第　二　章

波函数与薛定谔方程

The wave function and Schrödinger Equation

学习内容

- 2.1 波函数的统计解释
  The Wave function and its statistic explanation
- 2.2 态叠加原理
  The principle of superposition
- 2.3 薛定谔方程
  The Schrödinger equation
- 2.4 粒子流密度和粒子数守恒定律
  The current density of particles and conservation laws
- 2.5 定态薛定谔方程
  Time independent Schrödinger equation
- 2.6 一维无限深势阱
  The infinite potential well
- 2.7 线性谐振子
  The linear harmonic oscillator
- 2.8 势垒贯穿
  The transmission of potential barrier

学习要求

1. 理解微观粒子运动状态的描述 —— 波函数及其统计解释。

2. 通过对实验的分析，理解态叠加原理。

3. 掌握微观粒子运动的动力学方程 —— 波函数随时间演化的规律 —— SchrÖdinger方程。

4. 掌握定态及其性质。

5. 通过对三个实例的讨论，掌握定态SchrÖdinger方程的求解。

§2.1 波函数的统计解释

1. 微观粒子状态的描述

微观粒子因具有波粒二象性，其运动状态的描述必有别于经典力学对粒子运动状态的描述，即微观粒子的运动状态不能用坐标、速度、加速度等物理量来描述。这就要求在描述微观粒子的运动时，要有创新的概念和思想来统一波和粒子这样两个在经典物理中截然不同的物理图像。

德布罗意指出：微观粒子的运动状态可用一个复函数 $\Psi(\vec{r},t)$ 来描述，函数 $\Psi(\vec{r},t)$ —— 称为波函数。

★ 描述自由粒子的波是具有确定能量和动量的平面波

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

de Broglie 波

★如果粒子处于随时间和位置变化的力场 $U(\vec{r},t)$ 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：$\Psi(\vec{r},\mathrm{t})$

描写粒子状态的波函数，它通常是一个**复函数**。

- 三个问题？

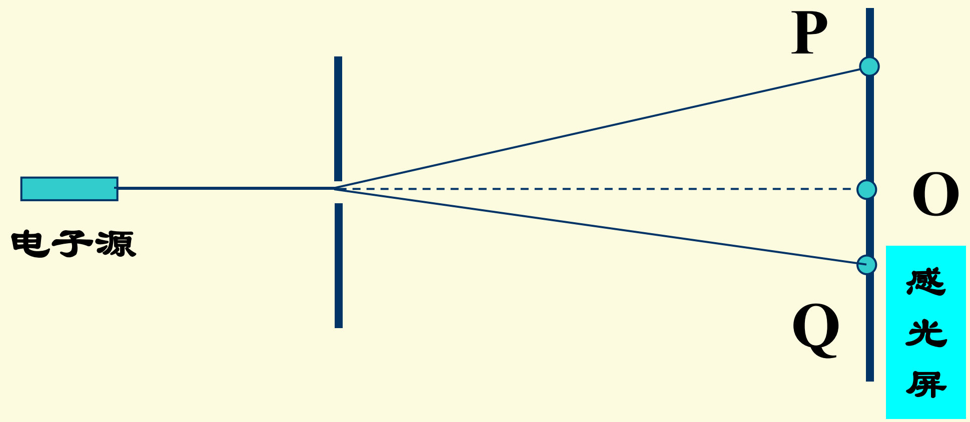
(1) ψ 是怎样描述粒子的状态呢？

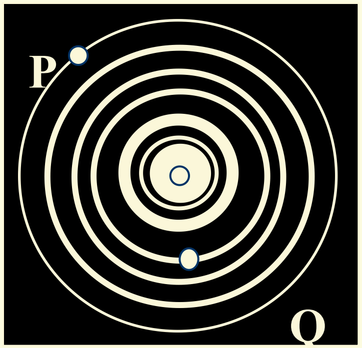
(2) ψ 如何体现波粒二象性的？

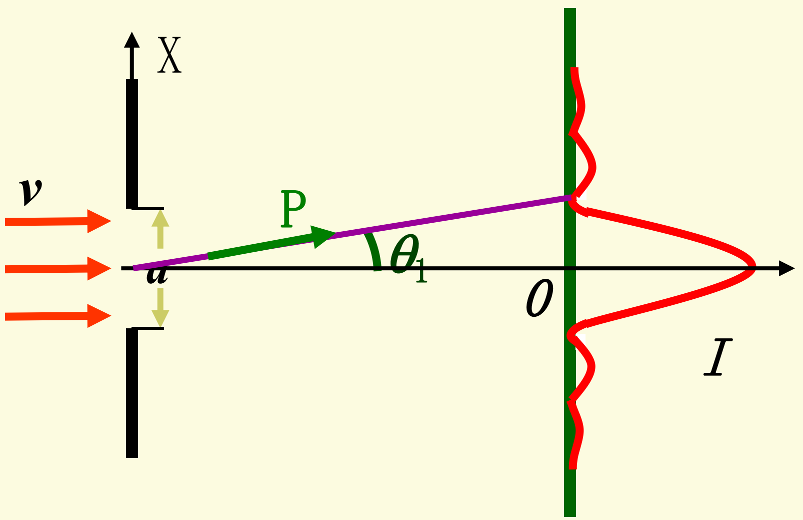
(3) ψ 描写的是什么样的波呢？

2. 波函数的统计解释

电子小孔衍射实验







电子单缝衍射实验

▲ 两种错误的看法

(1) 波由粒子组成

如水波，声波，由物质的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。

电子一个一个的通过小孔，但只要时间足够长，底片上仍可呈现出衍射花纹。这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。

事实上，正是由于单个电子具有波动性，才能理解氢原子（只含一个电子！）中电子运动的稳定性以及能量量子化这样一些量子现象。

波由粒子组成的看法仅注意到了粒子性的一面，而抹杀了粒子的波动性的一面，具有片面性。

(2) 粒子由波组成

●电子是波包。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。因此呈现出干涉和衍射等波动现象。波包的大小即电子的大小，波包的群速度即电子的运动速度。

●什么是波包？波包是各种波数（长）平面波的迭加。

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。例如一个原子内的电子，其广延不会超过原子大小 $\approx 1\overset{0}{A}$ 。

●电子究竟是什么东西呢？是粒子？还是波？

"电子既不是粒子也不是波"，既不是经典的粒子也不是经典的波，但是我们也可以说，"电子既是粒子也是波，它是粒子和波动二重性矛盾的统一。"

这个波不再是经典概念的波，粒子也不是经典概念中的粒子。

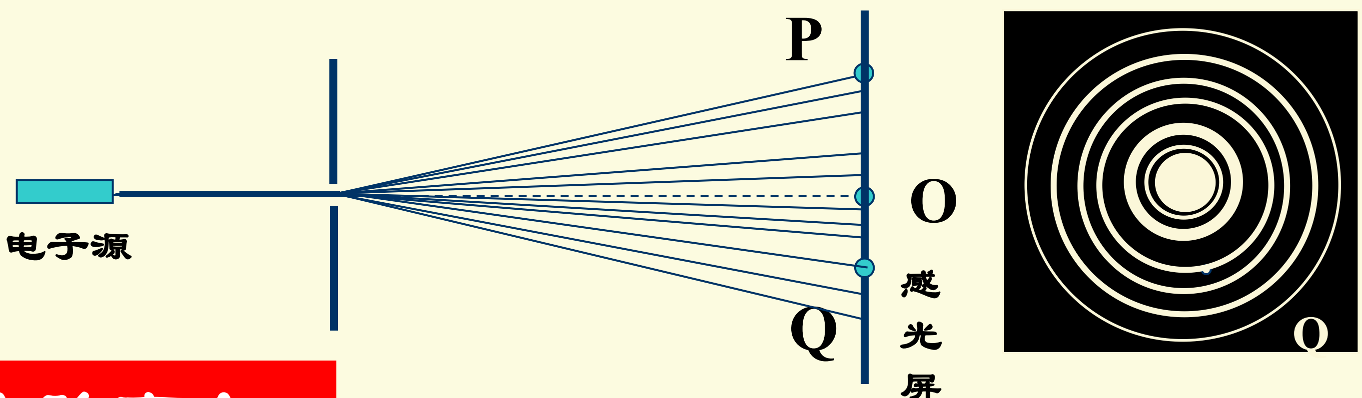
经典概念中粒子意味着
1. 有一定质量、电荷等"颗粒性"的属性；
2. 有确定的运动轨道，每一时刻有一定位置和速度。

经典概念中波意味着

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

▲ **玻恩的解释：**

我们再看一下电子的衍射实验



衍射实验事实：

(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.

波　动　观　点	粒　子　观　点
明纹处：电子波强 $\lvert\Psi(x, y, z, t)\rvert^2$ 大	电子出现的概率大
暗纹处：电子波强 $\lvert\Psi(x, y, z, t)\rvert^2$ 小	电子出现的概率小

可见，波函数模的平方 $\left|\psi\left(\vec{r},t\right)\right|^2$ 与粒子 t 时刻在 $\vec{r}$ 处附近出现的概率成正比。

1926年，玻恩(M. Born)首先提出了波函数的统计解释：

波函数在空间中某一点的强度（波函数模的平方）与粒子在该点出现的概率成比例。

设粒子状态由波函数 $\phi(\vec{r},t)$ 描述，波的强度是

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

则微观粒子在 t 时刻出现在 $\vec{r}$ 处体积元 $d\tau$ 内的几率

$$\boxed{dW(\vec{r},t) = C|\phi(\vec{r},t)|^2 d\tau}$$

这表明描写粒子的波是几率波（概率波），反映微观客体运动的一种统计规律性，波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 有时也称为几率幅。

按Born提出的波函数的统计解释，粒子在空间中某一点 $\vec{r}$ 处出现的概率与粒子的波函数在该点模的平方成比例

$$\omega(\vec{r},t)=\frac{dW(\vec{r},t)}{d\tau}=C\left|\phi(\vec{r},t)\right|^2$$

称为几率密度(概率密度)

必 须 注 意

（1）“微观粒子的运动状态用波函数描述，描写粒子的波是几率波”，这是量子力学的一个基本假设（基本原理）。

知道了描述微观粒子状态的波函数，就可知道粒子在空间各点处出现的几率，以后的讨论进一步知道，波函数给出体系的一切性质，因此说波函数描写体系的量子状态（简称状态或态）

（2）波函数一般用复函数表示。

（3）波函数一般满足连续性、有限性、单值性。

3．波函数的归一化条件

令 $$\psi(\vec{r},t)=C\phi(\vec{r},t)$$

t 时刻，在空间任意两点 $\vec{r}_1$ 和 $\vec{r}_2$ 处找到粒子的相对几率是：

$$\left|\frac{C\phi(\vec{r}_1,t)}{C\phi(\vec{r}_2,t)}\right|^2=\left|\frac{\psi(\vec{r}_1,t)}{\psi(\vec{r}_2,t)}\right|^2$$

$\psi(\vec{r},t)$ 和 $C\phi(\vec{r},t)$ 所描写状态的相对几率是相同的，这里的 C 是常数。

可见，$\psi(\vec{r},t)$ 和 $\phi(\vec{r},t)$ 描述的是同一几率波，所以波函数有一常数因子不定性。

非相对论量子力学仅研究低能粒子，实物粒子不会产生与湮灭。这样，对一个粒子而言，它在全空间出现的几率等于一，所以粒子在空间各点出现的几率只取决于波函数在空间各点强度的相对比例，而不取决于强度的绝对大小，因而，将波函数乘上一个常数后，所描写的粒子状态不变，即

