征方程

一个算符作用于一个函数上得到一个常数乘以该函数——本征值方程

其解  $\Phi(x, y, z)$  与粒子所处的外力场  $U$  和边界条件有关。



3) 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：

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

——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。

粒子状态用波函数描述。波函数满足薛定谔方程。这是量子力学基本假设。

在量子力学中，系统的任何力学量均对应一算符。这是量子力学的又一基本假设。

例如： • 动量算符

1D:

$$p_x \rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

3D:

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

- 坐标算符  $\vec{r} \rightarrow \hat{\vec{r}} = \vec{r}$  (就是它自己)

$$\hat{x} = x$$

- 动能算符:

$$\hat{\vec{p}}^2 \rightarrow \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{p}} = (-i\hbar\nabla) \cdot (-i\hbar\nabla) = -\hbar^2\nabla^2$$

$$E_k = \frac{p^2}{2m} \rightarrow \hat{E}_k = \frac{\hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{p}}}{2m} = \frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m}$$

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

势能函数 $U$ 与时间无关，解定态薛定谔方程，即能量算符的本征方程。

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；
- 利用波函数的自然条件确定能量本征值和波函数。

[ACT] 证明在定态中几率流密度与时间无关

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

几率流密度矢量       $\vec{J} = \frac{i\hbar}{2\mu} [\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi]$

$$\begin{aligned}\vec{J} &= \frac{i\hbar}{2\mu} [\Phi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \nabla (\Phi(\vec{r})^* e^{\frac{i}{\hbar}Et}) - \Phi(\vec{r})^* e^{\frac{i}{\hbar}Et} \nabla (\Phi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}Et})] \\ &= \frac{i\hbar}{2\mu} [\Phi(\vec{r}) \nabla (\Phi(\vec{r})^*) - \Phi(\vec{r})^* \nabla (\Phi(\vec{r}))] \quad \text{与时间无关}\end{aligned}$$

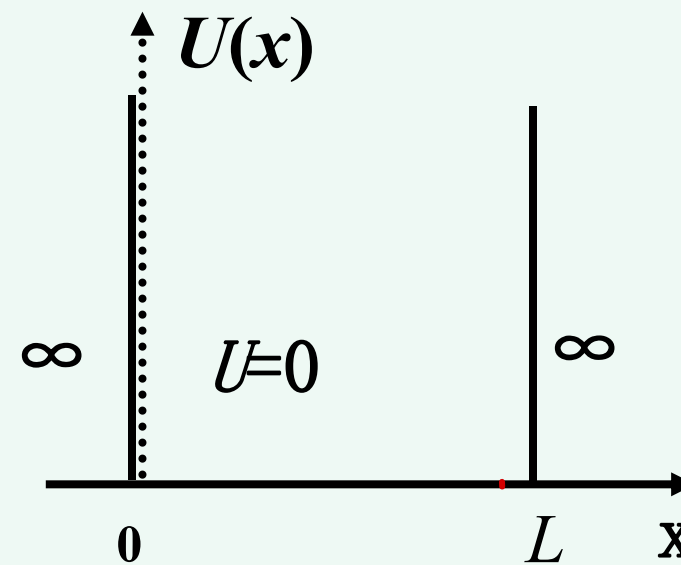
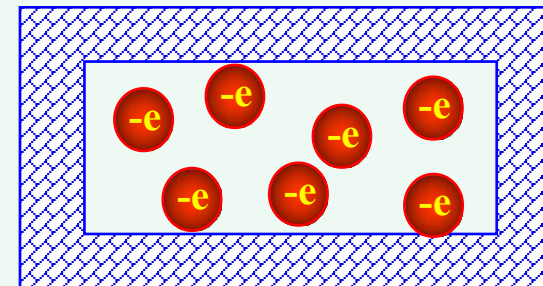
## 四、应用例子 一维无限深势阱中的粒子 One dimensional potential well

