薛定谔（Erwin Schrödinger，1887~1961）奥地利物理学家.

1926年建立了以薛定谔方程为基础的波动力学,并建立了量子力学的近似方法 .

量子力学　建立于 1923 ~ 1927 年间，两个等价的理论 —— 矩阵力学和波动力学 .

相对论量子力学（1928 年，狄拉克）：描述高速运动的粒子的波动方程 .

一　波函数 概率密度

1）经典的波与波函数

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

- 电磁波　$$\begin{cases} E(x,t)=E_0\cos 2\pi\,(\nu t-\frac{x}{\lambda}) \\ H(x,t)=H_0\cos 2\pi\,(\nu t-\frac{x}{\lambda}) \end{cases}$$

- 经典波为实函数

$$y(x,t)=\mathrm{Re}[\,A\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,2\pi\,(\nu t-\frac{x}{\lambda})}\,]$$

2）量子力学波函数（复函数）

描述微观粒子运动的波函数 $\Psi(x,y,z,t)$

微观粒子的波粒二象性 $\nu = \dfrac{E}{h} \qquad \lambda = \dfrac{h}{p}$

自由粒子能量 E 和动量 $\vec{p}$ 是确定的，其德布罗意频率和波长均不变， 可认为它是一平面单色波．平面单色波波列无限长 ，根据不确定原理，粒子在 x 方向上的位置完全不确定．

◆ 自由粒子平面波函数

$$\Psi(x,t) = \Psi_0 e^{-i\frac{2\pi}{h}(Et - px)}$$

3）波函数的统计意义

概率密度　表示在某处单位体积内粒子出现的概率.

$$|\Psi|^2=\psi\psi^*$$ 正实数

某一时刻出现在某点附近在体积元 $\mathrm{d}V$ 中的粒子的概率为

$$|\Psi|^2\mathrm{d}V=\Psi\Psi^*\mathrm{d}V$$

- 某一时刻在整个空间内发现粒子的概率为

归一化条件 $$\int|\Psi|^2\mathrm{d}V=1$$ （束缚态）

二　薛定谔方程（1925 年）

◆　自由粒子薛定谔方程的建立

自由粒子平面波函数

$$\Psi(x,t)=\Psi_0 e^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{h}(Et-px)}$$

上式取 x 的二阶偏导数和 t 的一阶偏导数得

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=-\frac{4\pi^2p^2}{h^2}\Psi \qquad \frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\mathrm{i}2\pi}{h}E\Psi$$

自由粒子　$(v<<c)$　　$E=E_\mathrm{k}$　　$p^2=2mE_\mathrm{k}$

一维运动自由粒子的含时薛定谔方程

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=\mathrm{i}\frac{h}{2\pi}\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

若粒子在势能为E_p的势场中运动 $E = E_k + E_p$

- 一维运动粒子的含时薛定谔方程

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + E_p(x,t)\Psi = \mathrm{i}\frac{h}{2\pi}\frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

质量为 **m** 的粒子在势场中运动的波函数 $\Psi = \Psi(x,t)$

- 粒子在恒定势场中的运动 $E_p = E_p(x)$

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\phi(t) = \psi_0(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\pi Et/h}$$

- 在势场中一维运动粒子的定态薛定谔方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - E_p)\psi(x) = 0$$

- 在三维势场中运动粒子的定态薛定谔方程

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-E_{\mathrm{p}})\psi=0$$

拉普拉斯算子

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

定态薛定谔方程

$$\nabla^2\psi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-E_{\mathrm{p}})\psi=0$$

定态波函数 $\psi(x,y,z)$

定态波函数性质

1） 能量 $\boldsymbol{E}$ 不随时间变化；

2） 概率密度 $|\psi|^2$ 不随时间变化．

◆ 波函数的**标准条件**：单值的，有限的和连续的．

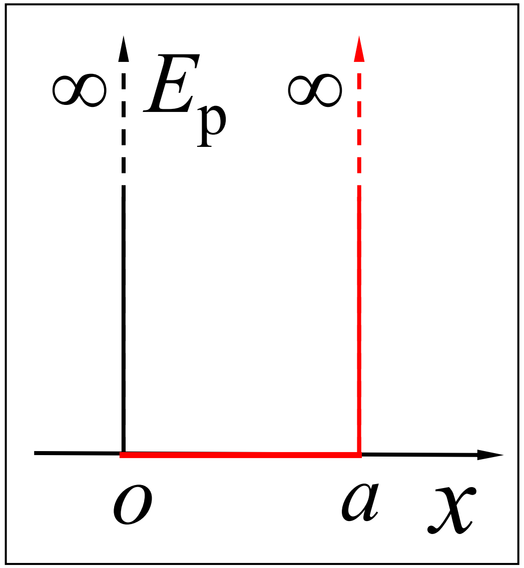
1） $\int_{-\infty<x,y,z<\infty} |\psi|^2 \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1$ 可归一化；

