

# 简明量子力学教程



科学出版社

# 简明量子力学教程

尹建武 编著

科学出版社

北京

# 版权所有,侵权必究

举报电话:010-64030229;010-64034315;13501151303

## 内 容 简 介

本书力求简明扼要地阐述非相对论量子力学的基本概念、基本理论和基本方法. 全书分为6章:波函数和 Schrödinger 方程、一维势场中的粒子、力学量用算符表达、态和力学量的表象、近似方法、自旋和全同粒子. 考虑到解析可解的量子力学体系较少,本书采用了一些数值计算的方法处理量子力学问题,使之与解析方法构成一个较完整的整体. 为了便于循序渐进学习,本书将习题穿插于基本内容之中,同时留有一些有一定研究价值的问题(用带星号的习题给出)供进一步探讨使用,以利于培养学生的科学素养和创新意识.

本书可作为普通高等学校物理学专业及相近专业本科生的量子力学教材.

### 图书在版编目(CIP)数据

简明量子力学教程/尹建武编著. —北京:科学出版社,2012.2

ISBN 978-7-03-033054-3

I. 简… II. 尹… III. 量子力学—教材 IV. O413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 263517 号

责任编辑:吉正霞/责任校对:梅莹

责任印制:彭超/封面设计:苏波

**科学出版社** 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

武汉市首壹印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

开本: B5(720×1000)

2012年2月第 一 版 印张: 10

2012年2月第一次印刷 字数: 192 000

定价: 40.00 元(含光盘)

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

本书是一本量子力学的入门书。

本书简明扼要地阐述了非相对论量子力学的基本概念、基本理论和基本方法，共分为 6 章：

第 1 章我们去掉了传统教材关于黑体辐射、光电效应等在光学和原子物理学中已经讲授过的内容，直接从光及微粒的波粒二象性这一看似简单实则是物理思想和观念的重大创新点出发，使读者体会创新思想在科学研究中的重要性。接着就引入波函数的概念并建立 Schrödinger 方程，然后围绕波函数和 Schrödinger 方程讨论其意义和相关性质，为应用作准备。

第 2 章我们讨论一维势场中的粒子这一较简单但也内容丰富的应用。首先我们讨论了一维定态的一般性质。这里我们将几个关于一维问题的定理缩成了三个，使得内容更为紧凑。然后分别讨论了一维无限深势阱和一维有限深势阱、线性谐振子、阶梯势反射和势垒贯穿、一维  $\delta$  势这些典型的一维问题。其中，在讨论有限深势阱问题时我们引入了数值方法，既完善了势阱问题的求解，又使之与解析方法构成一个较完整的整体。

第 3 章中关于力学量用算符表达的内容和传统讲法差别不大。而以氢原子为代表的中心势场问题在理论分析和实际应用方面都占有较重要的地位，为此我们改革了一些传统教材的讲法，首先一般性地讨论中心势场问题，然后具体求解氢原子，最后通过思考题将其结果推广到类氢离子等，以中心势场这一主线贯穿整个内容，以氢原子为例讨论径向方程的求解，使学生不仅仅局限于氢原子而是从整体掌握整个中心势场问题。

第 4 章态和力学量的表象的内容和传统讲法基本一致，只是加强了量子力学实例。

第 5 章我们对近似方法的内容和结构进行了优化组合。在用微扰论处理跃迁问题时，我们将指数衰减微扰、常微扰、周期性微扰、突发微扰等都作为例题给出。实际上它们的差别仅在于微扰的不同。

第 6 章简要讨论了自旋和全同粒子，安排了电子自旋、角动量耦合、光谱的精细结构、全同粒子的特征、两个电子的自旋函数、氦原子等基本内容。本章中，我们将类氢原子的双线结构、简单 Zeeman 效应和复杂 Zeeman 效应统一置于光谱的精细结构下讨论，使得内容更为集中和有条理。

本书适合初学量子力学的理工科大学生阅读.

本书相应配套教学 PPT 和全部习题解答的 Word 电子文档以供读者及教学使用者更方便地使用.