金属中的电子由于金属表面势能（势垒）的束缚被限制在一个有限的空间范围内运动。

如果金属表面势垒很高，可以将金属表面看为一刚性盒子。如果只考虑一维运动，就是一维刚性盒子。势能函数为：

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

称为一维无限深方势阱。



无限深方势阱

- 在势阱内，定态薛定谔方程

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

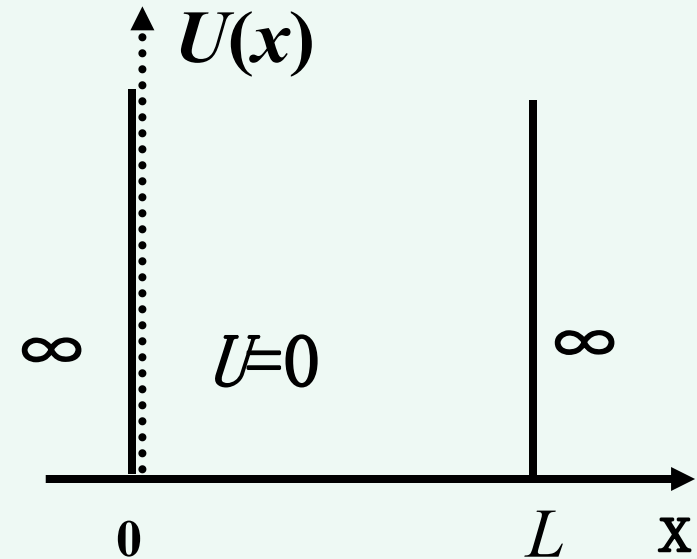
令  $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$  得

$$\frac{d^2 \Phi_i}{dx^2} + k^2 \Phi_i = 0$$

解为：

$$\Phi_i(x) = C \sin(kx + \delta) \quad (1)$$

待定常数  $C$  和  $\delta$  解由波函数的自然条件确定。



无限深方势阱

- 在势阱外，定态薛定谔方程

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \infty \right) \Phi_e(x) = E \Phi_e(x)$$

该方程的解只能是：

$$\Phi_e(x) \equiv 0 \quad (2)$$

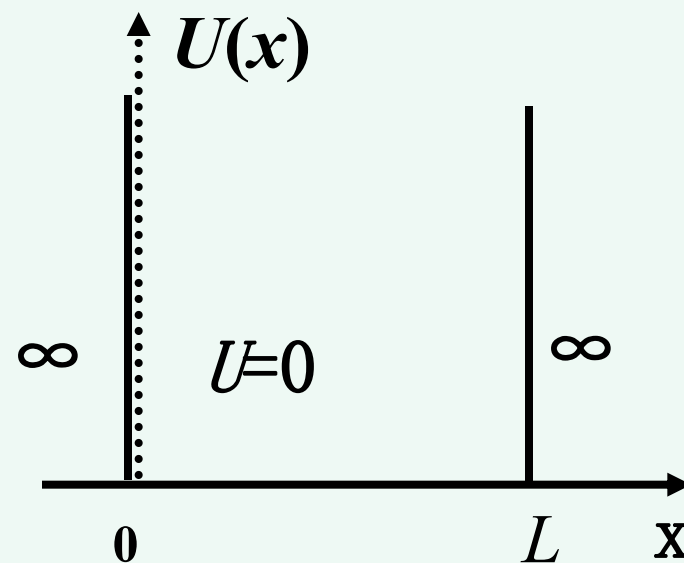
- 波函数在阱壁上的连续条件、本征能量

$$\Phi_i(0) = \Phi_e(0) = 0 \quad (3)$$

$$\Phi_i(L) = \Phi_e(L) = 0 \quad (4)$$

---


$$\Phi_i(x) = C \sin(kx + \delta) \quad (1)$$



无限深方势阱



$$\Phi_i(x) = C \sin(kx + \delta) \quad \Phi_i(0) = \Phi_e(0) = 0 \quad (3)$$

$$\Phi_i(L) = \Phi_e(L) = 0 \quad (4)$$

由式 (3) 可得  $C \sin \delta = 0 \quad \delta = 0$

由式 (4) 可得  $C \sin kL = 0 \quad kL = n\pi$

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{n^2\pi^2}{L^2}$$

$$k = \frac{n\pi}{L}$$

$$\Phi_i(x) = C \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \quad n = 1, 2, \dots$$

