# 大学物理
# College Physics

主 讲

华 中 科 技 大 学

刘超飞

卢瑟福核式模型的问题：

- 原子的稳定性问题？
- 原子分立的线状光谱？

Niels Bohr
1885-1962
1922年诺贝尔奖

## ●玻尔理论

（1）定态假设：原子只能处在一系列不连续的稳定的能量状态（定态）

$E_1, E_2, E_3 \cdots$（称能级）

（2）频率公式：当原子能级跃迁时，才发射或吸收光子，其频率满足：

$$h\nu = |E_n - E_m|$$

（3）量子化条件：定态时电子角动量 $L$ 应等于 $\hbar$ 的整数倍。

$$L = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar \qquad n = 1, 2, 3 \ldots\ldots$$

# 第15章　　量子力学基础

- 物质波(德布罗意波) ---实物粒子也具有波动性 $\boxed{\lambda = h/p}$

实验验证 $\begin{cases} \text{戴维逊—革末电子衍射实验} \\ \text{汤姆逊实验} \end{cases}$

因*h*极其微小，对于宏观物体，其波长小得难以测量，仅体现出了粒子性。

- 海森堡不确定性原理（不确定关系）

在某确定方向上(如*x*方向)粒子的位置不确定量$\Delta x$与同一时刻其动量的不确定量$\Delta P_x$之间存在以下关系：

$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar / 2}$$

注意：这里的$\Delta x$和$\Delta P_x$是同一粒子在同一时刻的。

不确定关系式一般用于数量级估算。

## 波函数

自由粒子波函数：

$$\boxed{\psi(\vec{r},t)=\psi_0\mathrm{Exp}\left[-\frac{i}{\hbar}(Et-\vec{p}\cdot\vec{r})\right]}$$

$$\boxed{\psi(x,t)=\psi_0\mathrm{Exp}\left[-\frac{i}{\hbar}(Et-p_x\cdot x)\right]}$$

经典机械波是介质中质点围绕平衡位置(位移)的来回振动。

经典电磁波是电磁场(电矢量)的交替振动。

视频：电子双缝干涉实验

物质波是什么？

物质波的波函数的具体含义是什么？

## 2.波函数的物理意义

光波
- 波动：衍射图样最亮处，光振动的振幅最大。 $I \propto A^2$
- 微粒：衍射图样最亮处，射到此的光子数最多。$I \propto N$

物质波
- 波动：电子波的强度 $I \propto |\psi|^2$（波函数模的平方）
- 微粒：$I \propto N$（电子数）$\propto P$（单个电子在该处出现的几率）

波恩

1954年诺贝尔物理学奖

波恩于1926年提出：

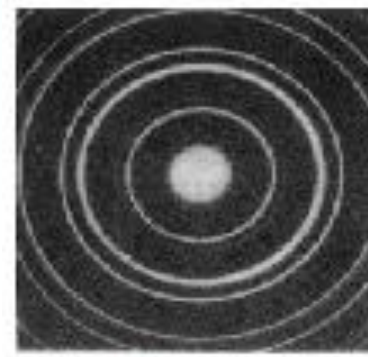
任一时刻，粒子在空间某地点出现的几率正比于该时刻、该地点的波函数的模的平方

$$\boxed{P \propto |\psi|^2 = \psi\psi^*}$$

——哥本哈根解释

（概率解释，统计解释）

汤姆逊1927



衍射图象

## 波函数是什么？ $\boxed{W \propto |\psi|^2 = \psi\psi^*}$

$|\psi|^2$与粒子(某时刻、在空间某处)出现的几率成正比

## 物质波是什么？

物质波既不是机械波，又不是电磁波，而是几率波！

## 结论：

对微观粒子，讨论其运动轨道及速度是没有意义的。

波函数所反映的只是微观粒子运动的统计规律。

区别

- 微观粒子：研究它在那里出现的几率有多大

  既不是经典的粒子(不存在“轨道”的概念)；
  也不是经典的波(不代表实在的物理量的波动)

