§ 2.1 实物粒子的波动性–波粒二象性

波粒二象性 (wave–particle duality)

并协(互补)性原理 (complementarity principle)

An experiment can show the particle-like properties of matter, or the wave-like properties; in some experiments both of these complementary viewpoints must be invoked to explain the results.

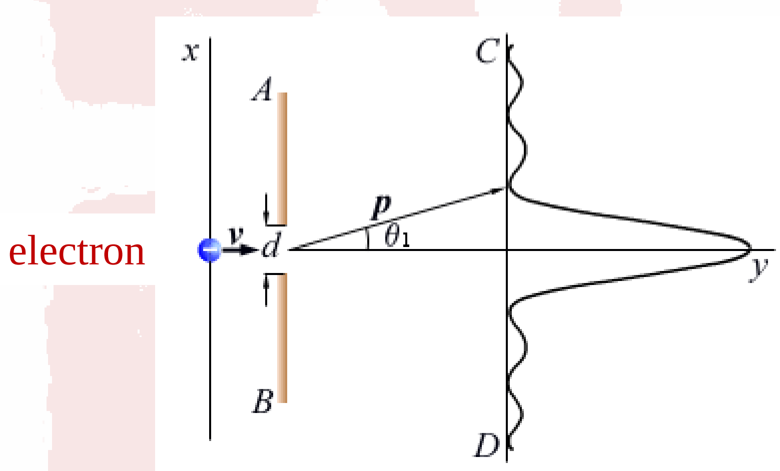
Bohr自己设计的盾徽

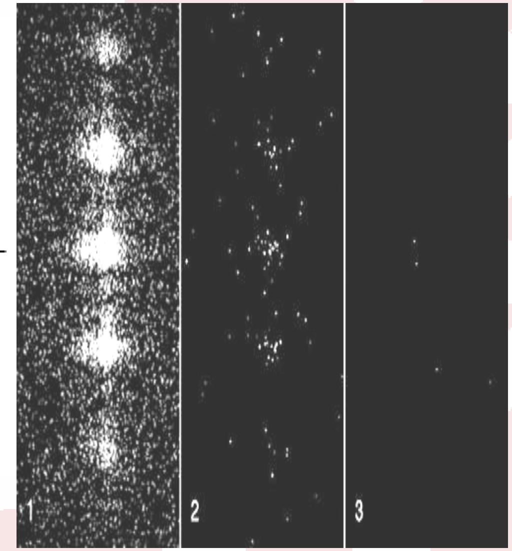
“opposites are complementary”

对立互补

Niels Bohr
(1885-1962)

§ 2.1 实物粒子的波动性–不确定关系



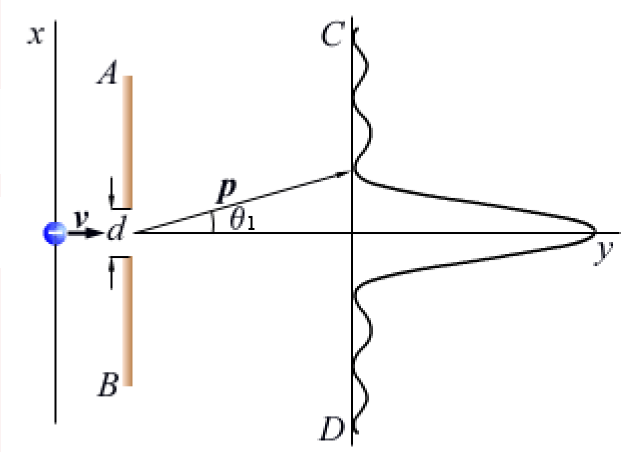


用宽度为*d*的狭缝确定电子的位置 *x*;

为了电子的轨迹更精确， *d* 越小越好，但由于波动性，主极大变宽。

Werner Heisenberg
(1901-1976)

§ 2.1 实物粒子的波动性–不确定关系



电子在x方向上的位置不确定度 $\Delta x \sim d$

极小值点： $d\sin\theta = k\lambda,\quad k = \pm1, \pm2, \ldots$

电子德布罗意波长：$\lambda = \dfrac{h}{p}$

电子经过狭缝后，主要打在 $k = \pm1$之间的主极大： $\sin\theta_1 = \lambda / d$

电子x方向的动量 p_x在 $0 \sim p\sin\theta_1$之间。

p_x的不确定性：$\Delta p_x \sim p\sin\theta_1 = p\dfrac{\lambda}{d} = p\dfrac{h}{dp} = \dfrac{h}{d} \sim \dfrac{h}{\Delta x}$