思考：为什么  $n$  不取零和负整数？

- 归一化常数  $C$  和定态波函数

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Phi(x)|^2 dx = 1$$

$$\int_0^L C^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1 \quad \rightarrow \quad C = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

定态波函数为

$$\Phi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x, & 0 \leq x \leq L \\ 0, & 0 > x, x > L \end{cases}$$

- 粒子的能量:

$$k = \frac{n\pi}{L} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = n^2 E_1 \quad n=1, 2, \quad \text{其中 } E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

能量取分立值（能级），能量是量子化的。

对于一维无限深方势阱，粒子束缚于有限空间范围，在无限远处， $\psi = 0$ 。这样的状态，称为束缚态。束缚态粒子能量本征值是分立能级，组成分立谱。

## 讨论:

### 1) 粒子的能量:

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = n^2 E_1 \quad n=1, 2, \dots \quad \text{其中 } E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

能量取分立值（能级），能量是量子化的。

能量间隔为:

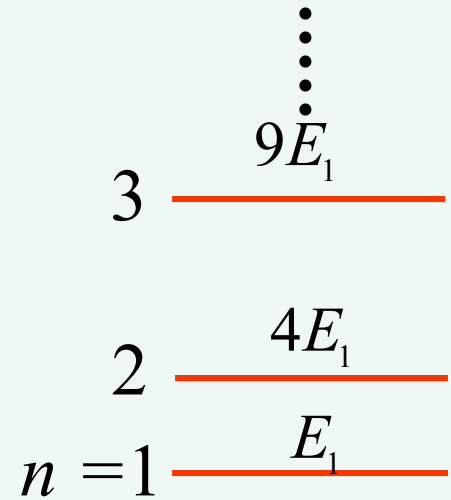
$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n+1)E_1$$

$n \uparrow, \Delta E \uparrow$  能级增大, 能级间隔递增

$L \uparrow, \Delta E \downarrow$  阱变宽, 能级间隔下降

$m \uparrow, \Delta E \downarrow$  大质量粒子的能级间隔小

$L$  很大或  $m$  很大, 能级几乎连续, 量子效应消失



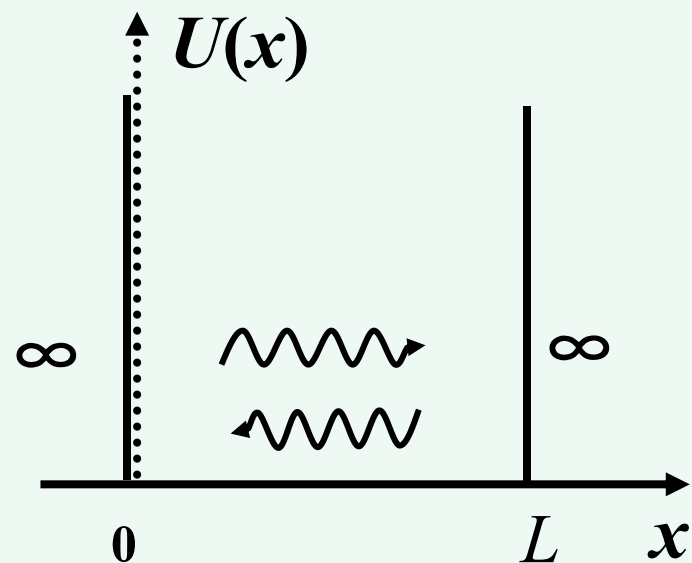
$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

$$n=1, 2,$$

最低能量(零点能)