- 宏观物体：讨论它的位置在哪里

波函数的统计诠释 涉及对世界本质的认识，关于它的争论至今没有平息。

- 概率解释—哥本哈根学派(量子力学主流学派)
  (玻尔，玻恩，海森伯，狄拉克和泡利……)
- 决定论解释–隐变量理论（非主流学派）
  (爱因斯坦，德布罗意、薛定谔…)
  "上帝是不玩骰子的"、薛定谔猫、EPR佯谬、…
- 统计系综解释
- 多世界解释
- ……

## 3.波函数的性质

1）单值性：

一定时刻，在空间某点附近单位体积内，粒子出现的几率应有而且仅有一个确定的值。

2）连续性：

在空间各点都有粒子出现的可能，而且空间各点粒子出现概率应该平滑过渡。

3）有限性：

保证波函数的平方积分不发散。$\int_{-\infty}^{+\infty}|\Psi(x)|^2\,\mathrm{d}x=$有限

$$\left.\begin{array}{l}\text{波函数的单值性}\\ \text{波函数的连续性}\\ \text{波函数的有限性}\end{array}\right\}\ \text{波函数的标准化条件}$$

## 4）波函数的归一化和归一化系数

波函数的平方$|\psi(r,t)|^2$正比于微观粒子在$t$时刻出现在$r$处单位体积内的概率。

那么某时刻、在体积元 $\mathrm{d}V$ 中，出现粒子的概率为：

$$\mathrm{d}P = k|\psi|^2\mathrm{d}V$$ （$k$为待定的比例系数）

$$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V} = k|\psi|^2$$ ——概率密度函数$\rho$

因为单个粒子在整个空间出现的概率为100%, 即：

$$P=\int_V \mathrm{d}P = 1$$

$$\Rightarrow \int_V k|\psi|^2\mathrm{d}V = 1$$ ——波函数的归一化条件

$$P=\int \mathrm{d}P = \int_V k|\psi|^2 \mathrm{d}V = 1$$ 波函数的归一化条件

***a*) 波函数的归一化过程**

若 $\int_V |\psi|^2 \mathrm{d}V \neq 1$，寻找一个系数 $k$ 使得 $\int_V k|\psi|^2 \mathrm{d}V = 1$

这一过程称为波函数的归一化。

***b*) 波函数的归一化系数**

可以定义"归一化的"波函数：$\phi = C\psi = \sqrt{k}\psi$

满足 $P = \int \mathrm{d}P = \int_V |\phi|^2 \mathrm{d}V = 1$

$\Rightarrow C = \sqrt{k}$ 就称为归一化系数。

$\boxed{\phi, \psi \text{所描述的粒子状态相同}}$

**例：** 将下列波函数归一化：$f(x)=e^{-\alpha^2x^2/2}$

**解：** 设归一化系数为$C$，则归一化的波函数为

$$\begin{cases}\psi(x)=C\cdot e^{-\alpha^2x^2/2}\\ \text{归一化条件：}\quad \boxed{\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x)|^2\,\mathrm{d}x=1}\end{cases}$$

$$\Rightarrow |C|^2=\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\quad \Rightarrow C=\sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}e^{i\delta}$$

取自由位相$\delta=0$，则归一化的波函数为

$$\psi(x)=\sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}\cdot e^{-\alpha^2x^2/2}$$

例：讨论自由粒子在空间各点出现的概率。

解：自由粒子波函数为：$\boxed{\psi(\vec{r},t)=\psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-\vec{P}\cdot\vec{r})}}$

空间中任一点出现粒子的概率为：

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V}=|\psi(\vec{r},t)|^2=\psi(\vec{r},t)\psi^*(\vec{r},t)=\psi_0^2$$ 各点概率相等。