所以：$\boxed{\Delta p_x \Delta x \sim h}$ 实物粒子的波粒二象性决定了粒子的动量和位置不能同时具有确定的取值。

§ 2.1 实物粒子的波动性–不确定关系

1927年，海森堡提出不确定关系

Werner Heisenberg
(1901-1976)

$$\begin{cases} \Delta p_x \Delta x \geq \dfrac{\hbar}{2} \\ \Delta p_y \Delta y \geq \dfrac{\hbar}{2} \\ \Delta p_z \Delta z \geq \dfrac{\hbar}{2} \end{cases}$$

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

It is not possible to know the value of all the properties of the system at the same time; those properties that are not known with precision must be described by probabilities.

【例2.2】利用不确定关系估算H原子基态的能量。

[解]　电子在质子库仑场中的总能量是动能与势能之和

$$E=\frac{p^2}{2m}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

位置的不确定度 $\Delta r\sim r$　　动量的不确定度 $\Delta p\sim p$

按照不确定关系 $r\cdot p\sim\hbar$

代入 E 的表达式　$E=\frac{p^2}{2m}-\frac{e^2 p}{4\pi\varepsilon_0\hbar}$

氢原子具有稳定状态的条件是E取极小值，即　$\frac{dE}{dp}=\frac{p}{m}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}=0$

$$\Rightarrow\quad p_{\min}=\frac{me^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}$$

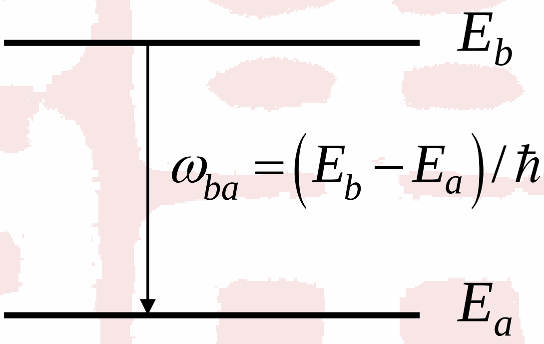
所以，稳定状态下电子的运动半径和总能量分别为

$$r_{\min}=\frac{\hbar}{p_{\min}}=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e^2 m}=a_0\qquad E_{\min}=-\frac{e^4 m}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}=-13.6eV$$

§ 2.1 实物粒子的波动性–不确定关系

能量和时间的不确定关系

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$



激发态b有一定的寿命 τ $\qquad \Delta t \sim \tau$

能量 E_b不确定度Γ $\qquad \Delta E \sim \Gamma$

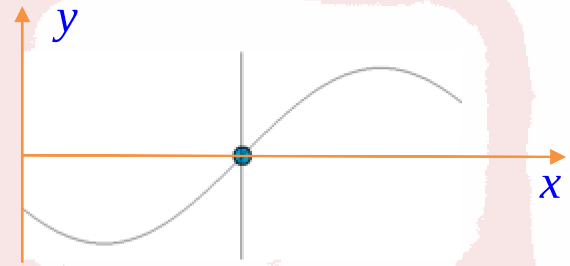
不确定关系 $\qquad \Gamma \tau \sim h$

原子低激发态的能级寿命一般在$10^{-8} \sim 10^{-9}$ s，相应的能级宽度为$\Gamma = 10^{-8} \sim 10^{-7}$ eV。

§ 2.2 波函数及其统计解释–波函数的引入

经典波

弦振动 $\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$ 其中相速度 $v = \sqrt{T/\rho_l}$



