量子与统计基础

第二章：薛定谔方程

金潮渊
信息与电子工程学院，微纳电子研究所

C2-1 波动方程及其物理意义

课程回顾

- 现代量子力学的出发点——波粒二象性

a. 爱因斯坦提出波动性和粒子性需要结合起来。
b. 德布罗意提出物质波假说，汤姆逊通过晶体衍射验证了物质波的存在。
c. 海森堡从物质波假说出发，得出对易关系。海森堡、玻恩、约当发展了矩阵力学。
d. 薛定谔从物质波假说出发，得出量子力学的波动方程，波动力学诞生。玻恩提出了几率波概念。
e. 泡利和薛定谔证明了矩阵力学和波动力学的等价性。
f. 爱因斯坦和波尔的大辩论。衍生出了薛定谔的猫和EPR佯谬等重要思想实验，以及量子态叠加原理和量子纠缠等重要概念，深刻影响了第二次量子革命。

量子力学的波动方程

- 微观粒子量子状态用波函数完全描述，波函数确定之后，粒子的任何一个力学量的平均值及其测量的可能值和相应的几率分布也都被完全确定，波函数完全描写微观粒子的状态。
- 因此量子力学最核心的问题就是要解决以下两个问题：

a. 在各种情况下，找出描述系统的各种可能的波函数。

b. 波函数如何随时间演化。

- 这些问题在1925年薛定谔(Erwin Schrödinger, 1887-1961)提出了波动方程之后得到了圆满解决

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi$$

约化普朗克常数　拉普拉斯算符　粒子波函数

粒子的运动方程

- 牛顿第二定律

$$\underline{F} = \underline{m} \cdot \underline{a}$$

力　　质量　加速度

$$-\frac{\partial V(x)}{\partial x} = m \cdot \frac{d^2 x(t)}{dt^2}$$

- 粒子的运动方程

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial x}$$

波的运动方程

- 波动方程

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}-c_0^2\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)=f$$

速度　　　　源函数

无源情况:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}=c_0^2\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)$$

引入拉普拉斯算符: $\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 得到: $\frac{\partial^2\psi(t)}{\partial t^2}=c_0^2\nabla^2\psi(t)$ 或者: $\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}=c_0^2\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}$

- 平面波解

$$\psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)=A_0e^{i(\vec{\boldsymbol{k}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}-\omega t+\varphi)}$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}=-\omega^2A_0e^{i(\vec{\boldsymbol{k}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}-\omega t+\varphi)}=-c_0^2k^2A_0e^{i(\vec{\boldsymbol{k}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}-\omega t+\varphi)}=c_0^2\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}$$

物质波的波动描述

德布罗意假设：动量为 p，能量为 E 的自由粒子，可用一频率为 ν，波长为 λ 的平面波来描述其波动性和粒子性：

$$\Psi = A_0 exp\left(i(\vec{\boldsymbol{k}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}} - \omega t + \varphi)\right) = A_0 exp\left(\frac{i}{\hbar}(\vec{\boldsymbol{p}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}} - Et)\right)$$

其中：$\lambda = h/p, \nu = E/h$ 。

上式可改写为：

$$\Psi = A_0 exp\left(i2\pi\left(\frac{\vec{\boldsymbol{n}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}}{\lambda} - \nu t\right)\right)$$

$\vec{\boldsymbol{n}}$ 粒子运动的方向矢量

此即自由粒子的波函数，只能取复指数形式。

可将上述自由粒子波函数的概念推广到外力场中的微观粒子，并且原则上可以找到描述波粒二象性的波函数：

$$\Psi(\vec{\boldsymbol{r}}, t) = \Psi(x, y, z, t)$$

不同情况的粒子有不同的波函数 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}}, t)$。

方程的引入(1)

- 自由粒子 $E = \dfrac{p^2}{2m} \qquad \omega = \dfrac{E}{\hbar} \qquad k = \dfrac{p}{\hbar}$

基本想法：描写自由粒子波函数应是所要建立的方程的解

$$\Psi = A_0 exp\left(-\frac{i}{\hbar}(-\vec{\boldsymbol{p}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}} + Et)\right)$$

从波函数 Ψ 的形式出发，得到： $i\hbar\dfrac{\partial\Psi}{\partial t} = E\Psi$ …………………………………………… ❶

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} &= -\frac{p_x^2}{\hbar^2}\Psi \\ \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} &= -\frac{p_y^2}{\hbar^2}\Psi \\ \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} &= -\frac{p_z^2}{\hbar^2}\Psi\end{aligned}\right\} \Rightarrow \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi \quad \cdots \text{❷}$$

方程的引入(2)

远小于光速时，粒子的动能和动量的关系: $E=\dfrac{p^2}{2m}$

从❷出发得到:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi=E\Psi \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{❸}$$

比较❶和❸可得

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{❹}$$

上式即自由粒子的波函数 Ψ 需要满足的方程，和薛定谔方程只差一项

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V\Psi$$

外场中的粒子

在外力场中，粒子的总能量为动能和势能的和： $E=\frac{p^2}{2m}+V$

公式❶和❸仍然成立：

$$\begin{cases} i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=E\Psi \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi=E\Psi \end{cases}$$

把势能项加入得到：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V\Psi=E\Psi \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ❺$$

组合公式❶和❺得到：

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V\Psi$$

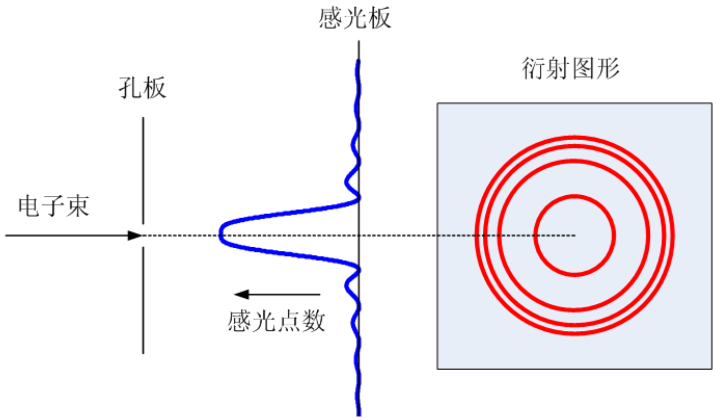
此即薛定谔方程，量子力学的基本方程，方程的解与势函数的具体形式有关。

关于薛定谔方程

- 以上是薛定谔方程的引入过程（猜测过程），而非证明。基本方程的正确性与否，只有实验才能验证。
- 方程中有虚数i，方程的解总是复函数。
- 方程中对时间只有一阶偏微分，和波动方程不同。因此只要知道初始时刻的值，就可得到积分常数。
- 方程中出现对坐标的二阶偏微分，要求波函数及其一阶导数连续。
- 薛定谔方程是线性方程，和粒子的运动方程不同（牛顿第二定律）。

波函数的物理意义

经典平面波的波动表达式中，$\vec{r}, \vec{k}, E$ 都是有明确物理意义的物理量，所谓的波动即这些物理量随时间和空间的波动。波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 的物理意义是什么？

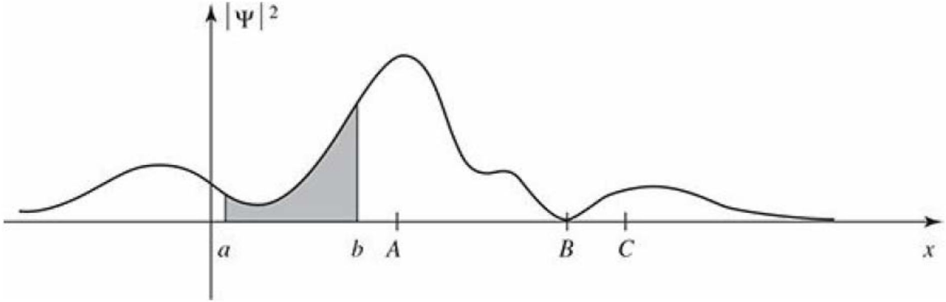


电子束衍射实验

电子束衍射实验的分析

- 波动性：对比光波的衍射实验，电子波的强度正比于波函数的模平方$|\Psi(\vec{r})|^2$，通过测量衍射条纹计算出的波长，与 $\lambda = h/p$ 一致。
- 粒子性：一个电子只能形成一个感光点，一个电子绝不会形成衍射条纹。
- 当电子束流量大，短时间内显示清晰的衍射条纹；当电子一个一个通过，当量少时，杂乱无章，无规律；若时间足够长，能显示衍射条纹，相当于同一电子进行重复实验。这表明，单个电子的行为是随机的，无法精确预测，但服从一定的几率统计。
- 综合以上，衍射图案中，亮条纹对应$|\Psi(\vec{r})|^2$极大，暗条纹对应$|\Psi(\vec{r})|^2$极小。
- 结论：微观粒子出现在空间某处的几率与该微观粒子的波函数 $\Psi(\vec{r})$ 在该处$|\Psi(\vec{r})|^2$的取值成正比。

几率密度



微观粒子在某时刻，某处体积元 dr 内出现的几率由密度 $P(\vec{\boldsymbol{r}},t)$表示：

$$P(\vec{\boldsymbol{r}},t)=|\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)|^2=\Psi^*(\vec{\boldsymbol{r}},t)\cdot\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$$

所以上图a,b之间的几率为

$$\int_a^b P(x,t)dx=\int_a^b|\Psi(x,t)|^2dx$$

另有归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)dx=\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,t)|^2dx=1$$

归一化条件

- 薛定谔方程是线性方程，所以 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)=A_0\Phi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 和 $\Phi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 都是同一个薛定谔方程的解。
- 但是在计算几率的时候，归一化条件必须被满足。归一化系数推导：

$$\int_{-\infty}^{\infty}P(x,t)dx=1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,t)|^2dx=|A_0|^2\int_{-\infty}^{\infty}|\Phi(\vec{\boldsymbol{r}},t)|^2dx=1$$

$$A_0=\frac{1}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty}|\Phi(\vec{\boldsymbol{r}},t)|^2dx}}\cdot e^{i\theta}$$

- 另外，可以证明(英文教材29-30页) $\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,t)|^2dx=0$ 所以归一化条件不受含时薛定谔方程的影响。

波函数的标准条件

- 有了薛定谔方程，以及波函数必须满足的标准条件和归一化条件，原则上只要知道了势场 $V(\vec{\boldsymbol{r}})$ 的分布，就可解出波函数 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$，即确定微观粒子的状态。

- 但波函数需要满足以下两个条件：

a. $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$在 $\vec{\boldsymbol{r}}$ 的变化范围内，有限、单值、连续（含 $\dfrac{\partial\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)}{\partial r}$ 连续）。

b. 归一化条件：

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = 1$$

几率波

- 波函数 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)=A_0\Phi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 和 $\Phi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 实际上描述同一状态。描写同一状态的波函数最多相差一个常数因子。
- 波函数 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 和 $e^{i\theta}e\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 实际上描述同一状态。
- 波函数本身没什么物理含义，$\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 并不代表某一物理量。但 $|\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)|^2=\Psi^*(\vec{\boldsymbol{r}},t)\cdot\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 有实质的物理含义，即几率密度。
- 微观粒子的波动性：体现在几率密度 $|\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)|^2$ 的波动。因此由 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 描述的波又称为几率波。
- 经典的波动不具有几率性质。
- 知道了微观粒子的波函数 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$，实际上就可以得到描述性质的物理量的取值（量子化取值系列、几率和平均值）。
- 微观粒子的波函数完全描述了微观粒子的状态，$\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 又叫态函数。

波函数的诠释

- 薛定谔给出的薛定谔方程能够正确地描述波函数的量子行为。但那时，物理学者尚未能解释波函数的含义，薛定谔尝试用波函数来代表电荷的密度，但遭到失败。
- 1926年，玻恩提出几率幅的概念，成功地解释了波函数的物理意义。可是，薛定谔本人不赞同这种统计或几率方法，如同爱因斯坦认为量子力学只是个决定性理论的统计近似，薛定谔永远无法接受哥本哈根诠释。在他有生最后一年，他写给玻恩的一封信内，薛定谔清楚地表明了这意见。
- 波函数的统计诠释得到了绝大多数物理学家的支持，波恩因此获得1954年诺贝尔物理学奖。
- 历史上，爱因斯坦、德布罗意、薛定谔为代表的少数物理学家，对波函数的统计诠释持不同观点，有过长期争论，当争论限于纯理论领域，并无实验上的判据。
- 直到1960年代Bell等人的理论分析和以后的很多实验工作，都证实正统的量子力学预期与实验一致。

求物理量的平均值

- 经典力学中，用粒子的坐标和动量可以完全描述粒子的运动状态，原则上可以精确追踪粒子的运动轨迹。微观粒子具有波粒二象性，没有确定的坐标，因而也没有确定的轨道。所以很多时候我们需要求物理量的平均值。

- 已知 $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)$ 可以求出 t 时刻粒子 x 坐标的平均值：

$$\langle x\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}xP(x,t)dx=\int_{-\infty}^{\infty}x|\Psi(x,t)|^2dx=\int_{-\infty}^{\infty}\underline{\Psi^*(\vec{\boldsymbol{r}},t)x\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)}dx$$

与狄拉克量子代数的符号表示顺序一致

- 狄拉克符号体系下：

$$\langle x\rangle=\langle\underline{\Psi}|x|\underline{\Psi}\rangle$$

左矢　右矢

浙江大学

位置和动量平均值

首先，让我们来求一下速度的平均值（英文教材32-33页）：

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt}=\int x\frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2dx=\frac{i\hbar}{2m}\int x\frac{\partial}{\partial x}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right)dx$$

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt}=-\frac{i\hbar}{2m}\int\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi\right)dx=-\frac{i\hbar}{m}\int\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)dx$$

$$\langle p\rangle=m\frac{d\langle x\rangle}{dt}=-i\hbar\int\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)dx$$

所以位置和动量平均值为:

$$\langle x\rangle=\int\Psi^*(x)\Psi dx$$

$$\langle p\rangle=\int\Psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi dx$$

狄拉克算符：

$$\langle x\rangle=\langle\Psi|x|\Psi\rangle$$

$$\langle p\rangle=\left\langle\Psi\middle|\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\middle|\Psi\right\rangle$$

任意物理量的平均值

考虑任意物理量 $Q(x,p)$

其平均值为：

$$\langle Q(x,p)\rangle = \int \Psi^{*} Q\left(x, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi dx$$

以动能为例

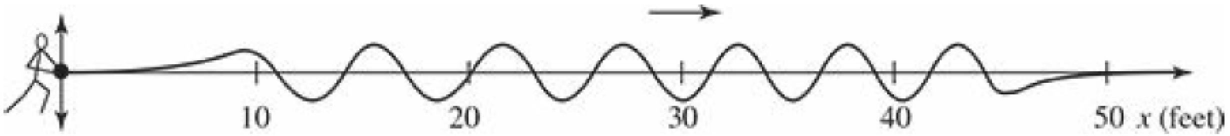
$$T = \frac{1}{2}mv^2$$

$$\langle T\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\int \Psi^{*}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi dx$$

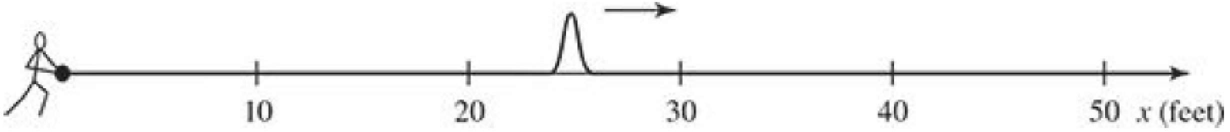
不确定性原理

- 同时测量动量和位置的不精确程度永大于某个固定值，该值可由普朗克常数估计：

$$\sigma_x \cdot \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$$



波长可以精确定义但位置无法精确定义的波



位置可以精确定义但波长无法精确定义的波

态的叠加原理

- 微观粒子具有波动性，会产生衍射图样。而干涉和衍射的本质在于波的叠加性，即可相加性，两个相加波的干涉的结果产生衍射。

- 因此，同光学中波的叠加原理一样，量子力学中也存在波叠加原理。因为量子力学中的波，即波函数决定体系的状态，称波函数为状态波函数，所以量子力学的波叠加原理称为态叠加原理，以区别于经典场景下的波叠加原理。

线性方程

- 在数学上，薛定谔方程是线性偏微分方程。在一定势场下方程往往有多个解 $\Psi_1, \Psi_2, \cdots \Psi_n, \cdots$ 这些解的线性叠加也必然是方程的解：

$$
\begin{aligned}
\Psi &= c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \cdots + c_n\Psi_n + \cdots \\
&= \sum_n c_n\Psi_n
\end{aligned}
$$

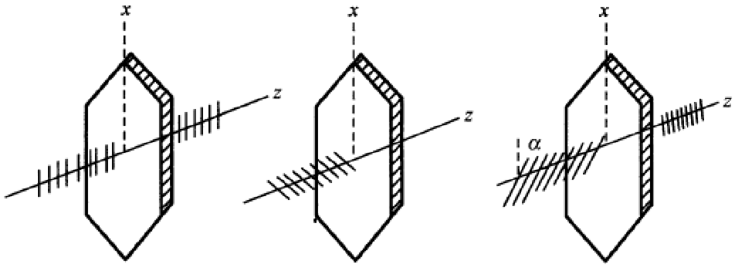
- 在物理意义上， $\Psi_1, \Psi_2, \cdots \Psi_n, \cdots$ 是微观粒子可能具有的一系列状态，这些状态的线性叠加所得到的态 $\Psi = \sum_n c_n\Psi_n$ 也是微观粒子的一个可能态。此即态的叠加原理。

- 但是，量子力学中态的叠加与经典波动的叠加有本质的不同。 对叠加态 $\Psi = \sum_n c_n\Psi_n$ 物理量的测量不确定，各自出现的几率为恒定。

光子偏振态的叠加

如果我们考虑一个光学的线性偏振片。在量子力学里，对于一个光子，究竟是通过偏振片还是被偏振片吸收，只能给予几率性的回答。至于通过晶片的过程中，一个光子怎样改变了偏振态，量子力学理论并不能回答。从量子力学看来，应该按照态叠加原理来理解这个实验：即一个偏振方向与晶轴成α角的光子，部分地处于沿晶轴方向偏振的态ψ_x,部分地处在与晶轴方向垂直的态ψ_y。两个量子态的线性叠加即为：

$$\psi_\alpha = \cos\alpha \cdot \psi_x + \sin\alpha \cdot \psi_y$$



参考文献

- 波动方程及其物理意义主要参考：
  - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第1.1-1.6小节。
  - 仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第2.1-2.4小节的内容。

C2-2 定态方程和势阱中的电子

课程回顾

- 粒子波函数和薛定谔方程

a. 从经典波动方程的解 $\Psi = A_0 exp\left(i\left(\vec{\boldsymbol{k}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}} - \omega t + \varphi\right)\right)$ 出发，引入物质波假设 $\lambda = h/p$ 和能量量子化假设 $\nu = E/h$，构造出粒子波函数:

$$\Psi = A_0 exp\left(\frac{i}{\hbar}(\vec{\boldsymbol{p}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}} - Et)\right)$$

b. 从粒子波函数出发，构造出力场中的亚原子粒子的波动方程，即薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi$$

c. 早期实验证据包括氢原子轨道模型和电子衍射实验。

d. 薛定谔方程必须满足连续性条件和归一化条件。

e. 薛定谔方程是一个线性方程，任意方程解的线性组合也是方程的解。由此可得出量子力学中极为重要的态叠加原理，即经典物理中波叠加原理的几率波版本。

f. 几率诠释引出了物理量的统计描述，比如平均值概念和不确定性原理。

薛定谔方程的解

- 理论上只要$V(\vec{\boldsymbol{r}},t)$已知，可以求出薛定谔方程的解，但含时方程的求解过程是复杂的。

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V\Psi$$

- 如果我们转变一下思路，观察一下薛定谔方程的解，即粒子波函数的特点。

$$\Psi=A_0 exp\left(\frac{i}{\hbar}(\vec{\boldsymbol{p}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}-Et)\right)=A_0 exp\left(\frac{i}{\hbar}\vec{\boldsymbol{p}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}\right)exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)$$

- 粒子波函数的位置和时间部分可以分离变量！
- 考虑到薛定谔方程的归一化条件不受含时演化的影响，有没有可能构造出一个定态的薛定谔方程？

定态薛定谔方程

当势场$V(\vec{\boldsymbol{r}})$不显含时间，则可以把方程简化。这时方程的解可以分解为两个因式：

$$\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)=\psi(\vec{\boldsymbol{r}})\varphi(t)$$

$$\therefore \qquad \frac{\partial\Psi}{\partial t}=\psi\frac{\partial\varphi}{\partial t}, \qquad \frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2}=\varphi\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}$$

带入薛定谔方程得到：

$$i\hbar\psi\frac{\partial\varphi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi\nabla^2\psi+V\psi\varphi \quad \Rightarrow \quad i\hbar\frac{1}{\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi}\nabla^2\psi+V$$

分离变量后得到：

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{1}{\varphi}\dfrac{\partial\varphi}{\partial t}=E \\ -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{1}{\psi}\nabla^2\psi+V=E \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \varphi(t)=e^{-iEt/\hbar} & \text{含时演化} \\ \boxed{-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V\psi=E\psi} & \text{定态薛定谔方程} \end{cases}$$

薛定谔方程的含时通解

- 定态波函数 $\psi(\vec{\boldsymbol{r}})$

- 自由粒子的波函数（薛定谔方程含时通解）

$$\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t) = A_0 e^{i\vec{p}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}/\hbar} e^{-iEt/\hbar} = \psi(\vec{\boldsymbol{r}}) e^{-iEt/\hbar}$$

- 解薛定谔方程的过程简化为

解定态薛定谔方程 $\longrightarrow$ $\psi(\vec{\boldsymbol{r}})$ $\longrightarrow$ $\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t) = \psi(\vec{\boldsymbol{r}}) e^{-iEt/\hbar}$

定态波函数

- 定态波函数需要满足连续性条件和归一化条件。产生粒子能量量子化的结果。

- 几率密度：粒子状态不随时间变化

$$|\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)|^2=\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)^*\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)=\psi(\vec{\boldsymbol{r}})^*e^{iEt/\hbar}\psi(\vec{\boldsymbol{r}})e^{-iEt/\hbar}=|\psi(\vec{\boldsymbol{r}})|^2$$

- 物理量的平均值：$\langle Q(x,p)\rangle$可以写为定态波函数的形式

$$\langle Q(x,p)\rangle=\int\psi^*Q\psi dx=\int\psi^*Q\left(x,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi dx$$

- 态叠加原理

$$\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\Psi_n(\vec{\boldsymbol{r}},t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(\vec{\boldsymbol{r}})e^{-iE_nt/\hbar}$$

哈密顿量

- 在经典物理中，体系的总能量（即动能和势能的和）称之为体系的哈密顿量。

$$H(x,p)=\frac{p^2}{2m}+V(x)$$

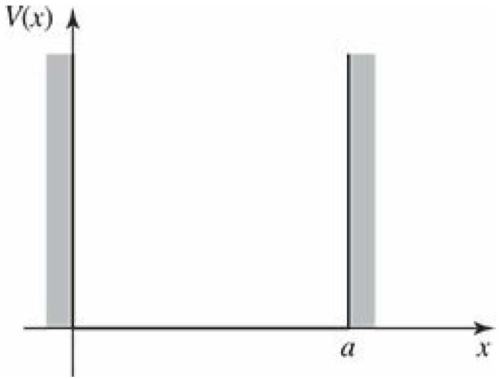
- 其所对应的哈密顿量算符为（考虑到 $\hat{p}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$）

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)$$

- 定态薛定谔方程可以简化为 $\hat{H}\psi=E\psi$ 本征值问题

- 系统的能量平均值为 $\langle H\rangle=\int\psi^*\hat{H}\psi dr=E\int|\psi|^2dx=E$

一维无限深势阱



势能函数

$$V(x)=\begin{cases}0 & 0<x<a\\ \infty & x\le 0, x\ge a\end{cases}$$

微观粒子具有有限能量，故只能在$0<x<a$范围内运动。

求解定态方程分四步：

a. 列出各势域的一维定态方程。
b. 各势域分别解方程。
c. 使用波函数边界条件定解。
d. 定归一化系数。

解定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

由于$V(x)$ 不显含时间，属于定态问题

势阱内粒子的一维定态薛定谔方程（$V(x)$ =0）：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \qquad 0 < x < a$$

令 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ 则定态薛定谔方程改写为

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi + k^2\psi = 0$$

观察可得通解为

$$\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx \qquad 0 < x < a$$

其中常数A和B由边界条件和归一化条件决定。

边界条件

边界条件（连续性条件）$\psi(0) = \psi(a) = 0$ 得到：

$$\begin{cases} B = 0 \\ A\sin(ka) = 0 \end{cases}$$

考虑非平凡解 $A \neq 0$ 得到

$$\sin(ka) = 0$$

$$ka = n\pi$$

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

k值量子化！

定态波函数

解得波函数为： $$\psi_n(x) = A\sin(kx) = A\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

归一化条件： $$\int_0^a \psi_n^*\psi_n dx = 1$$

$$\int_0^a \left(A\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\right)^2 dx = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \sqrt{2/a}$$

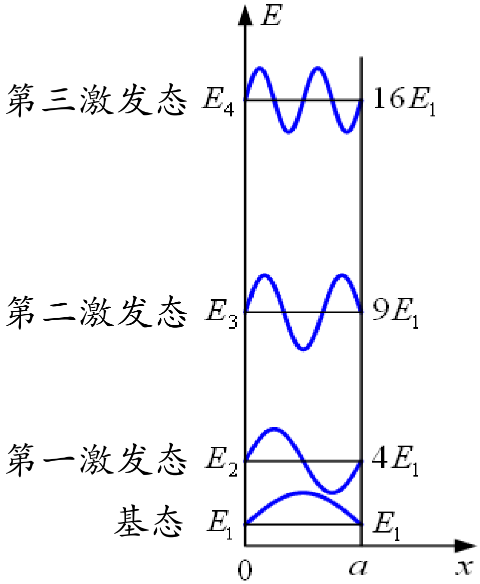
定态波函数： $$\psi_n(x) = \sqrt{2/a}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$ 本征函数

注意：1. n不能取0。2. ψ_n和ψ_{-n}表示的是同一状态，不给出新解。3. 在 $0 < x < a$区域内，ψ_n和 E_n一一对应。

$$k_n = \frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar} = \frac{a}{n\pi} \quad \Rightarrow \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = n^2\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = n^2 E_1$$ 本征能量

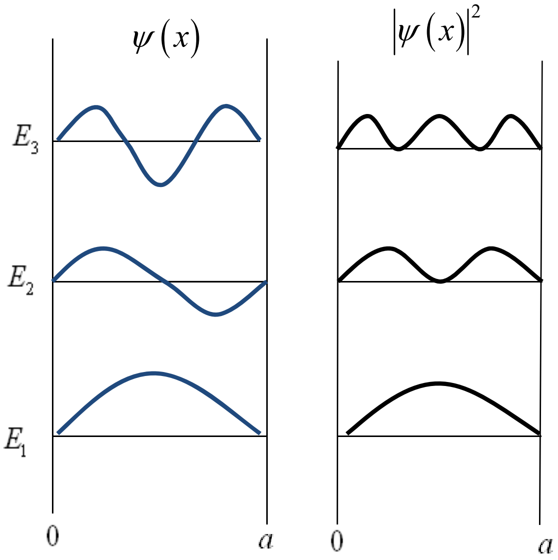
能量量子化!E_1为基态能量

能量量子化



- 能量不连续：$E_n = n^2\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = n^2E_n$
- 能量量子化是一切束缚态粒子的共性！
- 能量间隔：$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\left((n+1)^2 - n^2\right) = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(2n+1)$
- 能量间隔不等，能量越高，间隔越大。
- 基态能量：$E_1 = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \neq 0$

几率分布



$$n=3,\quad \psi_3=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{3\pi}{a}x)$$

$$n=2,\quad \psi_2=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{2\pi}{a}x)$$

$$n=1,\quad \psi_1=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{\pi}{a}x)$$

- 能量为E_1的粒子，在$x=a/2$处出现几率最大。
- 能量为E_2的粒子，在 $x=a/4$, $x=3a/4$处出现几率最大
- …
- 波函数有驻波形式。 当n大时，德布罗意波长短。在阱内各点上，粒子出现的几率不同，节点处，几率为0。

薛定谔方程的解析结果

- 无限深势阱
- 有限深势阱
- 多势阱、 delta势阱
- 氢原子
- 谐振子
- 自由粒子、散射、遂穿
- …

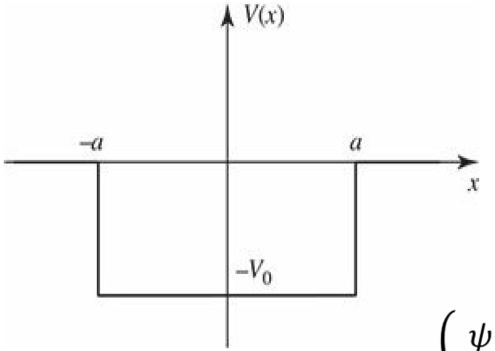
求解定态方程分四步：

a. 列出各势域的一维定态方程。
b. 各势域分别解方程。
c. 使用波函数边界条件定解。
d. 定归一化系数。

复杂体系的解：

a. 微扰方法（以耦合模理论为例）
b. 数值方法（以eigenfunction.m程序为例）

一维有限深势阱



- 解题思路：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}-V_0\psi=E\psi$$

猜出波函数解的形式

$$\begin{cases}\psi(x)=Fe^{\kappa x}, & x<-a\\ \psi(x)=A\sin kx+B\cos kx\,, & -a<x<a\\ \psi(x)=Ge^{-\kappa x}, & x>a\end{cases}$$

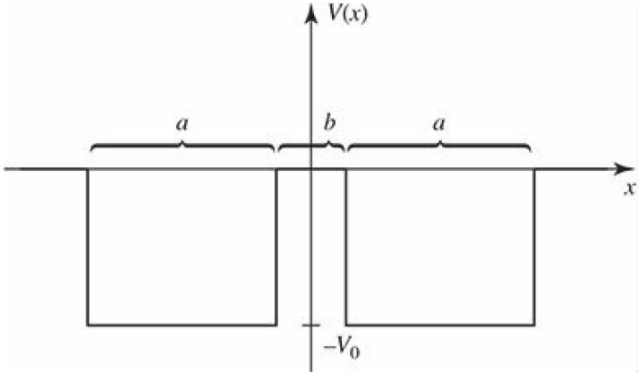
利用连续性条件，$\psi, d\psi/dx$ 在 $a,-a$ 处连续，得到：

对称：
$$\begin{cases}\psi(\xi)=Bc_L\exp(\pi\sqrt{v_0-\varepsilon}\xi)\\ \psi(\xi)=B\cos(\pi\sqrt{\varepsilon}\xi)\\ \psi(\xi)=Bc_L\exp(-\pi\sqrt{v_0-\varepsilon}\xi)\end{cases}$$

反对称：
$$\begin{cases}\psi(\xi)=\text{-}As_L\exp(\pi\sqrt{v_0-\varepsilon}\xi)\\ \psi(\xi)=A\sin(\pi\sqrt{\varepsilon}\xi)\\ \psi(\xi)=As_L\exp(-\pi\sqrt{v_0-\varepsilon}\xi)\end{cases}$$

其中：
$$\xi=\frac{x}{a},k=\frac{\pi}{a}\sqrt{\varepsilon},c_L=\frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}\sqrt{\varepsilon}\right)}{exp\left(-\frac{\pi}{2}\sqrt{v_0-\varepsilon}\right)},s_L=\frac{\sin\left(\frac{\pi}{2}\sqrt{\varepsilon}\right)}{exp\left(-\frac{\pi}{2}\sqrt{v_0-\varepsilon}\right)},\varepsilon=\frac{E}{E_1^\infty},v_0=\frac{V_0}{E_1^\infty}$$

耦合模方程



- 哈密顿量： $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dz^2} + V_{left} + V_{right}$

微扰情况下，构造出耦合模方程

$$\begin{bmatrix} E_1 & \Delta E \\ \Delta E^* & E_1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = E\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$$

能量本征值

$$E = E_1 \pm |\Delta E|$$

波函数的解为

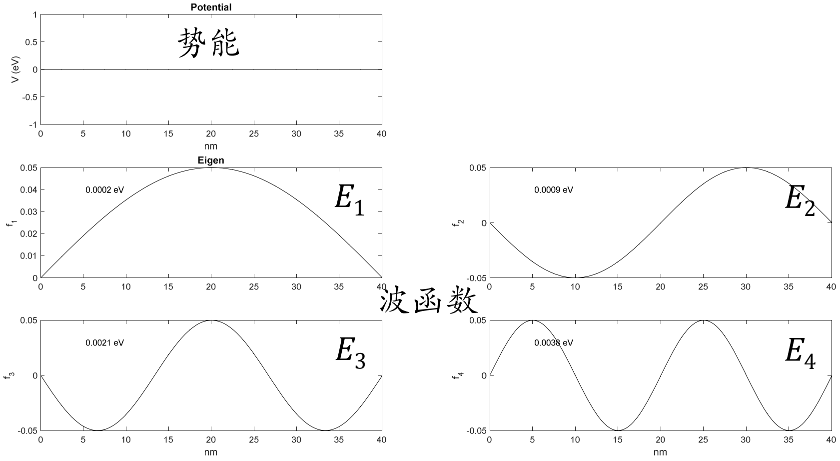
$$\psi_{-} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{left} + \psi_{right})$$

$$\psi_{+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{left} - \psi_{right})$$

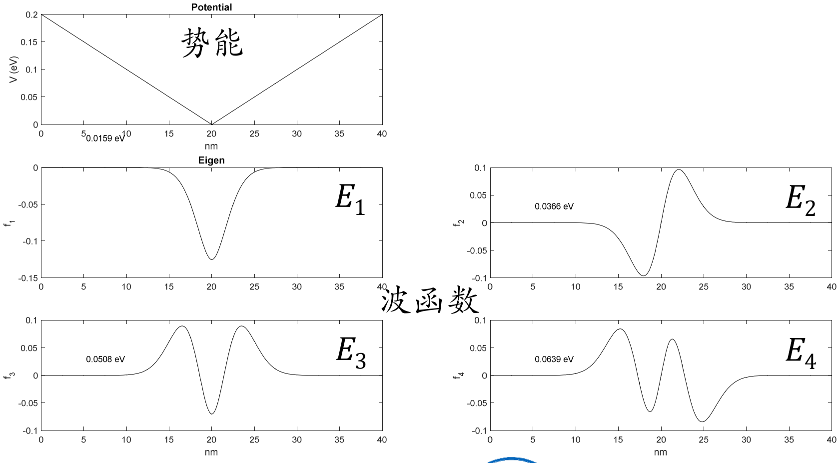
本征值程序

程序eigenfunction.m 解定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi = E\psi$ （程序使用Matlab R2015b开发）

无限深势阱数值结果
（直接运行程序）



三角势阱数值结果
（删除程序中第22行的注释符号%）



参考文献

- 定态方程和势阱中的电子主要参考：
  - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第2.1-2.2小节。
  - 仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第2.5小节的内容。

C2-3 简谐振子模型和光子

课程回顾

- 定态薛定谔方程和势阱中的电子

a. 分离粒子波函数中时间项和空间项 $\Psi = A_0 exp\left(\frac{i}{\hbar}(\vec{\boldsymbol{p}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}} - Et)\right) = A_0 exp\left(\frac{i}{\hbar}\vec{\boldsymbol{p}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}\right) exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)$ 得到描述定态波函数 $\psi(\vec{\boldsymbol{r}})$ 的薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

b. 定态波函数同样需要满足连续性条件和归一化条件。

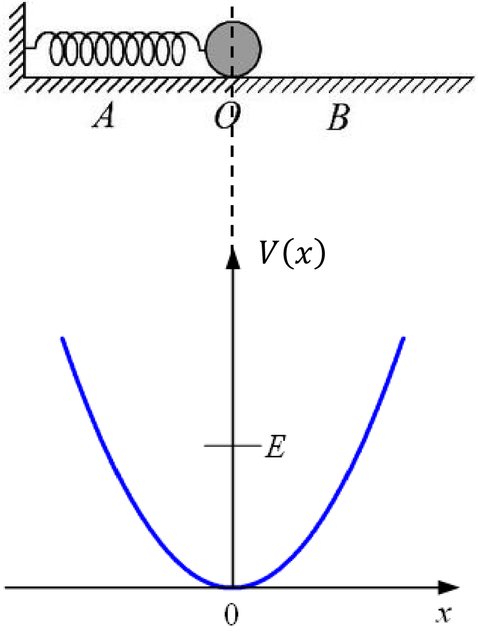
c. 求解定态薛定谔方程可以看作求解哈密顿量的本征值和本征函数的问题 $\hat{H}\psi = E\psi$

d. 求解过程分为四步：（1）列出各势域的定态方程；（2）各势域分别解方程；（3）使用波函数边界条件即连续性条件定解；（4） 定归一化系数。

e. 一维无限深势阱中电子的定态波函数求解以及量子化的能级。

f. 复杂体系可以依靠微扰方法（以耦合模理论为例）和数值方法（以Matlab程序为例）定解。

一维简谐振子



自然界广泛存在简谐振动，任何体系在平衡位置附近的振动，例如分子振动、晶格振动、原子核表面振动以及辐射场的振动等往往都可以分解成若干彼此独立的一维简谐振动。简谐振动往往还作为复杂运动的初步近似，所以简谐振动的研究，无论在理论上还是在应用上都很重要。

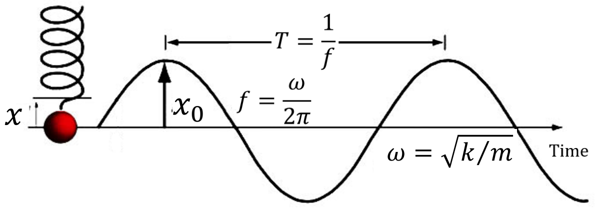
若取 $x=0$，即平衡位置处于势能零点 $V=0$，则：

$$F(x)=\frac{dV}{dx}=-kx,\omega=\sqrt{k/m} \qquad V=\frac{1}{2}kx^2=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

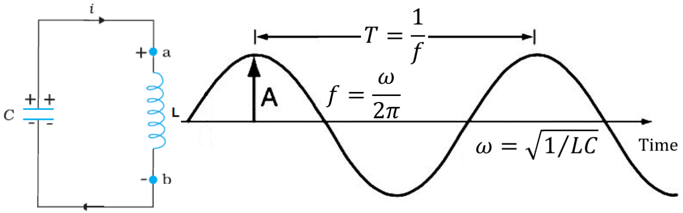
量子力学中的线性谐振子就是指在该式所描述的势场中运动的粒子。

$$E=T+V=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

简谐振动和简谐波



弹簧振子



LC 回路

- 简谐振动所产生的波称做简谐波
- 简谐波可以用含时的正弦和余弦函数来表示

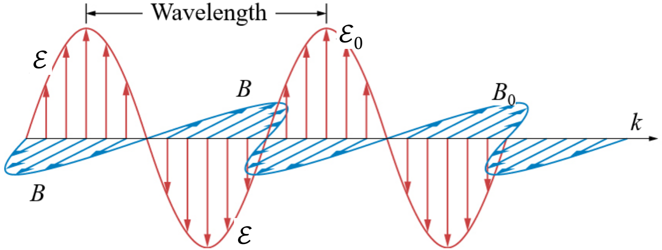
$$x(t)=x_0\sin(\omega t+\varphi)\sim x_0\sin(\omega t)$$

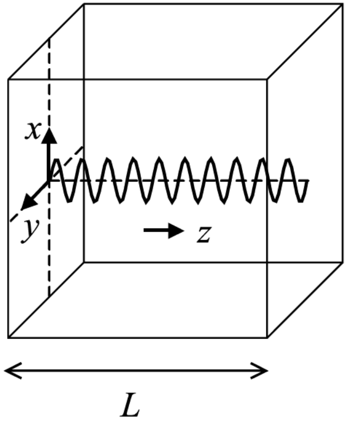
$$p(t)=m\frac{dx}{dt}=p_0\cos(\omega t+\varphi)\sim p_0\cos(\omega t)$$

$$p_0=m\omega x_0$$

$$E=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2=\frac{1}{2m}p_0^2\cos^2(\omega t)+\frac{m\omega^2}{2}x_0^2\sin^2(\omega t)$$

电磁波





电磁场能量密度：$U = \frac{1}{2}\varepsilon_0\mathcal{E}^2 + \frac{1}{2}\frac{B^2}{\mu_0}$

正方体V内的能量：$E = \frac{V}{4}\left(\varepsilon_0\mathcal{E}_0^2\sin^2(\omega t) + \frac{B_0^2}{\mu_0}\cos^2(\omega t)\right)$

定义：

$$\begin{cases} q(t) = \left(\frac{\varepsilon_0 V}{2\omega^2}\right)^{1/2}\mathcal{E}_0\sin(\omega t) \\ p(t) = \left(\frac{V}{2\mu_0}\right)^{1/2} B_0\cos(\omega t) \end{cases}$$

$B_0 = \mathcal{E}_0/c_0$

$$\therefore E = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2)$$

磁场和电场

经典谐振子：

$$E = \frac{1}{2}\left(\frac{p^2}{m} + m\omega^2 x^2\right)$$

动能和势能

定态方程

一维简谐振子的定态方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi=E\psi$$

令 $p\equiv\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$

$$\frac{1}{2m}[p^2+(m\omega x)^2]\psi=E\psi$$

$$\therefore\ H=\frac{1}{2m}[p^2+(m\omega x)^2]$$

构造

$$a_\pm=\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(\mp ip+m\omega x) \quad \cdots\cdots\cdots \text{❶}$$

$$a_-a_+=\frac{1}{2\hbar m\omega}(ip+m\omega x)(-ip+m\omega x)=\frac{1}{2\hbar m\omega}[p^2+(m\omega x)^2-im\omega(xp-px)]$$

引入对易关系

$$[A,B]\equiv AB-BA$$

$$\therefore\ a_-a_+=\frac{1}{2\hbar m\omega}[p^2+(m\omega x)^2]-\frac{i}{2\hbar}[x,p]$$

对易关系

$$[x,p]f(x) = \left[x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}(f) - \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}(xf)\right] = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{df}{dx} - x\frac{df}{dx} - f\right) = i\hbar f(x)$$

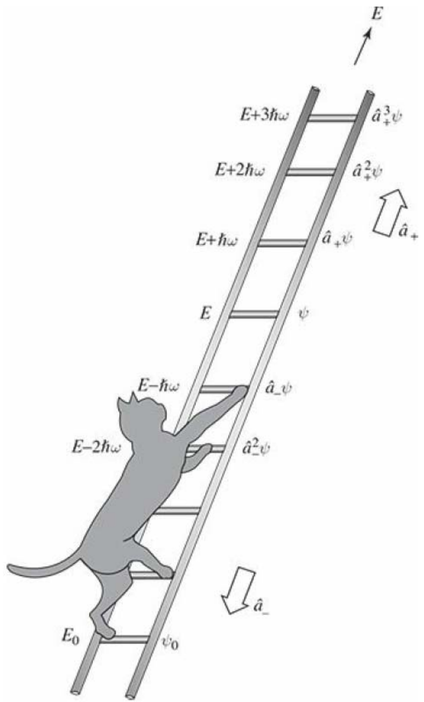
位移和动量的对易关系： $[x,p] = i\hbar$ ………………………………… ❷

$$a_-a_+ = \frac{1}{2\hbar m\omega}[p^2 + (m\omega x)^2] - \frac{i}{2\hbar}[x,p] = \frac{1}{\hbar\omega}H + \frac{1}{2}$$

$$\begin{cases} a_-a_+ = \frac{1}{\hbar\omega}H + \frac{1}{2} \\ H = \hbar\omega\left(a_-a_+ - \frac{1}{2}\right) \end{cases} \quad \text{或者} \quad \begin{cases} a_+a_- = \frac{1}{\hbar\omega}H - \frac{1}{2} \\ H = \hbar\omega\left(a_+a_- + \frac{1}{2}\right) \end{cases}$$

$a_\pm$ 的对易关系 $[a_-,a_+] = 1$ ………………………………… ❸

产生消灭算符



$[a_-, a_+] = 1$

考虑作用在波函数上的 $a_\pm$

$$H(a_+\psi) = \hbar\omega\left(a_+a_- + \frac{1}{2}\right)(a_+\psi) = \hbar\omega\left(a_+a_-a_+ + \frac{1}{2}a_+\right)\psi = a_+\hbar\omega\left(a_-a_+ + \frac{1}{2}\right)\psi$$

$$= a_+\hbar\omega\left(a_+a_- + \frac{1}{2} + 1\right)\psi = a_+(H + \hbar\omega)\psi = (E + \hbar\omega)(a_+\psi)$$

如果 ψ 是 $H\psi = E\psi$ 的解，则 $a_+\psi$ 是 $H\psi = E'\psi = (E + \hbar\omega)\psi$ 的解

$$H(a_-\psi) = \hbar\omega\left(a_-a_+ - \frac{1}{2}\right)(a_-\psi) = \hbar\omega\left(a_-a_+a_- - \frac{1}{2}a_-\right)\psi = a_-\hbar\omega\left(a_+a_- - \frac{1}{2}\right)\psi$$

$$= a_-\hbar\omega\left(a_-a_+ - \frac{1}{2} - 1\right)\psi = a_-(H - \hbar\omega)\psi = (E - \hbar\omega)(a_-\psi)$$

如果 ψ 是 $H\psi = E\psi$ 的解，则 $a_-\psi$ 是 $H\psi = E'\psi = (E - \hbar\omega)\psi$ 的解

零点能

假设存在最低能级 ψ_0 $\qquad a_-\psi_0 = 0$

从❶式可得

$$\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\left(\hbar\frac{d}{dx} + m\omega x\right)\psi_0 = 0$$

$$\frac{d\psi_0}{dx} = -\frac{m\omega}{\hbar}x\psi_0$$

得到

$$\psi_0(x) = Aexp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right)$$

归一化后

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right)$$

考虑到 $\hbar\omega\left(a_+a_- + \frac{1}{2}\right)\psi_0 = E_0\psi_0$ 和 $a_-\psi_0 = 0$ $\qquad \boxed{E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega}$ $\qquad$ 真空零点能

粒子数算符

考虑第n个能级有

$$E_n = E_0 + n\hbar\omega = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

定态波函数ψ_n满足

$$H\psi_n = \hbar\omega\left(a_+a_- + \frac{1}{2}\right)\psi_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\psi_n = E_n\psi_n$$

$$a_+a_-\psi_n = n\psi_n$$

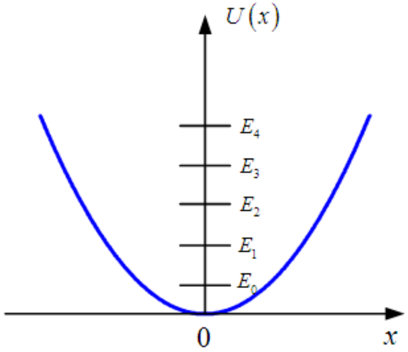
粒子数算符 $\hat{n} = a_+a_-$

第n个波函数 $\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a_+)^n\psi_0$

简谐振子的波函数互相正交

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n dx = \delta_{mn}$$

小结：简谐振子的能级



线性谐振子的能级

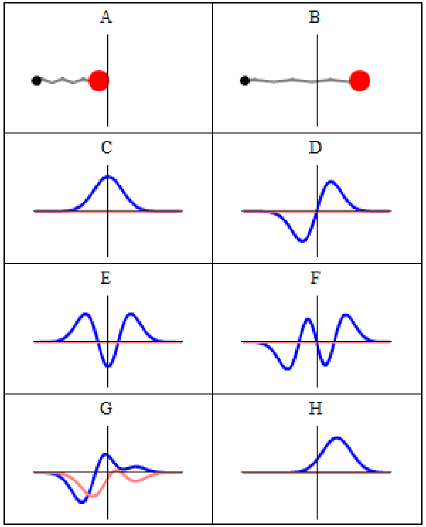
- 简谐振子的能量 $E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega,\ n=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \cdots$

- 能量间隔 $\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$

- 零点能 $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$

- 零点能量不等于零是量子力学中特有的，是微观粒子波粒二象性的表现，能量为零的静止的波是没有意义的。零点能也反映了空间的量子性质，绝对的真空或者孤立的空间是不存在的。

小结：简谐振子的波函数



- 波函数的波节数对应于其量子数
- 第n能级的波函数表达式 $\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a_+)^n\psi_0$
- 波函数相互正交 $\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*\psi_n dx = \delta_{mn}$

粒子数表象下的狄拉克符号

粒子数表象（number state representation ） $\psi_n \equiv |n\rangle$

定态薛定谔方程 $$H|n\rangle = E_n|n\rangle = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega|n\rangle$$

产生消灭算符 $$a_+|n\rangle = (n+1)^{1/2}|n+1\rangle$$
$$a_-|n\rangle = n^{1/2}|n-1\rangle$$

波函数 $$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a_+)^n|0\rangle \qquad a_-|0\rangle = 0$$

正交性 $$\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$$

粒子数算符 $$a_+a_-|n\rangle = n^{1/2}a_+|n-1\rangle = \hat{n}|n\rangle$$

解析法(不做要求)

一维简谐振子的定态方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi=E\psi$$

等式两边除以 $-\hbar\omega/2$ 得到

$$\frac{\hbar}{m\omega}\frac{d^2\psi}{dx^2}-\frac{m\omega}{\hbar}x^2\psi=-\frac{2E}{\hbar\omega}\psi \quad\Rightarrow\quad \frac{d^2\psi}{d\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)^2}+\left[\frac{2E}{\hbar\omega}-\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)^2\right]\psi=0$$

为了简化方程，引入两个新的变量

$$\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x,\qquad \lambda=\frac{2E}{\hbar\omega}$$

得到简化的一维简谐振子定态方程：

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}+(\lambda-\xi^2)\psi=0 \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ④$$

求解定态方程(不做要求)

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}+(\lambda-\xi^2)\psi=0$$

为求解方程，我们先看一下它的渐近解，即当 $\xi\to\pm\infty$ 时波函数 ψ 的行为。在此情况下，$\lambda\ll\xi^2$，于是方程变为：

$$\frac{d^2\psi_{\infty}}{d\xi^2}=\xi^2\psi_{\infty}$$

其解为

$$\psi_{\infty}=\exp(\pm\xi^2/2)\qquad \text{应用态叠加原理}\ \therefore\psi_{\infty}=c_1\exp(\xi^2/2)+c_2\exp(-\xi^2/2)$$

验证解的正确性

$$\frac{d\psi_{\infty}}{d\xi}=\frac{d}{d\xi}\exp(\pm\xi^2/2)=\pm\xi\exp(\pm\xi^2/2)=\pm\xi\psi_{\infty}$$

$$\frac{d^2\psi_{\infty}}{d\xi^2}=\frac{d}{d\xi}(\pm\xi\psi_{\infty})=\pm\psi_{\infty}\pm\xi\frac{d\psi_{\infty}}{d\xi}=(\xi^2\pm1)\psi_{\infty}\approx\xi^2\psi_{\infty}$$

波函数条件(不做要求)

波函数连续有限： $c_1 = 0$

归一化条件： $c_2 = 1$

所以一维简谐振子波函数在 $\xi \to \pm\infty$ 处的渐进解为： $\psi_\infty = \exp(-\xi^2/2)$

我们不妨设置波函数的解析式为

$$\psi(\xi) = CH(\xi)\exp(-\xi^2/2) \quad \cdots\cdots\cdots \text{❺}$$

其中 $H(\xi)$ 必须满足波函数的单值、有限、连续的标准条件。即：

① 当ξ有限时，$H(\xi)$有限；

② 当$\xi\to\pm\infty$时，$H(\xi)$的行为要保证$\psi(\xi)\to 0$。

厄米方程(不做要求)

将❺代入❶式得到

$$\frac{d^2H(\xi)}{d\xi^2}-2\xi\frac{dH(\xi)}{d\xi}+(\lambda-1)H(\xi)=0$$

用常微分方程的幂级数解法求厄米方程满足有限性条件的有限解，可得厄米方程本征值问题的本征值

$$\lambda_n=2n+1,\ n=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \cdots$$

和哈密顿量

$$H_n(\xi)=(2\xi)^n-n(n-1)(2\xi)^{n-2}+\cdots+(-1)^{(n/2)}\frac{n!}{(n/2)!}(2\xi)^{n-2(n/2)}$$

厄米多项式

厄米多项式(不做要求)

我们来看几个厄米多项式

$$H_0 = 1$$
$$H_1 = 2\xi$$
$$H_2 = 4\xi^2 - 2$$
$$H_3 = 8\xi^3 - 12\xi$$
$$H_4 = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$$
$$H_5 = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi$$

厄米多项式的微分形式

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi 2}$$

厄米多项式的积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) d\xi = 2^n n! \sqrt{\pi}$$

本征波函数(不做要求)

$$\psi_n(\xi) = C_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \xrightarrow{\xi = \alpha x} \psi_n(x) = C_n e^{-\alpha^2 x^2/2} H_n(\alpha x)$$

归一化

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = 1$$

运用积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) d\xi = 2^n n! \sqrt{\pi}$$

求得归一化常数

$$C_n = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}\right)^{1/2}$$

本征波函数：

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}\right)^{1/2} e^{-\alpha^2 x^2/2} H_n(\alpha x)$$

能量本征值(不做要求)

含时间的本征波函数

$$\Psi_n(x,t)=\psi_n(x)\exp(-\frac{i}{\hbar}E_n t)$$

$$=(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!})^{1/2}e^{-\alpha^2x^2/2}H_n(\alpha x)\exp(-\frac{i}{\hbar}E_n t)$$

由 $\lambda=\frac{2E}{\omega\hbar}$ 和 $\lambda_n=2n+1$ 可得线性谐振子的能量本征值

$$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega,\ n=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \cdots$$

参考文献

- 简谐振子模型和光子主要参考：
  - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第2.3小节。
  - 仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第2.6小节的内容。

C2-4 矩阵表示和数值求解

浙江大学

课程回顾

- 简谐振子模型和光子

a. 简谐振子能量$E=\dfrac{p^2}{2m}+\dfrac{1}{2}m\omega^2x^2$ 和电磁波能量 $E=\dfrac{1}{2}(p^2+\omega^2q^2)$ 具有相似性。因此简谐振子能量量子化的过程对应于电磁波能量量子化的过程，后者即光子的概念。

b. 从一维简谐振子的薛定谔方程出发 $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2\psi}{dx^2}+\dfrac{1}{2}m\omega^2x^2\psi=E\psi$，通过定义产生消灭算符 $a_\pm$ 得到方程可迭代产生的新解 $a_\pm\psi$ 和 $E\pm\hbar\omega$ 。$a_\pm$ 代表能量量子化之后粒子数的产生消灭过程，$\hat{n}=a_+a_-$代表能量量子化后的粒子数算符。

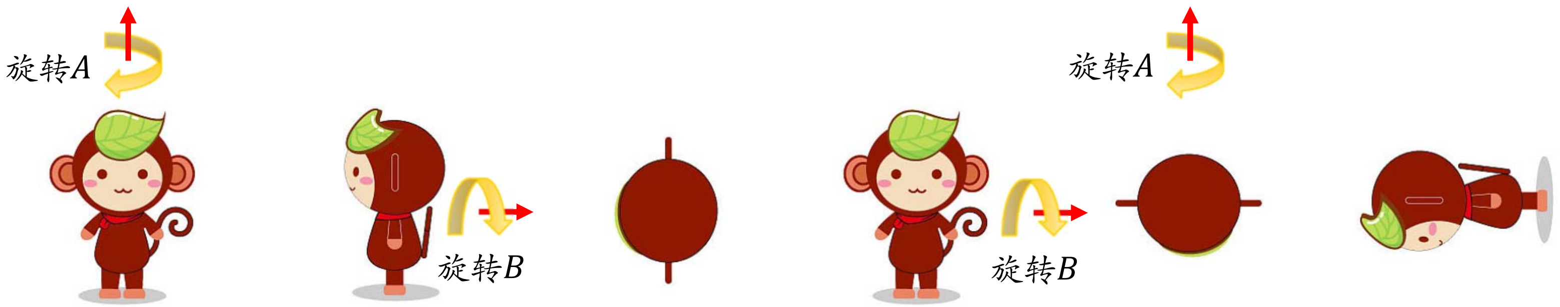
c. 由此得到简谐振子量子化后的能级 $E_n=\left(n+\dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega$ ，以及零点能量 $E_0=\dfrac{1}{2}\hbar\omega$ 。

d. 推导过程中介绍了位置和动量之间的不对易性，以及产生消灭算符之间的不对易性，以及本征波函数的正交性。

对易关系和交换律

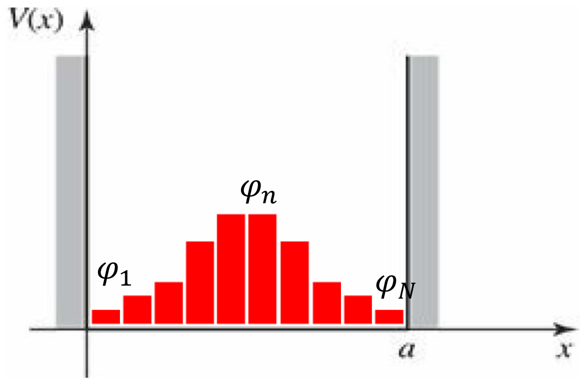
- 对易关系：$[A,B] \equiv AB - BA$ 。如果 $[A,B] = 0$， A,B 可对易，则 A 和 B 之间满足乘法交换律；反之 $[A,B] \neq 0$， A,B 不可对易，则不满足乘法交换律。

- 不符合交换律的日常例子：三维旋转。



- 一般情况下，矩阵乘法不符合交换律 $AB \neq BA$，这也是矩阵力学的出发点。

数值计算中的波函数



- 将波函数在x方向上差分 $\psi(x) = \sum_{n=1}^{N} \varphi_n \delta(x - n \cdot \Delta x)$

- 设 $\delta(x - n \cdot \Delta x)$，$n = 1,2,3 \ldots N-1, N$ 为基函数，那么波函数可以看作定义在基函数上一个矢量：

$$|\psi\rangle = \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \cdots \\ \varphi_{N-1} \\ \varphi_N \end{bmatrix} \quad \text{and} \quad \langle\psi| = [\varphi_1^* \quad \varphi_2^* \quad \varphi_3^* \quad \cdots \quad \varphi_{N-1}^* \quad \varphi_N^*]$$

- 由归一化条件可知：$\langle\psi|\psi\rangle = 1$

基矢量

- 定义基矢量

$$\delta_n = \delta(x - n \cdot \Delta x)$$

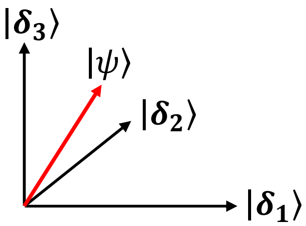
$$|\boldsymbol{\delta}_1\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \cdots \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |\boldsymbol{\delta}_2\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \cdots \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |\boldsymbol{\delta}_3\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \cdots \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \cdots\cdots\cdots \quad |\boldsymbol{\delta}_{N-1}\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \cdots \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |\boldsymbol{\delta}_N\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \cdots \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

- 正交归一性

$$\langle \boldsymbol{\delta}_m | \boldsymbol{\delta}_n \rangle = \delta_{mn}$$

$$\varphi_n = \langle \boldsymbol{\delta}_n | \psi \rangle$$

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{N} \varphi_n |\boldsymbol{\delta}_n\rangle = \sum_{n=1}^{N} |\boldsymbol{\delta}_n\rangle\langle \boldsymbol{\delta}_n | \psi \rangle$$



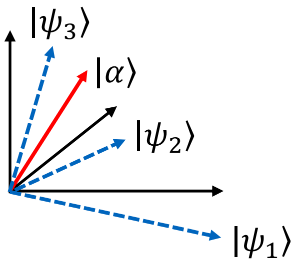
- 基矢量之间形成一个N维的希尔伯特空间。空间中的矢量是基矢量的线性组合。

不同的基函数

简谐振子模型定义了一组相互正交的波函数

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a_+)^n\psi_0 \qquad \int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*\,\psi_n dx = \delta_{mn}$$

写成狄拉克量子代数的形式： $\langle\psi_m|\psi_n\rangle = \delta_{mn}$



定义一组基矢量为 $|\psi_n\rangle$ 对于任意波函数矢量 $|\alpha\rangle$ 有 $\alpha_n = \langle\psi_n|\alpha\rangle$

同时

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=1}^{N}\alpha_n|\psi_n\rangle = \sum_{n=1}^{N}|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\alpha\rangle = \sum_{n=1}^{N}|\boldsymbol{\delta_n}\rangle\langle\boldsymbol{\delta}_n|\alpha\rangle$$

数值计算中的算符

我们来看一下动能

$$T=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

将动能作用在波函数上

$$T\varphi_n=-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\varphi_{n-1}-2\varphi_n+\varphi_{n+1}}{\Delta x^2}\right]=-\frac{\hbar^2}{2m\Delta x^2}\cdot(\varphi_{n-1}-2\varphi_n+\varphi_{n+1})$$

定义：

$$\boldsymbol{T}|\psi\rangle=-\chi_0\begin{bmatrix}-2 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0\\ 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 & 0\\ 0 & 1 & -2 & \cdots & 0 & 0\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -2 & 1\\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\\ \cdots\\ \varphi_{N-1}\\ \varphi_N\end{bmatrix}$$

其中 $\chi_0=\frac{\hbar^2}{2m\Delta x^2}$

动能平均值（期望值）可以表示为 $\langle T\rangle=\langle\psi|\boldsymbol{T}|\psi\rangle$

本征值问题

考虑薛定谔方程

$$H\psi = E\psi$$

哈密顿量在基函数 $\delta(x - n \cdot \Delta x)$, $n = 1,2,3 \ldots N-1, N$ 下可表达为

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{T} + \boldsymbol{V} = -\chi_0 \begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} V_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & V_2 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_3 & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & V_{N-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & V_N \end{bmatrix}$$

$$\therefore \quad \boldsymbol{H} = \begin{bmatrix} 2\chi_0 + V_1 & -\chi_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ -\chi_0 & 2\chi_0 + V_2 & -\chi_0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -\chi_0 & 2\chi_0 + V_3 & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 2\chi_0 + V_{N-1} & -\chi_0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -\chi_0 & 2\chi_0 + V_N \end{bmatrix} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{❶}$$

数值求解薛定谔方程

薛定谔定态方程转换为一个将矩阵本征值问题

$$H\psi = E\psi \quad \Rightarrow \quad \boldsymbol{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

在Matlab程序eigenfunction.m，我们根据❶式定义了哈密顿量矩阵元素，然后使用了求解矩阵本征值问题的函数eig()。

$$[\mathrm{phi}, D] = \mathrm{eig}(H)$$

定义 $\mathrm{phi} = \boldsymbol{\Phi} = [\phi_1 \quad \phi_2 \quad \phi_3 \quad \cdots \quad \phi_{N-1} \quad \phi_N]$ 其中 $\phi_n = |\psi\rangle_n$

$$D = \boldsymbol{E} = E_n|\boldsymbol{\delta_n}\rangle\langle\boldsymbol{\delta_n}|$$

注意：在eig()中，phi(:, n)已经做了归一化，也就是sum(phi(:, n)^2)=1。所以phi(:, n)^2的物理意义相当于波函数归一化条件中的

参考文献

- 矩阵表示和数值求解主要参考：
  - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第2.3小节。
  - 仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第2.6小节的内容。

第二章小结(1)

- 求解定态薛定谔方程 $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$
    - 求解定态方程分四步：
        a. 列出各势域的一维定态方程。
        b. 各势域分别解方程。
        c. 使用波函数边界条件定解。
        d. 定归一化系数。
    - 复杂体系的解：
        a. 微扰方法（以耦合模理论为例）
        b. 数值方法（以eigenfunction.m程序为例）

第二章小结(2)

- 量子力学的基本概念

  a. 波粒二象性
  b. 不确定性原理
  c. 量子态叠加原理
  d. 几率诠释
  e. 波的连续性条件和归一化
  f. 对易关系
  g. 线性方程和矩阵表达
  h. 量子代数和狄拉克符号