第23章 薛定谔方程

是薛定谔提出的量子力学中的**基本方程**，是**描述微观粒子运动状态的理论**，也是量子力学的一个基本假定。

薛定谔方程

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

若势场不随时间变化

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

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

$$\frac{1}{\psi(\vec{r})}[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+V(\vec{r})\psi(\vec{r})]=\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}$$

对右边 $f(t)=Ce^{-\frac{i}{\hbar}Et}$

$$\frac{1}{\psi(\vec{r})}[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+V(\vec{r})\psi(\vec{r})]=\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}$$

对左边 $E=\frac{1}{\psi(\vec{r})}[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+U(\vec{r})\psi(\vec{r})]$

经变换得 $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$

——定态薛定谔方程

能量算符 $\hat{H}=\hat{T}+\hat{U}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})$ 哈密顿（Hamilton）算符

$\therefore \hat{H}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$ 本征值方程

E是算符$\hat{H}$的本征值 $\psi(\vec{r})$是算符$\hat{H}$的本征函数

- 薛定谔方程的一般解

$$\Psi(\vec{r},t)=\sum_E c_E \psi_E(\vec{r})\, e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$ **能量表象**

在 $\psi_E(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ 被解出后，系统的状态由系数 $\{c_E\}$ 决定

$\{c_E\}$ 是能量表象的“波函数”

（“态函数”或“态矢量”）

23.2 一维无限深势阱

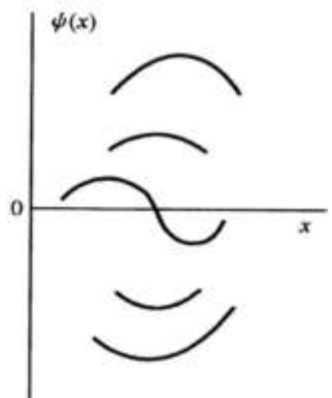
一、一维势场中的粒子

一维定态薛定谔方程

$$\frac{d^2\psi}{dt^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-U(x)]\psi=0 \qquad \frac{1}{\psi}\frac{d^2\psi}{dt^2}=-\frac{2m}{\hbar^2}[E-U(x)]$$