$y(x,t)$ 波函数

谐波解 $y(x,t) = y_0 \cos(kx - \omega t)$ 其中 $k = 2\pi/\lambda$

$\omega = 2\pi f$

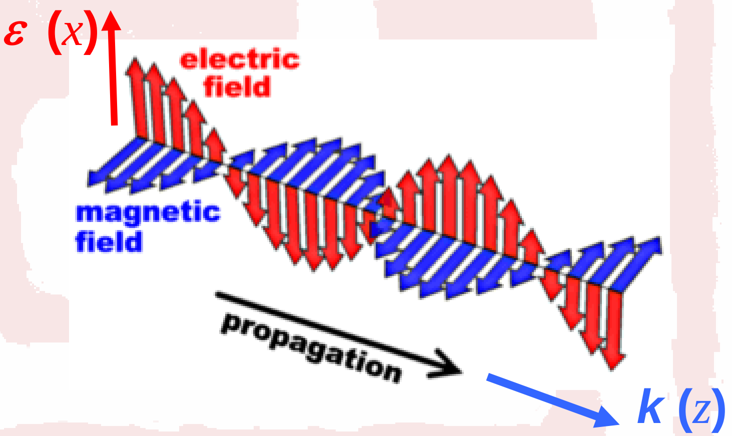
或 $y(x,t) = y_0 \sin(kx - \omega t)$

或 $y(x,t) = y_0 e^{i(kx-\omega t)}$

$y(x,t)$ 是位移

电磁波

电场 $\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2}$



谐波解(平面单色波)

$E(x,t) = E_0 \cos(kx - \omega t)$

或 $E(x,t) = E_0 e^{i(kx-\omega t)}$

波函数：实际的物理量

实物粒子的德布罗意波

不受外力作用时，其动能和动量保持不变 $E = h\nu = \hbar\omega, \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$

自由粒子的德布罗意波的波长和频率也是不变的，是一个平面单色波。

$$\psi(\mathbf{r},t) = \psi_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$$

或 $$\psi(\mathbf{r},t) = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)}$$

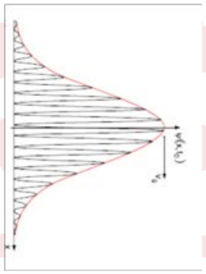
如果粒子在势场V(**r**) 中运动，其动量和能量不再是常数，这时，粒子就不能再用平面波来描述了，必须用更复杂的波来描写。

$$\psi(\mathbf{r},t)$$

波函数的物理意义?

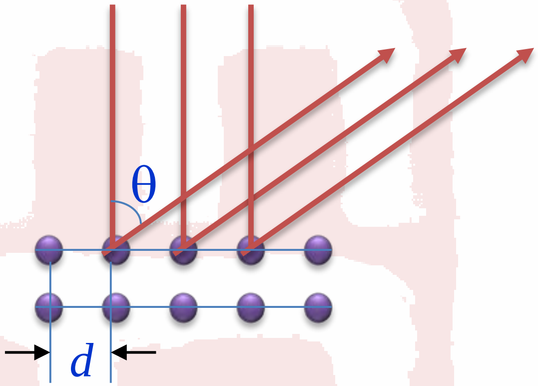
§ 2.2 波函数及其统计解释–波函数的引入

➤电子本身看作是波包结构：



波包的大小即电子大小、波包的群速度即电子的速度。

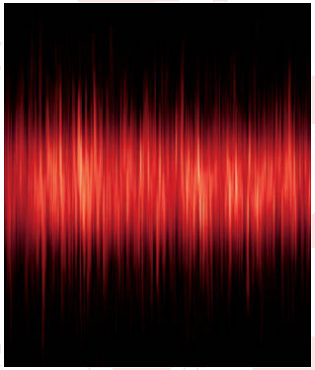
$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_j \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}_j\cdot\boldsymbol{r}-E_j t)}$$