作 者

2011 年 10 月于遗爱湖畔

# 目 录

<b>第 1 章 波函数和 Schrödinger 方程</b> .....	1
1.1 光和微粒的波粒二象性 .....	1
1.2 波函数的统计解释——波粒二象性的物理图像 .....	3
1.3 态叠加原理 .....	4
1.4 Schrödinger 方程 .....	6
1.5 粒子流密度和粒子数守恒定律 .....	7
1.6 定态 Schrödinger 方程 .....	9
<b>第 2 章 一维势场中的粒子</b> .....	12
2.1 一维定态的一般性质 .....	12
2.2 一维无限深势阱和一维有限深势阱 .....	14
2.3 线性谐振子 .....	23
2.4 阶梯势反射和势垒贯穿 .....	28
2.5 一维 $\delta$ 势 .....	34
<b>第 3 章 力学量用算符表达</b> .....	37
3.1 表示力学量的算符 .....	37
3.2 动量算符和角动量算符 .....	42
3.3 Hermite 算符本征函数的正交性 .....	46
3.4 算符与力学量的关系 .....	48
3.5 算符的对易关系 两力学量同时有确定值的条件不确定关系 .....	51
3.6 力学量平均值随时间的变化 .....	55
3.7 中心势场中的粒子 氢原子 .....	58
<b>第 4 章 态和力学量的表象</b> .....	70
4.1 表象的“基矢”和波函数的矩阵表示 .....	70
4.2 力学量算符和量子力学公式的矩阵表示 .....	75
4.3 Dirac 符号 .....	81
4.4 线性谐振子与占有数表象 .....	84
4.5 么正变换 .....	86

<b>第 5 章 近似方法</b> .....	94
5.1 非简并定态微扰理论 线性谐振子和基态氢原子的极化 .....	94
5.2 简并定态微扰理论 Stark 效应 .....	99
5.3 变分法 氢原子基态 .....	102
5.4 与时间有关的微扰论 跃迁概率 .....	106
5.5 光的发射和吸收 选择定则 .....	113
5.6 低能散射——分波法 .....	120
5.7 高能散射——Born 近似 .....	127
<b>第 6 章 自旋与全同粒子</b> .....	131
6.1 电子的自旋算符和自旋波函数 .....	131
6.2 两个角动量的耦合 .....	135
6.3 光谱的精细结构 .....	138
6.4 全同粒子的特征和波函数 Pauli 原理 .....	144
6.5 两个电子的自旋函数 氦原子 .....	148
<b>参考文献</b> .....	152

# 第 1 章 波函数和 Schrödinger 方程

## 1.1 光和微粒的波粒二象性

### 1. 光的波粒二象性

光的波动性早在 17 世纪就已被发现,光的干涉、衍射和偏振现象及其电磁理论解释从实验和理论两方面充分肯定了光的波动性.

Einstein 的光量子假设及其对光电效应和 Compton 散射的解释又肯定了光的量子性.

这样,光就具有微粒和波动的双重性质,称之为波粒二象性.描述光的粒子性的物理量(能量  $\epsilon$  和动量  $p$ ) 和描述光的波动性的物理量(频率  $\nu$  和波长  $\lambda$ ) 之间的关系由 Planck 常量  $h$  相联系:

$$\begin{cases} \epsilon = h\nu = \hbar\omega \\ p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \end{cases} \quad \left( \hbar = \frac{h}{2\pi} \right) \quad (1.1)$$

### 2. 微粒的波粒二象性

Bohr 理论所遇到的困难说明探索微观粒子运动规律的迫切性.

1924 年 de Broglie 在光具有波粒二象性的启示下,提出微观粒子也具有波动性的假说.粒子的能量  $\epsilon$  和动量  $p$  与波的频率  $\nu$  和波长  $\lambda$  之间的关系,正像光子和光波的关系一样:

$$\begin{cases} \epsilon = h\nu = \hbar\omega \\ p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \end{cases} \quad (1.2)$$

例 1.1 计算静质量  $m_0 = 0.05 \text{ kg}$ , 以速率  $300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  运动的子弹的 de Broglie 波长.