换言之，自由粒子的位置完全不确定。

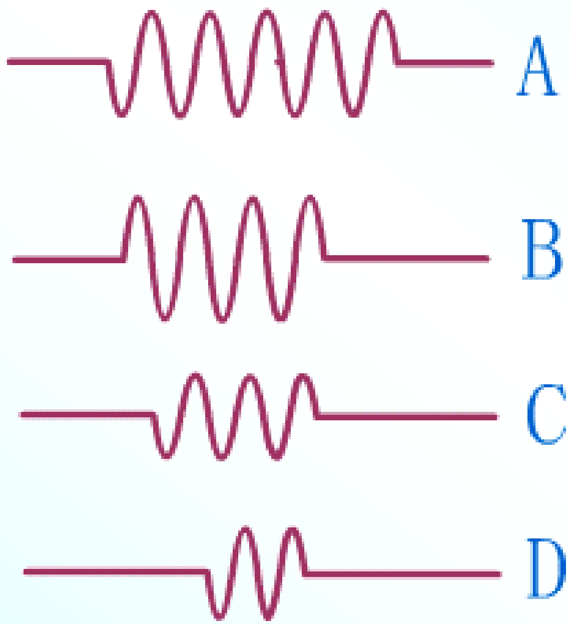
例：若波函数 $\Psi(x)$ 变为 $D\Psi(x)$，则在 $x$ 处粒子的概率密度由 $\rho$ 变为 $|D|^2\rho$ 吗？

解：$\rho$不变。

因为波函数应该满足归一化条件

将波函数乘上一个常数后，所描写的粒子的状态不变。

**例：**粒子的波函数分别为以下各图所示，则确定粒子的动量时精确度最高的波函数对应哪个图?




( A )

**例:** 粒子在一维矩形无限深势阱中运动，其波函数为

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi x}{a}) \qquad (0<x<a)$$

若粒子处于 $n$=1 的状态,求在 0—$a$ /4区间发现该粒子的几率。

（可能用到的公式： $\int \sin^2 x\mathrm{d}x=\frac{1}{2}x-\frac{1}{4}\sin 2x+C$ ）

**解:** 粒子处于空间$V$中的几率为: $\boxed{P=\int_V |\psi|^2 \mathrm{d}V}$

首先检查归一化条件

$$P=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{2}{a}\sin^2\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}x$$

$$=\int_0^a \frac{2}{a}\frac{a}{\pi}\sin^2\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}(\frac{\pi x}{a})$$

$$=\frac{2}{\pi}[\frac{\pi x}{2a}-\frac{1}{4}\sin\frac{2\pi x}{a}]\Big|_0^a$$

$=1$ 满足归一化条件!

再计算题中给定区间的几率

$$P=\int_0^{a/4}\frac{2}{a}\sin^2\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}x$$

$$=\frac{2}{\pi}[\frac{\pi x}{2a}-\frac{1}{4}\sin\frac{2\pi x}{a}]\Big|_0^{a/4}$$

$=0{\cdot}091$

**例:** 粒子在一维矩形无限深势阱中运动，其波函数为

$$\phi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\cos\frac{3\pi x}{2a}\qquad(-a\le x\le a)$$

则粒子在$x=5a/6$处出现的概率密度$\rho$是多少？在 0—$a/4$区间发现该粒子的概率是多少？粒子出现在何处的概率密度最大？

**解:** 首先检查归一化条件

$$P=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{2}{a}\cos^2\frac{3\pi x}{2a}\,dx$$

$$=\int_{-a}^{+a}\frac{2}{a}\left(1-\sin^2\frac{3\pi x}{2a}\right)dx$$

$$=2$$

所以，归一化后 $\phi(x)=\frac{1}{\sqrt{a}}\cos\frac{3\pi x}{2a}$

粒子出现在任一点的概率密度为:

$$\rho(x)=|\phi(x)|^2=\left|\frac{1}{\sqrt{a}}\cos\frac{3\pi x}{2a}\right|^2$$

在 $x=5a/6$ 处

$$\rho\left(\frac{5a}{6}\right)=\left|\phi\left(\frac{5a}{6}\right)\right|^2=\frac{1}{2a}$$