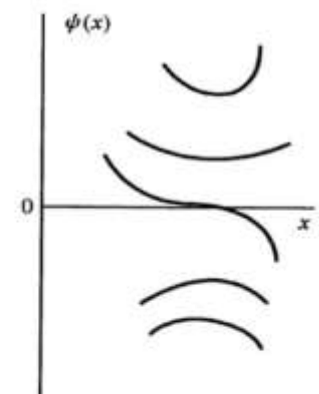
$E>U$ 区域 ***T=E-U>0***

经典允许区 ψ 和 ψ'' 反号



$E<U$ 区域 ***T=E-U<0***

经典禁戒区 ψ 和 ψ'' 同号



二、一维定态的分类

如果 $\psi(x) \xrightarrow{|x| \to \infty} 0$

粒子在无穷远处出现的几率为零，为**束缚态**

粒子在无穷远处出现的几率不为零，为**非束缚态**

粒子处于束缚态和非束缚态的判据：

当能量E满足 $E < U(+\infty)$ 和 $U(-\infty)$ **束缚态**

当能量E满足 $E > U(+\infty)$ 或 $U(-\infty)$ **非束缚态（散射态）**

或二者兼有

三、一维束缚态的一般性质

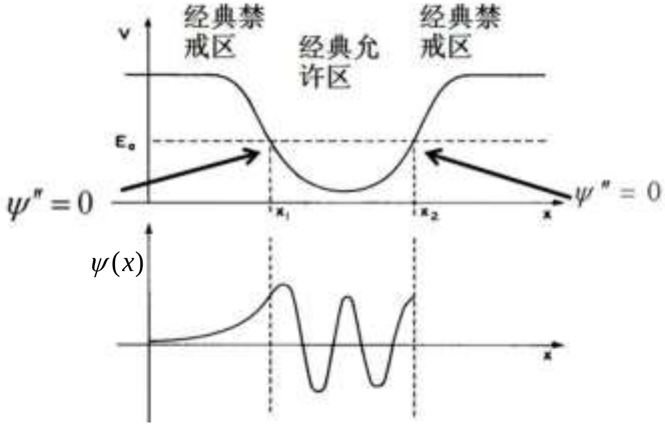
1、简并与非简并

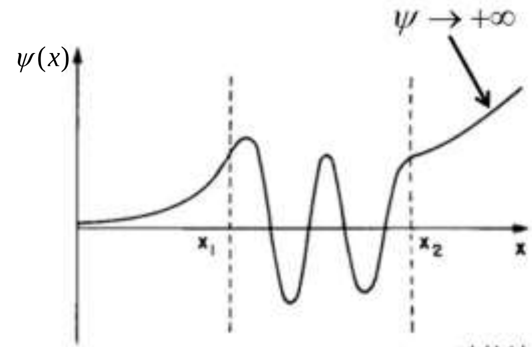
定义：如果对一个给定的能量E，只能有一个线性独立的波函数存在，则称该能级是非简并的，否则称它是简并的，其线性独立的波函数的个数为它的简并度。