解 因  $v \ll c$ , 故有

$$p = mv = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \approx m_0 v$$



从而由式(1.2)可求得

$$\lambda = \frac{h}{p} \approx \frac{h}{m_0 v} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{0.05 \times 300} \approx 4.4 \times 10^{-26} \text{ (nm)}$$

可见,子弹的 de Broglie 波长与子弹的尺寸相比太小,所以无需考虑子弹的波动性.

**例 1.2** 求初速为零的电子被电压为  $U$  的电场加速后的 de Broglie 波长.

**解** 电场对电子做功使其能量增加,有

$$eU = mc^2 - m_0 c^2 \Rightarrow m = m_0 + \frac{eU}{c^2}$$

由  $p^2 c^2 = m^2 c^4 - m_0^2 c^4$ , 有

$$p = \sqrt{\left(m_0 + \frac{eU}{c^2}\right)^2 c^2 - m_0^2 c^2} = \sqrt{2em_0 U \left(1 + \frac{eU}{2m_0 c^2}\right)}$$

所以

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0 U \left(1 + \frac{eU}{2m_0 c^2}\right)}}$$

将  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ,  $m_0 = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ,  $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  代入上式,可求得

$$\lambda = \frac{1.23 \times 10^{-9}}{\sqrt{(1 + 9.77 \times 10^{-7} U) U}} \text{ m} = \frac{1.23}{\sqrt{(1 + 9.77 \times 10^{-7} U) U}} \text{ nm}$$

当电压不大时略去上式分母括号中的第二项,则有

$$\lambda \approx \frac{1.23}{\sqrt{U}} \text{ nm}$$

当  $U = 100 \text{ V}$  时,  $\lambda = 0.123 \text{ nm}$ , 比电子大小  $10^{-14} \text{ m} = 10^{-5} \text{ nm}$  大很多,但与一般晶格常数同量级.

**习题 1.1** 氦原子的动能为  $E = \frac{3}{2} kT$ , 求  $T = 1 \text{ K}$  时氦原子的 de Broglie 波长.

### 3. 自由粒子的波函数

自由粒子的能量和动量都是常数,所以由 de Broglie 关系可知,与自由粒子联系的波,它的频率和波长都不变,为一平面波(称之为 de Broglie 波),可表示为

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) = A \cos\left[2\pi\left(\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}}{\lambda} - \nu t\right)\right]$$

写成复数形式为

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = A e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)} \quad (1.3)$$

称  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  为波函数.

## 4. de Broglie 波的验证

1927年 Davisson 和 Germer 用晶体对电子的衍射实验验证了 de Broglie 波假说的正确性。

当电子束照射到抛光的镍单晶上(图 1.1), 发现在某角度  $\phi$  方向有强的电子束反射, 实验时晶格常数  $d = 0.215 \text{ nm}$ , 当  $\phi = 50^\circ$ ,  $U = 54 \text{ V}$  时, 与电子探测器相连的检流计电流  $I$  出现峰值。

理论解释如下:

由衍射的相长干涉公式  $d \sin \phi = n \lambda$ , 取  $n = 1$ , 有

$$\lambda = d \sin \phi = 0.215 \sin 50^\circ = 0.165 (\text{nm})$$

而由 de Broglie 公式, 有

$$\lambda = \frac{1.23}{\sqrt{54}} \approx 0.167 (\text{nm})$$

两结果吻合。

此后, 人们又用电子束穿过细晶体粉末的衍射和电子通过双缝的干涉实验验证了电子的波动性。

除电子外, 实验也验证了其他微观粒子如中子、质子等也具有波动性。1999年, 英国 *Nature* 杂志报导了  $\text{C}_{60}$  团簇双缝干涉实验, 证明了含有 60 个碳原子这样大的分子  $\text{C}_{60}$  的波动性。

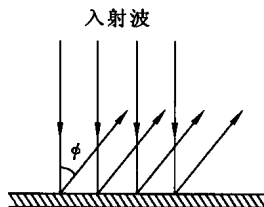


图 1.1 电子在镍单晶上的衍射

## 1.2 波函数的统计解释——波粒二象性的物理图像

如何理解场和微粒具有波粒二象性?

