§1-3 薛定谔(Schrödinger)方程

——量子力学的基本方程

1 微观体系状态的描述

经典力学：质点在任一瞬间的状态可以用坐标和动量(q, p)表示

微观粒子：质点不能同时有确定的坐标和动量，不可能用(q, p)描述其状态

如何描述？

量子力学基本假定:

任何微观体系的运动状态

$\longrightarrow$ 波函数 Ψ（x, y, z, t）描述

t 时在空间某点的几率:

$$dp(x,y,z,t)=|\Psi(x,y,z,t)|^2 dxdydz$$

对于定态:

$$dp(x,y,z)=|\Psi(x,y,z)|^2 d\tau$$

二. 波函数必须满足的合格化条件

——品优函数(Well-behaved function)

1. Ψ 必须是连续的:

因粒子在空间各处的几率是连续变化的,因此 Ψ 及其微商是连续的,即 Ψ 的值不能出现突跃.

2. Ψ 必须是单值的:

因 $|\Psi|^2$ 表示几率密度, $d\tau$ 内的几率只有一个数值，不可取几个值。

3. 必须是有限的:

即应是平方可积的,粒子所及整个空间:

$$\int |\Psi|^2 d\tau = 1 \longrightarrow \text{归一化条件}$$

如取无限值，则几率无限大，在物理上是不合理的。

3 Schrödinger方程的确定

1926年,奥地利物理学家Schrödinger发现其方程,通过解此方程即可得到波函数。

采用的方法 $\begin{cases} \text{并非从基本原理推导和实验事实概括出来} \\ \text{而是采取：类比、基本假定、数学演绎} \end{cases}$

1.类比

经典波动光学： 波函数的微分方程 ⟶ 波函数

实物微粒的波动： 波动方程 ⟶ 波函数

假定波函数 ⟶ 加上实物微粒的特征性质

⟶ 求它对坐标(和时间)的偏微商

⟶ 波动方程

2.基本假定

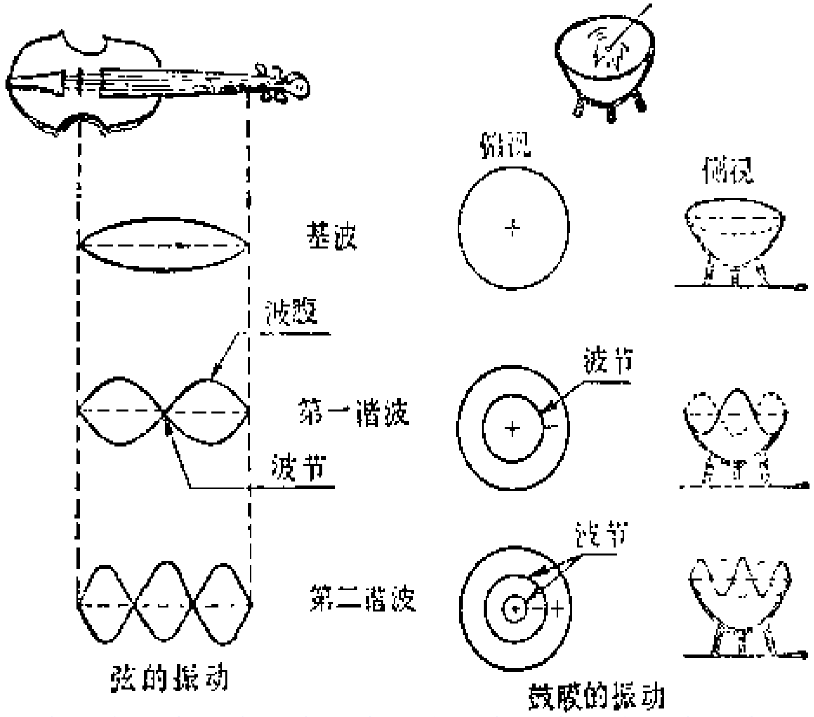
(1). 特殊线索

i.实验事实:

受到一定力场束缚(分子、原子内)的电子运动的定态[Ψ(x,y,z)]具有量子化的特征。

ii.驻波:

被束缚在一定空间范围内发生的任何波动，恒表现为驻波。



驻波示意图

驻波的特征

第一：在波场中每一点的振幅都只是该点的坐标的函数，而与时间无关.即波函数可分为坐标的函数和时间的函数的乘积：

$$\Psi(x.y.z.t)=\underbrace{\phi(x.y.z)}_{\text{振幅函数}}\cdot f(t)$$

第二：驻波具有量子化特征,因它所允许的频率是量子化的<其它波则无>。

因此：分子、原子中电子的运动定态是驻波性质的反映。

（2）. L.de.Broglie函数

i>. 简谐波——频率和波长都为确定值的波

是一种理想的情况

简谐振动是最基本的类型,任何复杂的振动都可看成是简谐振动的合成.

ii>.平面单色波——可近似为简谐波

不同的波动只是平面单色波的叠加.