2、一维束缚态满足的定理

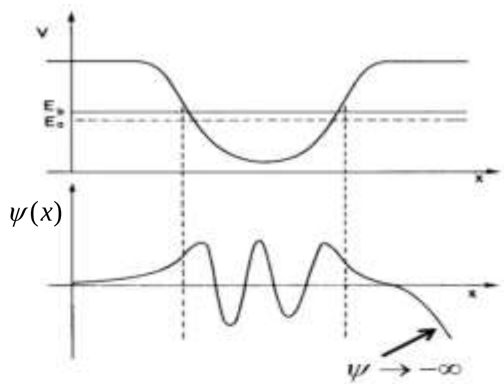
- 不简并定理：一维束缚态必是非简并态。
- 能级是不连续变化的

图像式的解释

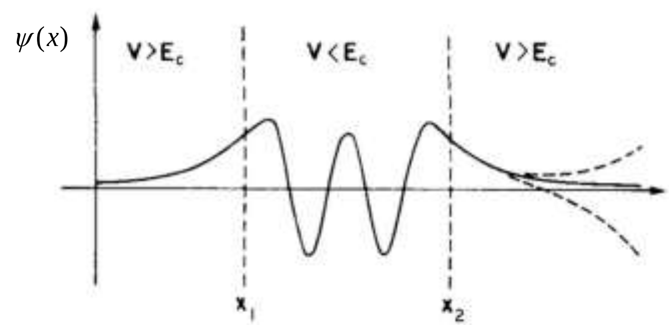




$x > x_2$时的波函数

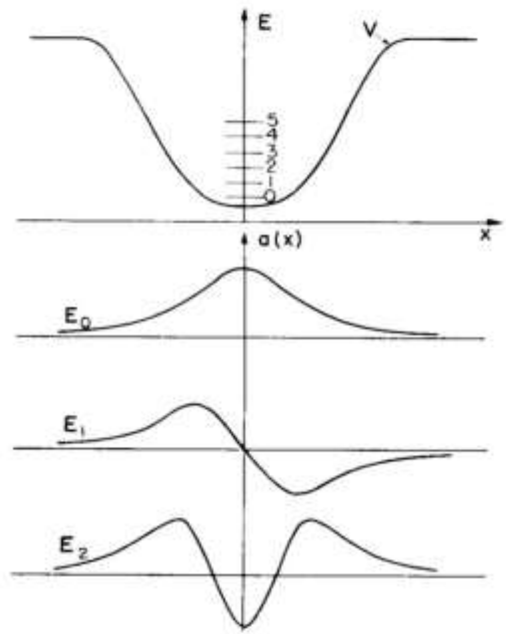


能量$E_b > E_a$情形下的波函数



存在一个能量 $E_c(E_a < E_c < E_b)$ 恰好使 $x=+\infty$时 $\psi \to 0$

图像式的解释

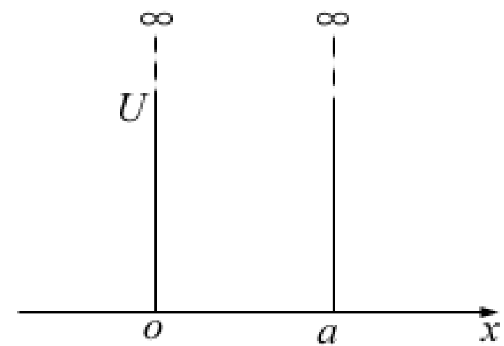


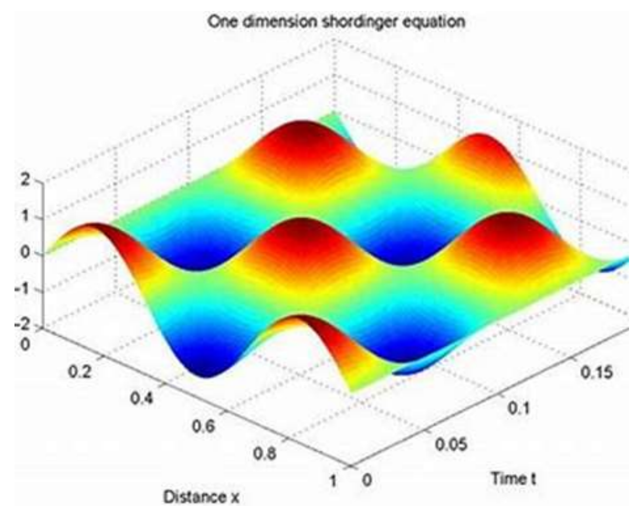
能级结构和最低的三个能级所对应的波函数

四、一维无限深势阱

微观粒子中的内层电子被束缚在无限大势阱中。

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





经典图像

在任何位置出现概率相等；

粒子能量发生连续变化；

且存在能量为零的状态。

1、定态薛定谔方程的解

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m(E-U)}{\hbar^2}\psi=0$$

势阱外：$x\le 0, x\ge a \quad U(x)=\infty$

由保守力与势能的关系 $F=-\dfrac{\mathrm{d}U(x)}{\mathrm{d}x}$

此处粒子受到无限大，指向阱内的力

粒子不能到达阱外　势阱外 $\psi(x)=0$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m(E-U)}{\hbar^2}\psi=0$$

势阱内 $0<x<a \quad U(x)=0$

薛定谔方程可写为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)=0 \qquad 0<x<a$$

设 $k^2=\dfrac{2mE}{\hbar^2}$

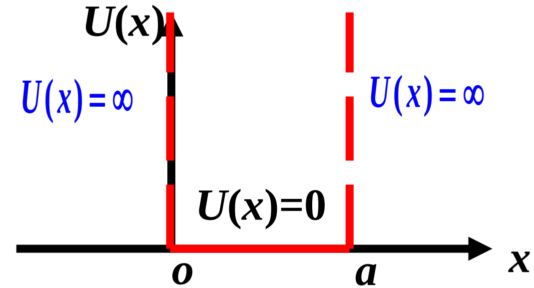
$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi=0$$

类似于简谐振子的方程，其通解：

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

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

定A，B，k： 由连续性条件



$x = 0, \psi(0) = 0$ $\quad$ $A = 0$

$x = a, \psi(a) = 0$ $\quad$ $B\sin ka = 0$

$\sin ka = 0$ $\quad$ $ka = n\pi$

$$k = \frac{n\pi}{a}$$ （n=1,2…）

n不取负值

$$\psi(x) = B\sin\frac{n\pi}{a}x \quad (\mathbf{0<}\boldsymbol{x}\mathbf{<}\boldsymbol{a})$$

由**归一化条件**：$\int_V |\psi|^2 \mathrm{d}V = 1$

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

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x \quad (n=1,2,3\ldots\ldots)$$

一维无限深方势阱中运动的粒子其**定态波函数**：

$$\begin{cases} \psi_n(x)=0, & x\le 0, x\ge a \\ \psi_n(x)=\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{n\pi}{a}x, & 0\le x\le a \quad n=1,2,3,\cdots \end{cases}$$