在 0—$a/4$区间:

$$P=\int_0^{a/4}\rho(x)\,dx\approx 0.29$$

概率密度最大处满足

$$\frac{d\rho(x)}{dx}=0$$

$$\Rightarrow x=0,\ \pm 2a/3$$

## 四、 薛定谔方程

波函数随时空变化所满足的方程.
（1926年,薛定谔,奥地利）

薛定谔

1933年诺贝尔物理学奖

### 1. 一维自由粒子薛定谔方程的引入

自由粒子波函数：$\psi(x,t)=\psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-p_x x)}$

求导得

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

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x}=\frac{ip_x}{\hbar}\psi(x,t) \quad \Rightarrow \frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2}=-\frac{p_x^2}{\hbar^2}\psi(x,t)$$

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

## 1. 一维自由粒子薛定谔方程的引入

$$
\begin{cases}
i\hbar \dfrac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = E\psi(x,t) \\
-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = \dfrac{p_x^2}{2m}\psi(x,t) \\
E = \dfrac{p_x^2}{2m}
\end{cases}
$$

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

——自由粒子的薛定谔方程

## 2. 推广到势场$V(x,t)$中的粒子

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

$$
\Rightarrow \boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t)\right]\psi(x,t)}
$$

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

进一步推广到三维：

$$\begin{cases} x \rightarrow \vec{r} \\ \dfrac{\partial^2}{\partial x^2} \rightarrow \dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z^2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t)=\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2}_{\text{动能项}}+\underbrace{V(\vec{r},t)}_{\text{势能项}}\right]\psi(\vec{r},t)}$$

薛定谔方程一般形式

1）此方程不是从量子力学的基本原理推导出来的。其正确性只能由实验检验。

2）方程适用范围：粒子的 $v<<c$ 成立(非相对论性)，粒子不生不灭(粒子数守恒)，且不考虑粒子的自旋。

## 3. 定态薛定谔方程

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

$V(\vec{r})$

若粒子所处的力场不随时间变化，
则薛定谔方程可化简。

设粒子的波函数为：$\psi(\vec{r},t)=\phi(\vec{r})\cdot f(t)$

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

$$\Rightarrow \frac{i\hbar\dfrac{\partial f(t)}{\partial t}}{f(t)}=\frac{[-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})]\phi(\vec{r})}{\phi(\vec{r})}=E$$ （一个常数）

$$\Rightarrow\begin{cases} i\hbar\dfrac{\partial f(t)}{\partial t}=Ef(t) \Rightarrow f(t)=Ce^{-\frac{i}{\hbar}Et} \\ \boxed{[-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})]\phi(\vec{r})=E\phi(\vec{r})} \end{cases}$$

定态薛定谔方程 $\Rightarrow \phi(r)$

所以，总的方程组的解为：$\psi(\vec{r},t)=\phi(\vec{r})\cdot e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$

$$\boxed{\psi(\vec{r},t)=\phi(\vec{r})\cdot e^{-\frac{i}{\hbar}Et}}$$

**注:**

1）常数 $E$ 就是粒子的定态能级对应的能量值（$E=E_k+V_p$）

$$e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \Rightarrow \cos\left(\frac{Et}{\hbar}\right) \Rightarrow \omega=\frac{E}{\hbar} \quad \Rightarrow E=\hbar\omega=h\nu$$

2）处于定态时，粒子的几率分布不随时间改变。

$$\text{几率密度}\ |\psi|^2=\left|\phi(\vec{r})\cdot e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\right|^2=|\phi(\vec{r})|^2 \quad \text{—与时间无关}$$

定态是指 $\left\langle \begin{array}{l} \text{能量有确定值的状态 —与玻尔理论一致} \\ \text{几率分布是确定的} \end{array}\right.$