Born 给出解释: 波函数在空间某点的强度 ( $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ ) 和在该点找到粒子的概率成正比。描写粒子的波是概率波。

(1) 在时空点  $(\mathbf{r}, t)$ , 波的强度是  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \Psi^* \Psi$ , 在时空点  $(\mathbf{r}, t)$  处体元  $d\tau = d^3r$  内找到粒子的概率为

$$d\omega(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau$$

(2) 在时空点  $(\mathbf{r}, t)$  处单位体积内找到粒子的概率(概率密度)为

$$\omega(\mathbf{r}, t) = \frac{d\omega(\mathbf{r}, t)}{d\tau} = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$$

(3) 在时刻  $t$ , 全空间中找到粒子的概率为

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1 \quad (1.4)$$

满足式(1.4)的波函数为归一化波函数。(如果波函数未归一化,则将波函数乘以一个常数,再利用式(1.4)求出此常数.波函数乘上一个常数后,并不改变在空间中各点找到粒子的相对概率,即不改变波函数所描写的状态.)

**习题 1.2** 设  $\Psi(x,t) = Ae^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2 - i\omega t}$  ( $\alpha$  为常数), 求归一化常数  $A$ .

波函数在归一化后仍有一个常数因子  $e^{i\delta}$  ( $\delta$  为实常数) 的不确定性, 因为  $|e^{i\delta}|^2 = 1$ , 因子  $e^{i\delta}$  不影响概率分布和归一化条件. 通常可取  $\delta = 0$ .

对于自由粒子的波函数, 因  $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$  发散, 故不能按上述方法归一化, 处理这一问题的方法见 3.2 节. 但  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$  仍然和概率成正比, 称之为相对概率密度.

**习题 1.3** 自由粒子波函数  $\Psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)}$ , 粒子的位置概率分布如何? 这个波函数能否按式(1.4) 归一化?

### 1.3 态叠加原理

在经典物理中, 声波和光波都遵从叠加原理: 两个可能的波动过程  $\varphi_1$  和  $\varphi_2$  的线性叠加  $a\varphi_1 + b\varphi_2$  也是一个可能的波动过程.

在量子力学中, 概率波亦有如下的态叠加原理:

如果  $\Psi_1$ 、 $\Psi_2$  所描写的都是体系可能实现的状态, 那么它们的线性叠加  $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$  所描写的也是体系的一个可能实现的状态.

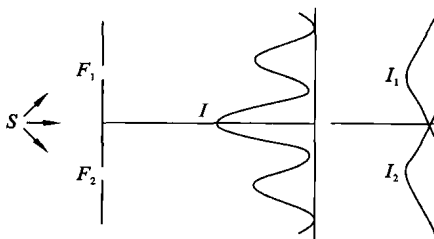


图 1.2 粒子的双缝衍射实验图

例如, 在粒子的双缝衍射实验中(图 1.2), 用  $\Psi_1$  表示粒子穿过上缝到达屏的状态, 用  $\Psi_2$  表示粒子穿过下缝到达屏的状态, 用  $\Psi$  表示粒子穿过两缝到达屏的状态, 则  $\Psi$  可以写为  $\Psi_1$  和  $\Psi_2$  的线性叠加, 即

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$$

而粒子在屏上一点  $P$  出现的概率密度为

$$\begin{aligned} |\Psi|^2 &= |c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2|^2 \\ &= |c_1\Psi_1|^2 + |c_2\Psi_2|^2 + c_1^*c_2\Psi_1^*\Psi_2 + c_1c_2^*\Psi_1\Psi_2^* \end{aligned}$$

