# 量子力学与统计物理

## Quantum mechanics and statistical physics

李小飞

光电科学与工程学院

December 6, 2021

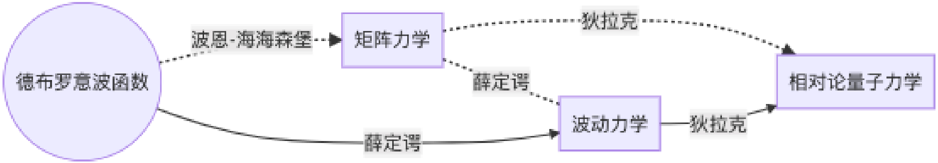
# 目录

# 第五讲、薛定谔方程

## 前情回顾

- 波粒二象性
- 波函数假说
- 波函数的统计解释
- 态叠加原理

## 话分两支




> 既然你们说粒子有具有波动性，那总得有个波动方程吧
> –德拜 (1925)

Dear Debye, I find one! —薛定谔 (2 weeks later)

## 方程的来源

- 观点 **1**：最小作用量原理 $\int_{t_1}^{t_2} \delta L dt = 0$
- 观点 **2**：波动性和粒子性的结合
- 观点 **3**：基本假设，不能从其他原理推导

## 方程的建议 I

- Plane wave-function ($\psi(x,t) = \Psi_p(x,t) = e^{\frac{i}{\hbar}(p\cdot x - Et)}$) be a sulotion of Schrödinger equation, obviously

$$
\begin{aligned}
-i\hbar\nabla\psi(x,t) &= p\psi(x,t) \\
\hbar^2\nabla^2\psi(x,t) &= p^2\psi(x,t) \\
\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(x,t) &= \frac{p^2}{2\mu}\psi(x,t), \qquad \cdots(1)
\end{aligned}
$$

$$
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = E\psi(x,t), \qquad \cdots(2)
$$

(2)-(1)

$$
(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2)\psi(x,t) = (E - \frac{p^2}{2\mu})\psi(x,t) = 0
$$

## 方程的建议 II

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)=\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(x,t)$$

For general wavefunction, it's a wave packet of plane wave

$$\Psi(x,t)=\int_{p=0}^{\infty}c(p,t)e^{\frac{i}{\hbar}px}dp$$

we get

$$(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2)\Psi(x,t)=\int_{p=0}^{\infty}c(p,t)(E-\frac{p^2}{2\mu})e^{\frac{i}{\hbar}px}dp=0$$

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

## 方程的建议 III

For nonfree particle in a potential $U(x)$,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) = (\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(x))\Psi(x,t)$$

That is the Schr$\ddot{o}$dinger equation.

- For N-particles system

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x_1,x_2,\cdots x_N,t) = [\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2\mu_i}\nabla^2 + U(x_1,x_2,\cdots x_N)]\Psi(x_1,x_2,\cdots x_N,t)$$

# 检验正确性

1. 自由粒子的解
2. 氢原子光谱
3. ……

## 评价

1. 我一阅读完毕整篇论文，就像被一个迷语困惑多时渴慕知道答案的孩童，现在终于听到了解答！

   —普朗克

2. 这著作的灵感如同泉水般源自一位真正的天才！

   —爱因斯坦

3. 波动方程把量子理论推进了关键性的一步

   —玻尔

## 薛定谔

奥地利理论物理学家，生于维也纳，量子力学的奠基人之一。薛天才，通灵的人，1926 年提出薛定谔方程，获 1933 年诺贝尔物理学奖；1935 年提出“薛定谔的猫”，至今还是“养猫人”的猫王；1943 年写的《生命是什么》一书，被誉为“唤起生物革命的小册子”。薛定谔：他玉树临风，英俊潇洒，风流倜傥，人见人爱，花见花开，情人无数，江湖人称“段正淳

**Basic assumption 2/5**

The evolution of wavefunction obeys Schrödinger equation

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

如今，它已是量子力学基本方程，地位与经典物理学中的牛顿第二定律相当。有着丰富的内含

## 定态问题 I

势函数 $V(\vec{r},t)$ 若不显含时间 t，时间变量可分离

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

解：设 $\Psi(\vec{r},t)=\Psi(\vec{r})f(t)$，代回方程

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

$$i\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{\partial}{\partial t}f(t)=\frac{1}{\Psi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r})=E$$

得两个微分方程：

I、演化方程 $i\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{\partial}{\partial t}f(t)=E$