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

— 波动性的结果, 量子效应



思考: 用不确定关系估算最低能量(零点能)

讨论:

2) 势阱中粒子的动量和波长

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

$$n=1, 2,$$

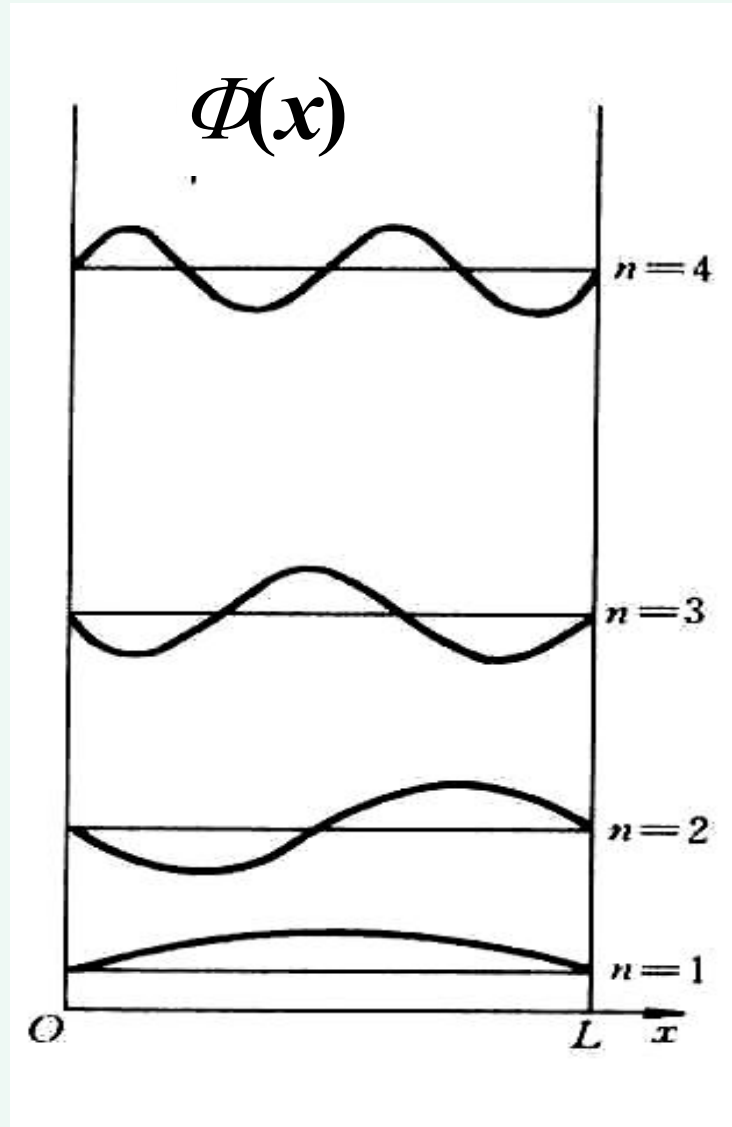
$$p_n = \sqrt{2mE_n}$$

$$= \underbrace{n \frac{h}{2L}}_{\text{red bracket}} = \underbrace{\frac{h}{\lambda}}_{\text{red wavy line}}$$