晶体衍射中，不同的分波成分将衍射到不同方向上，不同方向看到电子的一部分。

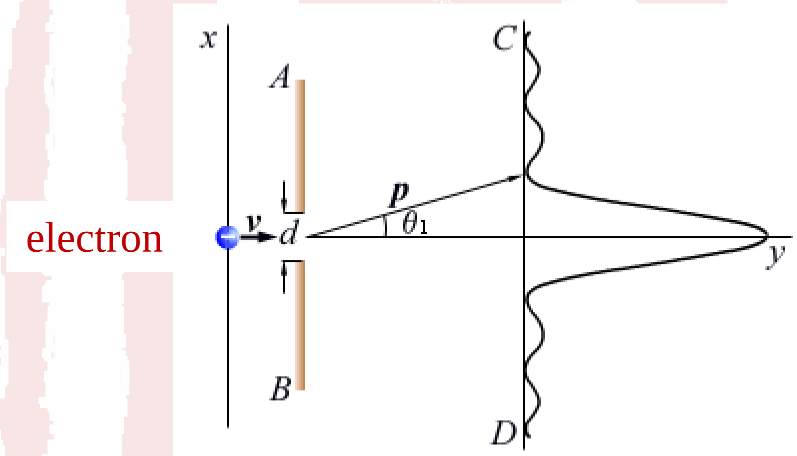
总是探测到完整的电子(粒子性)

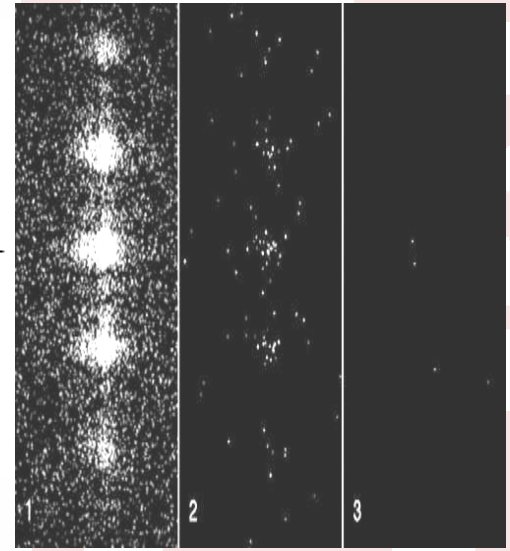
➤大量电子空间分布形成的疏密波：



单个电子就有波动性

§ 2.2 波函数及其统计解释–波函数的统计解释





Max Born
(1882–1970)