2） ψ 和 $\frac{\partial \psi}{\partial x}, \frac{\partial \psi}{\partial y}, \frac{\partial \psi}{\partial z}$ 连续；

3） $\psi(x, y, z)$ 为有限的、单值函数．

三 一维势阱问题

粒子势能 E_{p} 满足的边界条件



$$E_{\mathrm{p}}=\begin{cases}0, & 0<x<a\\ E_{\mathrm{p}}\to\infty, & x\le 0, x\ge a\end{cases}$$

意义

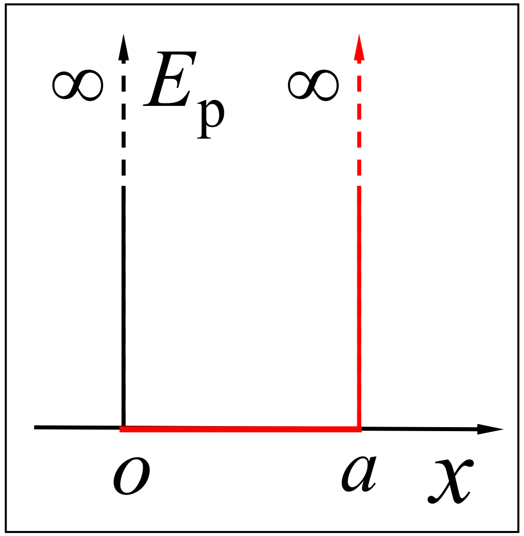
1）是固体物理金属中自由电子的简化模型；

2）数学运算简单，量子力学的基本概念、原理在其中以简洁的形式表示出来．

薛定谔方程　$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\psi(x)=0$$

$$\because E_p \to \infty,\ x \le 0,\ x \ge a \quad \therefore \psi = 0,\ (x \le 0, x \ge a)$$

$$E_p = 0, \quad 0 < x < a$$



$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 mE}{h^2}\psi = 0$$

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 mE}{h^2}} \qquad \frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$$

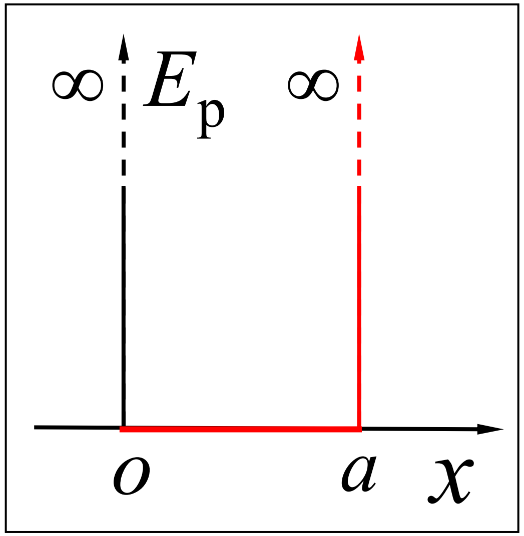
$$\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx$$

- 波函数的标准条件：单值、有限和连续．

$$\because x = 0,\ \psi = 0,\ \therefore B = 0 \qquad \psi(x) = A\sin kx$$

$\because x=a, \psi = A\sin ka = 0$ $\therefore \sin ka = 0$

$\because \sin ka = 0, \quad \therefore ka = n\pi$



$k=\frac{n\pi}{a}, \quad n=1,2,3,\cdots$ 量子数

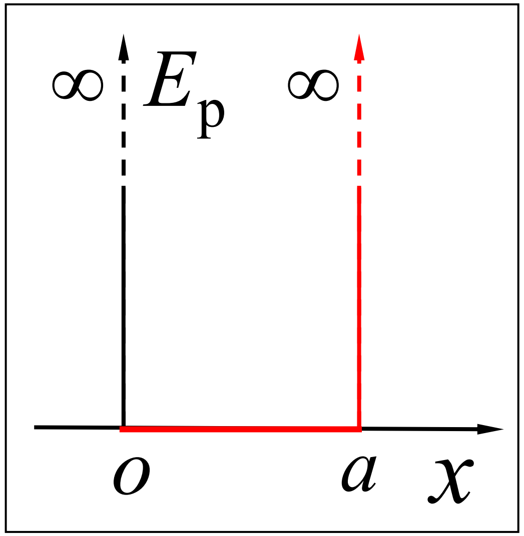
$k=\sqrt{\frac{8\pi^2 mE}{h^2}}$ $E=n^2\frac{h^2}{8ma^2}$

- 基态能量 $E_1=\frac{h^2}{8ma^2}, \quad (n=1)$

- 激发态能量 $E_n=n^2\frac{h^2}{8ma^2}, \quad (n=2,3,\cdots)$

- 一维无限深方势阱中粒子的能量是量子化的.