$$\Rightarrow L = n \frac{\lambda}{2}$$

阱宽为半波长的整数倍

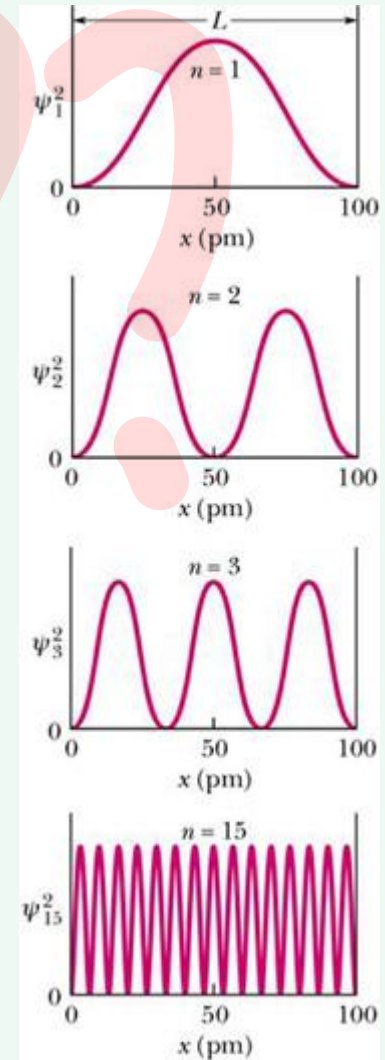
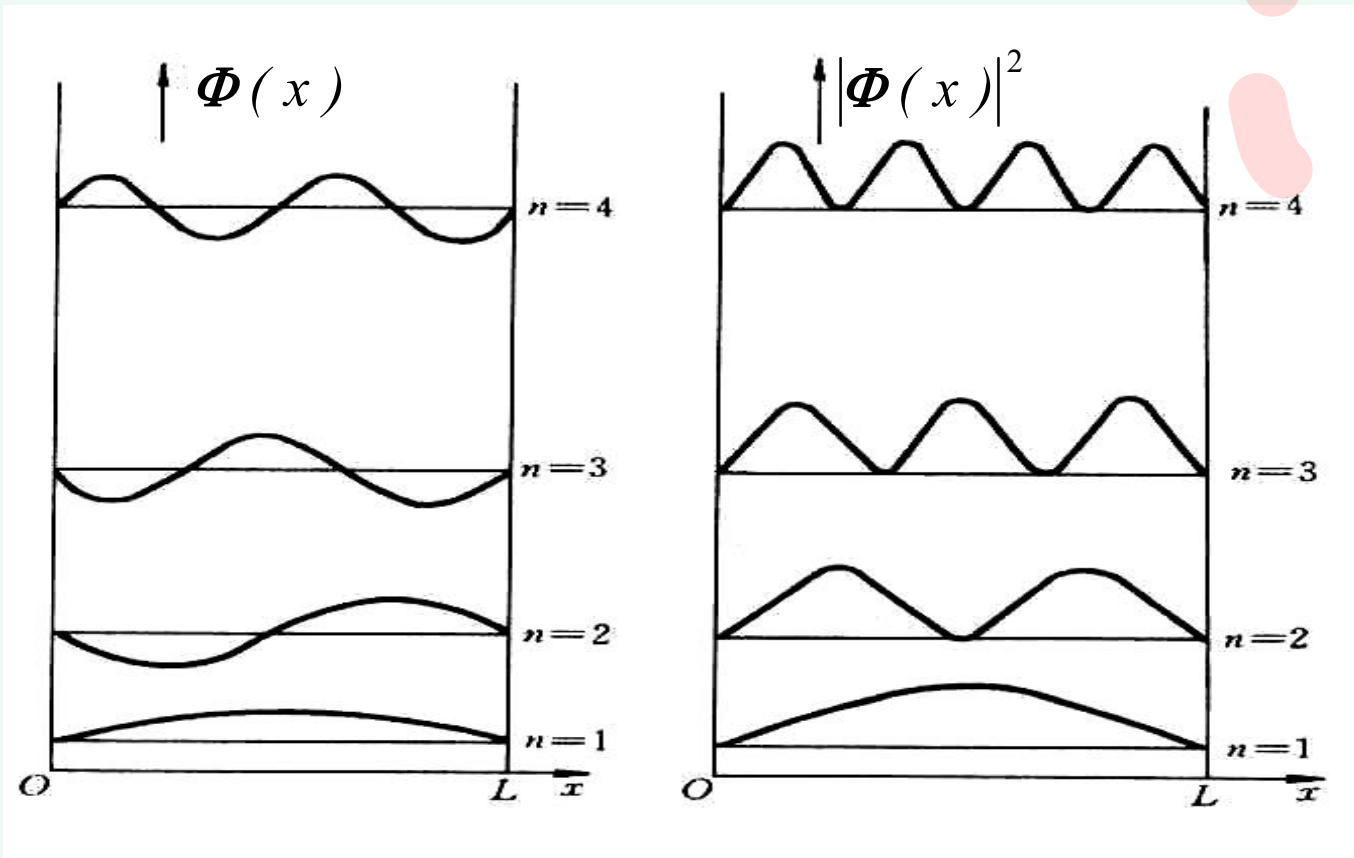
思考：用驻波条件估算最低能量(零点能)