概率密度 $|\psi_n(x)|^2=\dfrac{2}{a}\sin^2\dfrac{n\pi}{a}x$

***n*取负值并不能给出新解**

2、一维无限深势阱中电子的波函数

$$\sin kx = \frac{e^{ikx} - e^{-ikx}}{2i}$$

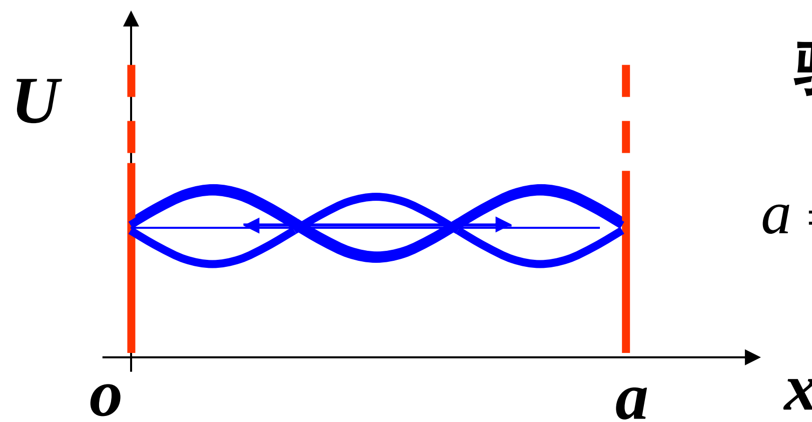
完整的波函数

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

$$\Psi_n(x,t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin kx e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

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

右行波　　　　左行波



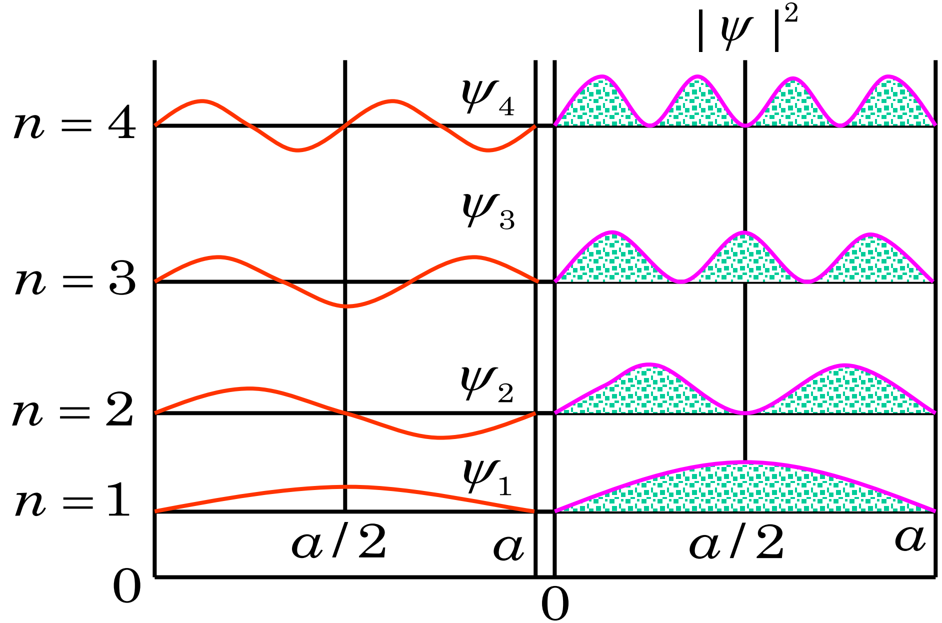
驻波条件

$$a = n\frac{\lambda_n}{2}, \quad n = 1,2,3\ldots$$

讨论与说明：

1.粒子在阱内出现的概率不同

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



例： 设想质量为m的微观粒子在无限深势阱中运动，势阱宽度为a，试计算在$n=1$和$n=\infty$两种状态下，粒子在

$0<x<a/4$范围内出现的概率。

解： 根据无限深势阱中粒子的定态波函数

$$\Psi(x,t)=\psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\qquad(0<x<a)$$

$$w=|\Psi|^2=(\frac{2}{a})\sin^2\frac{n\pi x}{a}$$

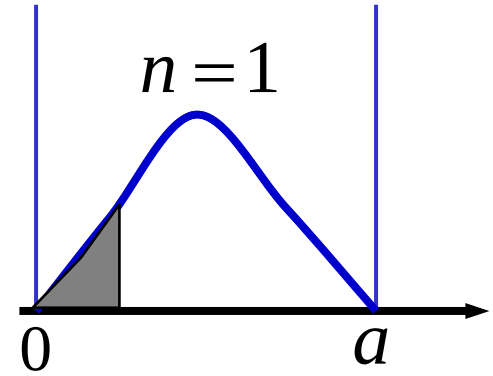
粒子在$0<x<a/4$范围内出现的概率

$$P=\int_0^{a/4}w\mathrm{d}x=\int_0^{a/4}(\frac{2}{a})\sin^2\frac{n\pi x}{a}\mathrm{d}x=\frac{1}{4}-\frac{1}{2\pi n}\sin\frac{n\pi}{2}$$