上式右边第一项是粒子穿过上狭缝出现在点  $P$  的概率密度, 右边第二项是粒子穿过下狭缝出现在点  $P$  的概率密度, 第三和第四项是  $\Psi_1$  和  $\Psi_2$  的干涉项。

更一般地, 如果  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n, \dots$  所描写的都是体系可能实现的状态, 那么它们的线性叠加  $\Psi = \sum_n c_n \Psi_n$  所描写的也是体系的一个可能实现的状态。

例如, 电子在晶体表面衍射的实验中, 粒子在晶体表面上反射后, 可能以各种不同的动量  $p$  运动, 以确定的动量  $p$  运动的状态用波函数

$$\psi_p(\mathbf{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)}$$

描写。按态叠加原理, 在晶体表面上反射后, 粒子状态  $\psi$  可以表示为  $p$  取各种可能值的平面波的线性叠加:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_p c(\mathbf{p}) \Psi_p(\mathbf{r}, t) = \sum_p C(\mathbf{p}, t) \psi_p(\mathbf{r})$$

这里

$$\Psi_p(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)}, \quad \Psi_p(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.5)$$

因为  $p$  连续变化, 实际上求和应为积分:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(\mathbf{p}) \Psi_p(\mathbf{r}, t) d^3 p = \int_{-\infty}^{+\infty} C(\mathbf{p}, t) \Psi_p(\mathbf{r}) d^3 p$$

$$C(\mathbf{p}, t) \equiv c(\mathbf{p}) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

可以证明: 任何一个波函数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  都可以看做是各种不同动量的平面波的叠加。即

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} C(\mathbf{p}, t) e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d^3 p \quad (1.6)$$

而

$$C(\mathbf{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(\mathbf{r}, t) e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d^3 r \quad (1.7)$$

可见,  $C(\mathbf{p}, t)$  和  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  互为傅里叶变换, 因而在一般情况下, 它们总是成立的。

**习题 1.4** 证明: 将式(1.7)代入式(1.6)将得到一个恒等式; 反之亦然。

在一维情况下:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} C(p, t) e^{\frac{i}{\hbar}px} dp \quad (1.8)$$

$$C(p, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) e^{-\frac{i}{\hbar}px} dx \quad (1.9)$$

量子力学中, 状态满足叠加原理是微观粒子波粒二象性的反映。

## 1.4 Schrödinger 方程

在经典力学中,质点的状态用质点的坐标和速度来描写,质点的运动方程就是牛顿运动方程;在量子力学中,微观粒子的状态用波函数来描写,决定粒子状态变化的运动方程(波动方程)如何呢?方程应是含有对时间微商的微分方程,且满足下面两个条件:

(1) 方程是线性的,即如果  $\psi_1$  和  $\psi_2$  都是这方程的解,那么  $\psi_1$  和  $\psi_2$  的线性叠加  $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  也是方程的解. 这是由态叠加原理所要求的.

(2) 这个方程的系数不应包含状态的参量(如动量、能量等),因为方程的系数如含有状态的参量,则只能被粒子的部分状态所满足,而不能被各种可能的状态所满足.

运动方程建立如下:

第一步:建立自由粒子的波动方程.

由 
$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)}$$
 可求得

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} E \Psi \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} &= -\frac{p_x^2}{\hbar^2} A e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \Psi \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} &= -\frac{p_y^2}{\hbar^2} A e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)} = -\frac{p_y^2}{\hbar^2} \Psi \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} &= -\frac{p_z^2}{\hbar^2} A e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)} = -\frac{p_z^2}{\hbar^2} \Psi \end{aligned}$$

将以上三式相加,得

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \nabla^2 \Psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E \Psi$$

( $\mu$  为粒子质量,  $p^2 = 2\mu E$ ) 即

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi$$

满足前述条件,为自由粒子的波动方程.

又 
$$E \Psi = i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$p^2 \Psi = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} \Psi = -\hbar^2 \nabla^2 \Psi = (-i \hbar \nabla) \cdot (-i \hbar \nabla) \Psi$$

式中,  $\nabla = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z}$  是劈形算子.