讨论:

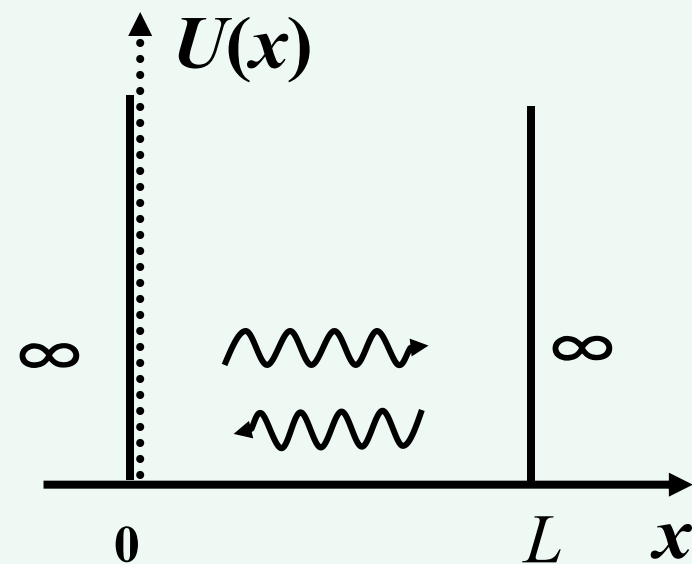
3) 粒子在势阱中的几率分布:  $\rho(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 = |\Phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}|^2$

$$\rho(x) = \Phi^2(x) = \begin{cases} \frac{2}{L} \sin^2 \frac{n\pi}{L}x, & 0 \leq x \leq L \\ 0, & 0 > x, x > L \end{cases}$$



讨论：4) 粒子在阱内的波函数为  $\sin kx = e^{ikx} - e^{-ikx}$ .

$$\begin{aligned}\Psi_i(x,t) &= \Phi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin kx e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \\ &= \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{2}{L}} (e^{ikx} - e^{-ikx}) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \\ &= \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{2}{L}} \left[ e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} - e^{-\frac{i}{\hbar}(Et + px)} \right]\end{aligned}$$



波函数为频率相同、波长相同、传播方向相反的两单色平面波的叠加——形成驻波。

每一个能量本征态正好对应于德布罗意波的一个特定波长的驻波（两个单色波的叠加）。



**[例]** 已知质量为  $m$  的一维粒子的波函数为：

$$\psi_n(x,t) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-i\alpha_n t / \hbar} & (0 < x < L) \\ 0 & (x \leq 0, x \geq L) \end{cases}$$

$$\alpha_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

(1) 求基态和第 4 激发态的能量；

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

(2) 求粒子的几率密度分布函数；

(3) 求粒子在基态和第 2 激发态时的最可几位置。

解:

薛定谔方程

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

方程左边 =  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(x, t) = \alpha_n \psi_n(x, t)$