解方程，得： $f(t)=e^{-iEt/\hbar}$

# 定态问题 II

II、定态薛定谔方程 $\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$

**Definition**

定态：能量有确定值的态称为定态，用定态波函数描述

$$\Psi(\vec{r},t) = \Psi(\vec{r})f(t) = \Psi_E(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}$$

定态薛定谔方程算符形式：

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

很明显，定态薛定谔方程是哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征方程。结合一定的定解条件，可以得到能量本征值（E）及本征函数 $\Psi_{E_n}(\vec{r})$。

## 定态问题 III

依据态叠加原理，一般的态可表示为:

$$\Psi(\vec{r},t)=\sum_n \Psi_{E_n}(\vec{r})e^{-iE_n t/\hbar}$$

## 守恒定律 I

守恒定律关心的是物理量随时间的变化率问题，量子力学中最重要的是概率，我们考虑概率密度的变化率

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

$$\frac{\partial\omega}{\partial t}=\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}+\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\Psi,\cdots(1)$$

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla^2\Psi+\frac{1}{i\hbar}U\Psi,\cdots(2)$$

$$\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}=-\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla^2\Psi^*-\frac{1}{i\hbar}U\Psi^*,\cdots(3)$$

## 守恒定律 II

把 (2) (3) 代回 (1)，得：

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial \omega}{\partial t} &= \frac{i\hbar}{2\mu}\left(\Psi^*\nabla^2\Psi - \Psi\nabla^2\Psi^*\right) \\
&= \frac{i\hbar}{2\mu}\nabla\cdot\left(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*\right) \\
&= -\nabla\cdot\frac{i\hbar}{2\mu}\left(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi\right) \\
&= -\nabla\cdot\vec{J}
\end{aligned}
$$

上式定义了一个矢量：$\vec{J} = \frac{i\hbar}{2\mu}\left(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi\right)$

$$
\frac{\partial \omega}{\partial} + \nabla\cdot\vec{J} = 0, \cdots (4)
$$

## 守恒定律 III

(4) 式具有连续性方程形式，说明矢量 $\vec{J}$ 决定了概率密度的变化率。
在任意空间区域 V，对 (4) 式求积分，有：

$$\frac{d}{dt}\int_V \omega d\tau = -\int_S \vec{J}\cdot d\vec{S}, \cdots (5)$$

由 Gauss 定理可知，单位时间内体系 V 内增加的概率应等于穿过 V 边界面 S 进入 V 内的概率，所以 $\vec{J}$ 是概率流。(4) 式和 (5) 分别是概率守恒定律的微分和积分形式。

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\int_V \omega d\tau &= \frac{d}{dt}\int_V |\Psi(\vec{r},t)|^2\tau, \qquad \cdots \qquad V\to\infty\\ &= \frac{d}{dt}1\\ &= 0\end{aligned}$$

## 守恒定律 IV

说明全空间概率不随时间发生变化，即粒子既未产生也未湮灭时，概率守恒定律就是粒子数守恒定律。对 (4) 式，左右两边同乘以粒子的质量 $\mu$,

$$\frac{\partial \mu \omega}{\partial} + \nabla \cdot \mu \vec{J} = 0$$

得质量守恒定律

$$\frac{\partial \omega_\mu}{\partial} + \nabla \cdot \vec{J}_\mu = 0, \cdots (6)$$

对 (4) 式，左右两边同乘以粒子的电荷 $e$,

$$\frac{\partial e \omega}{\partial} + \nabla \cdot e \vec{J} = 0$$

得电荷守恒定律

$$\frac{\partial \omega_e}{\partial} + \nabla \cdot \vec{J}_e = 0, \cdots (7)$$

## 定态的概率流

定态的概率密度不随时间变化。

$$
\begin{aligned}
\omega(\vec{r},t) &= \Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t) \\
&= \Psi_{E_n}(\vec{r})e^{-iE_nt/\hbar}\Psi^*_{E_n}(\vec{r})e^{iE_nt/\hbar} \\
&= \Psi_{E_n}(\vec{r})\Psi^*_{E_n}(\vec{r}) \\
&= |\Psi_{E_n}(\vec{r})|^2
\end{aligned}
$$

定态的概率流密度也不随时间变化。

$$\frac{\partial\omega}{\partial} + \nabla\cdot\vec{J} = 0$$

$\rightarrow$

$$\nabla\cdot\vec{J} = -\frac{\partial\omega}{\partial} = 0$$

THE END

**Temporary page!**

LaTeX was unable to guess the total number of pages correctly. As there was some unprocessed data that should have been added to the final page this ext page has been added to receive it.
If you rerun the document (without altering it) this surplus page will go away, because LaTeX now knows how many pages to expect for this document.