量子力学叠加原理:

$$\Psi = \sum_{i=1}^{N} c_i \phi_i$$

iii>. 对于物质波：先假定服从自由粒子的平面单色波,被束缚在一定范围内则可叠加成驻波.

复指数函数形式:

$$\Psi(x,t)=A\exp[2\pi i(x/\lambda-\nu t)] \quad (1)$$

将L.de.Broglie关系式:

$\lambda=h/p \quad E=h\nu$ 代入,

可得到三维空间运动的德布罗依函数:

$$\Psi(x.y.z.t)=A\exp\left[2\pi i\left(\frac{xp_x}{h}+\frac{yp_y}{h}+\frac{zp_z}{h}-\frac{E}{h}t\right)\right] \quad (2)$$

3.数学演绎

确定方程

将(2)式两侧对x.y.z两次偏导，并乘以h/2πi，得:

$$\left.\begin{aligned}\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}\Psi = p_x\Psi \\ \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}\Psi = p_y\Psi \\ \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}\Psi = p_z\Psi\end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

二次偏导，乘以h/2πi：

$$\left.\begin{aligned}-\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi &= p_x^2\Psi\\ -\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\Psi &= p_y^2\Psi\\ -\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi &= p_z^2\Psi\end{aligned}\right\}\quad (4)$$

相加，乘以1/2m:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi = \frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)\Psi \quad (5)$$

对于自由粒子的运动，总能量E即为动能E_{kin}，故有：

$$\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{1}{2m}p^2 = E_k = E \qquad (6)$$

其中，del平方：

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

——Laplace operator

得：

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\Psi = E\Psi \qquad (7)$$

对时间t求导，则有: $$\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-2\pi i\frac{E}{h}\Psi$$

令: $$\hbar = h/2\pi$$

则: $$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=E\Psi \qquad (8)$$

比较(7).(8)两式得:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi \qquad (9)$$

(9)式表达自由粒子平面单色波的情况，对于三维空间的波动，且有力场作用的粒子时，是否亦成立？

量子力学假定:

对任何情况下的电子运动的波函数，(9)式都是成立的，其中Ψ(x.y.z.t)不再局限于平面单色波，且总能量还应包含位能V(x.y.z)部分。

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x.y.z.t)+V\Psi(x.y.z.t) \qquad (10)$$

(10)式为含时间的Schrödinger方程。

束缚态波函数应具有驻波的特征，

即：

$$\Psi(x.t)=\psi(x)\cdot f(t)$$

对t和x偏导:

$$\frac{\partial \Psi(x.t)}{\partial t} = \psi(x) \cdot \frac{df(t)}{dt}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(x.t)}{\partial x^2} = f(t) \cdot \frac{d^2\psi(x)}{dx^2}$$

代入(10)式，两边同除$f(t) \cdot \psi(x)$变量分离:

$$i\hbar \cdot \frac{1}{f(t)} \cdot \frac{df(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) \qquad (11)$$

t

x

令其分别等于常数E,则得:

$$\frac{df(t)}{dt} = -\frac{iE}{\hbar} f(t) \qquad (12)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V\psi(x) = E\psi(x) \qquad (13)$$

(12)式为一阶线性微分方程，其解为:

$$\ln f(t) = -\frac{iE}{\hbar} t + c$$

$$or \qquad f(t) = e^c \cdot e^{-iEt/\hbar} = Ae^{-iEt/\hbar}$$

于是，含时间的波函数形式为:

$$\Psi(x.y.z.t)=\psi(x.y.z)e^{-iEt/\hbar} \qquad (14)$$

将(13)式推广至三维空间:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right]\Psi(x.y.z)=E\Psi(x.y.z) \qquad (15)$$

定态Schrödinger方程

量子力学假定:

任何定态波函数都必需满足的方程

方程的物理意义:

对于一个质量为的粒子，当它处于位能为V(x.y.z)的力场中运动时，其每一个定态可以用满足这个方程合理解的波函数Ψ来描述，与每一个Ψ相应的常数E就是粒子处在该定态时的总能量。