方程右边 =  $\hat{H} \psi_n(x, t)$

→  $\alpha_n \psi_n(x, t) = \hat{H} \psi_n(x, t)$

所以粒子的本征能量为  $E_n = \alpha_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$

(1) 基态能量

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L^2}$$

$n=5$   
第4激发态能量即

$$E_5 = 5^2 E_1 = \frac{25 \pi^2 \hbar^2}{2m L^2}$$

$$(2) \quad \psi_n^* \psi_n = \begin{cases} \frac{2}{L} \sin^2 \frac{n \pi x}{L} & (0 < x < L) \\ 0 & (x \leq 0, x \geq L) \end{cases}$$

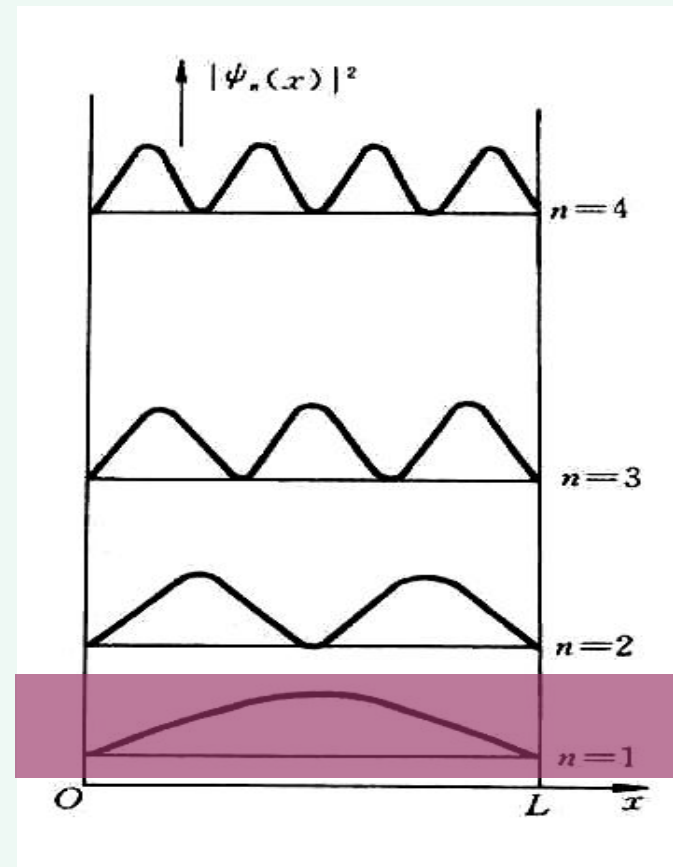
### (3) 基态 $n=1$

$$|\psi_1|^2 = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{\pi x}{L},$$

$$\text{令 } \frac{d|\psi_1|^2}{dx} = 0$$

$$\text{即: } \frac{2\pi}{L^2} 2 \sin \frac{\pi x}{L} \cos \frac{\pi x}{L} = \frac{2\pi}{L^2} \sin \frac{2\pi x}{L} = 0$$