$\psi(\vec{r},t)$ 和 $C\psi(\vec{r},t)$ 描述同一状态

这与经典波截然不同。对于经典波，当波幅增大一倍（原来的 2 倍）时，则相应的波动能量将为原来的 4 倍，因而代表完全不同的波动状态。经典波无归一化问题。

为消除波函数有任一常数因子的这种不确定性，利用粒子在全空间出现的几率等于一的特性，提出波函数的归一化条件：

$$\int_\infty \omega(\vec r,t)d\tau = \int_\infty |\psi(\vec r,t)|^2 d\tau = 1$$

满足此条件的波函数 $\psi(\vec r,t)$ 称为归一化波函数。

又因 $$\int_\infty |\psi(\vec r,t)|^2 d\tau = C^2\int_\infty |\phi(\vec r,t)|^2 d\tau = 1$$

其中 $$C = \frac{1}{\sqrt{\int_\infty |\phi(\vec r,t)|^2 d\tau}}$$ 称为归一化常数

于是 $$\omega(\vec r,t) = |\psi(\vec r,t)|^2 = \frac{|\phi(\vec r,t)|^2}{\int_\infty |\phi(\vec r,t)|^2 d\tau}$$

归一化条件消除了波函数常数因子的一种不确定性。

Ex.1 已知一维粒子状态波函数为

$$\psi(\vec{r},t) = A\exp\left\{-\frac{1}{2}a^2x^2 - \frac{i}{2}\omega t\right\}$$

求归一化的波函数，粒子的几率分布，粒子在何处出现的几率最大。

Solve: (1).求归一化的波函数

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(\vec{r},t)|^2 dx = |A|^2\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a^2x^2} dx = |A|^2\sqrt{\frac{\pi}{a^2}} = 1$$

归一化常数 $A = \left(a/\sqrt{\pi}\right)^{1/2}$

归一化的波函数 $\psi(\vec{r},t) = \left(a/\sqrt{\pi}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}a^2x^2 - \frac{i}{2}\omega t}$

（2）几率分布： $\omega(x,t)=\left|\psi(x,t)\right|^2=\frac{a}{\sqrt{\pi}}e^{-a^2x^2}$

（3）由几率密度的极值条件

$$\frac{d\omega(x,t)}{dx}=-\frac{a}{\sqrt{\pi}}2a^2xe^{-a^2x^2}=0 \longrightarrow \boxed{x=0}$$

由于 $\left.\frac{d^2\omega(x,t)}{dx^2}\right|_{x=0}<0$

故 $x=0$ 处，粒子出现几率最大。

注　意

（1）归一化后的波函数 $\psi(\vec{r},t)$ 仍有一个模为一的因子 $e^{i\delta}$ 不定性（ δ 为实函数）。

若 $\psi(\vec{r},t)$ 是归一化波函数，那末，$\psi(\vec{r},t)e^{i\delta}$ 也是归一化波函数，与前者描述同一几率波。

（2）只有当几率密度 $\omega(\vec{r},t)$ 对空间绝对可积时，才能按归一化条件 $\int_{\infty}|\psi(\vec{r},t)|^2 d\tau = 1$ 进行归一化。

若 $\omega(\vec{r},t)=|\psi(\vec{r},t)|^2$ 对空间非绝对可积时，需用所谓 δ 函数归一化方法进行归一化。

★ 例如 平面波的归一化问题

ex.2 已知平面波 $\psi_{p_x} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(p_x \cdot x - et)}$，求归一化常数 A

利用 $\delta(x-x_0) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\lambda(x-x_0)} d\lambda$

Solve:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left|\psi_{P_x}(x,t)\right|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{P_x}(x,t)\psi^*_{P'_x}(x,t)dx$$

$$= |A|^2 \boxed{\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(P_x - P'_x)x} dx} = |A|^2 2\pi\delta\left[\frac{1}{\hbar}(P_x - P'_x)\right]$$

$$= |A|^2 2\pi\hbar\delta(P_x - P'_x) = \delta(P_x - P'_x)$$

$\therefore$ 归一化常数 $A = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$

归一化的平面波：$\psi_{P_x} = 1/(2\pi\hbar)^{1/2} e^{\frac{i}{\hbar}(P_x \cdot x - Et)}$

归一化条件 $$\int_{-\infty}^{\infty}\left|\psi_{P_x}(x,t)\right|^2 dx=\delta(P_x-P'_x)$$

同理，三维平面波：$$\psi_{\vec{P}}(\vec{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{P}\cdot\vec{r}-Et)}$$

归一化条件 $$\iiint_{-\infty}\left|\psi_{\vec{P}}(\vec{r},t)\right|^2 d\tau=\delta^3(\vec{P}-\vec{P}')$$

补 充 作 业 题

1. 下列一组波函数共描写粒子的几个不同状态？并指出每个状态由哪几个波函数描写。

$$\psi_1=e^{i2x/\hbar},\qquad \psi_2=e^{-i2x/\hbar},\qquad \psi_3=3e^{-i(2x+\pi\hbar)/\hbar},$$

$$\psi_4=e^{i3x/\hbar},\qquad \psi_5=-e^{i2x/\hbar},\qquad \psi_6=(4+2i)e^{i2x/\hbar}.$$

2. 已知下列两个波函数

$$\psi_1(x)=\begin{cases} A\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x-a) & |x|\le a \\ 0 & |x|>a \end{cases} \qquad n=1,2,3,\cdots$$

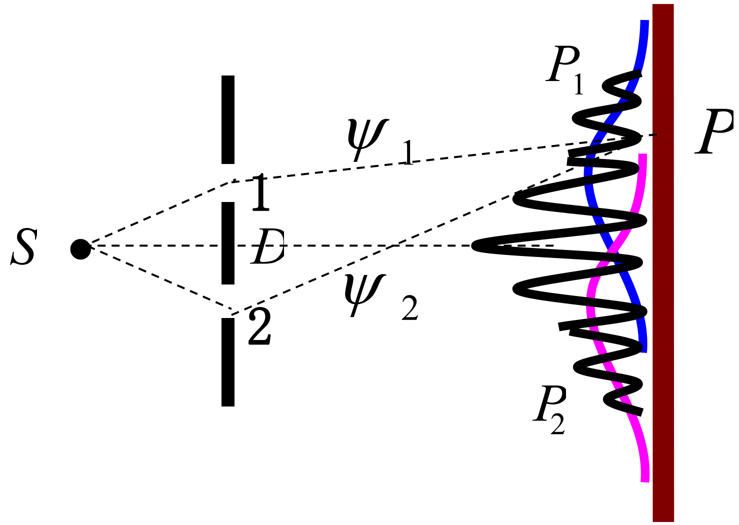
$$\psi_2(x)=\begin{cases} A\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a) & |x|\le a \\ 0 & |x|>a \end{cases} \qquad n=1,2,3,\cdots$$

试判断：(1) 波函数 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 是否描述同一状态?

(2) 对 $\psi_1(x)$ 取 $n=\pm 2$ 两种情况，得到的两个波函数是否等价?

§2.2 态叠加原理

1. 电子双缝衍射实验



实 验 事 实

开1闭2，衍射花样（兰曲线）

$$\omega_1 = |\psi_1|^2$$

开2闭1，衍射花样（紫红曲线）

$$\omega_2 = |\psi_2|^2$$

同时开1，2，衍射花样（黑曲线）

$$\omega = |\psi|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2$$

显然 $\omega \neq |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 \Longleftrightarrow \omega \neq \omega_1 + \omega_2$

表明几率不遵守迭加原则，而波函数（几率幅）遵守迭加原则：

$$\psi = \psi_1 + \psi_2$$

物 理 意 义

当两个缝都开着时，电子既可能处在 ψ_1 态，也可能处在 ψ_2 态，也可处在 ψ_1 和 ψ_2 的线性迭加态 $\psi=\psi_1+\psi_2$ 。可见，若 ψ_1 和 ψ_2 是电子的可能状态，则 ψ 也是电子的可能状态。

反言之，电子经双缝衍射后处于 $\psi=\psi_1+\psi_2$ 态，则电子部分地既可处于 ψ_1 态，也可部分地处在 ψ_2 态。

迭加态的概率：

干 涉 项

$$\omega=|\psi|^2=|\psi_1+\psi_2|^2=|\psi_1|^2+|\psi_2|^2+\boxed{\psi_1^*\psi_2+\psi_1\psi_2^*}$$

电子穿过狭缝 1 出现在 P 点的几率密度

电子穿过狭缝 2 出现在 P 点的几率密度

当两个缝的几何参数或电子束相对位置不完全对称时，迭加态 $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$，其概率为

$$\omega = |\psi|^2 = |c_1|^2|\psi_1|^2 + |c_2|^2|\psi_2|^2 + \boxed{c_1^* c_2 \psi_1^* \psi_2 + c_1 c_2^* \psi_1 \psi_2^*}$$

干 涉 项

2．态迭加原理

1. 若 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 是粒子的可能状态，则粒子也可处在它们的线性迭加态

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_3\psi_n$$

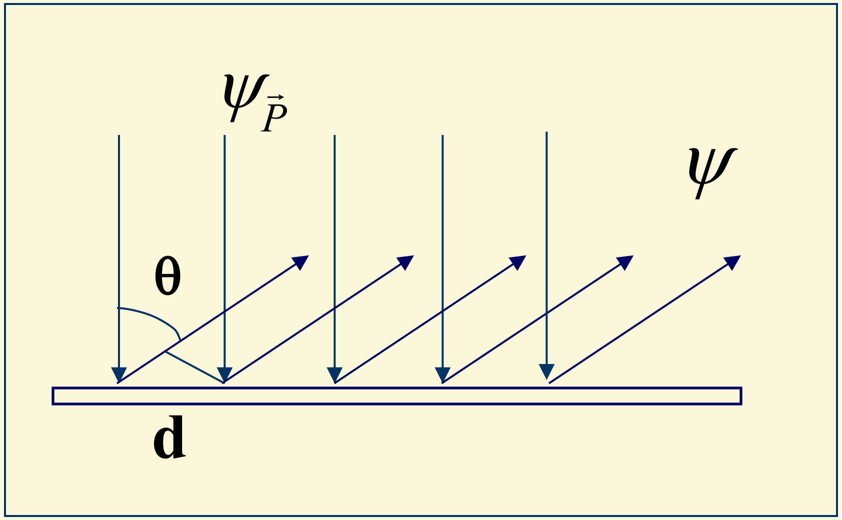
2. 当体系处于 ψ 态时，发现体系处于 ψ_k 态的几率是 $|c_k|^2 \quad (k=1,2,\cdots,\cdots,n,)$，并且

$$\sum_{k=1}^{n} |c_k|^2 = 1$$

态的迭加原理是量子力学的一个基本假设，它的正确性也依赖于实验的证实。

3. 电子在晶体表面的衍射，动量空间的波函数

电子沿垂直方向射到单晶表面，出射后将以各种不同的动量运动，出射后的电子为自由电子，其状态波函数为平面波。



$$\psi_{\vec{P}}(\vec{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{P}\cdot\vec{r}-Et)}$$

电子从晶体表面出射后，既可能处在 $\psi_{\vec{P}'}(\vec{r},t)$ 态，也可能处在 $\psi_{\vec{P}''}(\vec{r},t)$ 、$\psi_{\vec{P}'''}(\vec{r},t),\cdots$ 等状态，按态迭加原理，在晶体表面反射后，电子的状态 ψ 可表示成 $\vec{P}$ 取各种可能值的平面波的线性叠加，即

$$\psi(\vec{r},t)=\sum_{\vec{P}}C(\vec{P})\psi_{\vec{P}}(\vec{r},t)$$

衍射图样正是这些平面波叠加干涉的结果

考虑到电子的动量可以连续变化

$$\psi(\vec{r},t)=\int_{-\infty}^{\infty}C(\vec{P})\psi_{\vec{P}}(\vec{r},t)d^3\vec{P}=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{-\infty}^{\infty}C(\vec{P})e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{P}\cdot\vec{r}-Et)}d^3\vec{P}$$

$$=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{-\infty}^{\infty}C(\vec{P},t)e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}d^3\vec{P}$$