实际上，只有$E$为某些特定的值时，方程才有解，这些$E$值叫做本征值，与这些 $E$值对应的波函数 $\phi(\vec{r})$叫本征函数

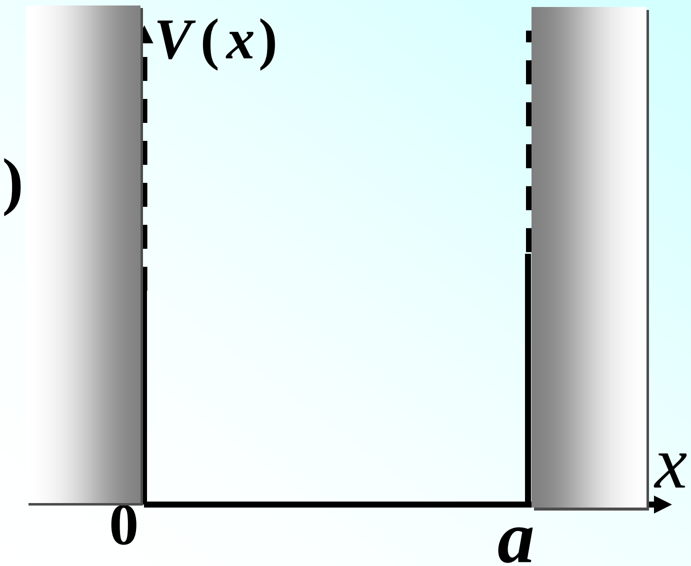
## 4. 定态 薛定谔方程的应用

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\right]\phi(x)=E\phi(x)$$

求一维无限深、方势阱中粒子的波函数

设粒子处在势阱$V(x)$中

$$\begin{cases} V(x)=0 & (0<x<a) \\ V(x)=\infty & (x\le 0,\quad x\ge a) \end{cases}$$ (一维定态问题)




**解：** 在 $x\le 0,\quad x\ge a$ 的区域中：

$$\phi(x)=0 \Rightarrow \begin{cases} \phi(0)=0 \\ \phi(a)=0 \end{cases}$$

在 $0<x<a$ 的区域中，粒子的定态 薛定谔方程为：

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{\mathrm{d}^2\phi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\dfrac{2mE}{\hbar^2}\phi(x)=0 \\ \text{令 } k^2=\dfrac{2mE}{\hbar^2} \end{array}\right\} \Rightarrow \frac{\mathrm{d}^2\phi(x)}{\mathrm{d}x^2}+k^2\phi(x)=0$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\phi(x)}{\mathrm{d}x^2}+k^2\phi(x)=0 \qquad k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$$

波动方程通解为：$\phi(x)=A\cdot\sin(kx)+B\cdot\cos(kx)$

式中 $A$、 $B$、 $k$可用标准化条件、归一化条件等确定。

$\boxed{\text{单值，有限，连续}}$ $\boxed{\int_{-\infty}^{\infty}|\phi(x)|^2\mathrm{d}x=1}$

边界处
$$\begin{cases}\phi(0)=0 \quad \Rightarrow A\cdot\sin(0)+B\cdot\cos(0)=0 \\ \qquad\qquad\quad \Rightarrow B=0 \\ \phi(a)=0 \quad \Rightarrow A\cdot\sin(ka)=0\end{cases}$$

$A$、$B$不能同时为0 $\Rightarrow A\neq 0$

$$\Rightarrow \sin(ka)=0$$

$$\Rightarrow ka=n\pi \quad \Rightarrow k=n\frac{\pi}{a} \qquad (n=1,2,3,\cdots)$$

$$\begin{cases} k = n\dfrac{\pi}{a} \quad (n = 1, 2, 3, \cdots) \\ k^2 = \dfrac{2mE}{\hbar^2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow E_n = k^2 \frac{\hbar^2}{2m} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$ — 能量本征值

$$\begin{cases} k = n\dfrac{\pi}{a} \quad (n = 1, 2, 3, \cdots) \\ \text{波动方程通解为：} \phi(x) = A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx) \\ B = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \phi(x) = A\sin(\frac{n\pi}{a}x) \quad (n = 1, 2, 3, \cdots)$$