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+k^2\psi=0 \qquad \psi(x)=A\sin kx$$



$$k=\frac{n\pi}{a},\quad n=1,2,3,\cdots$$ 量子数

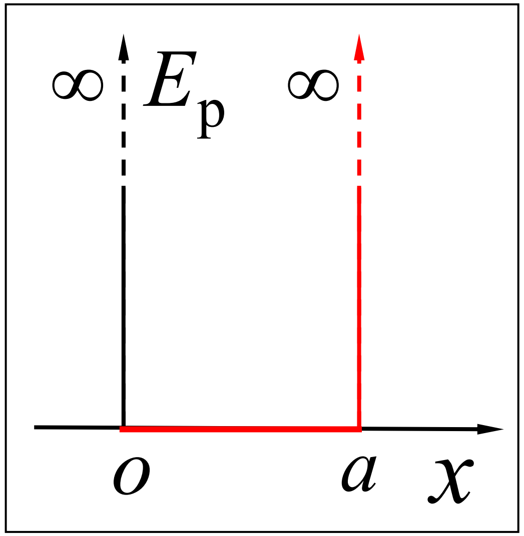
$$\psi(x)=A\sin\frac{n\pi}{a}x$$

- 归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty}|\psi|^2\mathrm{d}x=\int_0^a\psi\psi^*\mathrm{d}x=1$

$$A^2\int_0^a\sin^2\frac{n\pi}{a}x\mathrm{d}x=1 \qquad A=\sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x,\quad (0\le x\le a)$$

- 波动方程 $\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\psi=0$



- 波函数

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

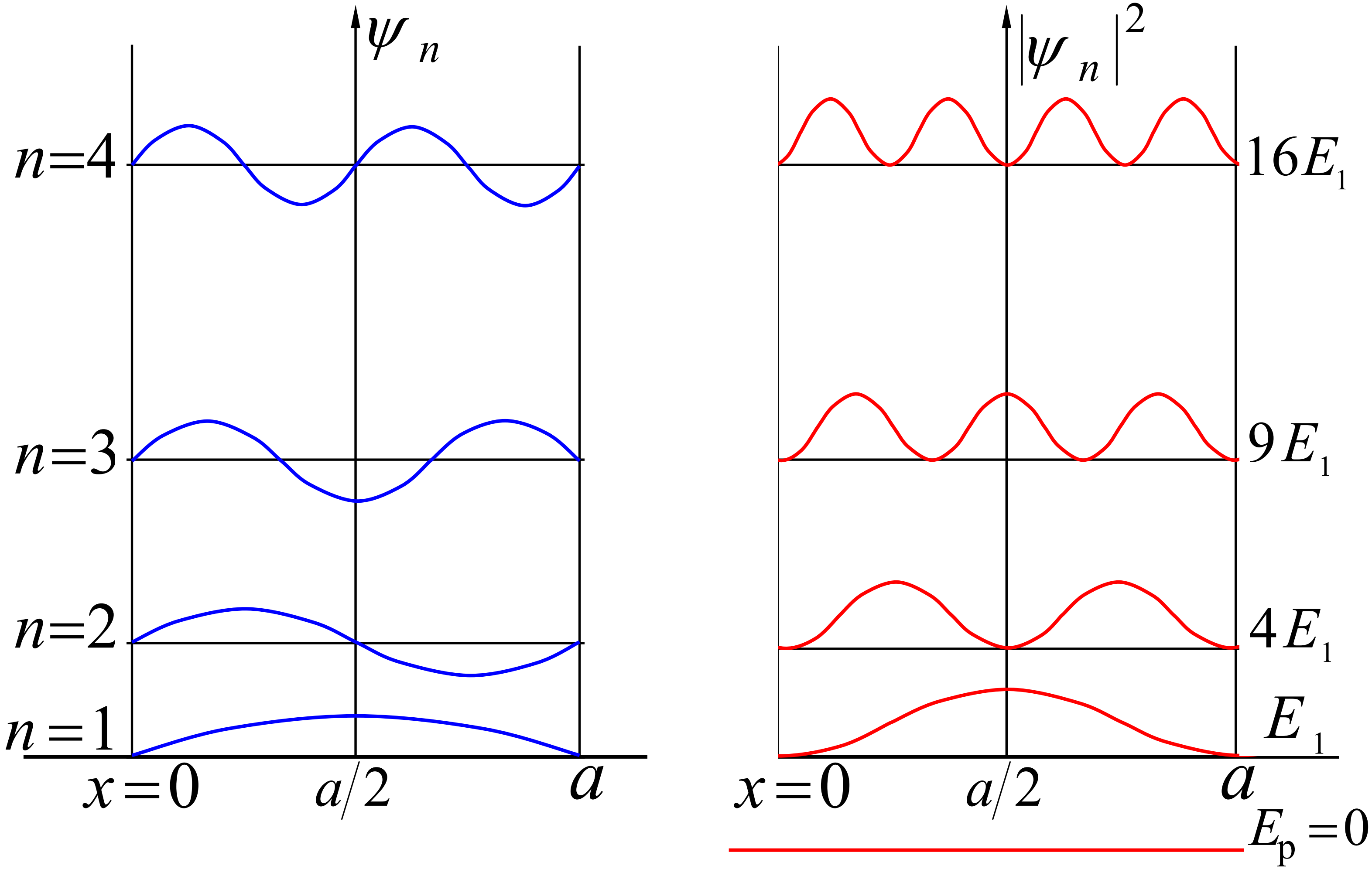
- 概率密度 $|\psi(x)|^2=\frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi}{a}x$