即
$$\psi(\vec{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{-\infty}^{\infty}C(\vec{P},t)e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}d^3\vec{P} \quad (1)$$

而
$$C(\vec{P},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(\vec{r},t)e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}d^3\vec{r} \quad (2)$$

显然，二式互为Fourer变换式，所以 $\psi(\vec{r},t)$ 与 $C(\vec{P},t)$ 一一对应，是同一量子态的两种不同描述方式。

$\psi(\vec{r},t)$	$C(\bar{P},t)$
以坐标 $\vec{r}$ 为自变量的波函数，坐标空间（坐标表象）波函数	以动量 $\vec{P}$ 为自变量的波函数，动量空间（动量表象）波函数
$\lvert\psi(\vec{r},t)\rvert^2$ 给出 t 时刻粒子处在位置 $\vec{r}$ 处的几率	$\lvert C(\vec{P},t)\rvert^2$ 给出 t 时刻粒子动量为 $\vec{P}$ 的几率
二者描写同一量子状态	

若 $\psi(\vec{r},t)$ 归一化，则 $C(\vec{r},t)$ 也是归一化的

Prove:

$$C(\vec{p},t)=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_{\vec{P}}^{*}(\vec{r})\psi(\vec{r},t)d\vec{r}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}|C(\vec{p},t)|^2\,d\vec{p}=\int C^{*}(\vec{p},t)C(\vec{p},t)d\vec{p}$$

$$=\int\left(\int\psi^{*}(\vec{r},t)\psi_{\vec{p}}(\vec{r})d\vec{r}\right)\left(\int\psi(\vec{r}\,',t)\psi^{*}{}_{\vec{p}}(\vec{r}\,')d\vec{r}\,'\right)d\vec{p}$$

$$=\iint\psi^{*}(\vec{r},t)\psi(\vec{r}\,',t)\left[\boxed{\int\psi_{\vec{p}}(\vec{r})\psi_{\vec{P}}^{*}(\vec{r}\,')d\vec{p}}\right]d\vec{r}d\vec{r}\,'$$

$$=\delta(\vec{r}-\vec{r}\,')$$

$$=\iint \psi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r}\,',t)\delta(\vec{r}-\vec{r}\,')d\vec{r}d\vec{r}\,' =\int \psi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)d\vec{r}=1$$

此显示出把平面波归一化为 δ 函数的目的

一维情况下，$\psi(x,t)$ 与 $C(P_x,t)$ 的Fourer变换关系：

$$\psi(x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{\infty}C(P,t)e^{\frac{i}{\hbar}Px}dP$$

$$C(P,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(x,t)e^{-\frac{i}{\hbar}Px}dx$$

如果仅考虑在某一给定时刻粒子的两表象波函数的关系，可取 t =0

$$\psi(\vec{r})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{-\infty}^{\infty}C(\vec{P})e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}d^3\vec{P}$$

$$C(\vec{P})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{r}}d^3\vec{r}$$

§2.3 薛定谔方程

本节研究量子力学的动力学问题，建立量子力学的动力学方程 —— Schrödinger方程

1. 微观粒子运动方程应具有的特点

（1）含有波函数对时间的一阶导数 $\dfrac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t}$

（2）方程必为线性的

（3）质量为 μ 的非相对性粒子(即低速运动的粒子)，其总能为

$$\boxed{E=\frac{\vec{P}^2}{2\mu}+U(\vec{r},t)}$$

2. 自由粒子的运动方程

$$\psi_{\vec{P}}(\vec{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{P}\cdot\vec{r}-Et)}$$

$$\frac{\partial\psi_{\vec{P}}}{\partial t}=-\frac{i}{\hbar}E\psi_{\vec{P}} \Longrightarrow E\psi_{\vec{P}}=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_{\vec{P}} \qquad (1)$$

$$\nabla^2\psi_{\vec{P}}=-\frac{1}{\hbar^2}\vec{P}^2\psi_{\vec{P}} \Longrightarrow \vec{P}^2\psi_{\vec{P}}=-\hbar^2\nabla^2\psi_{\vec{P}} \qquad (2)$$

又 $E=\dfrac{\vec{P}^2}{2\mu} \Longrightarrow E\psi_{\vec{P}}=\dfrac{\vec{P}^2}{2\mu}\psi_{\vec{P}}$ (3)

将（1）和（2）式代入（3）式，得

$$i\hbar\frac{\partial\psi_P(\vec{r},t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi_{\vec{P}}(\vec{r},t) \qquad (4)$$

满足运动方程应具有的三个特点，此即为自由粒子的基本运动方程——自由粒子的Schrödinger方程。

讨论

通过引出自由粒子波动方程的过程可以看出，如果将能量关系式$E = p^2/2\mu$写成如下方程形式：

$$(E - \frac{p^2}{2\mu})\psi = 0$$

称为能量算符

再做算符替换：

$$E \rightarrow \boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}} \qquad (5)$$

$$\vec{p} \rightarrow \boxed{-i\hbar\nabla}$$

称为动量算符

即得自由粒子的Schrödinger方程（4）。

3．势场中运动粒子的Schrödinger方程

设势场 $U(\vec{r},t)$ 中运动粒子的状态波函数为 $\psi(\vec{r},t)$

用能量关系式 $E=\dfrac{\vec{P}^2}{2\mu}+U(\vec{r},t)$ 乘以波函数 $\psi(\vec{r},t)$

$$E\psi(\vec{r},t)=\frac{\vec{P}^2}{2\mu}\psi(\vec{r},t)+U(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)$$

按（5）式，将能量 E 和动量 $\vec{P}$ 分别用能量算符 $i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}$ 和动量算符 $(-i\hbar\nabla)$ 替代，即得Schrödinger方程

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\vec{r},t)\right]\psi(\vec{r},t) \qquad (6)$$

粒子的哈密顿函数 $H=\dfrac{\vec{P}^2}{2\mu}+U(\vec{r},t)$

作动量算符替代 $\boxed{\vec{P} \rightarrow \hat{P} = -i\hbar\nabla}$

则
$$H \rightarrow \hat{H} = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2\mu} + U(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\vec{r},t)$$

称为哈密顿算符

利用哈密顿算符，可将Schrödinger方程（6）写成另一形式

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(\vec{r},t) \quad (7)$$

4. 多粒子体系的Schrödinger方程

$$\vec{P}_i \rightarrow \hat{P}_i = -i\hbar\nabla_i$$

哈密顿函数
$$H = \sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{P}_i^2}{2\mu_i} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N, t)$$

哈密顿算符 $$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N, t) \qquad (8)$$

Schrödinger方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N, t) \qquad (9)$$

注 意

(1) Schrödinger作为一个**基本假设**提出来，它的正确性已为非相对论量子力学在各方面的应用而得到证实。

(2) Schrödinger方程在非相对论量子力学中的地位与牛顿方程在经典力学中的地位相仿，只要给出粒子在初始时刻的波函数，由方程即可求得粒子在以后任一时刻的波函数。

§2.4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. 几率守恒定律

设 $\psi(\vec{r},t)$ 是粒子状态的归一化波函数

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

$$\frac{\partial\omega}{\partial t}=\frac{\partial\psi}{\partial t}\psi^*+\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi \qquad (1)$$

由Schrödinger方程 $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U\right)\psi \longrightarrow$

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=\left(\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla^2-\frac{i}{\hbar}U\right)\psi \xrightarrow{\text{取复共轭}} \frac{\partial\psi^*}{\partial t}=\left(-\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla^2+\frac{i}{\hbar}U\right)\psi^*$$

代入（1）式后，有

$$\frac{\partial \omega}{\partial t}=\frac{i\hbar}{2\mu}\left[\psi^{*}\nabla^{2}\psi-\psi\nabla^{2}\psi^{*}\right]=\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla\cdot\left[\psi^{*}\nabla\psi-\psi\nabla\psi^{*}\right] \qquad (2)$$

令 $\vec{J}=\frac{i\hbar}{2\mu}\left(\psi\nabla\psi^{*}-\psi^{*}\nabla\psi\right)$ 称为几率流密度

（2） → $\frac{\partial \omega}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{J}=0$ 几率连续性方程 （3）

几率连续性方程与经典电动力学中的电荷守恒方程 $\frac{\partial \rho_e}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{J}_e=0$ 具有相同的形式。

（3）式对空间V作体积分 $\int_V \frac{\partial \omega}{\partial t}d\tau+\int_V \nabla\cdot\vec{J}d\tau=0$

→ $\frac{d}{dt}\int_V \omega d\tau=-\oint_S \vec{J}\cdot d\vec{\sigma}$ (4)

(4)式表明：粒子单位时间在 V 内出现的几率的增量等于单位时间内流入 V 内的几率(负号表示流入)。(3)式是几率守恒守律的积分形式。

当 $V \to \infty$ 时

(4)式 →

$$\frac{d}{dt}\int_{\infty}\omega d\tau = 0$$

表明粒子的总几率不变，即几率守恒。

即

$$\frac{d}{dt}\int_{\infty}|\psi|^2 d\tau = 0$$

表明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。

2. 电荷守恒定律，粒子数守恒

设粒子的电荷为 e，质量为 μ

$$\omega_e(\vec{r},t) = e\omega(\vec{r},t)$$ ——量子力学的电荷密度

$$\omega_\mu(\vec{r},t) = \mu\omega(\vec{r},t)$$ ——量子力学的质量密度

$$\vec{J}_e(\vec{r},t) = e\vec{J}(\vec{r},t)$$ ——量子力学的电流密度

$$\vec{J}_\mu(\vec{r},t) = \mu\vec{J}(\vec{r},t)$$ ——量子力学的质量流密度

$$\frac{\partial\omega_e}{\partial t} + \nabla\vec{J}_e = 0$$ ——量子力学的电荷守恒律

$$\frac{\partial\omega_\mu}{\partial t} + \nabla\vec{J}_\mu = 0$$ ——量子力学的物质守恒律

3. 波函数的标准条件

（1）根据Born统计解释，$\omega(\vec{r},t)=\left|\psi(\vec{r},t)\right|^2$ 是粒子在 t 时刻出现在 $\vec{r}$ 点的几率，这是一个确定的数，所以要求 $\psi(\vec{r},t)$ 应是 $(\vec{r},t)$ 的单值函数且有限。

（2）根据粒子数守恒定律：

$$\frac{d}{dt}\int_V \omega(\vec{r},t)d\tau=-\oint_S \vec{J}\cdot d\vec{S}=-\frac{i\hbar}{2\mu}\oint_S\left(\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi\right)\cdot d\vec{S}$$

此式右边含有 ψ 及其对坐标一阶导数的积分，由于积分区域 V 是任意选取的，所以 S 是任意闭合面。要是积分有意义，ψ 必须在变数的全部范围，即空间任何一点都应是有限、连续且其一阶导数亦连续。

概括之，波函数在全空间每一点应满足**单值、有限、连续**三个条件，该条件称为波函数的标准条件。

§2.5 定态薛定谔方程

1. 定态，定态波函数

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

若$U(\vec{r})$与t无关，则可以分离变量，令

$$\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})f(t) \qquad (2)$$

(2)代入(1)式，两边同除$\psi(\vec{r})f(t)$，得到

$$\frac{i\hbar}{f}\frac{df}{dt}=-\frac{1}{\psi}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\vec{r})\right]\psi=E$$