$$P=\frac{1}{4}-\frac{1}{2\pi n}\sin\frac{n\pi}{2}$$

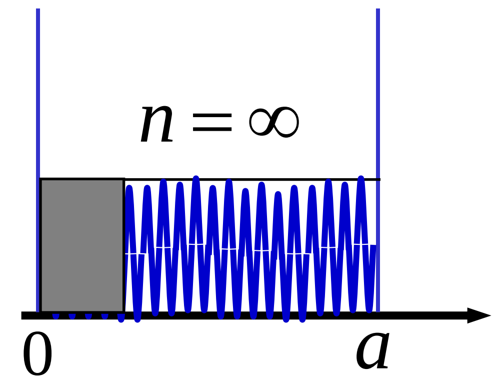
n =1

$$P=\frac{1}{4}-\frac{1}{2\pi}=0.091$$



$n = \infty$

$$P=\frac{1}{4}$$



经典力学的情形，此时粒子在势阱内自由运动，在任何位置出现的概率相等。

2.粒子在阱内的能量不连续

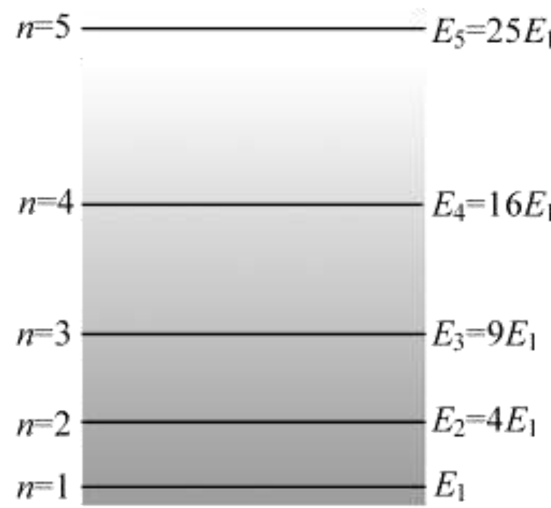
$$k^2 = \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\rightarrow E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

能量本征值

n称为主量子数

n=1，2，3…



能量量子化并不是强行假设，而是薛定谔方程求解的自然结果。

$$\psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x \qquad E_n=\frac{n^2h^2}{8ma^2} \qquad n=1,2,3,\ldots$$