- 能量 $E_n=n^2\frac{h^2}{8ma^2}$

- 量子数 $n=1,2,3,\cdots$

$$\psi(x) = A\sin\frac{n\pi}{a}x$$

$$|\psi(x)|^2 = \frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi}{a}x$$



四 对应原理

在某些极限的条件下，量子规律可以转化为经典规律 .

能量 $$E_n = n^2 \frac{h^2}{8ma^2}, \quad (n = 1,2,3,\cdots)$$

◆ 势阱中相邻能级之差

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n+1)\frac{h^2}{8ma^2}$$

$$\Delta E \propto 1/m \;, 1/a^2$$

◆ 能级相对间隔 $$\frac{\Delta E_n}{E_n} \approx 2n\frac{h^2}{8ma^2} \bigg/ n^2\frac{h^2}{8ma^2} = \frac{2}{n}$$

当 $n \to \infty$ 时, $(\Delta E_n / E_n) \to 0$ ，能量视为连续变化.

物理意义

当 n, m, a 很大时，$\Delta E \to 0$ ，量子效应不明显，能量可视为连续变化，此即为经典对应 .

例：电子在 $a = 1.0\times10^{-2}\,\mathrm{m}$ 的势阱中 .

$$E = n^2 \frac{h^2}{8ma^2} = n^2 \times 3.77\times10^{-15}\,\mathrm{eV}$$

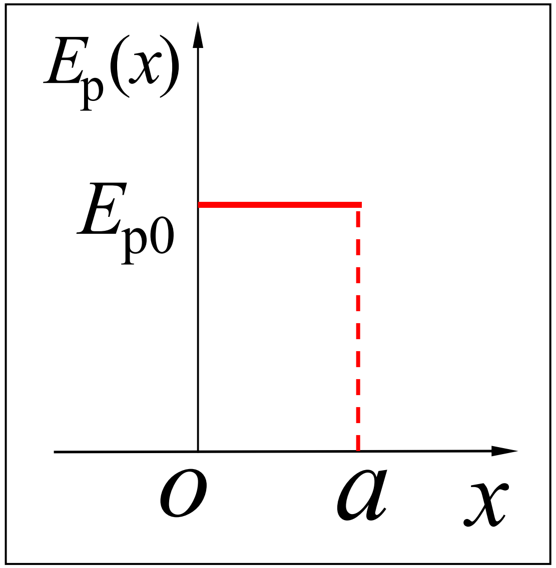
$$\Delta E \approx 2n \frac{h^2}{8ma^2} = n\times7.54\times10^{-15}\,\mathrm{eV}$$ （近似于连续）