等式两边是相互无关的物理量，故应等于与r、t无关的常数

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}) \qquad (3)$$

$$i\hbar\frac{df}{dt}=Ef(t) \qquad (4)$$

$$f(t) = Ce^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (5)$$

(5)代入(2) 式，得到

定态波函数

$$\Psi(\vec{r},t) = \psi(r)e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (6)$$

令 $\omega = E/\hbar$ → $E = \hbar\omega$ de Broglie能量式

可见分离变量中引入的常数 E 为粒子的能量，当粒子处在由波函数（6）所描述的状态时，粒子的能量 E 有确定的值，这种状态称为定态；描述定态的波函数（6）称为定态波函数。

2．定态Schrödinger方程

当粒子处在定态中时，具有确定的能量，其空间波函数 $\psi(\vec{r})$ 由方程（3），即由

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(r)\right]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}) \qquad (7)$$

在给定的定解条件下求出，方程（7）称为定态Schrödinger方程。

3. Hamilton算符和能量本征值方程

$$(4)\times\psi(\vec{r}) \longrightarrow i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}=E\Psi(\vec{r},t) \qquad (8)$$

$$(3)\times f(t) \longrightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r},t)=E\Psi(\vec{r},t) \qquad (9)$$

这两个方程都是以一个算符作用在定态波函数$\Psi(\vec{r},t)$上，得出定态能量乘以该定态波函数，因此算符

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \qquad (10)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\vec{r}) \qquad (11)$$

均称为能量算符

利用哈密顿算符(能量算符)

$$\hat{H}=\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\vec{r})\right]$$

可将方程(9)和定态Schrödinger方程(7)和分别写成

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},t)=E\Psi(\vec{r},t) \qquad (12)$$

和

$$\hat{H}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}) \qquad (13)$$

两式均称为哈密顿算符(能量算符)的本征方程

$\hat{H}$ 的本征函数

能量本征值

$\Psi(\vec{r},t)$ 为本征波函数

当体系处在能量本征波函数所描写的状态(又称**本征态**)中时，粒子的能量有确定的值。

讨论定态问题就是要求出体系可能有的定态波函数及这些态中的能量 E；解能量算符本征方程（12）求定态波函数的问题又归结为解定态Schrödinger方程+定解条件构成的本征值问题：

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

定解条件

本征函数系： $\psi_1(\vec{r}),\psi_2(\vec{r}),\cdots,\psi_n(\vec{r}),\cdots$

本征能量值谱： $E_1 \quad E_2, \quad \cdots, \quad E_n, \quad \cdots$

本征波函数 $\Psi_n(\vec{r},t)=\psi_n(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$

任意状态 $\Psi(\vec{r},t)=\sum_n C_n\Psi_n(\vec{r},t)=\sum_n C_n\psi_n(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$

4. 求解定态问题的步骤

(1) 列出定态Schrodinger方程 $$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$$

(2) 根据波函数三个标准条件求解能量 E 的本征值问题，得：

本征函数	$E_1,$	$E_2,\cdots,$	$E_n,\cdots$
本征能量	$\psi_1,$	$\psi_2,\cdots,$	$\psi_n,\cdots$

(3) 写出定态波函数即得到对应第 n 个本征值 E_n 的定态波函数

$$\Psi_n(\vec{r},t)=C_n\psi_n(\vec{r})\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$$

(4) 通过归一化确定归一化系数 C_n

$$\int_{-\infty}^{\infty}|C_n\psi_n(\vec{r})|^2\,d\tau=1 \quad\rightarrow\quad C_n=?$$

5. 定态的性质

（1）粒子在空间几率密度与时间无关

$$\Psi_n(\vec{r},t)=\psi_n(r)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$$

$$\omega_n(\vec{r},t)=\left|\Psi_n(\vec{r},t)\right|^2=\left|\psi_n(\vec{r})\right|^2$$ 与 t 无关

（2）几率流密度与时间无关

$$\vec{J}=\frac{i\hbar}{2\mu}\left[\Psi_n(\vec{r},t)\nabla\Psi_n^*(\vec{r},t)-\Psi_n^*(\vec{r},t)\nabla\Psi_n(\vec{r},t)\right]$$

$$=\frac{i\hbar}{2\mu}\left[\psi_n(\vec{r})\nabla\psi_n^*(\vec{r})-\psi_n^*(\vec{r})\nabla\psi_n(\vec{r})\right]$$ 与 t 无关

判别定态的方法：

（1）能量是否为确定值

（2）几率与时间无关

（3）几率流密度与时间无关

思 考 题

1. 下列波函数所描述的状态是否为定态？为什么？

（1） $$\psi_1(x)=u(x)e^{ix-i\frac{E}{\hbar}t}+v(x)e^{-ix-\frac{i}{\hbar}Et}$$

（2） $$\psi_2(x)=u(x)e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t}+u(x)e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}$$

（3） $$\psi_3(x)=u(x)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}+u(x)e^{i\frac{E}{\hbar}t}$$

2. 如果一个粒子只有两个可能位置，在量子力学中其波函数怎样？意义又如何？

§ 2.6 一维无限深势阱

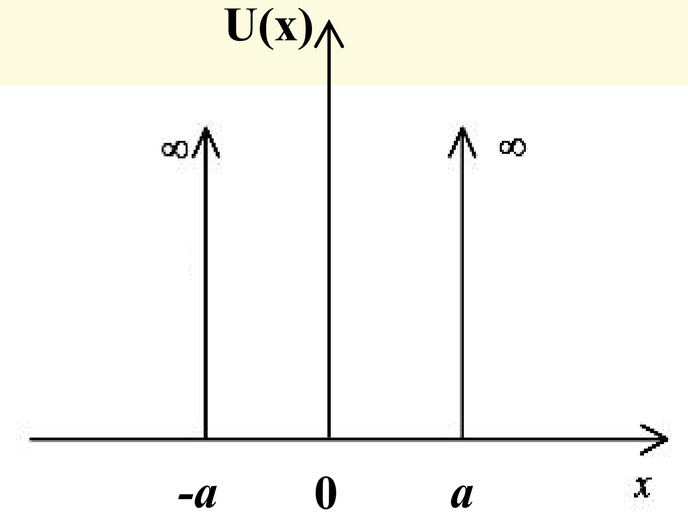
在继续阐述量子力学基本原理之前，先用Schrodinger 方程来处理一类简单的问题 ——一维定态问题（一维无限深势阱，线性谐振子，势垒贯穿）。

其好处主要有四：

(1) 有助于具体理解已学过的基本原理；
(2) 有助于进一步阐明其他基本原理；
(3) 处理一维问题，数学简单，从而能对结果进行细致讨论，量子体系的许多特征都可以在这些一维问题中展现出来；
(4) 一维问题还是处理各种复杂问题的基础。

考虑一维粒子的运动，其势能为：

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



无限深势阱

1. 定态Schrödinger方程

哈密顿算符 $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+U(x)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+U(x)\right]\psi(x)=E\psi(x)$$

$$\begin{cases}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x) & |x|<a & (1)\\ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+\infty\psi(x)=E\psi(x) & |x|>a & (2)\end{cases}$$

2. 定态Schrödinger方程的解

因 $\psi(x)$ 及 E 有限，由（2）$\longrightarrow$ $\psi(x)=0 \quad |x|>a$ （3）

从物理考虑，粒子不能透过无穷高的势壁。

令 $$\alpha^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

（1）$\longrightarrow$ $$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\alpha^2\psi(x)=0$$

其通解为：$\psi(x)=A\sin\alpha x+B\cos\alpha x \quad (|x|<a)$ （5）

利用 $\psi(x)$ 的连续性，由（3）和（5）得

$$\left.\begin{aligned}\psi(a)&=A\sin\alpha x+B\cos\alpha a=0\\ \psi(-a)&=-A\sin\alpha a+B\cos\alpha a=0\end{aligned}\right\}$$

当 $A \neq 0 \quad B = 0$，有 $\sin \alpha a = 0$

$$\alpha_n = \frac{n\pi}{2a} \qquad (n\text{为偶数}) \qquad (6)$$

当 $A = 0 \quad B \neq 0$，有 $\cos \alpha a = 0$

$$\alpha_n = \frac{n\pi}{2a} \qquad (n\text{为奇数}) \qquad (7)$$

(6)和(7)两式统一写成

$$\alpha^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

$$\alpha_n = \frac{n\pi}{2a}, \qquad n = 1,2,3,\cdots \qquad (8)$$

本征能量：

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2} \qquad (9)$$

本征函数

$$\psi_n(x)=\begin{cases} A\sin\dfrac{n\pi}{2a}x & (n\ \text{为偶数}) \quad |x|<a \\ 0 & |x|>0 \end{cases} \qquad (10)$$

$$\psi_n(x)=\begin{cases} B\cos\dfrac{n\pi}{2a}x & (n\ \text{为奇数}) \quad |x|<a \\ 0 & |x|>0 \end{cases} \qquad (11)$$

(10) 和 (11) 两式统一写成

$$\psi_n(x)=\begin{cases} A'\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a) & |x|<a \\ 0 & |x|>a \end{cases}$$

由归一化条件求得归一化常数 $A'=1/\sqrt{a}$

推导：

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi_n(x)|^2 dx=\int_{-\infty}^{-a}|\psi_n|^2 dx+\int_{-a}^{a}|\psi_n|^2 dx+\int_{a}^{\infty}|\psi_n|^2 dx$$

$$=\int_{-a}^{a}|\psi_n|^2 dx=A'^2\int_{-a}^{a}\left[\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a)\right]^2 dx$$

$$=A'^2\int_{-a}^{a}\frac{1}{2}\left[1-\cos\frac{n\pi}{a}(x+a)\right]dx=A'^2 a=1$$

$$\therefore \quad A'=1/\sqrt{a}$$ （取实数）

归一化的本征函数

$$\psi_n(x)=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{a}}\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a) & |x|<a\\ 0 & |x|>a\end{cases} \qquad (12)$$

3. 粒子的定态波函数

$$\Psi_n(x,t)=\psi_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}=\frac{1}{\sqrt{a}}\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \qquad (|x|<a)$$

or

$$\Psi_n(x,t)=C_1 e^{\frac{i}{\hbar}\left(\frac{n\pi\hbar}{2a}x-E_n t\right)}+C_2 e^{-\frac{i}{\hbar}\left(\frac{n\pi\hbar}{2a}x+E_n t\right)} \qquad (|x|<a)$$