屏上 x 点衍射花纹强度 $\propto$ 打在屏上 x 点的电子数 $\propto$ 单个电子在 x 点的概率分布

设电子到达屏的波函数为 ψ(x)，类比于光的衍射，衍射花纹强度分布：

$$|\psi(x)|^2$$

单个电子在 x 点的概率分布

不对应实际的物理量

波函数的统计解释

$$|\psi(\mathbf{r},t)|^2\, d\tau$$

在空间 $\mathbf{r}$ 处dτ 体积元内粒子出现的概率

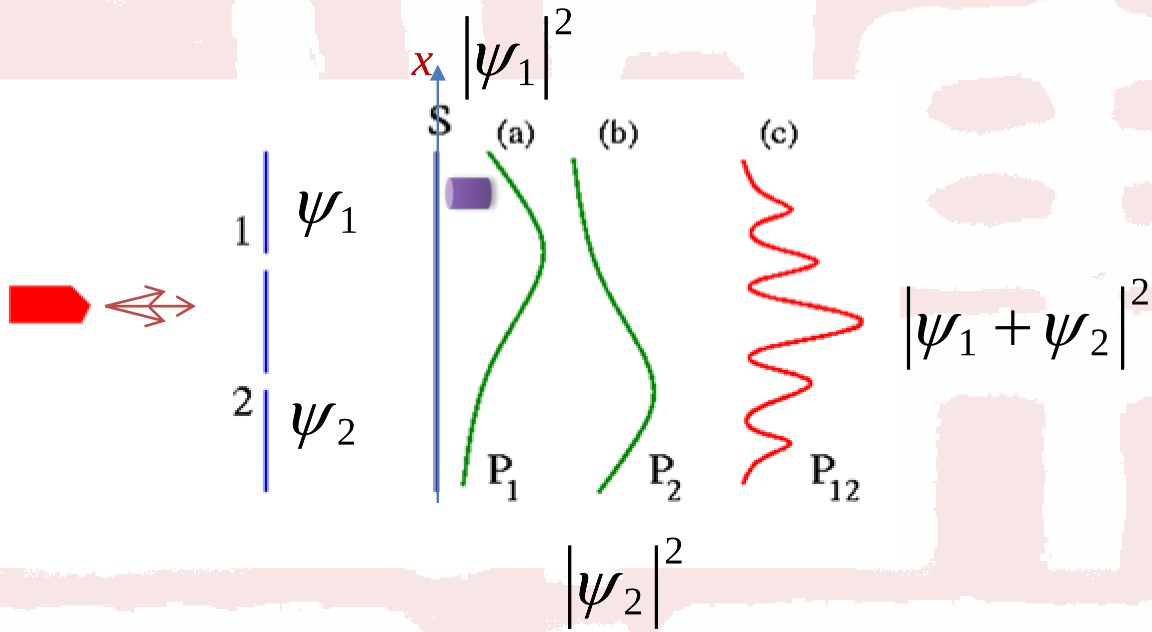
$$|\psi(\mathbf{r},t)|^2$$

在空间 $\mathbf{r}$ 处单位体积内粒子出现的概率，即概率密度。

实物粒子的德布罗意波是一种概率波！

$\psi(\mathbf{r},t)$ 是概率幅

§ 2.2 波函数及其统计解释–态叠加原理



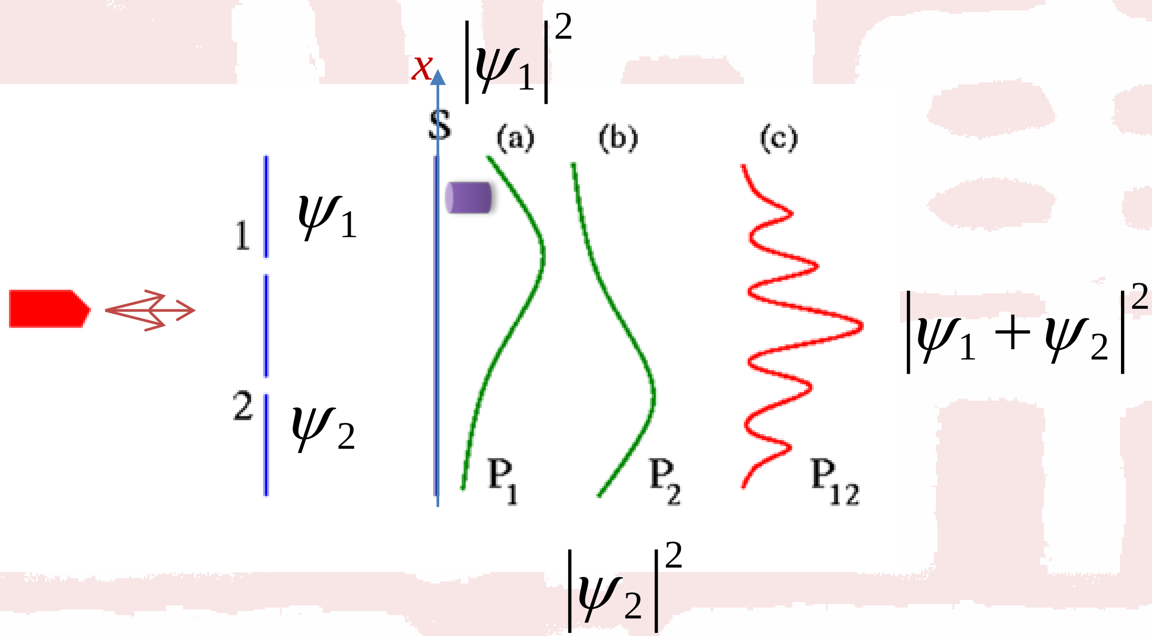
