

第3节 波函数 薛定谔方程

一、波函数

经典粒子 $(\vec{r}, \vec{P})$

光子 电磁波波函数 $\vec{E}(\vec{r}, t)$

实物粒子 物质波波函数 $\psi(\vec{r}, t)$

自由粒子 $E = h\nu, P = \frac{h}{\lambda}$ 单色平面波

$$y(x, t) = A \cos 2\pi(\nu t - \frac{x}{\lambda})$$

$$y(x, t) = A e^{-i2\pi(\nu t - \frac{x}{\lambda})}$$

$$\psi(x, t) = \psi_0 e^{-i2\pi(\nu t - \frac{x}{\lambda})}$$

$$\psi(x, t) = \psi_0 e^{-i2\pi(\frac{E}{h}t - \frac{P}{h}x)} = \psi_0 e^{-\frac{i}{h}(Et - Px)}$$

三维自由运动, $\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{-\frac{i}{h}(Et - \vec{P} \cdot \vec{r})}$

二、波函数的统计解释

电子 波包观点

疏密波观点

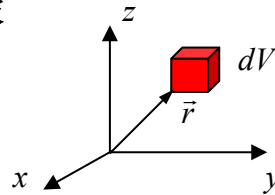
单个电子就具有波动性!

1926年, 玻恩: 物质波是几率波

$$dW = |\psi(\vec{r}, t)|^2 dV$$

$$= \psi(\vec{r}, t) \psi^*(\vec{r}, t) dV,$$

$$\text{几率密度: } |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \frac{dW}{dV}$$



粒子性: 集中的质量、电荷、点粒子

不能同时具有确定的坐标、动量, 没有确定的运动轨道

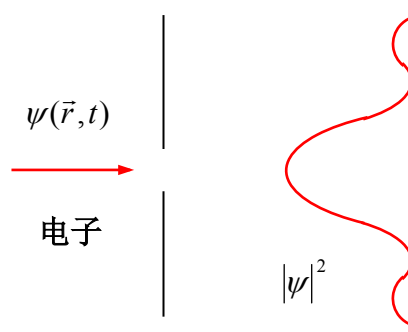
波动性: 干涉、衍射现象

几率波, 波函数不是实在的物理量, $|\psi|^2$: 几率密度

满足波的迭加原理

粒子性: 集中的质量、电荷

波动性: 微观粒子运动规律的统计性!



有些地方干涉几率加强, 有些地方干涉几率相消
电子数较少时, 屏上呈现散乱的斑点

电子数足够多时，屏上电子数的分布与几率分布趋于一致

屏上看到的是电子数的分布，反映的是几率分布

光子出现在空间某处的几率密度 $\propto |\vec{E}|^2$ ， $|\vec{E}|^2$ 不再解释为能量密度

三、波函数的标准条件和归一化条件

经典力学：某时刻质点在什么位置？动量是多少？轨迹方程？

量子力学：微观粒子的波函数是什么？

粒子出现在空间各点上的几率是多大？

粒子动量取各种可能数值的几率是多大？

某时刻粒子出现在空间各点上的几率是唯一的、完全确定的

波函数：单值函数

某时刻粒子出现在空间各点上的几率是有限的

波函数：有限的

粒子出现在空间各点上的几率分布及随时间的变化是连续的

波函数：连续的

单值、有限、连续 —— 波函数的标准条件

$$\int_V dW = \int_V |\psi|^2 dV = 1 \text{ —— 归一化条件}$$

“相对几率分布”

$\psi(\vec{r}, t) \Leftrightarrow C\psi(\vec{r}, t)$ ， $C \neq 0$ ：复常数

描写的是同一个几率波，粒子的同一个运动状态

$$\int_V |\psi|^2 dV = A (> 0, \neq 1), \text{ 构造: } \phi(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{A}} \psi(\vec{r}, t)$$

$$\int_V |\phi|^2 dV = \frac{1}{A} \int_V |\psi|^2 dV = 1$$

$\phi(\vec{r}, t)$ ：归一化波函数， $\frac{1}{\sqrt{A}}$ ：归一化因子

四、薛定谔方程

质量为 m 的粒子在势能函数为 $V(x, y, z, t)$ 的外力场中运动

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + V\psi \text{ —— 薛定谔方程}$$

$i = \sqrt{-1}$ ：虚数单位

$$\text{拉普拉斯算符: } \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$

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

$$\text{哈密顿算符: } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V, \quad \hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi: \text{ 含时薛定谔方程}$$

五、定态薛定谔方程

粒子势能函数可划分为两大类：

(1) 势能函数中明显含有时间变量

$$\text{如： } V(x, y, z, t) = A(x^2 + y^2 + z^2) + B \sin \omega t$$

(2) 势能函数中不明显含有时间变量

$$\text{如： } V(x, y, z, t) = A(x^2 + y^2 + z^2) \checkmark$$

如果 V 不显含 t ，则 $\hat{H}$ 也不显含 t ，含时薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \text{ 可以用分离变量的方法求解}$$