可见,在量子力学中,粒子能量  $E$  和动量  $\mathbf{p}$  各与下列作用在波函数上的算

符相当：

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

$$p \rightarrow -i\hbar \nabla$$

分别称为能量算符和动量算符。

据此，可方便地从自由粒子的能量和动量的关系式  $E = \frac{p^2}{2\mu}$  两边乘上波函数  $\Psi \Rightarrow E\Psi = \frac{p^2}{2\mu}\Psi$ ，再将算符代入即得到所需波动方程：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi$$

第二步：将自由粒子的波动方程推广到一般情形。

设粒子在势能  $V(\mathbf{r}, t)$  的力场中运动，则粒子的能量和动量的关系为

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}, t)$$

上式两边乘以波函数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ ，并将相应算符代入即得到  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  所满足的微分方程：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V(\mathbf{r}, t)\Psi \quad (1.10)$$

第三步：将方程推广到多个粒子组成的系统。

设系统由  $N$  个粒子组成，此时

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2\mu_i} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

相应的波动方程为

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 \Psi + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)\Psi \quad (1.11)$$

上述波动方程统称为 Schrödinger 方程。

上面只是建立了 Schrödinger 方程，而不是从数学上将其推导出来。其正确性是由方程的应用——在各种情况下由方程得出的结论与实验结果的比较来检验的。

建立 Schrödinger 方程有多种方法，除上述传统的物理量换算符方法外，还有力学与光学的类比方法、变分原理方法、路径积分方法、随机量子化方法等。

## 1.5 粒子流密度和粒子数守恒定律

由粒子的概率密度

$$\omega(\mathbf{r}, t) = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)$$

可求得其随时间的变化率为

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi$$

由 Schrödinger 方程可得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \Psi + \frac{1}{i\hbar} V(\mathbf{r}, t) \Psi \\ \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} &= -\frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \Psi^* - \frac{1}{i\hbar} V(\mathbf{r}, t) \Psi^* \end{aligned}$$

代换得

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2\mu} (\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*) = \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*)$$

$$\text{令} \quad \mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2\mu} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \quad (1.12)$$

$$\text{有} \quad \frac{\partial \omega}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (1.13)$$

式(1.13)具有连续性方程的形式,对其物理意义讨论如下:

(1) 将其对空间中任意一个体积  $V$  积分,有

$$\int_V \frac{\partial \omega}{\partial t} d\tau = \frac{d}{dt} \int_V \omega d\tau = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{J} d\tau = - \oint_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S}$$

其中,  $S$  为包围  $V$  的封闭曲面. 上式左边表示单位时间内体积  $V$  中概率的增加,右边是矢量  $\mathbf{J}$  在体积  $V$  的边界面上法向分量的面积分,因而很自然地可以把  $\mathbf{J}$  解释为概率流密度矢量. 从而上式说明单位时间内体积  $V$  中增加的概率,等于从体积  $V$  外部穿过  $V$  的边界  $S$  而流入  $V$  内的概率.

(2) 若波函数在无限远处为零,对全空间积分,有

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \omega d\tau = \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d\tau = 0$$

即在整个空间中找到粒子的概率与时间无关.

(3) 以粒子的质量  $\mu$  乘  $\omega$  和  $\mathbf{J}$ , 则

$$\omega_\mu \equiv \mu \omega = \mu |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$$

表示在  $t$  时刻在点  $\mathbf{r}$  处的质量密度.

$$\mathbf{J}_\mu \equiv \mu \mathbf{J} = \mu \frac{i\hbar}{2} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi)$$

表示质量流密度.

$$\frac{\partial \omega_\mu}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_\mu = 0$$

表示质量守恒定律.

(4) 以粒子的电荷  $e$  乘  $\omega$  和  $\mathbf{J}$ , 则

$$\omega_e \equiv e \omega = e |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$$

表示在  $t$  时刻在点  $r$  处的电荷密度.

$$J_e \equiv e\mathbf{J} = e \frac{i\hbar}{2} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi)$$

表示电流密度.

$$\frac{\partial \omega_e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_e = 0$$

表示电荷守恒定律.