由此可见：粒子的每个定态波函数 $\Psi_n(x,t)$ 是由两个沿相反方向传播的平面波叠加而成的驻波。

4．几率幅与几率密度曲线图

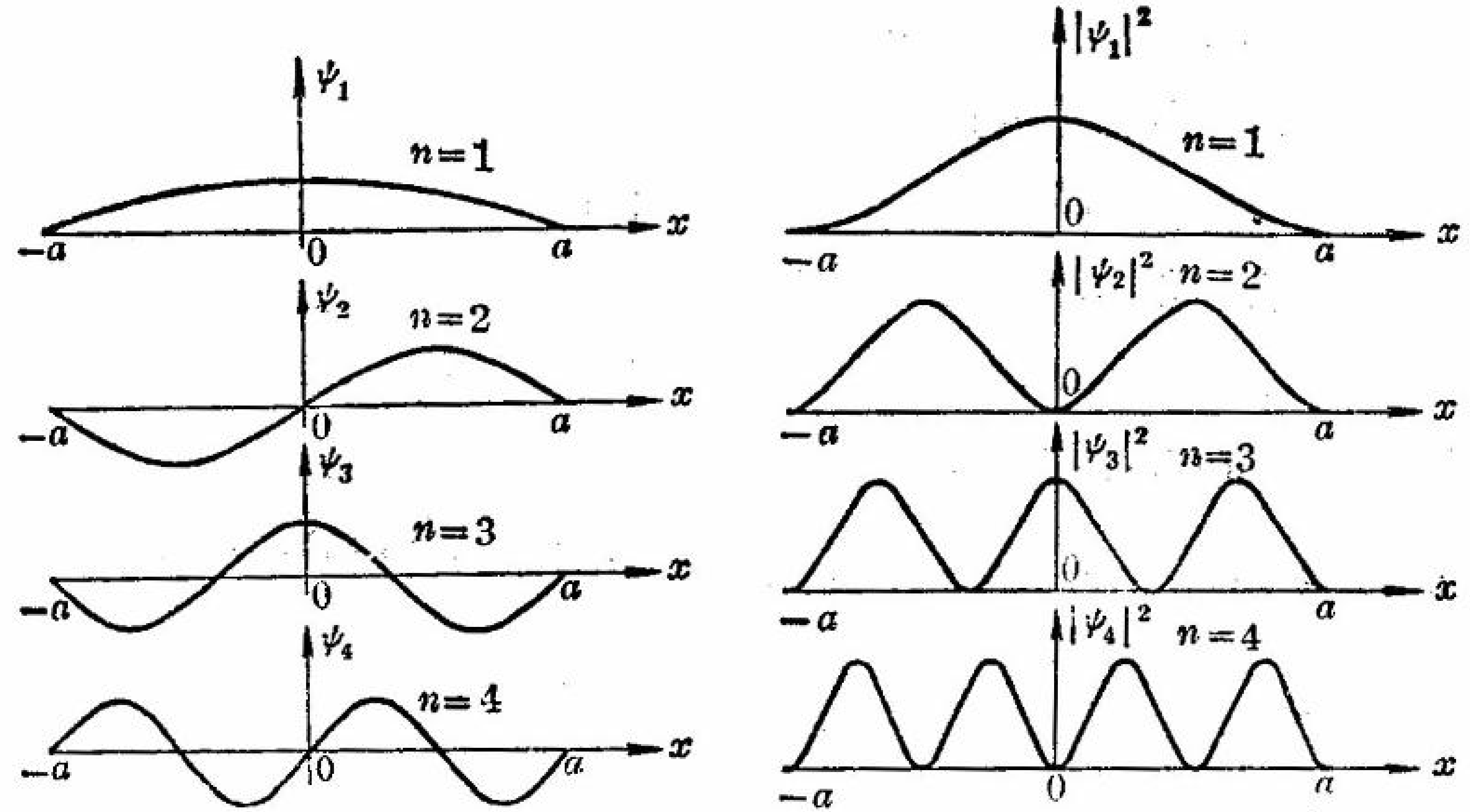


图 8　一维无限深势阱的能量本征函数　　图 9　一维无限深势阱中粒子位置几率密度分布

5. 宇称

空间反射：空间矢量反向的操作。

$$\vec{r} \Rightarrow -\vec{r} \qquad \psi(\vec{r},t) \Rightarrow \psi(-\vec{r},t)$$

（1）**在空间反射下，如果有：**$\psi(-\vec{r},t) = \pm\psi(\vec{r},t)$

则称波函数有确定的宇称。

$\psi(-\vec{r},t) = +\psi(\vec{r},t)$ **称波函数具有正宇称（或偶宇称）**

$\psi(-\vec{r},t) = -\psi(\vec{r},t)$ **称波函数具有负宇称（或奇宇称）**

（3）**在空间反射下，如果** $\psi(-\vec{r},t) \neq \pm\psi(\vec{r},t)$

则称波函数没有确定的宇称。

讨 论

(1) 能量 $E_n = \dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}$ 取分离谱，即能量是量子化的。

(2) 粒子能量最低的态 ψ_1 称为基态

基态能量 $E_1 = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}$

与经典最低能量为零不同，这是微观粒子波动性的表现，因为“静止的波”是没有意义的，亦即

$n=0,\ E=0,\ \psi=0$ 的态不存在，无意义。

(3) n 取负整数与正整数描写同一状态。

(4) 当 n 为偶数时，$\psi_n(-x) = -\psi_n(x)$ ，即 $\psi_n(x)$ 具有负宇称（奇宇称）。

当 n 为奇数时， $\psi_n(-x) = \psi_n(x)$ ，即 $\psi_n(x)$ 具有正宇称（偶宇称）。

本征函数具有确定宇称是由势能对原点对称：

$U(-x) = U(x)$ 而导致的。

(5) 束缚态——通常将在无穷远处为零的波函数所描写的状态称为束缚态。

§2.7 线性谐振子

引 言

1.经典谐振子

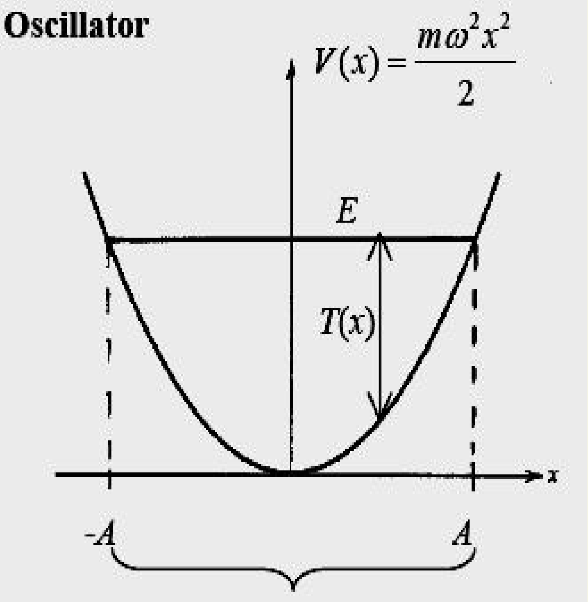
在经典力学中，当质量为 μ 的粒子，受弹性力 $F=-kx$ 作用，由牛顿第二定律可以写出运动方程为：

$$\mu\frac{d^2x}{dt^2}=-kx \quad \rightarrow \quad x''+\omega^2x=0 \qquad \left(\omega=\sqrt{k/\mu}\right)$$

其解为 $x=A\sin(\omega t+\delta)$。这种运动称为简谐振动，作这种运动的粒子称为（线性）谐振子。

- 谐振子哈密顿量：$H=\dfrac{p_x^{\,2}}{2m}+\dfrac{1}{2}m\omega^2x^2$

- 谐振子能量：$E=\dfrac{1}{2}m\omega^2A^2$



经典允许的振动范围

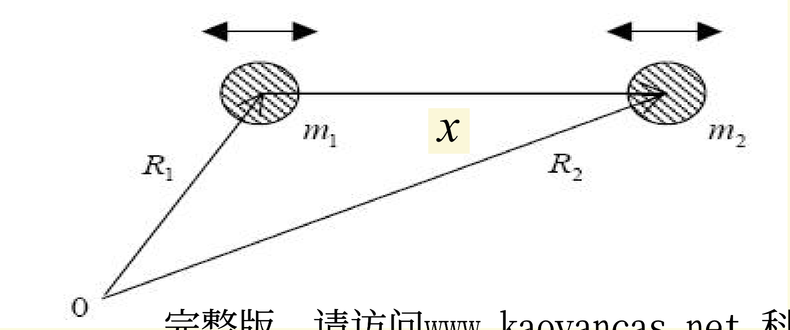
谐振子在运动中能量守恒。
其能量是振幅的连续函数。

2. 量子谐振子

量子力学中的线性谐振子是指在势场 $V(x)=\frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$ 中运动的质量为 μ 的粒子

自然界广泛碰到简谐振动，任何体系在平衡位置附近的小振动，例如分子振动、晶格振动、原子核表面振动以及辐射场的振动等往往都可以分解成若干彼此独立的一维简谐振动。简谐振动往往还作为复杂运动的初步近似，所以简谐振动的研究，无论在理论上还是在应用上都是很重要的。

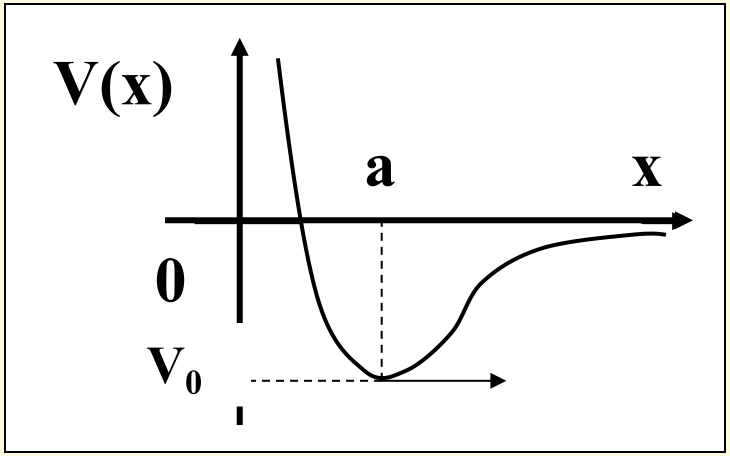
例如双原子分子，两原子间的势 V 是二者相对距离 x 的函数，如图所示。



$$H=\frac{p^2}{2\mu}+\frac{1}{2}kx^2$$

$$\mu=\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$$

在 $x=a$ 处，有一极小值 V_0 。在 $x=a$ 附近，势可以展开成泰勒级数：



$V(a)=V_0$

$\left.\frac{\partial V}{\partial x}\right|_{x=a}=0$

$$V(x)=V(a)+\frac{1}{1!}\left.\frac{\partial V}{\partial x}\right|_{x=a}(x-a)+\frac{1}{2!}\left.\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right|_{x=a}(x-a)^2+\cdots$$

$$\approx V_0+\frac{1}{2}k(x-a)^2$$

记 $k=\left.\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right|_{x=a}$

若取 $V_0=0$，即平衡位置处于势 $V_0=0$ 点；并记

$k=\mu\omega^2$ ，则

$$V(x)=\frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$$

1. Schrödinger方程

Hamilton operator $$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2$$

定态Schrödinger方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2\right]\psi(x)=E\psi(x)$$

改写成

$$\frac{1}{\frac{\mu\omega}{\hbar}}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\left(\frac{2E}{\omega\hbar}-\frac{\mu\omega}{\hbar}x^2\right)\psi(x)=0 \qquad (1)$$

令

$$\lambda=\frac{2E}{\omega\hbar} \qquad (\lambda \text{ 为待定常数}) \qquad (2)$$

$$\alpha=\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}},\qquad \xi=\alpha x \qquad (3)$$

于是方程（2）可写成 $$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}+(\lambda-\xi^2)\psi=0 \quad (4)$$

2. 方程的求解

当 $|\xi|\to\infty$ 时，方程（4）的渐近形式为

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}=\xi^2\psi \quad (5)$$

方程（5）在 $|\xi|\to\infty$ 处的有限解为 $\psi(\xi)\sim e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$

令方程（4）的解 $$\psi(\xi)=H(\xi)e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (6)$$

代入方程（4）可得 $H(\xi)$ 满足的微分方程

$$\frac{d^2H(\xi)}{d\xi^2}-2\xi\frac{dH(\xi)}{d\xi}+(\lambda-1)H(\xi)=0$$ （称为厄密方程） (7)

$$H(\xi)=\text{有限值}，\quad(-\infty<\xi<\infty)$$ (8)

用常微分方程的幂级数解法求厄密方程（7）满足有限性条件（8）的有限解，可得厄密方程本征值问题的本征值：

$$\lambda_n=2n+1 \qquad (n=0,1,2,3,\cdots\cdots)$$ (9)