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

$$i\hbar \psi(\vec{r}) \cdot \frac{df(t)}{dt} = [\hat{H} \psi(\vec{r})] \cdot f(t)$$

$$i\hbar \frac{1}{f} \cdot \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\psi(\vec{r})} [\hat{H} \psi(\vec{r})]$$

$$i\hbar \frac{1}{f} \cdot \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\psi(\vec{r})} [\hat{H} \psi(\vec{r})] = E$$

$$\hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1)$$

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} = E f(t) : \quad (2) \longrightarrow f(t) \sim e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E t} : \text{定态波函数, 定态}$$

$$\hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) : \text{定态薛定谔方程}$$

$$\psi(\vec{r}) : \text{定态波函数}$$

定态的性质：

(1) 定态几率波的振幅 $\psi(\vec{r})$ 不随时间变化

(2) $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi(\vec{r})|^2$ ：粒子出现在空间各点上的几率密度恒定

(3) 粒子能量 E 是一定值

一维运动（沿 x 轴）， $V(x)$ 不显含 t ，一维定态问题

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

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

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi(x) = 0$$

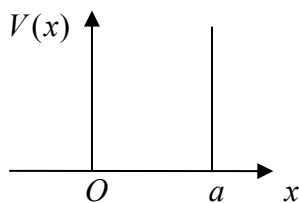
—— 二阶线性常微分方程

第 4 节 一维无限深势阱

质量为 m 的粒子，一维运动

势能函数

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



$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0, \quad 0 < x < a$$

$$x < 0, x > a, \quad \psi(x) = 0$$

E : 常数, 粒子能量

$$\psi(x) = A \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x + \varphi\right), \quad 0 < x < a$$

待定常数 A 、 E 、 φ 由波函数的标准条件和归一化条件确定

$x = 0$ 处波函数的连续条件

$$0 = \psi(0) = A \sin \varphi, \quad A \neq 0, \quad \text{否则, } \psi(x) = 0, \text{ 没有意义}$$

只有 $\sin \varphi = 0, \quad \varphi = 0$

$$\psi(x) = A \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right)$$

$x = a$ 处波函数的连续条件

$$0 = \psi(a) = A \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}a\right), \quad A \neq 0$$

$$\sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}a\right) = 0$$

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}a = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$n = 1, \quad E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 2, \quad E_2 = E_1 \cdot 2^2$$

$\dots, E_n = E_1 \cdot n^2, \dots$, 粒子的定态能量是量子化的

粒子能量为 E_n 时, 波函数为

$$\psi_n(x) = \begin{cases} A \sin \frac{n\pi x}{a} & 0 < x < a \\ 0 & x < 0, x > a \end{cases}$$

数学上讲, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$n = 0, \quad \psi(x) = 0$, 无意义

$n = 1$ 及 $n = -1$, $\psi_1(x)$ 与 $\psi_{-1}(x)$ 差一常数因子 (-1)

$\psi_1(x)$ 与 $\psi_{-1}(x)$ 描写粒子的同一个状态

所以只取 $n = 1$

A 由归一化条件求出

$|\psi(x)|^2$: 粒子出现在 x 附近单位长度间隔中的几率

粒子出现在 $x \sim x + dx$ 之间的几率 $dW = |\psi(x)|^2 dx$

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_0^a |\psi(x)|^2 dx = \int_0^a A^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx$$

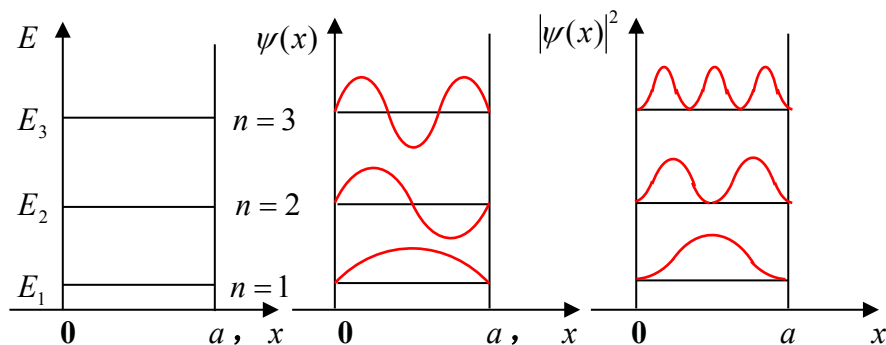
$$= \int_0^a A^2 \frac{1}{2} (1 - \cos \frac{2n\pi x}{a}) dx = \frac{1}{2} A^2 (x - \frac{a}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{a}) \Big|_0^a$$

$$= \frac{1}{2} A^2 a, \quad A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} & 0 < x < a \\ 0 & x < 0, x > a \end{cases}$$

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots: \text{量子数}$$

$n=1$ 的定态: 基态, $n>1$ 的定态: 激发态

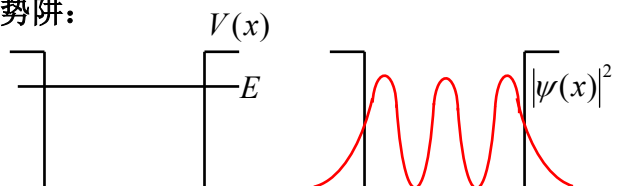


驻波条件: $a = \frac{\lambda}{2} n, \quad n = 1, 2, 3 \dots$

$$\lambda = \frac{2a}{n}, \quad P = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2a} n$$

$$E = \frac{P^2}{2m} = \frac{h^2}{8ma^2} n^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2$$

n 很大, 粒子在阱中的几率分布趋向均匀, 回到经典情况
有限深势阱:



阶跃势垒:

