薛定谔方程里的动能算符的相关问题

1、为什么薛定谔方程的动能项前面有个负号？

不含时薛定谔方程：$\hat{H}\psi = E\psi$，$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}$. 如果用原子单位且忽略 $\frac{1}{2}$，$\hat{T} = -\nabla^2$.

（a）、最简单的解释：$\hat{T} = \hat{p}\cdot\hat{p}$，而 $\hat{p} = -i\nabla$，所以 $\hat{T}$ 需要有一个负号。注意I：如果p不是算符，$p = \hbar k$，

$p^2 = \hbar^2 k^2$，相当于数值k的平方，而如果 $\hat{p}$ 是算符，$\hat{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$，一阶导数的平方 = 两次一阶导 = 二阶导数.

注意II ：动能为正，$\hat{T} = -\nabla^2$，需要ψ经过对坐标的二阶导后产生一个负号，
来抵消前面定义中的负号，因此ψ很可能是指数函数（平面波函数），其变量为复数。

但ψ未必一定是复数函数，因为求动能还需要积分 $\int \psi^* \hat{T}\psi \,dx$，如H1s的径向部分$e^{-\frac{1}{r}}$，实函数。

（b） 更通用的解释：

我们先看动能的期望值（平均值；即波函数不是 $\hat{T}$ 的本征函数时的动能）$\langle T\rangle = \int \psi^* \hat{T}\psi\, dx = \int \psi^* \left(-\nabla^2\right)\psi\, dx$，假设为1维体系.

利用 分部积分公式 和波函数的性质（$\psi \longrightarrow 0 @ x \longrightarrow \pm\infty$），上式变为，$\langle T\rangle = +\int \nabla\psi^* (\nabla\psi)\, dx$，

再利用$f(x)^{*'} = f(x)^{'*}$，$f(x) = a(x) + i b(x)$，得到 $\nabla\psi^* = (\nabla\psi)^*$，所以 $\langle T\rangle = \int |\nabla\psi|^2 dx > 0$.

分部积分法

$$f(x)\,g(x)\,\Big|_{-\infty}^{\infty} = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d(fg)}{dx}dx = \int_{-\infty}^{+\infty}(fg)'\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty}(f'g)\,dx + \int_{-\infty}^{+\infty}(f g')\,dx。\text{注意：} f' = \frac{df}{dx}.$$

$$fg\,\Big|_{-\infty}^{\infty} = \int_{-\infty}^{+\infty} g\,df + \int_{-\infty}^{+\infty} f\,dg，\text{即}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f\,dg = fg\,\Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} g\,df.$$

令 $\nabla^2\psi(x) = \frac{d}{dx}\left(\frac{d\psi(x)}{dx}\right) = dg$，即 $\frac{d\psi(x)}{dx} = \nabla\psi(x) = g$；再令$\psi^*(x) = f$，则 $\langle T\rangle = \int \psi^*\left(-\nabla^2\right)\psi\, dx =$

$$-\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x)\,\nabla(\nabla\psi(x))\,dx = -\int_{-\infty}^{+\infty} f\,\frac{d(g)}{dx}dx = -\int_{-\infty}^{+\infty} f\,dg = -\psi^*(x)\,\nabla\psi(x)\,\Big|_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty}\nabla\psi(x)\,\nabla\psi^*(x)\,dx,$$

$\nabla\psi^*(x) = \frac{d\psi^*(x)}{dx} = df$和波函数$\psi \longrightarrow 0 @ x \longrightarrow \pm\infty$的性质，$-\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x)\,\nabla(\nabla\psi(x))\,dx = +\int_{-\infty}^{+\infty}\nabla\psi(x)\,\nabla\psi^*(x)\,dx$

2、$\hat{T} = -\nabla^2$，$\left(-\nabla^2\psi\right)$得到$\psi$的曲率，到底是曲率大动能高还是曲率小动能高？

曲率大小指的是函数二阶导的绝对值，其正负号只是表示曲线是开口向上（正值，笑脸）还是向下（负值，哭脸）的。
另外，曲率是“局部（某一点）性质”，而量子力学里没有局部动能的说法。
ψ如果处处曲率大，那对应的动能就高。

3、$\langle T\rangle = \int |\nabla\psi|^2 dx > 0$，意味着平均动能与$\psi$斜率的平方成正比？

对，但是这也不能仅看某一点的斜率，因为动能的平均值是积分的结果。

4、动能大小T如果与电子的平均半径有关，那么，根据T=0时，达到最大，即转折点，在它之外T<0，即经典理论的“禁止区域”。但是量子力学又允许电子进入禁止区域，即动能为负，该如何理解？

只考虑动能，$\hat{T}\psi = E_T\psi$。可以将 $|\psi|^2\frac{\hat{T}\psi}{\psi}$ 看成动能密度，因为 $E_T = \frac{\hat{T}\psi}{\psi}$，动能密度应该处处为正，

但是此式不能保证这一点。如果用 $\frac{|\hat{p}\psi|^2}{2m}$ 代表“动能密度算符”，那就能够保证动能密度处处为正，而且动能平均值不变，

但是这个假设没有实验支持。经典的禁止区域的动能密度 > 0，禁止区域消失了，这个说法在量子力学中其实没必要存在。