遮上缝2，电子穿过缝1，处在波函数 $\psi_1(x)$ 描述的态，

在屏上 x 点出现的概率为 $P_1 = |\psi_1(x)|^2$

遮上缝1，电子穿过缝2，处在波函数 $\psi_2(x)$ 描述的态，

在屏上 x 点出现的概率为 $P_2 = |\psi_2(x)|^2$

§ 2.2 波函数及其统计解释–态叠加原理



双缝打开，电子可能穿过1，也可能穿过2

即：电子既可能处在$\psi_1(x)$态，也可能处在$\psi_2(x)$态

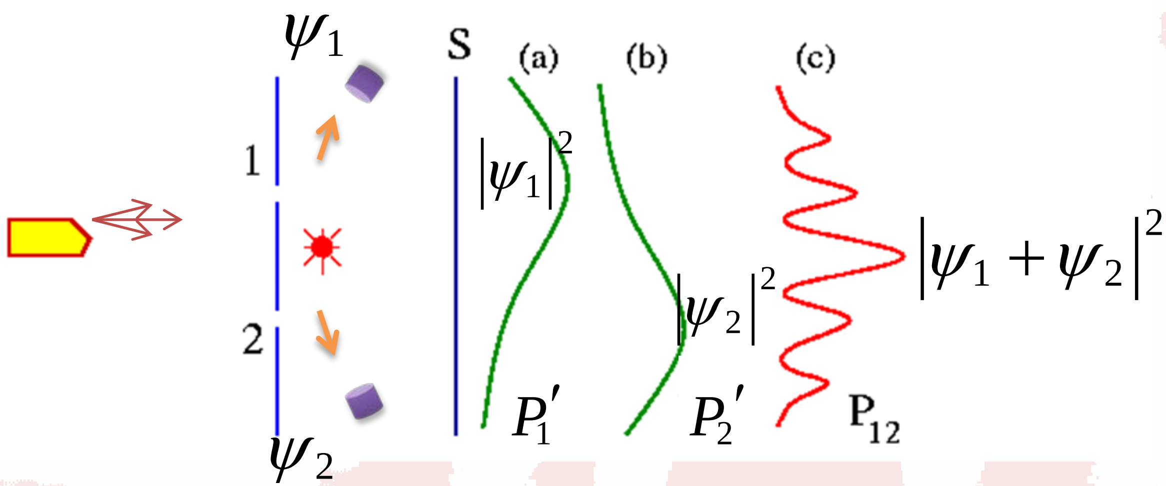
电子处在$\psi_1(x)$和$\psi_2(x)$态的叠加态 $\psi=\psi_1+\psi_2$

50%的概率处在$\psi_1(x)$；50%的概率处在$\psi_2(x)$

电子在屏上出现的概率：$P_{12}=|\psi_1+\psi_2|^2$

§ 2.2 波函数及其统计解释–态叠加原理

Knowing which way (测量)