本征函数：

称为厄密多项式

$$H_n(\xi)=(2\xi)^n-n(n-1)(2\xi)^{n-2}+\cdots+(-1)^{\left[\frac{n}{2}\right]}\frac{n!}{\left[\frac{n}{2}\right]!}(2\xi)^{n-2\left[\frac{n}{2}\right]}$$

几个厄密多项式：

$$
\begin{aligned}
H_0 &= 1 \\
H_1 &= 2\xi \\
H_2 &= 4\xi^2 - 2 \\
H_3 &= 8\xi^3 - 12\xi \\
H_4 &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \\
H_5 &= 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi
\end{aligned}
$$

厄密多项式的微分形式

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}$$

积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) d\xi = 2^n n! \sqrt{\pi} \qquad (10)$$

3. 线性谐振子的能量本征函数

$$\psi_n(\xi)=N_n e^{-\frac{1}{2}\xi^2}H_n(\xi) \xrightarrow{\xi=\alpha x} \psi_n(x)=N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}H_n(\alpha x) \qquad (11)$$

由归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)\psi_n(x)dx=1$$

并运用积分公式：

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\xi^2}H_n^2(\xi)d\xi=2^n n!\sqrt{\pi}$$

求得归一化常数

$$N_n=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right)^{1/2} \qquad (12)$$

归一化的本征函数

$$\psi_n(x)=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right)^{1/2}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}H_n(\alpha x) \qquad (13)$$

本征波函数 $$\Psi_n(x,t)=\psi_n(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$$

$$=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2-\frac{i}{\hbar}E_n t} H_n(\alpha x) \qquad (14)$$

4. 线性谐振子的本征能量

由 (2) **和** (9) **式，即由** $\lambda=\frac{2E}{\omega\hbar}$ **和** $\lambda_n=2n+1$

得本征能量： $$\boxed{E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega} \qquad (15)$$

$$(n=0,1,2,3,\cdots)$$

讨 论

1 能量的本征值： $$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

（1）能量谱为分离谱，两能级的间隔为

$$\Delta E=E_{n+1}-E_n=\hbar\omega$$

（2）对应一个谐振子能级只有一个本征函数，即一个状态，所以能级是非简并的，每个能级的简并度为1（一能级对应的量子态数称为该能级的简并度）

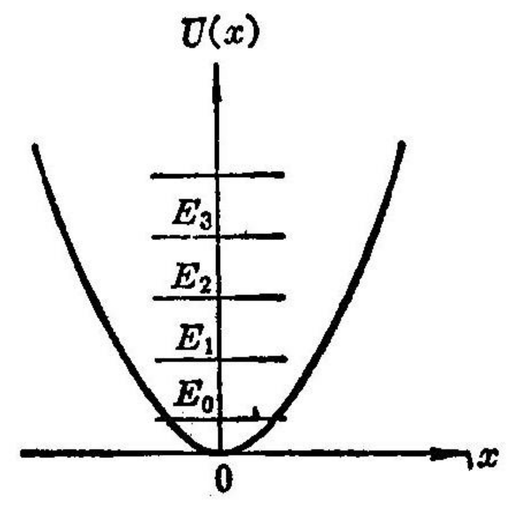


图 11 线性谐振子的能级

（3）基态能量： $$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$$ （又称零点能）

零点能不等于零是量子力学中特有的，是微观粒子波粒二相性的表现，能量为零的“静止的” 波是没有意义的，零点能是量子效应，已被绝对零点情况下电子的晶体散射实验所证实。

2. 基态

基态本征函数：$\psi_0(x)=\left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}e^{\left(-\frac{\mu\omega x^2}{2\hbar}\right)}$

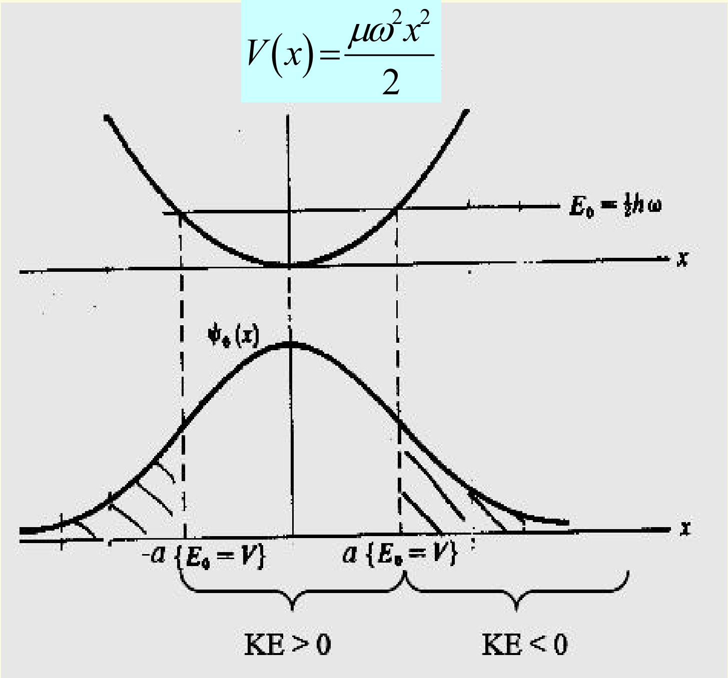
基态能量：$E_0=\hbar\omega/2$

在 $x=|a|=\alpha^{-1}$ 处的势能：

$$V(a)=\frac{1}{2}\mu\omega^2a^2=\frac{1}{2}\hbar\omega=E_0$$

在 $x\geq|a|$ 范围内动能 $T<0$

由几率密度 $\omega_0=N_0\exp\left\{-\frac{\mu\omega x^2}{\hbar}\right\}$



看出，粒子在 $x=0$ 处出现的几率最大；在 $x\geq|a|$ 范围内，粒子出现的几率不为零。对其它各能级状态下的波函数可作类似的分析。

在经典情形下，粒子将被限制在 $|x| \le a$ 范围中运动。这是因为振子在 $x = \pm a$ 处，其势能 $V = E_0$，即势能等于总能量，动能为零，经典的粒子动能不可以小于零，因此粒子被限制在 $-a < x < a$ 内。

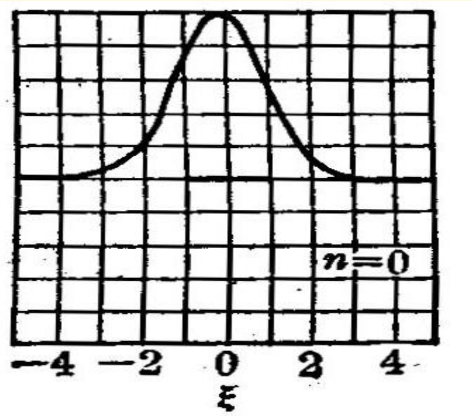
可见，量子与经典情况完全不同。

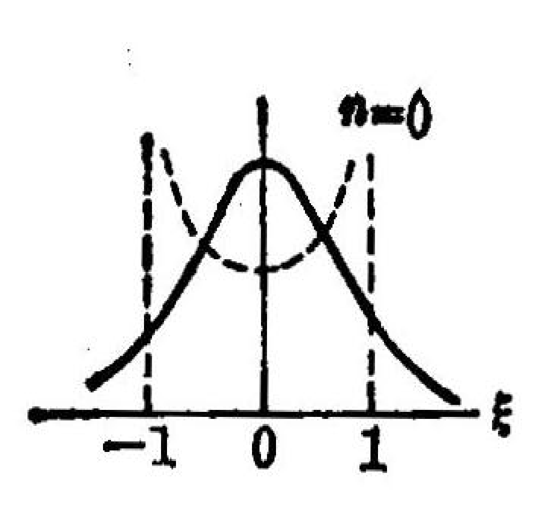
3. ψ_n 具有 n 宇称 $\psi_n(\xi) = N_n e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi)$

上式谐振子波函数所包含的 $\exp\{-\xi^2/2\}$ 是 ξ 的偶函数，所以 ψ_n 的宇称由厄密多项式 $H_n(\xi)$ 的宇称决定。由于 $H_n(\xi)$ 的最高次项是 $(2\xi)^n$。当 $n =$ 偶数，则厄密多项式只含 ξ 的偶次项（偶宇称）；当 $n =$ 奇数，则厄密多项式只含 ξ 的奇次项（奇宇称）。所以，ψ_n 具有 n 宇称