当 $a = 0.10\,\mathrm{nm}$ 时，$\Delta E \approx n\times75.4\,\mathrm{eV}$（能量分立）

五　一维方势垒 隧道效应

一维方势垒

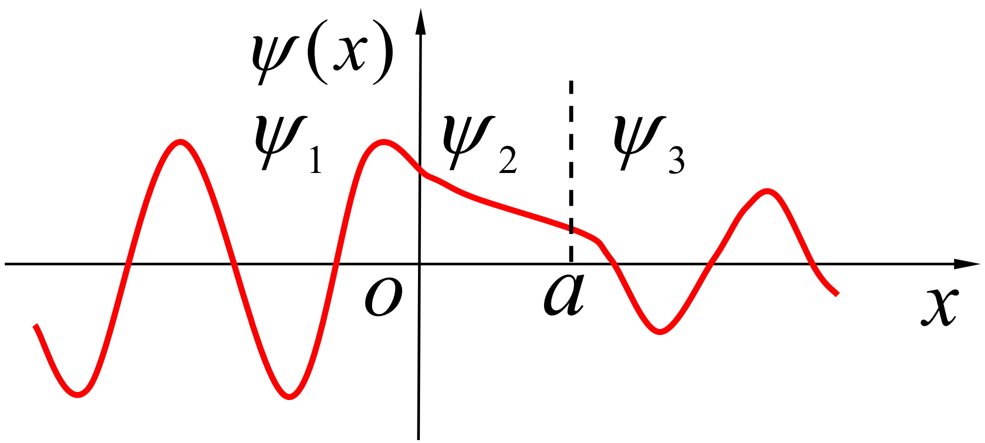
$$E_p(x)=\begin{cases}0, & x<0, x>a\\ E_{p0}, & 0\le x\le a\end{cases}$$



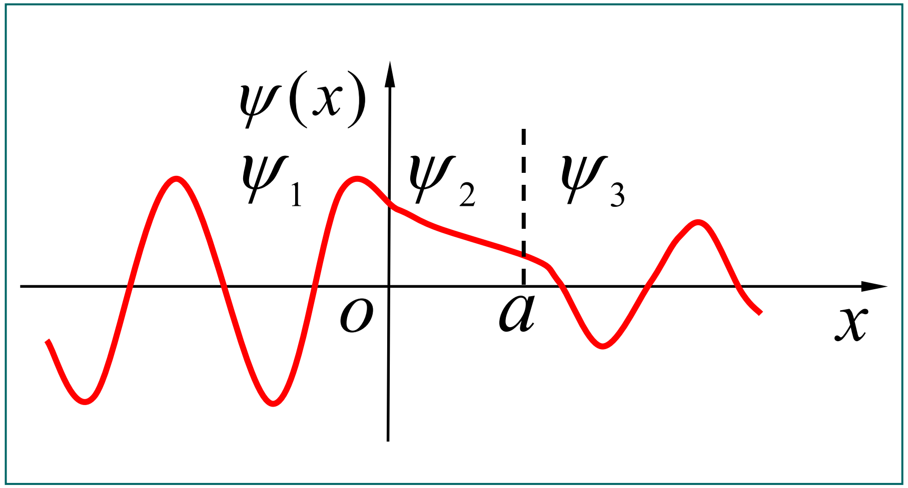
粒子的能量　$E<E_{p0}$

隧道效应

从左方射入的粒子，在各区域内的波函数



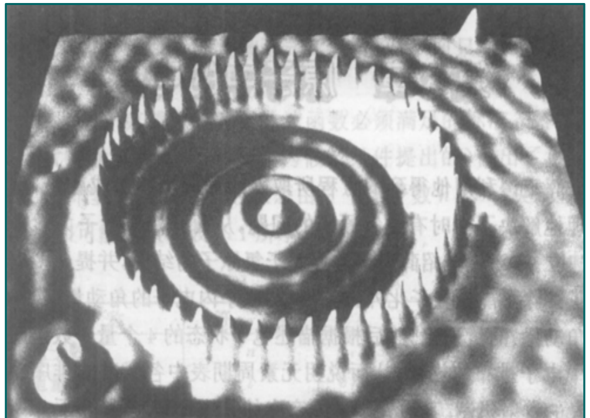
粒子的能量虽不足以超越势垒，但在势垒中似乎有一个隧道，能使少量粒子穿过而进入 $x > a$ 的区域，所以人们形象地称之为隧道效应 .



隧道效应的本质 ： 来源于微观粒子的波粒二相性 .

应用

1981年宾尼希和罗雷尔利用电子的隧道效应制成了扫描遂穿显微镜 (STM), 可观测固体表面原子排列的状况 . 1986年宾尼希又研制了原子力显微镜.


量子围栏照片