$$\therefore \text{最可几位置 } x = (0, \frac{L}{2}, L)$$



基态  $n=1$   
第一激发态  $n=2$

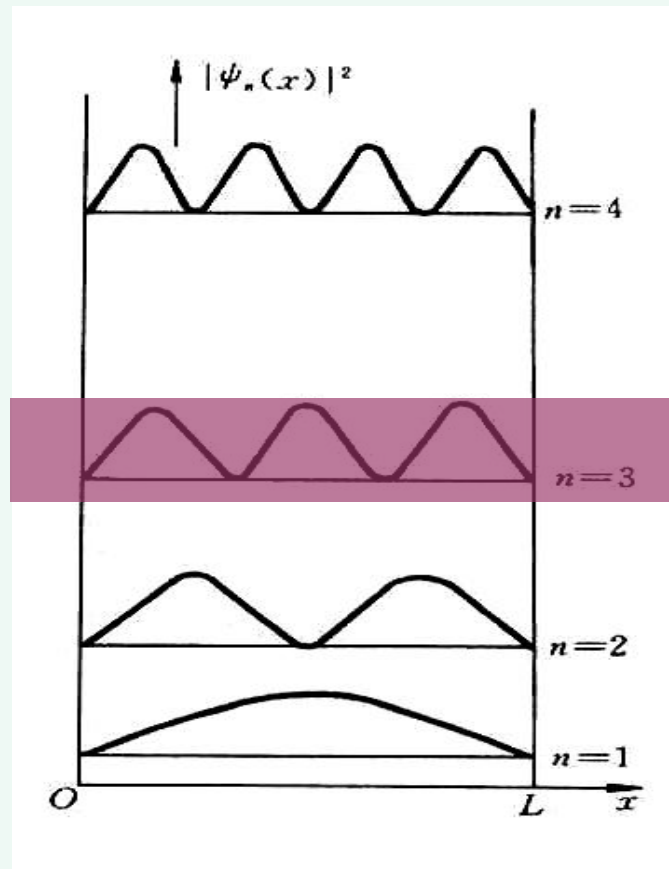
第二激发态  $n=3$  ☆

$$|\psi_3|^2 = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{3\pi x}{L}$$

$$\text{令: } \frac{d|\psi_3|^2}{dx} = 0$$

∴ 最可几位置:

$$x = (0, \frac{L}{6}, \frac{L}{3}, \frac{L}{2}, \frac{2L}{3}, \frac{5L}{6}, L)$$

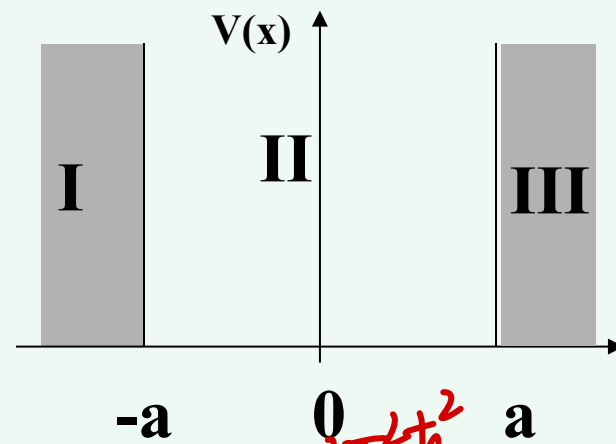


思考

一维无限深势阱中粒子质量  $\mu$

$$L = 2a$$

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| < a \\ \infty & |x| \geq a \end{cases}$$



求解 S — 方程

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

$$E_m = \frac{m^2 \pi^2 \hbar^2}{2M(2a)^2} = \frac{m^2 \pi^2 \hbar^2}{8Ma^2}$$

$$A = \sqrt{\frac{L}{2}} = \sqrt{\frac{2a}{2}}$$

$$\psi_m = \begin{cases} \begin{cases} \psi^I = \psi^{III} = 0 \\ \psi^{II} = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{m\pi}{2a} x \end{cases} \\ \begin{cases} \psi^I = \psi^{III} = 0 \\ \psi^{II} = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{m\pi}{2a} x \end{cases} \end{cases}$$

对应  $m = 2n$

$m \neq 0$  的偶数

对应  $m = 2n+1$

$m$  奇数。

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$k^2 = \frac{2M}{\hbar^2} \cdot \frac{m^2 \pi^2 \hbar^2}{8Ma^2}$$

$$k = \frac{m\pi}{2a}$$



$$\psi(x) = C \sin(kx + b)$$

$$\psi(-a) = 0 \quad \psi(a) = 0 \rightarrow$$

量子力学基本假定 I

波函数完全描述粒子的状态

$$C \sin(ka + b) = 0$$

$$\sin(-ka + b) = 0$$

量子力学基本假定 II

波函数随时间的演化遵从 Schrodinger 方程