电子被1看到，表明测量到电子处在$\psi_1(x)$态，

测量使处在叠加态的电子塌缩到$\psi_1(x)$态。

此时电子出现在x点的概率为 $P_1=|\psi_1(x)|^2$

电子被2看到，表明测量到电子处在$\psi_2(x)$态，

测量使处在叠加态的电子塌缩到$\psi_2(x)$态。

此时电子出现在x点的概率为 $P_2=|\psi_2(x)|^2$

电子没有被看到，电子仍处在$\psi_1(x)+\psi_2(x)$的叠加态，

此时电子出现在x点的概率为 $P_{12}=|\psi_1+\psi_2|^2$

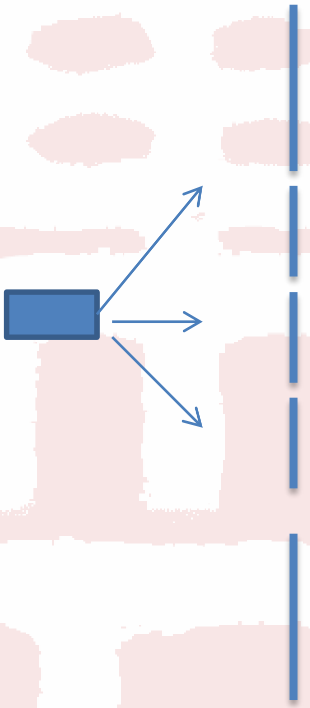
§ 2.2 波函数及其统计解释–态叠加原理

多缝实验：

电子可能穿过1，也可能穿过2，或3，…

电子可能处在$\psi_1(x)$、$\psi_2(x)$、$\psi_3(x)\ldots$态

则 $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \ldots$ 也是电子的可能状态

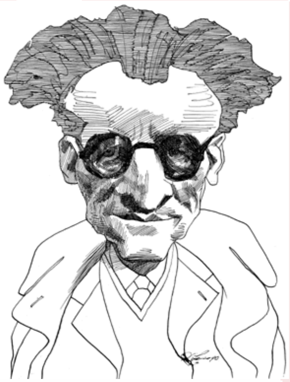


态叠加原理

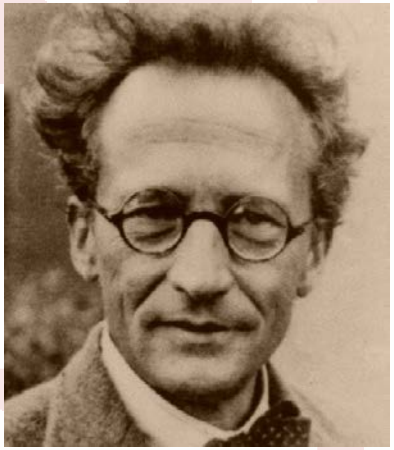
§ 2.3 薛定谔方程–方程的建立

前提假设：

(1) 假设不发生实物粒子的产生和湮灭；
(但可以吸收和发射光子)
(2) 假设所涉及的实物粒子运动速率都比较低，不用考虑相对论。



Erwin Schrödinger
(1887-1961)



先考虑自由粒子：

质量为m的自由粒子的波函数为平面单色波

$$\psi(\mathbf{r},t)=\psi_0 \exp\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-\mathrm{Et})$$

对时间求导：

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{i}{\hbar}E\psi \Rightarrow i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=E\psi$$

§ 2.3 薛定谔方程–方程的建立

另：

$$\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} = (p_x\hat{\mathrm{i}} + p_y\hat{\mathrm{j}} + p_z\hat{\mathrm{k}})\cdot(x\hat{\mathrm{i}} + y\hat{\mathrm{j}} + z\hat{\mathrm{k}}) = xp_x + yp_y + zp_z$$

有：

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{i}{\hbar}p_x\psi_0\exp\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)\right] = \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{ip_x}{\hbar}\psi\right] = \left(\frac{ip_x}{\hbar}\right)^2\psi = -\frac{p_x^2}{\hbar^2}\psi$$

同理，有：

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} = -\frac{p_y^2}{\hbar^2}\psi \qquad \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{p_z^2}{\hbar^2}\psi$$

于是：

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{\hbar^2}\psi = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi$$

即：

$$\nabla^2\psi = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi$$

§ 2.3 薛定谔方程–方程的建立

对于非相对论的自由粒子

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

于是 $$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = E\psi = \frac{p^2}{2m}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi$$

$$\nabla^2\psi = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi$$

得

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi}$$

这是自由粒子满足的微分方程

§ 2.3 薛定谔方程–方程的建立

一般情形下，粒子在外场 $V(\mathbf{r}, t)$ 中运动，则在非相对论的情况下

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

两边同乘 ψ:

$$E\psi = \left[\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t)\right]\psi$$

类比：

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = E\psi \qquad \nabla^2\psi = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi$$

则有：

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}, t)\right]\psi}$$

薛定谔方程

§ 2.3 薛定谔方程–概率流密度和概率守恒

设粒子的波函数为：$\psi(\mathbf{r}, t)$，则粒子在空间 r 处的概率密度为

$$\rho(\mathbf{r},t)=\left|\psi(\mathbf{r},t)\right|^2=\psi^*(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r},t)$$

对时间求导

$$\frac{\partial\rho(\mathbf{r},t)}{\partial t}=\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi+\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

由薛定谔方程得

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{1}{i\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\mathbf{r},t)\right]\psi$$

$$\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=-\frac{1}{i\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\mathbf{r},t)\right]\psi^*$$

$$\Rightarrow\quad\frac{\partial\rho}{\partial t}=-\nabla\cdot\left[\frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*\right)\right]$$

§ 2.3 薛定谔方程–概率流密度和概率守恒

记 $$\boldsymbol{j}(\mathbf{r},t)=\frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^{*}\nabla\psi-\psi\nabla\psi^{*}\right)$$

概率密度 概率流密度

$$\frac{\partial\rho(\mathbf{r},t)}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{j}(\mathbf{r},t)=0$$

描述粒子概率密度随时间变化的方程。

类比

电流连续性方程 (电荷守恒定律)

电荷密度 电流密度

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{j}=0$$

粒子概率守恒

粒子在空间某处出现的概率的改变，是通过概率流的方式与空间其它处进行概率传递的。