由于概率密度和概率流密度应当连续,所以波函数  $\Psi(r, t)$  必须在变量变化的全部区间内是有限的和连续的;波函数  $\Psi(r, t)$  应是坐标和时间的单值函数,才能使粒子的概率在  $t$  时刻在点  $r$  处有唯一的确定值. 因此,波函数在变量变化的全部区间内通常应满足三个条件:有限性、连续性和单值性,称之为波函数的标准条件.

Schrödinger 方程和标准条件及初始条件一起构成量子力学的定解问题.

## 1.6 定态 Schrödinger 方程

如果势能  $V(r, t)$  不含时间,即  $V(r, t) = V(r)$ ,则 Schrödinger 方程可以用分离变量法求解:

令

$$\Psi(r, t) = \psi(r) f(t)$$

代入 Schrödinger 方程有

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

上式左边只是  $t$  的函数,右边只是  $r$  的函数,而  $t$  和  $r$  是独立的变量,所以两边等于同一个变量时,方程才能得到满足. 令此变量为  $E$ ,有

$$i\hbar \frac{df}{dt} = Ef \quad (1.14)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + V(r)\psi = E\psi \quad (1.15)$$

关于  $f$  的方程的解为

$$f(t) = Ce^{-\frac{ifEt}{\hbar}}$$

从而方程的特解为(待定的  $C$  因子已吸收到待定的  $\psi(r)$  之中)

$$\Psi(r, t) = \psi(r)e^{-\frac{ifEt}{\hbar}} \quad (1.16)$$

讨论:

(1) 此波函数与时间的关系是余弦关系,其角频率为  $\omega = \frac{E}{\hbar}$ . 按照 de Broglie



关系,  $E$  就是体系处于此波函数所描写的状态时的能量; 体系处于此状态时, 能量具有确定值, 所以这种状态称为定态, 式(1.16) 称为定态波函数.

(2) 在定态时, 概率密度

$$\omega(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2$$

与时间无关, 概率流密度

$$\mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2\mu}(\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) = \frac{i\hbar}{2\mu}[\psi(\mathbf{r}) \nabla \psi^*(\mathbf{r}) - \psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r})]$$

亦与时间无关;

(3) 函数  $\psi(\mathbf{r})$  由方程(1.15) 和在具体问题中波函数应满足的条件得出. 方程(1.15) 称为定态 Schrödinger 方程.

(4) 以  $\psi(\mathbf{r})$  乘方程(1.14) 两边,  $e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$  乘方程(1.15) 两边, 可得到

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi \quad (1.17)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi = E\Psi \quad (1.18)$$

这两个方程的类型相同, 都是用一个算符作用在波函数  $\Psi$  上得出一个数  $E$  乘  $\Psi$ . 算符  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  和  $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$  的作用完全相当. 这两个算符都称为能量算符.

算符  $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$  是在经典力学中称为 Hamiltonian 函数的  $E = \frac{p^2}{2\mu} + V(\mathbf{r})$  中做代换  $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \nabla$  而来, 所以此算符又称为 Hamiltonian 算符, 记为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

于是, 方程(1.18) 可写为

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

(5) 形如  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  的方程(即一个算符对一个函数的作用等于一个常数乘以该函数) 称为本征值方程,  $E$  称为算符  $\hat{H}$  的本征值,  $\Psi$  称为算符  $\hat{H}$  的本征函数.

(6) 定态问题要求求出体系所有可能的定态波函数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  和在这些态中的能量  $E$ . 以  $E_n$  表示体系能量算符的第  $n$  个本征值,  $\psi_n$  是与  $E_n$  相应的式(1.15) 的解, 则体系的第  $n$  个定态波函数为

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{iE_n}{\hbar}t}$$

而含时 Schrödinger 方程的一般解为其线性叠加

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{iE_n}{\hbar}t}$$