4. 本征函数与几率密度

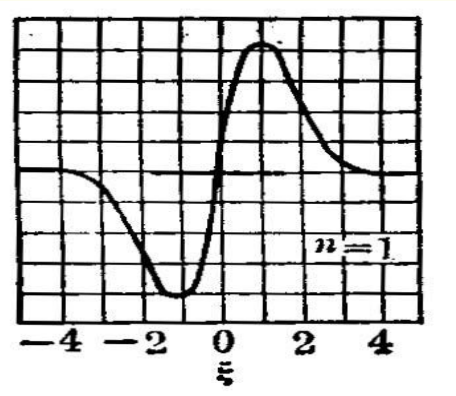
$\psi_0(x)$

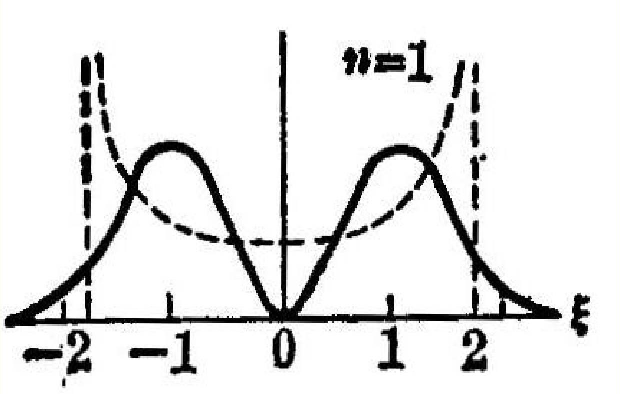




$|\psi_0|^2$

$\psi_1(x)$

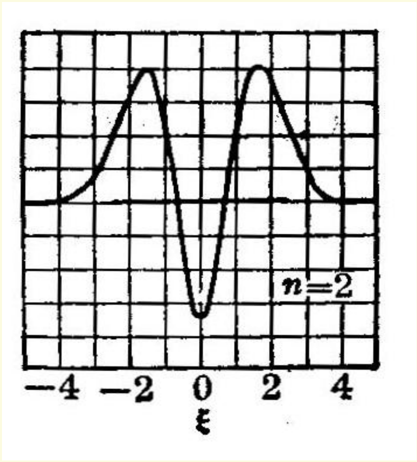


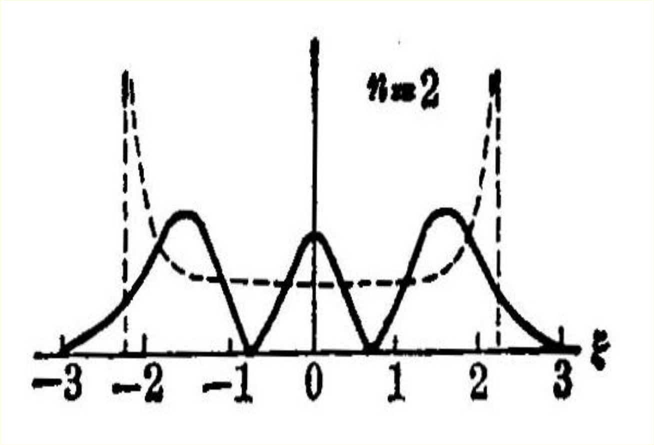


$|\psi_1|^2$

§2.7 线性谐振子（续13）

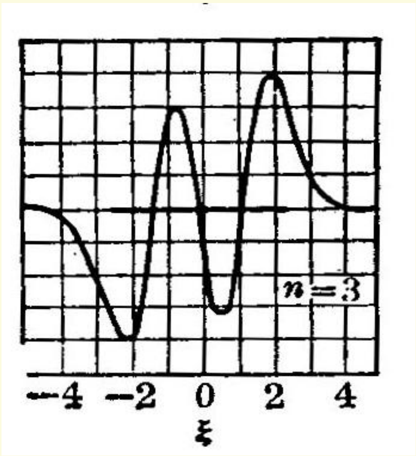
$\psi_2(x)$

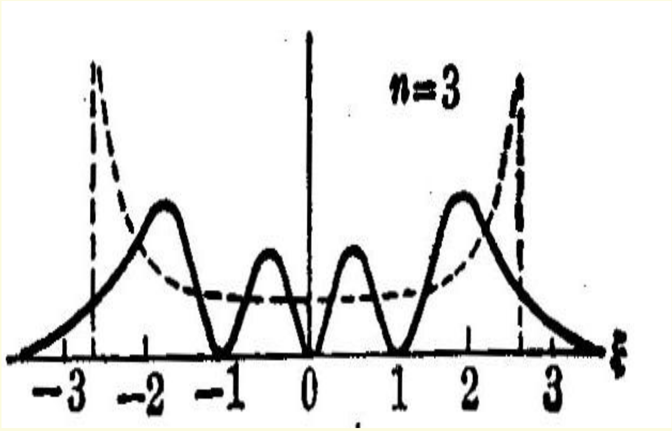




$|\psi_2|^2$

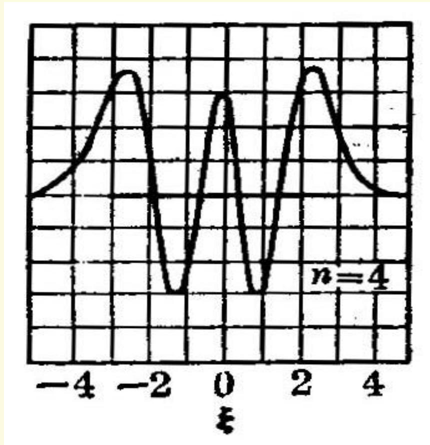
$\psi_3(x)$

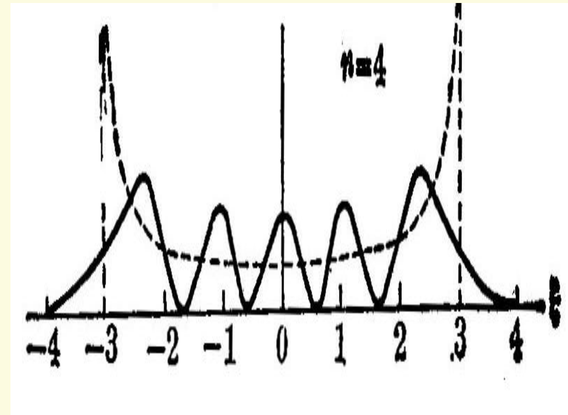




$|\psi_3|^2$

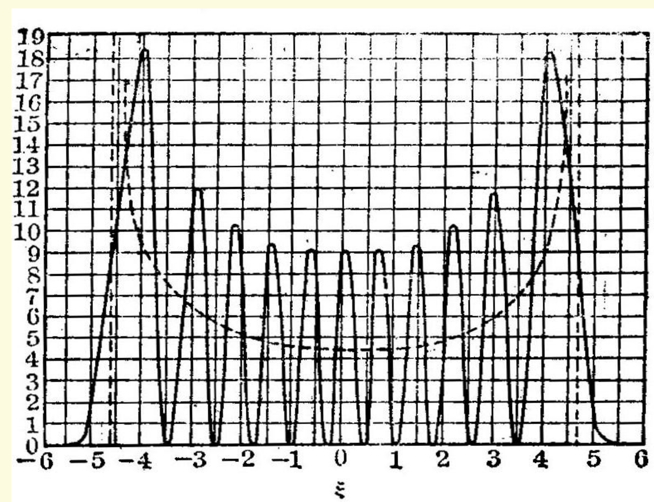
$\psi_4(x)$





$|\psi_4|^2$

从以上本征函数与几率密度曲线图看出，量子力学的谐振子波函数 ψ_n 有 n 个节点，在节点处找到粒子的几率为零。而经典力学的谐振子在 [−a, a] 区间每一点上都能找到粒子，没有节点。



$|\psi_{10}|^2$

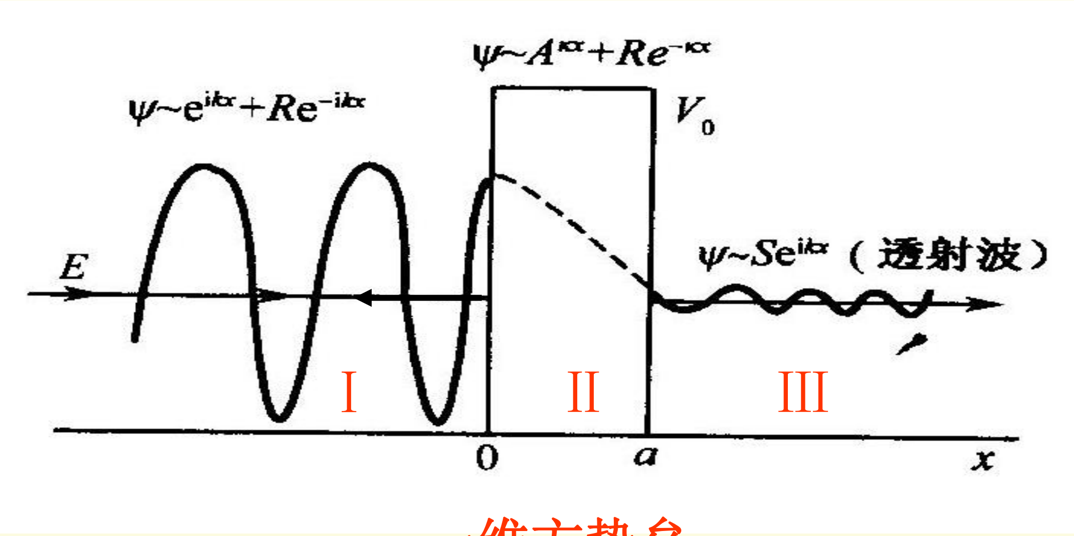
n=10时谐振子的几率密度

§2.8 势垒贯穿

势垒贯穿是能量为E的粒子入射被势场散射的问题

$$U(x)=\begin{cases}U_0 & 0<x<a\\ 0 & 0>x,x>a\end{cases}$$

方势垒是一种典型势垒



一维方势垒

1. 定态薛定谔方程

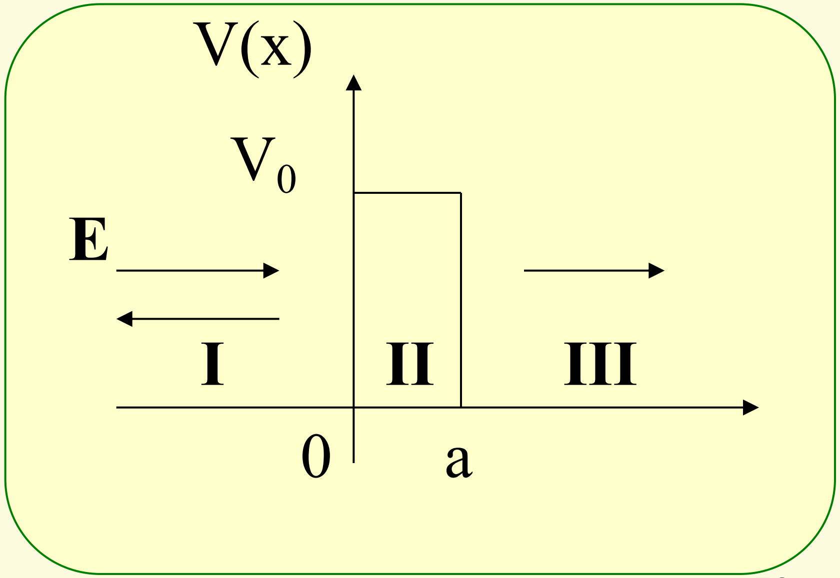
$$\begin{cases} \dfrac{d^2\psi}{dx^2}+\dfrac{2m}{\hbar^2}E\psi=0 & (x<0,x>a) \\ \dfrac{d^2\psi}{dx^2}+\dfrac{2m}{\hbar^2}(E-U_0)\psi=0 & (0<x<a) \end{cases}$$

(1) $E>U_0$ 情形

令

$$k_1=\left(\frac{2m}{\hbar^2}E\right)^{1/2}$$

$$k_2=\left(\frac{2m}{\hbar^2}(E-U_0)\right)^{1/2}$$



则方程变为

$$\begin{cases} \dfrac{d^2\psi}{dx^2}+k_1^2\psi=0 & (x<0,x>a) \\ \dfrac{d^2\psi}{dx^2}+k_2^2\psi=0 & (0<x<a) \end{cases}$$

2. 方程的求解

向右传播的入射平面波

向左传播的反射平面波

分区取解

$$\begin{cases} \mathrm{I} & \psi_1=Ae^{ik_1x}+A'e^{-ik_1x} & (x<0) & (1) \\ \mathrm{II} & \psi_2=Be^{ik_2x}+B'e^{-ik_2x} & (0<x<a) & (2) \\ \mathrm{III} & \psi_3=Ce^{ik_1x}+C'e^{-ik_1x} & (x>a) & (3) \end{cases}$$

三式均为两个左右传播的平面波的叠　加

由左向右的透射波

因 III 区无由右向左传播的平面波，故 $C'=0$

由波函数的连续性条件

$$(\psi_1)_{x=0} = (\psi_2)_{x=0}$$

$$\left(\frac{d\psi_1}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{d\psi_2}{dx}\right)_{x=0}$$

$$(\psi_2)_{x=a} = (\psi_3)_{x=a}$$

$$\left(\frac{d\psi_2}{dx}\right)_{x=a} = \left(\frac{d\psi_3}{dx}\right)_{x=a}$$

$$A + A' = B + B'$$

$$k_1 A - k_1 A' = k_2 B - k_2 B'$$

$$B e^{ik_2 a} + B' e^{-ik_2 a} = C e^{ik_1 a}$$

$$k_2 B e^{ik_2 a} - k_2 B' e^{-ik_2 a} = k_1 C e^{ik_1 a}$$

联立这四个方程式，消除 B 与 B'

可得透射波振幅 C 及反射波振幅 A' 与入射波振幅 A 间的关系

$$C = \frac{4k_1 k_2 e^{-ik_1 a}}{(k_1 + k_2)^2 e^{-ik_2 a} - (k_1 - k_2)^2 e^{ik_2 a}} A \qquad (4)$$

$$A' = \frac{2i(k_1^2 - k_2^2)\sin ak_2}{(k_1 - k_2)^2 e^{ik_2 a} - (k_1 + k_2)^2 e^{-ik_2 a}} A \qquad (5)$$

利用几率流密度公式： $\vec{J} \equiv \frac{i\hbar}{2m}(\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$