式中的 $A$ 可由归一化条件确定：$\int_{-\infty}^{\infty} |\phi(x)|^2 \mathrm{d}x = 1$

$$\boxed{E_n = n^2 \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \qquad (n=1,2,\cdots)}$$ — 能量本征值

$$\begin{cases} \phi(x) = A\sin(\dfrac{n\pi}{a}x) \quad (n=1,2,3,\cdots) \\ \displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} |\phi(x)|^2 \mathrm{d}x = 1 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \int_0^a A^2 \sin^2(\frac{n\pi}{a}x)\mathrm{d}x = 1 \quad \Rightarrow A^2 \cdot \frac{a}{2} = 1 \quad \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

所以，薛定谔方程的解：

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

即：势阱中粒子的定态波函数为

$$\boxed{\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi}{a}x)}$$ — 本征函数

一维无限深方势阱中粒子的特点：

（$a$）能量是量子化的

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

这是解薛定谔方程得到的必然结果，不是玻尔理论中的人为的假设。

每一能量值对应一个能级，最低能量不为零。

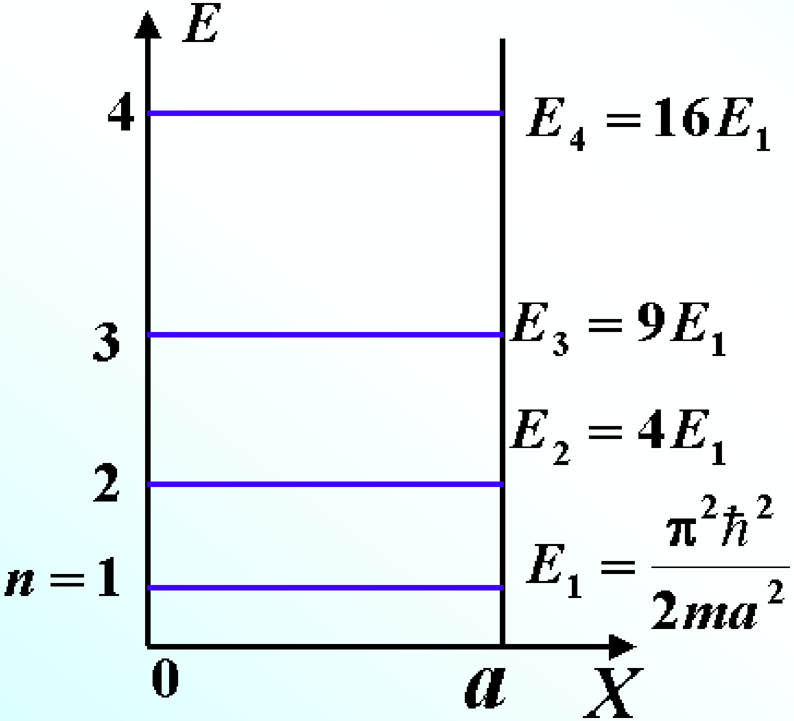
相邻两能级的间隔：$\Delta E = (2n+1)\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$

$a \uparrow \Rightarrow \Delta E \downarrow$

- 当势阱宽度$a$小到原子尺度，则$\Delta E$很大，能量的量子化显著；
- 当势阱宽度$a$大到宏观尺度，则$\Delta E$很小，能量量子化不显著，

此时可把能量看成是连续的，回到了经典理论的结论。

## （$b$）对不同的 $n$ 可得粒子的能级图




$$\begin{cases} E_n = n^2 \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \qquad (n=1,2,\cdots) \\[2ex] \Delta E = (2n+1)\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \end{cases}$$