思考：为什么不存在 $n=0$ 的量子态？

- **从波函数的角度：**

$$n=0 \qquad \psi(x)=0 \qquad |\psi(x)|^2=0$$

势阱中不能发现微观粒子，没有物理意义。

- **从能量的角度：**

$$n=0 \qquad E_n=0 \qquad p=0$$

粒子的能量和位置都完全确定，违背不确定关系。

n=1　零点能　$E_1 = \dfrac{h^2}{8ma^2}$

微观粒子具有“零点能”是一种典型的量子效应

液氦

作为军用冷却剂

相邻能级间的间隔

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{h^2(2n+1)}{8ma^2}$$

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} = \frac{2n+1}{n^2}$$

- 对于很小的*n*值即低能级状态，量子化特征显著
- *n*值增大，能级分布可视为连续变化

经典力学与量子力学的结论将趋于一致

经典力学是量子力学在大量子数条件下的近似结果——对应原理

例： 计算在宽度为$a=2\times10^{-10}$m的一维无限深势阱中，电子由$n=3$的能级跃迁到$n=1$的能级时所发出的光波波长。

解： 电子由$n=3$的能级跃迁到$n=1$的能级时，发出的光波波长λ满足下列关系

$$\frac{hc}{\lambda}=E_3-E_1$$

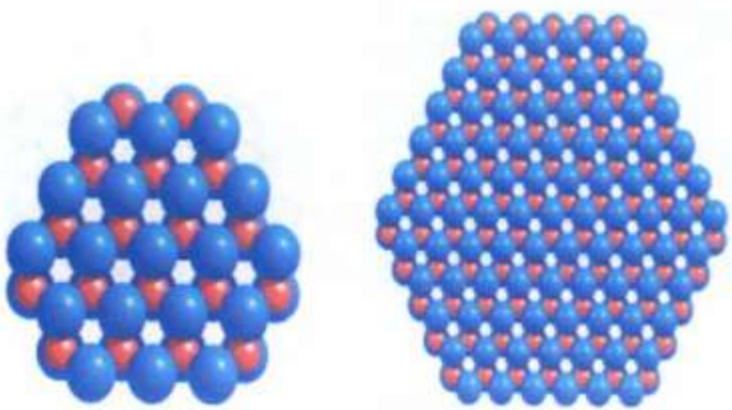
根据电子定态的本征能量公式 $E_n=\frac{h^2}{8ma^2}n^2$

$$\therefore \frac{hc}{\lambda}=(3^2-1)\frac{h^2}{8ma^2}=\frac{h^2}{ma^2}$$

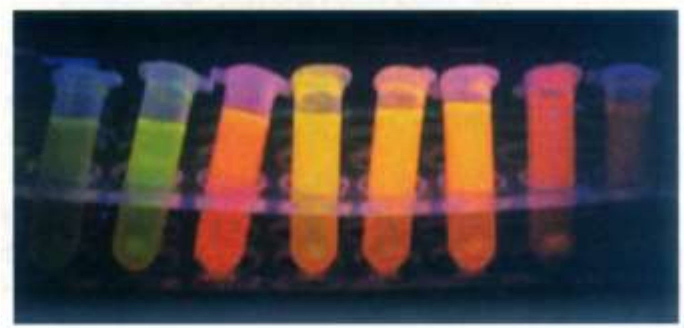
$$\lambda=\frac{mca^2}{h}=\frac{9.1\times10^{-31}\times3.0\times10^{8}\times(2.0\times10^{-10})^2}{6.626\times10^{-34}}=1.65\times10^{-8}m$$

量子限域效应

粒子的能量状态和对应的物理性质与粒子所受限制的区域（势场的空间范围）密切相关。

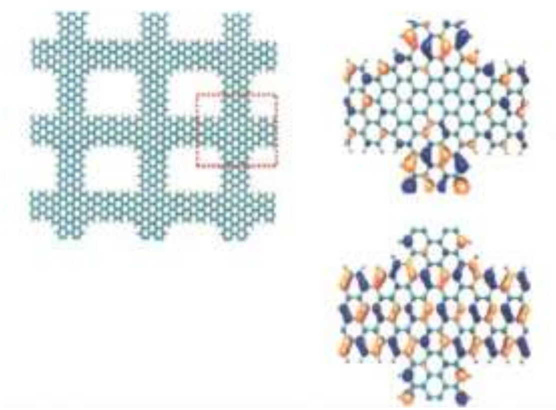


两种不同尺寸的量子点

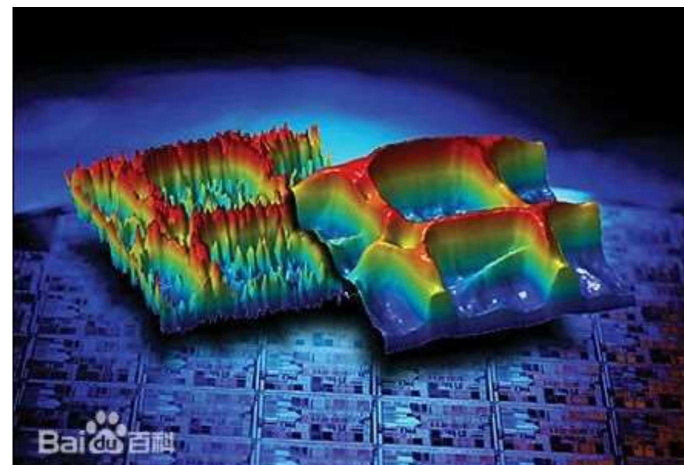


硒化镉量子点直径在
1.8~5.5nm紫外线照射下发出的光

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



对石墨烯的量子剪裁



纳米温度计

作业：

P244：二.3 三.4，5