求得入射波 $Ae^{ik_1 x}$ 的几率流密度 → $J = \frac{\hbar k_1}{m} |A|^2$

透射波 $Ce^{ik_1 x}$ 的几率流密度 → $J_D = \frac{\hbar k_1}{m} |C|^2$

反射波 $A'e^{-ik_1 x}$ 的几率流密度 → $J_R = -\frac{\hbar k_1}{m} |A'|^2$

3. 透射系数和反射系数

为了定量描述入射粒子透射势垒的几率和被势垒反射的几率，定义透射系数和反射系数。

透射系数

$$D=\frac{J_D}{J}=\frac{|C|^2}{|A|^2}=\frac{4k_1^2k_2^2}{(k_1^2-k_2^2)^2\sin^2 ak_2+4k_1^2k_2^2} \qquad (6)$$

反射系数

$$R=\frac{|J_R|}{J}=\frac{|A'|^2}{|A|^2}=\frac{(k_1^2-k_2^2)^2\sin^2 ak_2}{(k_1^2-k_2^2)^2\sin^2 ak_2+4k_1^2k_2^2} \qquad (7)$$

以上二式说明入射粒子一部分贯穿势垒到 $x>a$ 的III区域，另一部分则被势垒反射回来。

$$D+R=1$$

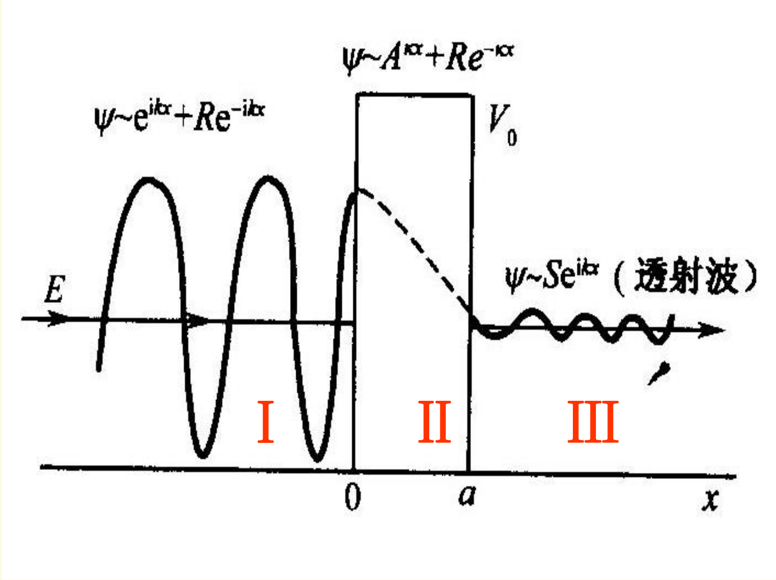
表明粒子数守恒

（2）E<U$_0$情形

$$k_2=\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-U_0)\right]^{1/2}$$ 是虚数

令 $k_2 = ik_3$

其中 $$k_3=\left[\frac{2m}{\hbar^2}(U_0-E)\right]^{1/2}$$ 是实数



在(4)和(6)式中，把 k_2 换为 ik_3，得到

透射波振幅：

$$C=\frac{2ik_1k_3e^{-ik_1a}}{(k_1^2-k_3^2)\cdot shak_3+2ik_1k_3\cdot chak_3}A \qquad (8)$$

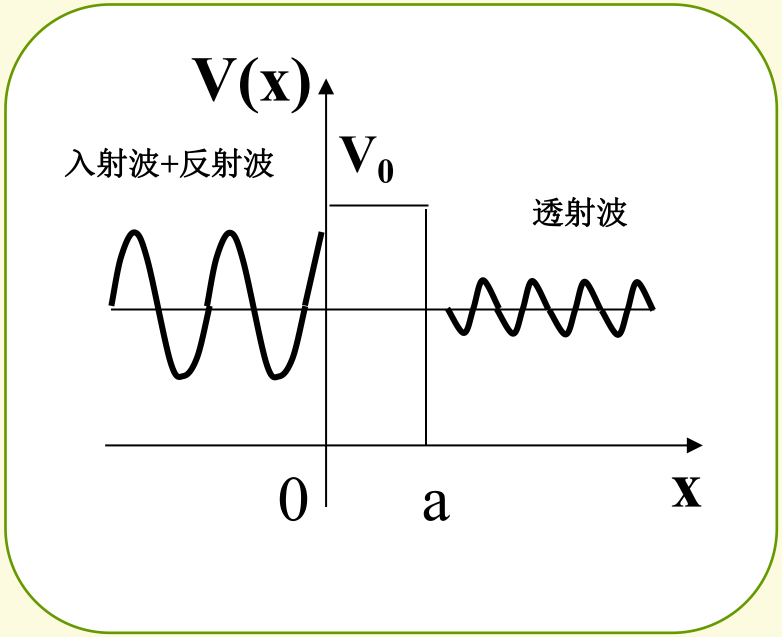
透射系数：

$$D=\frac{4k_1^2k_3^2}{(k_1^2+k_3^2)^2 sh^2 ak_3+4k_1^2k_3^2} \qquad (9)$$

此结果表明，即使 $E<U_0$，透射系数 D 一般不等于零。

隧道效应（tunnel effect）

粒子能够穿透比它动能更高的势垒的现象称为**隧道效应**. 它是粒子具有波动性的生动表现。当然，这种现象只在一定条件下才比较显著。右图给出了势垒穿透的波动图象。



讨 论

1. 低能粒子穿透

当 E 很小，或 $U_0 \gg E$，而 a 又不太小时，有 $ak_3 \gg 1$，则

$$e^{k_3 a} \gg e^{-k_3 a}, \quad sh^2 k_3 a = \left[\frac{1}{2}\left(e^{k_3 a} - e^{-k_3 a}\right)\right]^2 \approx \frac{1}{4} e^{2k_3 a}$$

式(9)化成

$$D = \frac{4}{\frac{1}{4}\left(\frac{k_1}{k_3} + \frac{k_3}{k_1}\right) e^{2k_3 a} + 4}$$

因 k_1 与 k_3 同数量级，$k_3 a >> 1$ 则 $e^{2k_3 a} >> 4$ 故4可忽略

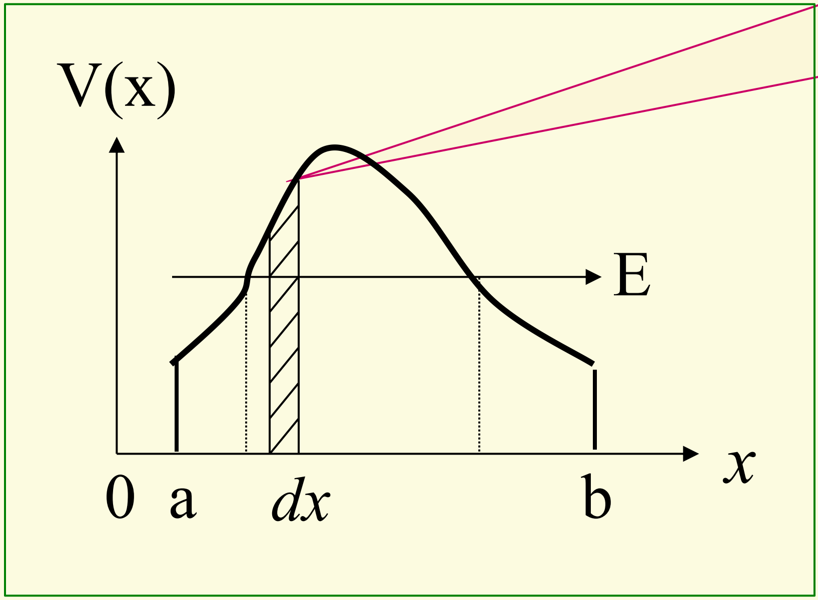
于是

$$D = D_0 e^{-2k_3 a} = D_0 e^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(U_0 - E)}} \qquad (10)$$

表明 D 随垒宽 a 和垒高 U_0 的增大而成指数减小

$$D_0 = 16\left(\frac{k_1}{k_3} + \frac{k_3}{k_1}\right)^{-2} = \frac{16E(U_0 - E)}{U_0^2}$$

2. 任意形状的势垒



可把任意形状的势垒分割成许多小势垒，这些小势垒可以近似用方势垒处理。

对每一小方势垒透射系数

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2\mu(V(x)-E)}dx}$$

则贯穿整个势垒的透射系数等于贯穿这些小方势垒透射系数之积，即

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\int_a^b \sqrt{2\mu(V(x)-E)}dx}$$

此式的推导虽不太严格，但该式与严格推导的结果一致。

4. 应用实例

1962年, Josephson发现了Josephson节。将两块超导体用一绝缘层隔开, 如果绝缘层较厚, 电流则不易通过绝缘层。但如果绝缘层够薄，则超导体中的也库珀电子对按一定几率穿透绝缘层形成电流。Josephson节是宏观量子隧道效应的一个典型例子

量子力学提出后，Gamow 首先用势垒穿透成功的说明了放射性元素的 α 衰变现象。

隧道效应在固体物理学中得到广泛的应用，它已经用来制造一些不同种类的电子器件。

扫描隧道显微镜就是利用穿透势垒的电流对于金属探针尖端同待测物体表面的距离很敏感的关系，可以探测到 $10^{-11}m$ 量级高低起伏的样品表面的“地形图”

例1：入射粒子为电子。

设 $E=1eV$, $U_0 = 2eV$,
$a = 2\times 10^{-8}$ cm = 2Å,
算得 $D \approx 0.51$。
若$a=5\times 10^{-8}$cm = 5 Å
则 $D \approx 0.024$，可见
透射系数迅速减小。

若$a=5\times 10^{-8}$cm = 5 Å,
则 $D \approx 0.024$，可见
透射系数迅速减小。

例2：入射粒子为质子。

质子与电子质量比
$\mu_p/\mu_e \approx 1840$。
对于a = 2 Å
则 $D \approx 2\times 10^{-38}$。
可见透射系数明显的依赖于粒子的质量和势垒的宽度。

由例1、2看出，只有粒子的质量和势垒宽度比较小时，隧道效应才显著

第二章 小结

1. 波函数及其统计解释

（1）波函数又称为几率幅，它的模方给出粒子的几率。几率幅无直接可测的意义，其模方才有直接可测的意义。

（2）坐标表象中的波函数： $\psi(\vec{r}\cdot t)$

$|\psi(\vec{r}\cdot t)|^2$ 给出 t 时刻粒子处在位置 $\vec{r}$ 处的几率

动量表象中的波函数： $C(\vec{P},t)$

$\left|C\left(\vec{P},t\right)\right|^2$ 给出 t 时刻粒子动量为 $\vec{P}$ 的几率

$$\psi(\vec{r},t) \xleftrightarrow{\text{互为Fourer变换与逆变换}} C(\vec{P},t)$$

（3） 波函数的归一化问题

2. 态迭加原理及其实验基础

3．Schrödinger方程及其建立的基本思路

动量算符 $\hat{\vec{P}} = -i\hbar\nabla$ 的引入

4．定态Schrödinger方程及定态的特征。

★ 能量算符 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla + U$ 的引入。

★ Hamilton（能量）算符及本征值方程。

★ 能量算符的本征值与本征波函数。

★ 定态的判断。

5．几率流密度与守恒律。

6．三个典型实例（一维无限深势阱，一维线性谐振子，一维势垒）的研究。

掌握一维薛定谔方程求解。

对于求解一维薛定谔方程，应掌握边界条件的确定和处理方法。关于一维定态问题要求如下：

a．**掌握一维无限深势阱的求解方法及其物理讨论；**

b．**掌握一维谐振子的能谱及其定态波函数的一般特点；**

c．**了解势垒贯穿的讨论方法及其对隧道效应的解释。**

作 业

周世勋《量子力学教程》

2.1， 2.2, 2.3, 2.5, 2.6, 2.7