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

当 $n \to \infty$ 时，$\Rightarrow \dfrac{\Delta E}{E_n} \to 0$

**在能量很高时能级可看成是连续分布的**

量子 ⟷ 经典

$n \to \infty$ 时等价 ——对应原理

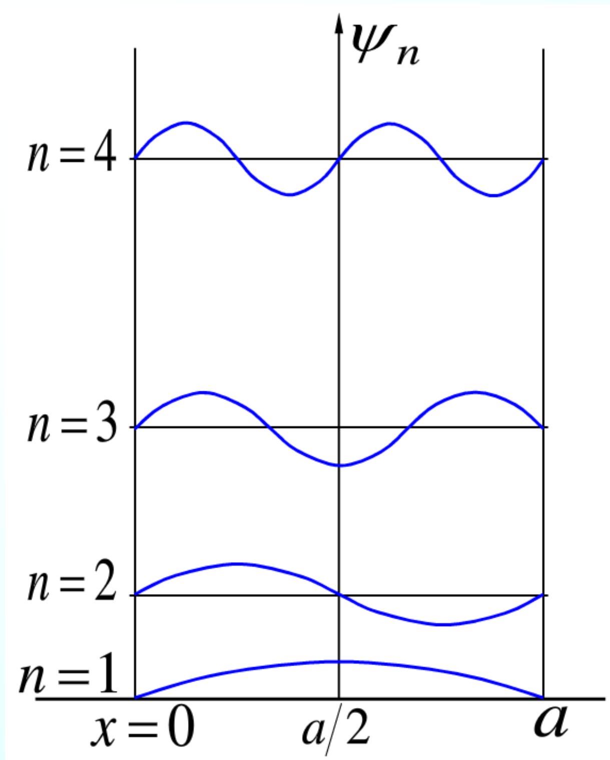
## （c）一维无限势阱中粒子的波函数和概率密度

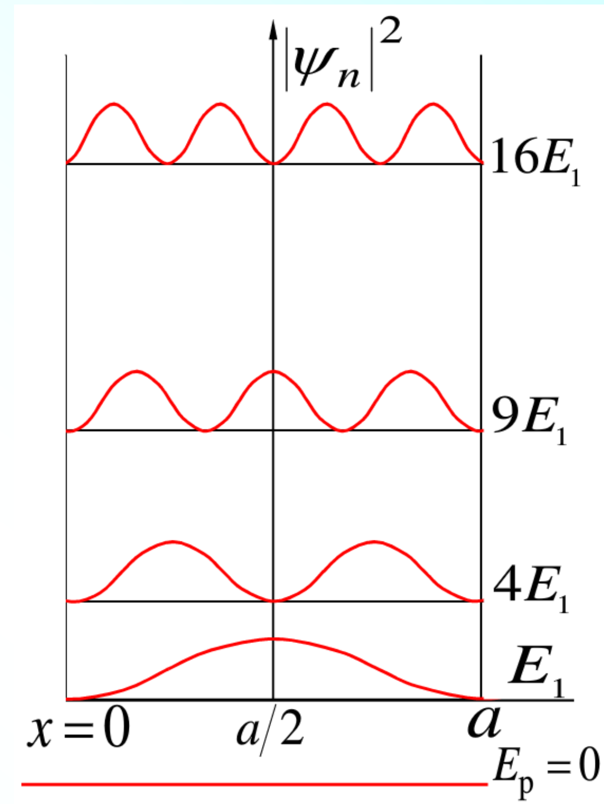
$$\phi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi}{a}x) \qquad |\phi(x)|^2=\frac{2}{a}\sin^2(\frac{n\pi}{a}x)$$

1，每一个定态下的波函数都是驻波形式

2，各点的概率密度是不均匀的

3，$n\to\infty$时，概率密度分布变成均匀分布




量子 ⟷ 经典

$n\to\infty$时等价

# 作业： 15 —T7-T10

作业要求

1. 独立完成作业。
2. 图和公式要有必要的标注或文字说明。
3. 作业纸上每次都要写姓名以及学号(或学号末两位)。
4. 课代表收作业后按学号排序，并装入透明文件袋。
5. 每周二交上周的作业。迟交不改。
6. 作业缺交三分之一及以上者综合成绩按零分计。